Principles of Environmental Chemistry

James Girard

JONES AND BARTLETT
PUBLISHERS
BOSTON TORONTO LONDON SINGAPORE
2005

Дж. Е. Джирард

Основы химии окружающей среды

Перевод с английского В.И. Горшкова
под редакцией В.А. Иванова

Центральная научная библиотека
Учреждения РАН
Кольского научного центра

МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2008

-Н1

УДК 502.3
ББК 20.18
Д41

Джирард Дж. Е. **Основы химии окружающей среды** / Перевод с англ. В.И. Горшкова под ред. В. А. Иванова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 640 с. — ISBN 978-5-9221-1013-6.

В книге излагаются химические аспекты наиболее масштабных экологических проблем, возникающих в окружающей среде в связи с процессами добычи полезных ископаемых, работы промышленных и сельскохозяйственных предприятий, транспорта, получения энергии. Особое внимание уделяется вопросам токсикологии, роли металлов и органических веществ, проблемам применения инсектицидов и гербицидов, утилизации опасных для людей отходов.

Книга адресуется широкому кругу читателей.

ORIGINAL ENGLISH LANGUAGE EDITION PUBLISHED BY
Jones and Bartlett Publishers, Inc.
40 Tall Pine Drive
Sudbury, MA 01776

ДЖИРАРД Дж. Е.

ОСНОВЫ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Редактор *В.Р. Игнатова*
Оригинал-макет: *Я.В. Жабицкий*
Оформление переплета: *И.В. Каверзнева*

Подписано в печать 04.09.08. Формат 70×100/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 52. Уч.-изд. л. 52. Тираж 200 экз. Заказ № 1760

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ППП «Типография «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-9221-1013-6

ISBN 978-5-9221-1013-6 (русск.)
ISBN 0763724718 (англ.)

© Jones and Bartlett Publishers, 2005
© ФИЗМАТЛИТ, 2008

От редактора и переводчика

Книга Дж. Е. Джирарда «Основы химии окружающей среды», изданная в США в 2005 году, написана в форме учебного пособия. В ней излагаются химические аспекты наиболее масштабных экологических проблем, возникающих в атмосфере, в стратосфере, в тропосфере, в водных источниках и в почве в связи с процессами добычи полезных ископаемых, работы промышленных и сельскохозяйственных предприятий, автомобильного транспорта, получения энергии. Особое внимание уделяется вопросам токсикологии, роли металлов и органических веществ в окружающей среде, проблемам применения инсектицидов и гербицидов, утилизации опасных для людей отходов.

Материал иллюстрируется многочисленными рисунками, графиками и таблицами. Книгу отличает то, что она не перегружена уравнениями и математическим аппаратом, и это делает ее доступной для широкого круга читателей. В ней дается много ссылок на действующие в США экологические законы, объясняется суть принятых международных соглашений, обсуждаются тенденции развития энергетики, транспорта, промышленности и сельского хозяйства в свете преодоления опасных для человечества аспектов экологических проблем.

Значительный акцент сделан на обсуждении вопросов аналитического мониторинга загрязняющих веществ во всех средах. Дается краткая характеристика приборов, позволяющих осуществлять аналитический контроль за содержанием малых количеств тех или иных загрязнений. Приводятся утвержденные в США к моменту выхода книги нормы допустимых содержаний вредных примесей в отходах и указывается, на какие органы людей и животных действуют те или иные вещества.

В конце каждой главы приводится список основной литературы и дается несколько десятков контрольных вопросов.

Поскольку система единиц, используемых в США, существенно отличается от принятой в России, при переводе книги во всех рассмотренных примерах и представленных табличных данных это учтено. Некоторые физико-химические определения, данные автором, представляются недостаточно точными (работа, теплоемкость, стандартные состояния и т. д.), но в рамках задач данной книги это допустимо.

Так как в последние годы в ряд российских высших учебных заведений введены программы подготовки магистров по специальности «экологическая химия», то эта книга будет необходима студентам и преподавателям. Доступность изложения делает ее полезной также преподавателям средней школы и школьникам.

Введение

В настоящее время во всем мире существует озабоченность тем, что многие виды человеческой деятельности угрожают — возможно постоянно — состоянию окружающей среды, и что время, когда еще не поздно обратиться к этой проблеме, проходит. Общественность все больше заботят отрицательные воздействия, вызываемые пестицидами, токсичными отходами, хлорфторопроизводными углерода, ядерной радиацией, утечками нефти и парниковым эффектом. Организации защиты окружающей среды, такие как Сьерра-клуб, Американская федерация охраны дикой природы и «Друзья Земли», добиваются поддержки, особенно со стороны университетов, и становятся главной силой на политической арене. Статьи на эти темы ежедневно появляются в газетах, а члены Конгресса США предлагают законопроекты, направленные на борьбу с угрозами окружающей среде.

Я создал курс о проблемах защиты окружающей среды и в соответствии с ним написал книгу «Основы химии окружающей среды», чтобы представить студентам экологические проблемы с учетом химических реакций, которые управляют естественными процессами в окружающей среде. Я хочу также помочь студентам увидеть связь между этими процессами и деятельностью людей и показать, что в будущем эти процессы могут протекать неправильно.

Задачи

Основная задача данной книги состоит в том, чтобы дать возможность студентам понять проблемы окружающей среды и протекающие в ней химические процессы. Акцент сделан на том, что вся она состоит из химических веществ и в основе всех процессов в ней лежат химические реакции. Данные по химическому составу литосферы, гидросферы и атмосферы помогают увидеть, из чего состоит незагрязненная окружающая среда, и взять это за основу при контроле состояния Земли. Усвоение этой информации позволит студентам понять химические основы изменений в мире вокруг них и последствия их действий.

Структура книги

В книге «Основы химии окружающей среды» описываются литосфера, гидросфера и атмосфера Земли, источники энергии. Здесь рассматриваются важные физические и химические законы, которые определяют процессы в каждой части нашей Земли. Но структура и подход к некоторым вопросам отличаются от других книг по химии окружающей среды. Прежде всего, в данной книге подчеркивается роль Агентства по защите окружающей среды США и введенных им норм и ограничений на содержания загрязняющих веществ. Описываются инструментальные методы измерения конкретных загрязняющих веществ. В некоторых случаях рассматриваемые методы анализа могут быть такими обыденными, как при анализе выхлопных газов, с которыми сталкивается каждый владелец автомобиля, и анализе сточных вод, проводимых специалистами в области охраны окружающей среды; а в некоторых случаях методы могут быть очень сложными, как, например, при изучении состава нашей атмосферы со спутников из космоса. При таком изложении материала студенты не

только изучают химию окружающей среды, но и получают практические знания по инструментальным методам анализа, двум основным частям всего курса.

В первых двух главах дается описание литосферы Земли и ее экосистем. Это первое представление динамической природы Земли и ее естественных циклов не только показывает важность сохранения всего живого, но и освежает знания студентов о свойствах элементов, их распределении и роли в химии почв и в сельском хозяйстве.

Следующие четыре главы (главы 3–6) сконцентрированы на химии атмосферы Земли. В главе 4 представлены сведения по химии тропосферы и роли CO, NO_x, SO_2, легкоиспаряющихся органических соединений и фотохимического смога. В главе 5 описывается образование и разложение озона в стратосфере. В главе 6 представлены методы анализа состава атмосферы.

Главы 7–9 рассматривают воду — ее свойства, важность для жизни на Земле, опасности загрязнения и неправильного использования. Глава 7 начинается с обсуждения уникальных свойств воды и ее распределения на Земле. В главе 8 описываются загрязняющие вещества в воде и процессы ее очистки. Данная часть завершается главой 9, которая описывает методы анализа, использующиеся при определении загрязняющих веществ.

Главы 10–12 сфокусированы на энергии. В главе 10 описываются ископаемые виды топлива, их использование в качестве основного источника энергии и последствия истощения этих невозобновляемых ресурсов. Глава 11 посвящена ядерной энергии и описывает ядерный топливный цикл. Глава 12 рассматривает другие источники энергии, такие как энергия ветра, геотермальная и солнечная энергии, использование водорода как основного вида топлива в топливных элементах.

Глава 13 знакомит студентов с токсикологией и оценкой рисков. В ней обсуждается, как оценить риски в результате воздействия химических веществ.

В следующих четырех главах более глубоко представлены отдельные темы по проблемам окружающей среды. В главе 14 рассматриваются такие неорганические загрязнители, как свинец, ртуть и кадмий, а также методы анализа этих элементов в окружающей среде; в главе 15 — устойчивые органические загрязняющие вещества и излагается, как использовать специальную программу Агентства по защите окружающей среды для установления таких свойств органических загрязняющих веществ, как устойчивость, склонность накапливаться биологически и токсичность. В главе 16 представлен материал по различным классам инсектицидов и гербицидов, а также по методам анализа этих веществ в окружающей среде. Также здесь рассмотрены альтернативные методы борьбы с насекомыми, в том числе при использовании ювенильных гормонов и половых феромонов. В главе 17 описываются проблемы, связанные с асбестом, — различные типы волокон асбеста, заболевания, вызываемые им, и методы определения количеств асбеста в воздухе. В последней главе рассматриваются вопросы законодательства США, регулирующие правильную утилизацию радиоактивных и прочих отходов. Также здесь представлен материал о методах Агентства по защите окружающей среды, применяемых для анализа опасных отходов.

Разделы глав

Примеры и упражнения. В книгу включены иллюстративные примеры, каждый из которых сопровождается практическим упражнением, в частности в главах, представляющих основные химические законы.

Вопросы и задачи. В конце каждой главы дается широкий набор вопросов и задач (40–50), предполагающих проведение количественных оценок, экспертизы и обсуждений. Ответы на вопросы и задачи с четными номерами даны в приложении.

Приводится также литература для дополнительного чтения.

Использование книги

Книга «Основы химии окружающей среды» дает педагогу возможность построить курс в соответствии с предпочтениями и запросами конкретной аудитории. Полный текст книги можно использовать в большом курсе, изучаемом в течение двух семестров, в течение которых преподаватель имеет время проанализировать основные химические законы. Книгу также можно использовать в более коротком курсе, в течение одного семестра. В этом случае потребуется материал первых восьми глав и по выбору преподавателя часть материала остальных, где представлен углубленный материал по химии окружающей среды. Для тех, кто желает преподавать более традиционный курс за один семестр, не вдаваясь в детали аналитических методов в приложении к объектам окружающей среды, предлагается использовать материал первых 12 глав, за исключением 6 и 9, а материал остальных глав применять по выбору.

Глава 1

ПЛАНЕТА ЗЕМЛЯ: ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ, ЖИЗНЬ И ЭНЕРГИЯ

Чтобы понять, как функционирует окружающая нас среда, нужно попасть на миллиарды лет назад, когда только зародилась наша планета, и увидеть, как она постепенно превращалась в обитаемую планету. В этой главе мы рассмотрим образование Вселенной, в том числе происхождение галактик, звезд и планеты Земля. Рассмотрим, как образовались океаны, атмосфера и суша, на которой мы живем; выясним запасы минеральных источников и обсудим, каким образом общество использует их. Покажем, как развивалась жизнь на Земле и как все живые организмы взаимодействуют со своим физическим окружением и друг с другом, как переплетаются все эти взаимодействия и как непрерывный поток энергии через все эти части питает систему в целом.

1.1. Образование Вселенной

Если мы посмотрим на небо в ясную ночь вдали от огней какого-либо города, то увидим мириады звезд. Все звезды, которые видны нам, являются частью нашей галактики, Млечного Пути. Это дискообразное скопление, которое состоит из облаков газа и космической пыли и миллиардов и миллиардов звезд, включает и нашу Солнечную систему — Солнце и девять вращающихся вокруг него планет. То, что мы видим, — это всего лишь ничтожная часть Вселенной в целом. За Млечным Путем, в пространстве на расстояниях, которые не поддаются нашему воображению, находится бесчисленное множество других галактик. Возможно только тогда, когда люди в 1960-х годах проникли в космос, мы стали осознавать, сколь мала и незначительна наша планета по сравнению со всей Вселенной. Первые фотографии Земли, сделанные с Луны, показали нашу планету на фоне черной бездны космоса (рис. 1.1).

Согласно новейшим исследованиям, Вселенная зародилась 12–13,5 миллиардов лет назад. Хотя до сих пор существуют различные мнения, многие ученые полагают, что когда-то все вещество Вселенной сжалось в бесконечно малом объеме с бесконечно большой плотностью и затем взорвалось с невероятной силой. Такой взрыв гигантской силы, которую невозможно даже представить, — его называют большим взрывом — произвел гигантское количество света, тепла и энергии и выбросил космическое вещество, из которого постепенно образовались галактики и звезды. Вселенная начала расширяться во всех направлениях и, согласно представлениям большинства астрономов, с этого момента всегда расширялась.

1.1.1. Галактики и звезды. При расширении Вселенная очень и очень медленно охлаждалась и космическое вещество постепенно конденсировалось и образовывало первые галактики. Во вращающихся облаках конденсирующейся материи

Рис. 1.1. Снимок Земли с поверхности Луны.

образовались атомы водорода — самые легкие и самые простые среди всех элементов. Через миллиарды лет в галактиках родились первые звезды, которые генерировали достаточно много энергии, чтобы заставить атомы водорода провзаимодействовать с образованием атомов гелия, второго среди наиболее легких элементов. Энергия, которая высвобождалась при этой термоядерной реакции, вызывала последующие реакции, в которых образовались все остальные 90 элементов, встречающиеся в природе на Земле. Всего во Вселенной 90% всех атомов — это атомы водорода, 9% — атомы гелия, в то время как на долю всех остальных элементов приходится только оставшийся 1% атомов. Ученые полагают, что последующие взрывы первых звезд выбрасывали элементы и что наше Солнце родилось из осколков одного из таких взрывов. Солнце, которое кажется нам очень ярким, является средней по величине звездой, расположенной на краю Млечного Пути.

1.1.2. Планеты нашей Солнечной системы. Ученые до сих пор не могут сказать со всей определенностью, как появились планеты нашей Солнечной системы (Солнечной системой называют группу планет, вращающихся вокруг Солнца), но обычно полагают, что они начали образовываться приблизительно 5 миллиардов лет назад из горячего, в основном газообразного вещества, вращающегося вокруг Солнца. С течением времени вещество медленно охлаждалось и из газов конденсировались твердые частицы. Частицы постепенно соединялись в скопления вещества. Большие агрегаты с большой плотностью притягивали и удерживали другие частицы, постепенно образовав девять планет, которые вращаются вокруг Солнца: Меркурий, Венеру, Землю, Марс, Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун и Плутон (рис. 1.2).

Четыре наиболее близкие к Солнцу планеты — Меркурий, Венера, Земля и Марс — малые и плотные, называются планетами земной группы. Четыре более удаленные гигантские планеты — Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун — много больше по размерам и менее плотные, чем планеты земной группы.

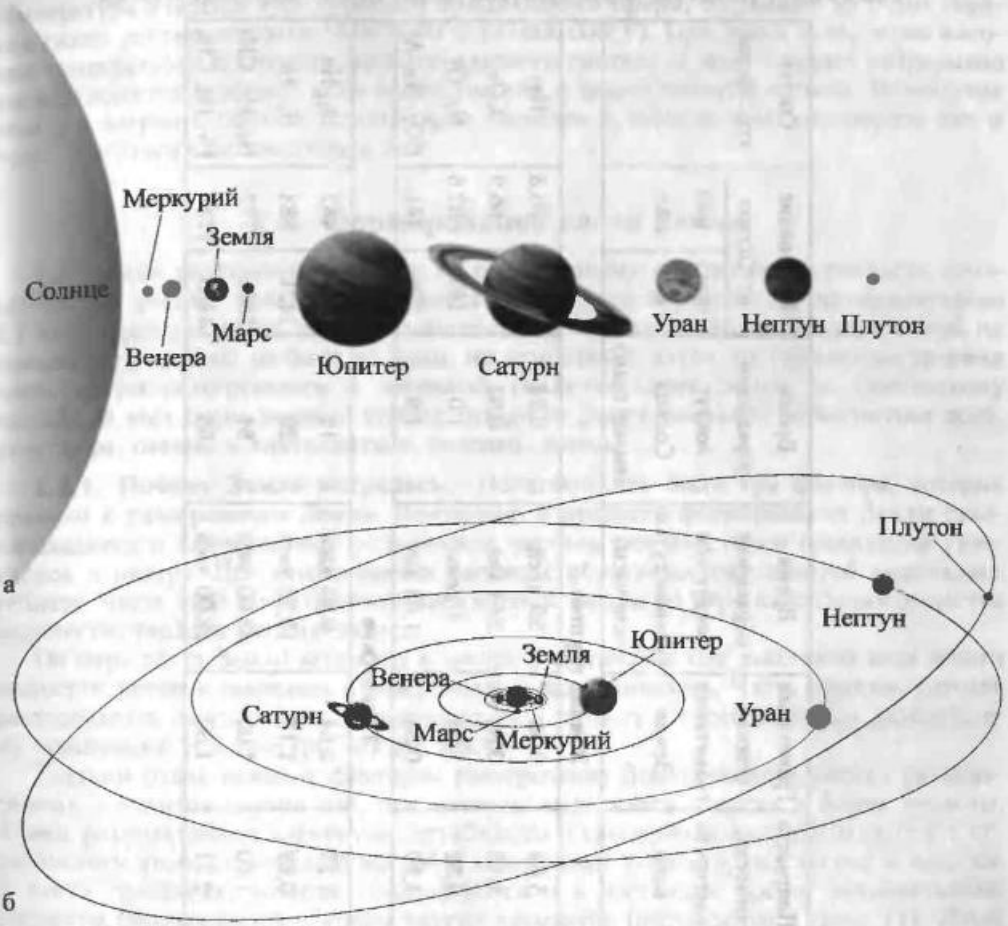


Рис. 1.2. Солнечная система. (а) Относительные размеры планет. (б) Планеты на своих орбитах вокруг Солнца.

Земля и остальные планеты земной группы образовались вблизи Солнца и были столь горячими, что более легкие, легко испаряющиеся вещества не могли сконденсироваться и были унесены. Только вещества с высокими точками кипения, такие как металлы и минералы, сконденсировались на этих планетах. Меркурий, ближайшая к Солнцу планета и, следовательно, наиболее горячая, состоит в основном из железа. На Земле, образование которой протекало при несколько более низких температурах, помимо железа могли конденсироваться также силикаты и другие металлы. (Силикаты — это минералы, состоящие из элементов кремния, кислорода и различных металлов.) Большие планеты с большими массами и, следовательно, сильным гравитационным притяжением удерживали газы — в основном водород и гелий — в окружающих атмосферах. Некоторые важные особенности планет, в том виде, какими они существуют сейчас, приведены в табл. 1.1.

1.1.3. Солнце. Солнце является главным источником энергии для жизни на Земле. Масса Солнца составляет 99,9% от массы всей Солнечной системы, и его диаметр приблизительно в 110 раз больше диаметра Земли. Ученые полагают, что

Таблица 1.1. Важные характеристики планет нашей Солнечной системы.

Планеты	Диаметр		Масса относит. массы Земли	Плотность относит. плотности воды	Гравитация относит. гравитации Земли	Время обращения вокруг оси (земные сутки или часы)	Время обращения вокруг Солнца (земные годы)	Расстояние от Солнца		Состав атмосферы
	км	миль						млн км	млн миль	
Земная группа										
Меркурий	4835	3004	0,055	5,69	0,38	59 дней	0,24	57,7	36,8	Нет
Венера	12194	7577	0,815	5,16	0,89	243 дня	0,62	107	66,9	CO_2
Земля	12756	7926	1,00	5,52	1,00	1 день	1,0	149	92,6	N_2, O_2
Марс	6760	4200	0,108	3,89	0,38	1,03 дня	1,9	226	141	CO_2, N_2, Ar
Гигантские										
Юпитер	141600	87986	318	1,25	2,64	9,83 часа	12	775	482	H_2, He
Сатурн	120800	75061	95,1	0,62	1,17	10,23 часа	29	1421	883	H_2, He
Уран	47100	29266	14,5	1,60	1,03	23,00 часа	84	2861	1777	H_2, He, CH_4
Нептун	44600	27713	17,0	2,21	1,50	22,00 часа	165	4485	2787	H_2, He, CH_4

температура в центре этой огромной вращающейся сферы, состоящей из очень горячих газов, достигает почти 15 000 000°C (27 000 000°F). При таких невероятно высоких температурах протекают реакции ядерного синтеза, в ходе которых непрерывно высвобождается огромное количество энергии в форме теплоты и света. Вследствие реакций ядерного синтеза Солнце ярко светится в течение уже миллиардов лет и будет светиться еще миллиарды лет.

1.2. Формирование слоев Земли

Как Земля эволюционировала к ее сегодняшнему состоянию, в точности неизвестно, но ученые полагают, что когда она только образовалась приблизительно 4,7 миллиарда лет назад, то была гомогенной по составу — плотная твердая сфера, на поверхности которой не было ни воды, ни атмосферы. Затем постепенно внутренняя часть сферы разогревалась и появилось различие слоев Земли по химическому составу. В этот очень важный период эволюции Земли возникло ее магнитное поле, атмосфера, океаны и континенты и, наконец, жизнь.

1.2.1. Почему Земля нагрелась. Полагают, что были три фактора, которые привели к разогреванию Земли. Во-первых, в процессе формирования Земли сталкивающиеся и слипающиеся космические частицы под действием гравитации увлекались к центру. При столкновении частиц с образующейся планетой выделялась теплота. Часть этой теплоты оставалась в самой Земле; по мере накопления вещества количество теплоты увеличивалось.

По мере роста Земли вещество в центре уплотнялось под действием веса нового вещества, которое ударялось о поверхность и задерживалось. Часть энергии, которая расходовалась на уплотнение, превращалась в теплоту и способствовала дальнейшему повышению температуры внутри Земли.

Третьим очень важным фактором разогревания Земли являлся распад радиоактивных элементов внутри нее, при котором выделялась энергия в форме теплоты. Атомы радиоактивных элементов нестабильны и самопроизвольно распадаются с образованием атомов с меньшей массой и выделением элементарных частиц и энергии. В таких процессах, которые продолжаются и в настоящее время, радиоактивные элементы превращаются в атомы других элементов (обсуждение в главе 11). Лишь небольшой процент встречающихся в природе элементов имеет атомы, которые распадаются таким образом, и количество выделяемой теплоты чрезвычайно мало. Тем не менее ученые рассчитали, что накопление такой теплоты в Земле за миллиарды лет (вместе с теплотой, выделяемой в процессах накопления и сжатия вещества) было бы достаточно для того, чтобы повысить температуру вещества в центре Земли до точки его плавления.

Представляется вероятным, что эта критическая температура была достигнута приблизительно через миллиард лет после образования Земли. Начало плавиться железо, температура плавления которого составляет 1535°C (2795°F) и на долю которого приходится более 30% массы Земли. Тяжелое расплавленное железо с некоторой частью расплавленного никеля опустилось к центру Земли, а менее плотные материалы вытеснились при этом на поверхность. В результате Земля перестала быть гомогенной и постепенно образовались три различных слоя: ядро, мантия и кора (рис. 1.3).

1.2.2. Ядро. Полагают, что земное ядро, которое распространяется на 3500 км (2200 миль) от центра планеты, состоит из железа и небольшого количества никеля. Вероятно, металлы находятся в твердом состоянии во внутреннем ядре и в расплавленном состоянии во внешнем окружающем его ядре (рис. 1.3а). Так как

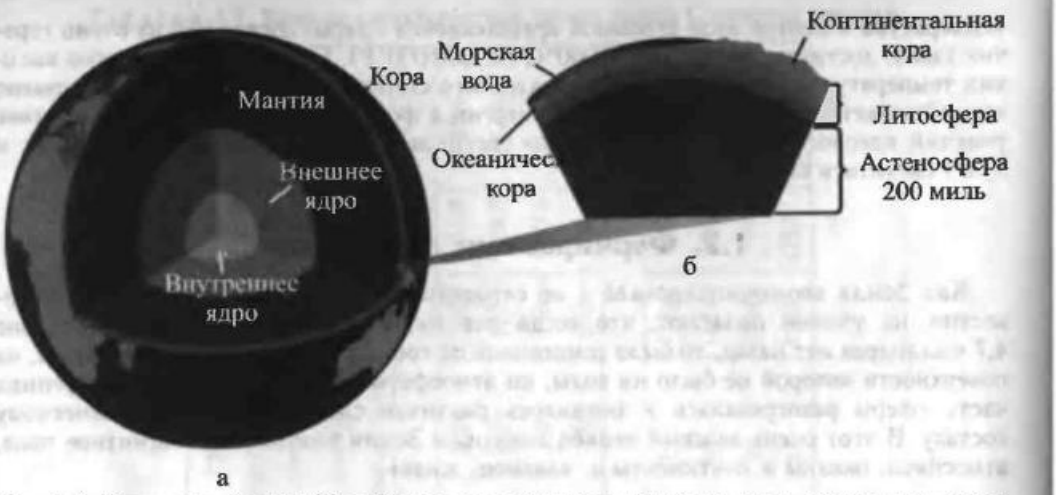


Рис. 1.3. Структура Земли: (а) в Земле выделяют три различных слоя, называемых ядром, мантией и корой. (б) Литосфера, объединяющая континентальную и океаническую кору, вместе с верхней твердой частью мантии располагаются на частично расплавленной астеносфере.

ядро не может быть нами достигнуто, то невозможно и доказать, что оно состоит в основном из железа, но есть достаточно много непрямых доказательств этой точки зрения. К примеру, анализ света, излучаемого Солнцем и звездами, показал, что железо является наиболее распространенным металлом во Вселенной, а метеориты, падающие на Землю из окружающего пространства, состоят из железа. Кроме того, анализ волн, генерируемых землетрясениями, показал, что ядро очень плотное, а железо является наиболее плотным металлом среди найденных на Земле.

1.2.3. Мантия. Земная мантия, которая расположена между ядром и корой, имеет примерно 2900 км толщины (рис. 1.3б). Относительно тонкая верхняя часть мантии твердая и неподвижная, а расположенный ниже слой, называемый астеносферой, хотя в основном и твердый, способен очень медленно течь, подобно очень плотной и вязкой жидкости. В нижней части мантии ниже астеносферы, как полагают, порода является неподвижной.

1.2.4. Кора. Поверх мантии расположена кора, образующая тонкую внешнюю оболочку Земли (рис. 1.3б). Кора под континентами толще, чем под океанами. Ее толщина варьируется от 6 км под океанами до 70 км под горными регионами. Хотя кора составляет лишь малую часть Земли в целом, из нее мы получаем практически все ресурсы, которые необходимы для нашей жизни.

Кора и твердая верхняя часть мантии составляют относительно холодную и неподвижную литосферу, которая плавает на более горячей и частично расплавленной астеносфере. Граница между литосферой и астеносферой определяется не различием в химическом составе вещества, а изменением физических свойств при увеличении температуры и давления с глубиной.

1.2.5. Относительные содержания элементов в Земле. Масса четырех наиболее распространенных элементов Земли — железа, кислорода, кремния и магния — составляет приблизительно 93% ее массы (рис. 1.4а). На долю никеля, серы, кальция и алюминия приходится еще 6,5%. Оставшиеся 0,5% массы Земли — это остальные 84 встречающиеся в природе элемента.

Рис. 1.4. Относительные содержания (по массе) элементов в Земле в целом и в земной коре. Вследствие формирования слоев, происходившего в ранний период истории Земли, доля железа в коре (б) ниже, чем в Земле в целом (а), а доля алюминия, кремния и кислорода (элементов, из которых образованы силикаты) — выше.

В основном из-за того, что большая часть железа переместилась к центру Земли в период формирования слоев, относительные содержания элементов в коре отличаются от их содержания в Земле в целом (рис. 1.4б). На 75% кора состоит из кислорода и кремния, а алюминий, железо, магний, кальций, калий и натрий вместе составляют 25%.

Можно было бы ожидать, что при формировании слоев Земли элементы должны были распределиться строго в соответствии с их массами, так что тяжелые элементы должны были бы погрузиться к центру Земли, а более легкие — подняться на поверхность. Однако такого распределения не произошло главным образом из-за того, что некоторые элементы образовали химические соединения с другими. Например, кремний, кислород и разные металлы образовали силикаты, являющиеся относительно легкими соединениями со сравнительно низкими температурами плавления. В тот период, когда внутренняя часть Земли была горячей, силикаты поднялись на поверхность. Они — наиболее распространенные минералы земной коры.

В результате химических превращений, которые происходили в период формирования слоев, распределение элементов в Земле очень неравномерное. Относительные содержания экономически ценных элементов в земной коре показаны в табл. 1.2. Среди них только четыре — алюминий, железо, магний и калий — содержатся в количествах, превышающих 1% массы земной коры. К счастью для нас, в результате геологических процессов, которые протекали миллионы лет, менее распространенные (но ценные) элементы, такие как золото и серебро, сконцентрированы в отдельных районах мира. Если бы они распределились по земной коре равномерно, тогда их концентрации были бы слишком низкими для технически и экономически осуществимого извлечения.

1.3. Формирование океанов и атмосферы

Обычно считают, что воды на поверхности Земли после образования планеты не было в течение миллионов лет. После того, как внутренняя часть Земли разогрелась, минералы ниже земной поверхности расплавились. Расплавленные материалы поднялись на поверхность, и кислород (O) и водород (H), находившиеся в связанном состоянии в некоторых минералах, взрывным образом высвободились в атмосферу

Таблица 1.2. Относительные содержания экономически ценных элементов в земной коре.

Наименование	Химический символ	Содержание в коре (масс. %)
Алюминий	Al	8,00
Железо	Fe	5,80
Магний	Mg	2,77
Калий	K	1,68
Титан	Ti	0,86
Водород	H	0,14
Фосфор	P	0,101
Фтор	F	0,0460
Сера	S	0,030
Хлор	Cl	0,019
Хром	Cr	0,0096
Цинк	Zn	0,0082
Никель	Ni	0,0072
Медь	Cu	0,0058
Кобальт	Co	0,0028
Свинец	Pb	0,00010
Мышьяк	As	0,00020
Олово	Sn	0,00015
Уран	U	0,00016
Вольфрам	W	0,00010
Серебро	Ag	0,000008
Ртуть	Hg	0,000002
Платина	Pt	0,0000005
Золото	Au	0,0000002

Источник: F. Press and R. Siever, Earth, 3rd ed. (New York: W. H. Freeman, 1982), p. 553.

в виде облаков водяного пара (H_2O). Во время таких гигантских вулканических извержений, которые были многочисленными и повсеместными, из внутренней части планеты также высвободились диоксид углерода (CO_2) и другие газы (рис. 1.5). Более легкие газы рассеялись в космическом пространстве, а более тяжелые, такие как водяной пар и диоксид углерода, удержались за счет гравитации и образовали плотные облака, окружившие Землю. Когда поверхность Земли охладилась, водяной пар сконденсировался и количество влаги в облаках снизилось. Впервые на Земле пошел дождь. В течение следующих нескольких миллионов лет продолжали извергаться вулканы и чем больше выпадало дождей, тем больше океаны заполнялись водой.

Вначале атмосфера была совершенно отличной от той, что окружает Землю сейчас. Извержения вулканов продолжались еще долго после того, как поверхность Земли охладилась до такой степени, что водяной пар начал конденсироваться и образовал океаны. Очевидно, что помимо водяного пара и диоксида углерода, огром-

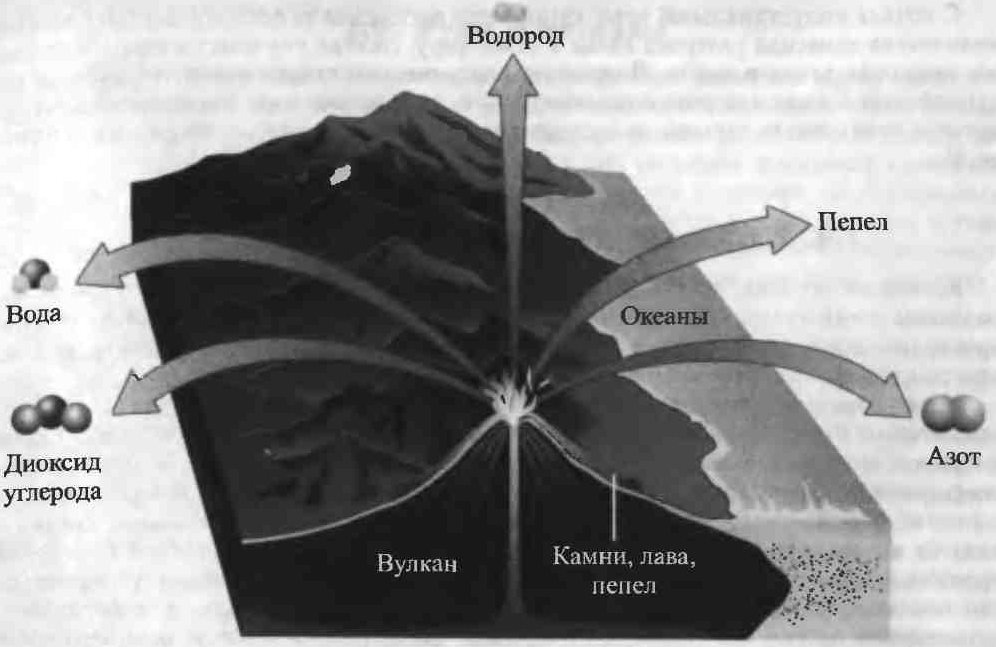


Рис. 1.5. Во время извержения вулкана выбрасываются огромные количества камней, лавы, пепла и газов (в основном водяного пара, диоксида углерода и азота). В ранний период истории Земли, когда извержения были частыми и повсеместными, высвободившийся пар в атмосфере конденсировался и выпадал на поверхность в виде дождя, в результате образовывались океаны; диоксид углерода и азот стали основными компонентами первоначальной атмосферы.

120589

ные объемы выделившегося газа в основном содержали азот и меньшие количества монооксида углерода, водорода и хлористого водорода — те же самые газы, что выделяются из вулканов и в наше время. Газообразный водород рассеялся в космосе, а остальные газы гравитацией удержались вблизи поверхности.

Спустя миллионы лет вулканической активности в атмосфере накопилось много азота и диоксида углерода, но она была совершенно лишена кислорода. В наше время в атмосфере по-прежнему содержится много азота (78%) и только 0,03% диоксида углерода, но зато содержится 21% кислорода. Удаление диоксида углерода из атмосферы происходило двумя путями. Во-первых, когда на землю начал выпадать дождь, очень большие количества диоксида углерода растворились в образовавшихся океанах и бóльшая его часть соединилась с кальцием в воде, образовав известняк (карбонат кальция). Во-вторых, приблизительно 3 миллиарда лет назад на поверхности воды развились первые примитивные синезеленые водоросли или цианобактерии. Аналогично более развитым современным растениям эти организмы использовали энергию солнца, превращая диоксид углерода и воду в простые углеводороды и кислород в процессе фотосинтеза. Кислород выделялся из воды и впервые попал в атмосферу.

По мере того как цианобактерии размножались, все больше диоксида углерода удалялось из атмосферы и заменялось кислородом. Постепенно в течение миллионов лет жизни бактерий земная атмосфера приобрела ее сегодняшний состав. Хотя для снижения содержания диоксида углерода в атмосфере фотосинтез оказался очень важным процессом, решающим фактором в этом плане все же было растворение диоксида в океанах и образование известняка.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА

С начала индустриальной революции люди выбрасывали беспрецедентно большие количества диоксида углерода назад в атмосферу, сжигая углеродсодержащее топливо, такое как уголь и нефть. Возрастает опасение, что продолжающееся накопление атмосферного диоксида углерода может привести к повышению земной температуры, которое будет иметь серьезные последствия для нашей планеты (обсуждается в главе 3).

1.4. Каменные породы и полезные ископаемые

Каменные породы, составляющие твердую поверхность Земли, литосферу, образованы веществами, называемыми минералами. Минерал — природное, обычно кристаллическое вещество с определенным составом; оно может состоять или из одного элемента, или из химического соединения.

Минералы составляют неорганическую часть земной коры; материалы, образовавшиеся из остатков растений и животных, составляют органическую часть. Слова «неорганический» и «органический» были введены в XVIII веке, чтобы различать соединения, образовавшиеся из неживой материи, и соединения, образовавшиеся из растений и живых организмов. В то время химики полагали, что сложные соединения, из которых состоит живая материя, — такие как углеводы и белки — могли производиться только живыми организмами. После того, как было установлено, что соединения, которые содержат углерод, можно синтезировать в лаборатории, определение органических соединений было расширено и на все неминеральные соединения углерода.

Некоторые полезные ископаемые были известны и использовались с древнейших времен. Имеются свидетельства того, что в самой ранней истории человечества кремень и обсидиан (вулканическое стекло) обрабатывали с целью изготовления оружия и примитивных ножей, а из глины формовали керамические сосуды и кирпичи. Из золота, серебра, меди и ярких минералов, таких как нефрит и аметист, изготавливали ювелирные изделия и другие предметы, а пигменты получали из красных и черных оксидов железа.

Идентифицированы свыше 2500 различных минералов, но на земной поверхности широко распространены лишь немногие из них. Многие из более ценных найдены только в некоторых районах мира, где они оказались сконцентрированными в результате поднятия на поверхность или провала материала коры и других горообразующих процессов, которые произошли за миллионы лет. Изучение состава каменных пород оказалось важным фактором в объяснении того, как формировалась Земля.

1.5. Каменные породы как природные ресурсы

Каменные породы и полезные ископаемые являются природными ресурсами, которые добываются, чтобы удовлетворять потребности сообщества. Такие ресурсы могут быть возобновляемыми и невозобновляемыми. Почва, природная растительность, чистая вода являются возобновляемыми ресурсами; если не расходовать их слишком быстро, то они возмещаются в ходе естественных циклических процессов. Каменные породы и полезные ископаемые — так же как и нефть, природный газ и уголь — не возобновляются. Они присутствуют на Земле в ограниченных количествах и не возмещаются в ходе потребления.

Каменные породы и полезные ископаемые добываются и широко используются, часто в модифицированной форме, например, в строительстве и химической промышленности, для изготовления керамики и многих других продуктов.

1.6. Руды и металлы

Минералы, в которых определенные металлические элементы присутствуют в достаточно высоких концентрациях для добычи и экономичного извлечения, определяются как руды. Силикаты имеются в изобилии, но они редко используются как руды, потому что извлечение присутствующих в них металлов оказывается слишком дорогим и технически трудным. Большинство металлов получают из сульфидных, оксидных, карбонатных, хлоридных и фосфатных руд, которые сосредоточены в относительно небольшом количестве регионов мира. Далее кратко рассмотрим источники и области использования некоторых металлов, которые играют существенную роль в нашем современном образе жизни.

1.6.1. Железо. Железо (Fe), четвертый по распространенности элемент земной коры (рис. 1.4), — металл, используемый индустриально развитыми странами в наибольших количествах. Руды, из которых его добывают, обычно содержат смесь двух оксидов железа: красный железняк — гематит (Fe_2O_3) и магнитный железняк — магнетит (Fe_3O_4). Почти все извлекаемое из руд железо используется для производства стали, сплава железа с небольшим количеством углерода. Относительное содержание углерода определяет свойства стали. Сталь с низким содержанием углерода (менее 0,25%) относительно мягкая и пригодна для изготовления банок и проволоки. Сталь с высоким содержанием углерода (до 1,5%) очень твердая и прочная и применяется для изготовления орудий труда и хирургических инструментов. При сплавлении железа с небольшими количествами других металлов получают стали с разнообразными свойствами, пригодные в различных областях.

Хотя мировые запасы железа до сих пор остаются большими — в том числе большие запасы имеются в Соединенных Штатах — потребности в железе и стали продолжают увеличиваться и поэтому известные источники железных руд должны будут постепенно истощиться.

1.6.2. Алюминий. Алюминий (Al) является вторым по объемам использования индустриально развитыми странами металлом и третьим по распространенности элементом земной коры (рис. 1.4). Почти весь встречающийся в природе алюминий — компонент смешанных силикатов, но экономически приемлемых способов извлечения алюминия из этих силикатов в настоящее время нет. Источник получения почти всего алюминия — боксит. Боксит — руда с большим содержанием оксида алюминия, найденная в достаточных количествах лишь в нескольких регионах мира. Очень большие месторождения боксита найдены на Ямайке и в Австралии.

Алюминий — легкий прочный металл, используемый в основном для изготовления банок для напитков. В строительстве его применяют для изготовления дверей, окон и сайдинга; он идеален для кухонной посуды и предметов домашнего обихода. Так как алюминий хороший проводник тока, то его широко используют в высоковольтных линиях электропередачи. В виде сплава с магнием он представляет собой легкий и очень прочный материал, который является основным при производстве корпусов самолетов.

Алюминий менее подвержен коррозии, чем железо, это его преимущество очень важно в некоторых областях, например, при строительстве домов, но это означает также, что алюминиевые банки очень медленно разлагаются в природе. Банки, изготовленные из стали и покрытые оловом, разрушаются полностью, а алюминиевые сохраняются длительное время.

Драгоценные камни являются оксидами алюминия с примесями оксидов определенных металлов. Рубины представляют собой оксид алюминия, окрашенный в красный цвет примесью хрома. Сапфиры, встречающиеся с различными оттенками

желтого, зеленого и синего цветов, обязаны своей окраской примесям никеля, магния, кобальта, железа или титана.

1.6.3. Медь. Медь (Cu) является другим ценным и широко используемым металлом, который получают из руд с низким содержанием сульфида меди. Из-за того, что содержание меди в этих рудах не превышает 1%, стоимость чистого металла очень высока. Ценны побочные продукты при получении меди — золото и серебро, которые обычно присутствуют в рудах в очень малых количествах. Во все больших количествах медь извлекают из вторичных содержащих медь материалов.

Медь является превосходным проводником тока и широко применяется для изготовления электрических проводов. Ее также используют в водопроводной арматуре и в качестве компонентов сплавов. Латунь представляет собой сплав меди и цинка, а бронза — сплав меди и олова. Медь и медные сплавы используют при чеканке монет.

1.6.4. Стратегические металлы. Из-за того, что металлические руды распределены в земной коре очень неравномерно, многие страны вынуждены свое снабжение обеспечивать импортом. К примеру, в Соединенных Штатах отсутствуют руды многих стратегических металлов, которые играют очень значительную роль в промышленности и обороне. Большие запасы хрома (Cr), марганца (Mn) и металлов платиновой группы (платины [Pt], палладия [Pd], родия [Rh], иридия [Ir], осмия [Os] и рутения [Ru]), необходимых для изготовления специальных сталей, высокотемпературных сплавов, промышленных катализаторов и отдельных частей автомобилей и летательных аппаратов, найдены только в Южной Африке и на территории бывшего Советского Союза.

1.7. Запасы минералов

Численность населения мира продолжает расти все быстрее и с ее ростом увеличиваются потребности не только в пище, но и в товарах. Поэтому для удовлетворения материальных потребностей металлы и минералы (невозобновляемые ресурсы) потребляются с ужасающей скоростью, зависящей от роста индустриализации развивающихся стран.

В настоящее время более индустриализованные страны потребляют непропорционально большие количества минеральных ресурсов Земли. К примеру, на североамериканским континенте проживает менее 10% населения мира, но там потребляется почти 75% производимого во всем мире алюминия. Столь же непропорциональным является уровень потребления и других металлов. При сохранении того же уровня потребления запасы многих важных металлов будут исчерпаны к концу первой четверти XXI века.

Возможно, что в будущем откроют новые месторождения минералов. Но большую часть земной поверхности геологи уже тщательно исследовали и поэтому маловероятно, что будут найдены существенные запасы руд. Один из источников минералов, до сих пор исследованный недостаточно, — океанское дно. Показано, что в тех областях, где продолжается формирование дна, находятся богатые источники марганца и полиметаллических сульфидов. С развитием технологии разработки глубоководных месторождений эти области океанского дна смогут удовлетворять потребности во многих металлах.

Один из наиболее важных путей сохранения минеральных ресурсов заключается в извлечении и повторном использовании металлов. Все более и более организаций занимаются сбором и последующей переработкой алюминиевых банок из-под напитков (а также стеклянной посуды и бумаги), что экономит энергию и сохраняет

природные источники. Для производства алюминиевых банок из старых банок требуется приблизительно вдвое меньше энергии, чем при производстве из боксита.

1.8. Происхождение жизни на Земле

До сих пор в данной главе мы рассматривали только неживую часть Земли. Теперь обратим наше внимание на живые создания, населяющие нашу планету. Общепризнанно, что жизнь на Земле появилась приблизительно 3,5–4,0 миллиарда лет назад, но как именно она появилась, возможно, никогда не станет понятно в полной мере. Полагают, что вначале атмосфера состояла главным образом из CO_2 и азота (N_2) с небольшой примесью аммиака (NH_3) и метана (CH_4), которые в некоторой степени были растворены в океанах. Некоторые ученые предполагают, что жизнь зародилась в бассейнах и лагунах приливного происхождения, в которых при испарении сконцентрировались растворенные химические вещества, в результате чего оказалось возможным их соединение с образованием простых аминокислот. Аминокислоты, являющиеся основными строительным блоками живых тканей, могли затем соединиться, образовав простые белки, а дальнейшие реакции в химическом «супе» океанских бассейнов и лагун могли произвести другие необходимые для жизни соединения. Получившиеся таким образом соединения могли затем постепенно соединиться с образованием агрегатов больших размеров. Вокруг этих агрегатов образовывались мембраны, отделявшие их от окружающей среды. Органическое вещество постепенно приобретало свойства живых клеток.

Другие исследователи полагают более вероятным возникновение жизни вблизи вулканических кратеров на дне океана, где были тепло и защита от разрушающего ультрафиолетового (УФ) излучения. До сих пор некоторые полагают, что первые живые организмы возникли не на Земле, а прибыли из космоса с метеоритами и межпланетной пылью.

Не имеет значения, каким образом образовались первые одноклеточные организмы, когда в окружающей среде не было кислорода. Эти первые анаэробные бактерии (бактерии, которые живут в отсутствии кислорода) процветали до тех пор, пока не появились производящие кислород цианобактерии. Кислород был смертелен для анаэробных бактерий и за исключением некоторых особых мест они постепенно вымерли.

1.9. Неповторимость Земли

Земля уникальна, так как это единственная планета нашей Солнечной системы, на которой возникла среда, пригодная для поддержания жизни в известном нам виде. Положение Земли относительно Солнца позволило образоваться атмосфере и океанам, которые вместе поддерживают температуру земной поверхности в очень узких пределах — приблизительно от точки замерзания воды (0°C, 32°F) до точки кипения воды (100°C, 212°F). Если бы Земля образовалась немного ближе к Солнцу, оказалось бы слишком горячо для поддержания жизни; а если бы она образовалась немного дальше, тогда оказалось бы слишком холодно.

Размер нашей планеты является другим важным фактором. Если бы Земля была много меньше, гравитационное притяжение оказалось бы слишком слабым для того, чтобы удержать атмосферу вокруг нее. Без атмосферы мы оказались бы подвержены смертельно разрушительному действию УФ-излучения Солнца. Если бы Земля была много больше, то атмосфера оказалась бы слишком плотной и содержала бы многие газы, некоторые из которых, возможно, оказались бы ядовитыми.

1.10. Окружающая среда

Говоря об окружающей среде, мы обращаемся ко всем факторам, как живым, так и неживым, которые тем или иным образом воздействуют на живые организмы Земли. Живые, или биотические факторы включают растения, животных, грибы и бактерии. Неживые, или абиотические факторы включают физические параметры и явления и химические компоненты, такие как температуру, дожди, питательные вещества и солнечный свет.

1.11. Экосистемы

При изучении окружающей среды на Земле в целом с целью упрощения полезно подразделить ее на малые функциональные части, называемые экосистемами. Экосистема состоит из всего разнообразия организмов, живущих в пределах определенного географического региона и неживого окружения. Это может быть лес, пустыня, луг, болото или просто пруд или поле (рис. 1.6). Взаимодействия между организмами и окружением обычно таковы, что экосистема самодостаточна и самоподдерживаема.

Рис. 1.6. Экосистема — это группа растений и животных, взаимодействующих между собой и с окружением. Это может быть маленькое пространство, такое как пруд.

1.11.1. Производители и потребители. Экосистемы поддерживаются движением энергии через них. Биотическую часть любой экосистемы можно подразделить на производителей и потребителей энергии. Зеленые растения и цианобактерии (синезеленые водоросли) являются производителями энергии, они способны производить все, что нужно для их собственного питания. В процессе фотосинтеза они поглощают световую энергию и используют ее для превращения H_2O и CO_2 из воздуха в простой углевод глюкозу ($C_6H_{12}O_6$). Одновременно с этим O_2 выделяется в атмосферу. При дальнейшем взаимодействии глюкозы и химических веществ, получаемых из воды и воздуха, растения производят все необходимые им сложные вещества (рис. 1.7). Мир растений включает деревья, кустарники, цветы, травы, мхи и лишайники, водоросли.

Потребители не способны использовать энергию солнца для самостоятельного производства пищи и должны потреблять растения или других животных для получения необходимых им питания и энергии. Потребителей можно подразделить на четыре группы в соответствии с источниками питания: травоядные, плотоядные, всеядные и падальщики.

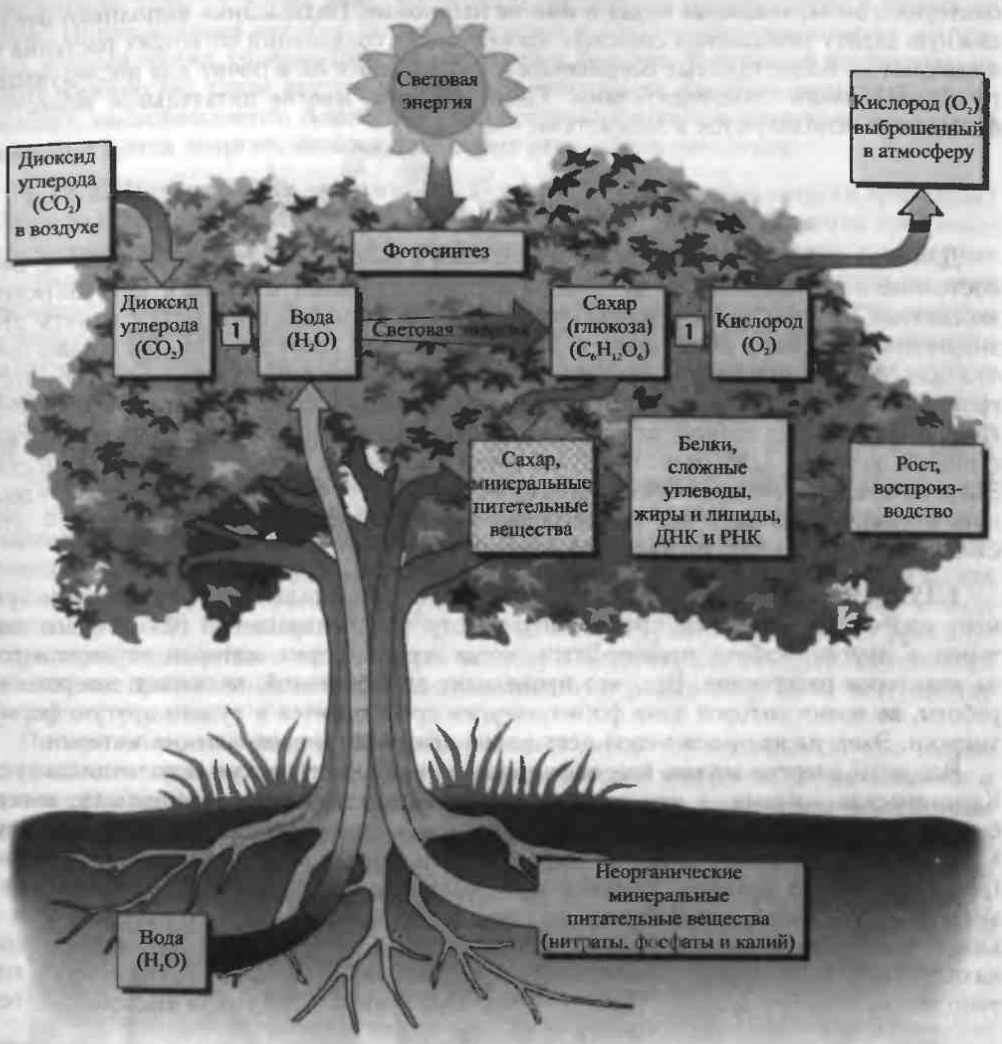


Рис. 1.7. Зеленые растения, такие как это дерево, являются производителями. В процессе фотосинтеза они используют световую энергию Солнца для превращения диоксида углерода и воды в глюкозу и кислород. Кислород высвобождается в атмосферу; глюкоза вместе с минеральными питательными веществами из почвы используются для производства органических соединений, образующих ткани растения.

Травоядные питаются непосредственно производителями. Примерами травоядных являются олени, коровы, мыши и саранча. Плотоядные едят других животных, к ним относятся пауки, лягушки, ястребы и все кошки (львы, тигры и домашние кошки). Животные, которых едят плотоядные, могут быть травоядными, плотоядными или всеядными. Всеядны такие животные, как крысы, еноты, медведи и большинство людей, которые едят и растения, и животных.

Падальщики питаются детритами, недавно умершими или частично разложившимися остатками растений и животных. К падальщикам относятся гнилостные

бактерии, грибы, земляные черви и многие насекомые. Падальщики выполняют очень важную задачу разложения сложных органических соединений погибших растений и животных на более простые соединения и возвращения их в почву для последующего использования производителями. Таким образом, многие питательные вещества бесконечно используются в экосистеме.

1.12. Поток энергии через экосистемы

Для всех видов деятельности, происходящей в экосистеме, требуется энергия. Без постоянного потока энергии от Солнца к производителям и далее к потребителям экосистема не смогла бы поддерживать себя. До того как попытаться понять эти энергетические связи, необходимо понимание того, что такое энергия. Всем известно, что для функционирования нашего индустриализованного сообщества требуются громадные количества энергии. Энергия необходима для движения автомобилей, обогрева и охлаждения зданий, освещения и выращивания пищи. Мы получаем энергию с пищей, которую едим, и используем, когда выполняем любые виды деятельности. Энергия существует во многих формах, включая свет, тепло, электрическую, ядерную и химическую энергию. Наибольший источник энергии нашей планеты — это Солнце. Но чем же точнее является энергия?

1.12.1. Что такое энергия? Энергию обычно определяют как количественную меру способности системы производить работу или превращения одних видов материи в другие. Работа производится, когда любая форма материи перемещается на некоторое расстояние. Все, что происходит во Вселенной, включает совершение работы, во время которой одна форма энергии превращается в ту или другую форму энергии. Энергия является мерой всех видов движения и превращения материи.

Все виды энергии можно классифицировать как кинетическую и потенциальную. Кинетическая энергия — это энергия движения. Движущийся автомобиль, ветер, быстро текущая вода и падающий камень, — все это способно совершать работу. К примеру, ветер может вращать ветряную мельницу, а вода, падающая с плотины (рис. 1.8а), может вращать турбину, производящую электричество. Потенциальная энергия — это запасенная энергия, которая, когда высвобождается, превращается в кинетическую энергию. Вода, накопленная позади плотины (рис. 1.8б), или камень, находящийся в состоянии неустойчивого равновесия на вершине холма, имеют потенциальную энергию, определяемую их расположением. Когда вода высвобождается

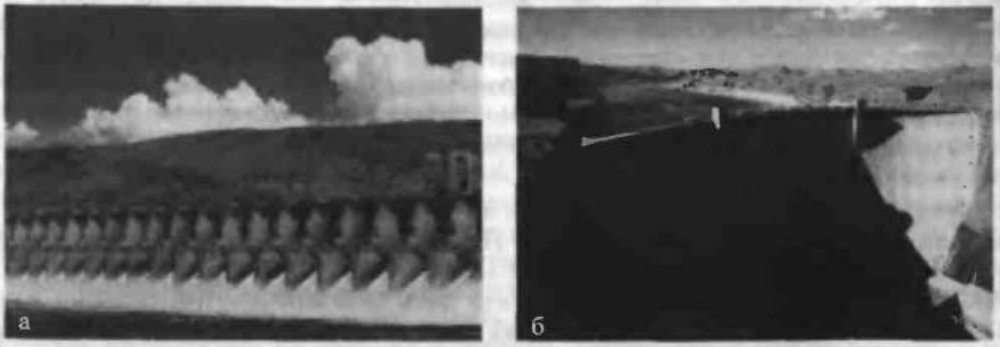


Рис. 1.8. (а) Кинетическая энергия воды, падающей с плотины, может быть использована для совершения полезной работы. (б) Потенциальная энергия воды в озере за плотиной превращается в кинетическую энергию, когда она высвобождается от плотины.

или камень падает с холма вниз, потенциальная энергия превращается в кинетическую. Потенциальная энергия также запасается в химических соединениях, например, в соединениях, содержащихся в пище или в бензине. В процессе переваривания пищи химические связи рвутся, и энергия, необходимая для функционирования организма, высвобождается. Аналогично при сгорании бензина в двигателе автомобиля высвобождается энергия, которая заставляет автомобиль двигаться.

1.12.2. Превращения энергии. Во Вселенной превращения энергии происходят постоянно. Звезды превращают ядерную энергию в свет и тепло. Растения превращают световую энергию в химическую энергию связей в молекулах сахаров, а животные превращают химическую энергию сахаров в энергию движения. Ни одно из этих превращений не является на 100% эффективным; во всех случаях часть энергии превращается в бесполезную форму, обычно в тепло. Но при всех превращениях никакая новая энергия не создается и никакая энергия не исчезает. В этом состоит первый закон термодинамики (известный также как закон сохранения энергии). Энергия не может ни возникать, ни исчезать; она может только превращаться из одной формы в другую.

Эффективность любого процесса превращения энергии определяется долей энергии, которая превращается в какую-либо полезную ее форму. Например, эффективность электрической лампы накаливания очень низкая. Лишь около 5% потребляемого электричества превращается в световую энергию; остальная часть, как это известно любому прикасавшемуся к горящей лампе человеку, уходит в виде теплоты (рис. 1.9). Если лампа находится в обычном окружении в доме или офисе, то отсутствует возможность использовать тепловую энергию для совершения полезной работы или превращения ее в какую-либо полезную форму энергии — по существу она просто теряется.

Потерю полезной энергии учитывает второй закон термодинамики: при любом превращении энергии некоторое ее количество всегда уходит в форме теплоты и не может совершать полезную работу. Это утверждение означает, что все системы имеют тенденцию «катиться под уклон». Другими словами, при совершении любой

Рис. 1.9. (а) Когда электрическая энергия проходит через нить накала электрической лампы, только приблизительно 5% ее превращается в свет; остальная часть теряется в виде теплоты. (б) Автомобильный двигатель превращает приблизительно 10% химической энергии бензина в механическую энергию, которая может использоваться для движения автомобиля; 90% энергии теряется в виде теплоты.

работы высококачественная энергия превращается в энергию более низкого качества. Все поддерживающие жизнь процессы, которые протекают в человеческом теле или в любом другом живом организме, следуют этому принципу движения энергии.

Хотя энергия никогда не разрушается, тот факт, что при всех превращениях она теряется в виде теплоты, означает, что в отличие от многих материальных ресурсов энергия не может возвращаться. Это имеет важное следствие для нашего сообщества, которое зависит от множества энергетически неэффективных машин. Эффективность бензинового двигателя, к примеру, составляет только 10%.

1.12.3. Пищевые цепи и трофические уровни. Зеленые растения (производители) являются единственными организмами, которые могут поглощать энергию Солнца и использовать процесс фотосинтеза для накапливания энергии в химических связях сахаров, крахмала и других больших молекул. Когда животное поедает растения, сахара и другие химические соединения, растения разрушаются в ходе химических реакций в теле животного. Связи атомов в молекулах растений разрушаются, и энергия высвобождается. Эта энергия используется для обеспечения многих видов деятельности, позволяющих животному расти и жить.

В любой экосистеме существует бесчисленное множество питательных траекторий или пищевых цепей, по которым перетекает энергия. В одной типичной пищевой цепи саранча съедает зеленые листья. Лягушки едят саранчу, а рыба поедает лягушек (рис. 1.10а). Каждый шаг в этой цепи называется трофическим уровнем. В этом примере есть четыре трофических уровня: зеленые листья (растения) на первом трофическом уровне, саранча (травоядные) на втором трофическом уровне, лягушки (плотоядные, поедающие травоядных) на третьем трофическом уровне и рыба (плотоядные, поедающие плотоядных) на вершине этой пищевой цепи, на четвертом трофическом уровне. Человек, съедающий морковь, будет находиться на

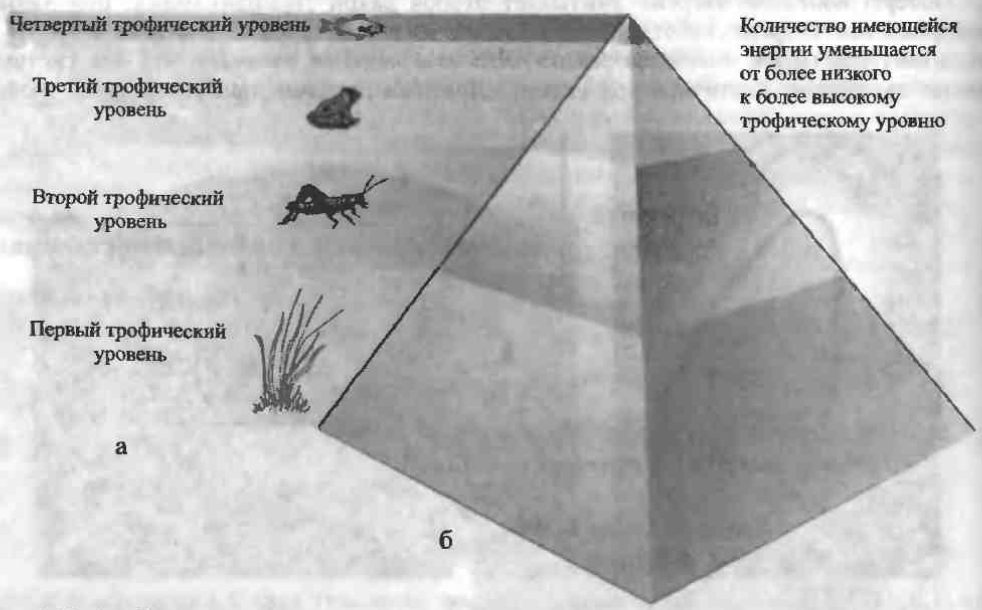


Рис. 1.10. (а) Типичная пищевая цепь с четырьмя трофическими уровнями. (б) При движении энергии на высший трофический уровень пищевой цепи приблизительно 90% полезной энергии теряется. Высокие трофические уровни содержат меньше энергии и меньше организмов, чем более низкие уровни.

втором трофическом уровне, а человек съедающий говядину, выращенную на зерне, будет находиться на третьем трофическом уровне. Организмы на любом трофическом уровне по своим энергетическим потребностям зависят от организмов на нижележащем уровне. Наконец, существование всех животных — включая людей — зависит от производителей.

1.12.4. Энергия и биомасса. На каждом трофическом уровне пищевой цепи организмы используют энергию этого уровня, поддерживая свои собственные жизненные процессы. В соответствии со вторым законом термодинамики некоторая энергия неизбежно теряется в виде теплоты в окружающее пространство. По оценкам, при переходе с одного трофического уровня на другой теряется приблизительно 90% энергии предыдущего, более низкого уровня (рис. 1.10б). Таким образом, в любой экосистеме энергия второго трофического уровня (травоядные) составляет приблизительно 10% от энергии первого трофического уровня (производители). Энергия третьего трофического уровня (плотоядные) составляет всего лишь 1% от энергии первого трофического уровня (производители). Эта прогрессия имеет важное следствие для людей. Она означает, что более эффективно питаться зерном, чем говядиной, выращенной на зерне. Это также означает, что для обеспечения заданной массы травоядных требуется в 10 раз большая масса производителей. А для обеспечения заданной массы плотоядных требуется в 100 раз большая масса производителей. Из-за этого пищевые цепи редко распространяются за четыре трофических уровня.

1.13. Единицы концентрации

При описании процессов в окружающей среде важно знать количества химических соединений. Так как интересующие соединения часто присутствуют в твердых, жидких и газообразных смесях, для оценки происходящих процессов необходимо знать точную концентрацию каждого участвующего химического соединения. Кроме того, такие правительственные агентства, как американское Агентство по защите окружающей среды, регулирующие выбросы загрязняющих веществ, часто формулируют их предельные концентрации в воздухе, воде и почве.

Также смеси веществ рассматриваются как растворы. Раствор — это гомогенная смесь двух или более веществ. Вещества, присутствующие в растворе в меньших количествах, называются растворенными, а основные вещества — растворителями. Существуют разные способы выражения концентрации; мы рассматриваем молярность, **ppm** (количество частиц на миллион) и **ppb** (количество частиц на миллиард).

1.13.1. Молярность и молярные растворы. Наиболее часто используемой концентрацией химических веществ в водных растворах является молярность — число молей растворенного вещества в литре раствора.

$$\text{Молярность} = M = \frac{\text{количество молей растворенного вещества}}{\text{количество литров раствора}}.$$

В 1 л раствора с концентрацией 1 М содержится количество граммов растворенного вещества, численно равное его молекулярной (или формульной) массе. Молярность можно также выражать в миллимолях растворенного вещества на миллилитр раствора (ммоль/мл).

Например, в морской воде содержится 1,06% Na^+. Чтобы перевести концентрацию, равную 1,06% Na^+, в молярность Na^+, следует проделать следующее.

Определить, сколько граммов Na^+ в 100 мл морской воды:

$$1,06\% = \frac{1,06 \text{ г } Na^+}{100 \text{ мл}}.$$

Затем, чтобы определить, сколько Na^+ содержится в 1 л, надо умножить на 10:

$$1,06\% = \frac{10,6 \text{ г } Na^+}{1000 \text{ мл}}.$$

Количество молей в 10,6 г Na^+ определяется следующим образом:

$$\text{Число молей } Na^+ = \frac{10,6 \text{ г } Na^+}{23 \text{ г/моль}} = 0,46 \text{ моль}.$$

Таким образом, молярная концентрация Na^+ в морской воде равна 0,46 М.

Для элементов, присутствующих в растворе в низкой концентрации, часто более удобно выражать концентрацию как миллимолярную (количество миллимолей $[10^{-3}]$ в 1 л), микромолярную (количество микромолей $[10^{-6}]$ в 1 л) или наномолярную (количество наномолей $[10^{-9}]$ в 1 л).

1.13.2. Количество частей на миллион. Для описания очень разбавленных растворов обычно концентрацию выражают как количество частей на миллион. Рассмотрим питьевую воду, в которой концентрация растворенного свинца равна 1 ppm. Это означает, что одна часть свинца содержится в 1 миллионе частей воды. Части можно выражать в любых единицах массы (в том числе, в унциях, тоннах, микрограммах), но при этом для растворенного вещества и растворителя необходимо использовать одни и те же единицы. Мы будем использовать граммы.

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ г растворенного вещества}}{1 \text{ миллион г воды}}.$$

Так как количество жидкости чаще принято измерять объемом, а не массой, заменим массу воды на ее объем

1 г чистой воды имеет объем 1мл (плотность = 1,00 г/мл).

Следовательно,

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ г растворенного вещества}}{1 \text{ миллион (1000000) мл воды}}.$$

Переведем миллилитры в литры:

$$1 \text{ ppm} = \frac{1000 \text{ мл}}{1 \text{ л}} \times \frac{1 \text{ г}}{1000000 \text{ мл}} = \frac{1 \text{ г}}{1000 \text{л}}.$$

Переведем граммы в миллиграммы:

$$1 \text{ ppm} = \frac{1000 \text{ мг}}{1 \text{г}} \times \frac{1 \text{ г}}{1000 \text{л}}.$$

Таким образом,

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ мг в литре}.$$

Каждый литр питьевой воды содержит 1 мг свинца.

Чтобы перевести концентрацию, выраженную в ppm, в молярность, необходимо определить число молей растворенного вещества. В случае раствора, содержащего 1 ppm свинца,

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ мг}}{1 \text{ л}}.$$

Чтобы найти число молей, поделим 1мг = 0,001 г на атомную массу свинца:

$$\frac{0{,}001\ \text{г}}{207{,}2\ \text{г/моль}} = 4{,}82 \cdot 10^{-6}\ \text{моль}.$$

$$1\ \text{ppm Pb} = 0{,}00482\ \text{моль/л} = 4{,}82 \cdot 10^{-6}\ \text{м}.$$

1.13.3. Количество частей на миллиард. Для определенных растворов, например образцов воды, содержащих ультрамалые примеси загрязняющих веществ, часто удобнее выражать концентрацию в величинах ppb, а не в единицах ppm.

$$1\ \text{ppb} = \frac{1\ \text{ppm}}{1000} = \frac{1\ \text{мг}}{1\ \text{л}} \times \frac{1}{1000}.$$

Переведем миллиграммы в микрограммы:

$$1\ \text{ppb} = \frac{1000\ \text{мкг}}{1\ \text{мг}} \times \frac{1\ \text{мг}}{1\ \text{л}} \times \frac{1}{1000}.$$

Таким образом, 1 ppb = 1 мкг/л.

Пример 1.1.

Агентство по защите окружающей среды США установило предельно допустимую концентрацию свинца в окружающей среде, равную 15 ppb. Анализ образца воды из фонтана, проведенный в лаборатории, показал значение концентрации свинца, равное 18 мкг/100 мл. Превышает ли это значение предельно допустимую концентрацию или нет? На сколько превышает?

Решение.

1. Дана концентрация свинца в образце:

$$\text{концентрация} = \frac{18\ \text{мкг}}{100\ \text{мл}}.$$

2. Чтобы перевести эту концентрацию в мкг/л (ppb), умножим числитель и знаменатель на 10, чтобы в знаменателе оказалось 1000 мл (1 л):

$$\text{концентрация} = \frac{18\ \text{мкг}}{100\ \text{мл}} \times \frac{10}{10} = \frac{180\ \text{мкг}}{1000\ \text{мл}} = \frac{180\ \text{мкг}}{1\ \text{л}}.$$

Так как 1 ppb = 1 мкг/л, то

$$\frac{180\ \text{мкг}}{1\ \text{л}} = 180\ \text{ppb}.$$

3. Это значение превышает предельно допустимую концентрацию, равную 15 ppb. На сколько превышает?

$$180 - 15 = 165\ \text{ppb}.$$

Концентрация свинца в образце воды, равная 180 ppb, превышает предельно допустимую концентрацию на 165 ppb.

В этих расчетах было принято допущение, что плотность воды равна 1,00 г/мл. Это допустимо в случае пресной воды, но нельзя использовать в случае морской. Плотность морской воды равна 1,025 г/мл. Если проводить измерения для воды Чесапикского залива в США, в северной части которого вода является пресной, а в южной части — морской, то в расчете концентрации могла оказаться ошибка из-за

различия плотностей морской и пресной воды. Было бы лучше использовать более однозначные единицы, чем мг/л. Предпочтительно характеризовать концентрацию как массу растворенного вещества, отнесенную к массе раствора. Это значит, что концентрация ppm была бы выражена как количество миллиграммов растворенного вещества, отнесенное к одному килограмму раствора, а концентрация ppb была бы выражена как количество микрограммов растворенного вещества, отнесенное к одному килограмму раствора.

Для твердых образцов, таких как почва, осадок, минералы и опасные материалы, концентрации ppm лучше выражать в единицах мг/кг, а концентрации ppb — в единицах мкг/кг.

1.14. Питательные циклы

Для выживания растениям и животным в экосистеме постоянно требуются энергия и питание. Энергия, поддерживающая систему, повторно не используется. Она постоянно перетекает от производителей к потребителям, первоначально поступая в виде солнечного света и выбрасываясь виде теплоты, которую невозможно использовать повторно. После гибели живых организмов их ткани разлагаются, и жизненно необходимые химические соединения возвращаются в почву, в воду и в атмосферу.

Анализы тканей живых организмов показывают, что более 95% массы тканей приходится на 6 из 92 встречающихся в природе элементов: углерод (C), водород (H), кислород (O), азот (N), сера (S) и фосфор (P). Эти шесть элементов представляют собой строительные материалы для производства углеводов, белков и жиров. Эти соединения вместе с водой составляют почти всю массу живых организмов. Растения преимущественно построены из углеводов, а животные — из белков.

Для выживания и размножения растениям и животным также необходимы небольшие количества других элементов. Оставшиеся 5% массы почти полностью приходятся на долю железа (Fe), магния (Mg) и кальция (Ca). У многих животных железо находится в связанном виде в гемоглобине — белке крови, обеспечивающем перенос кислорода ко всем частям организма. В зеленых растениях магний присутствует в связанном виде в белке хлорофилле, поглощающем солнечный свет в процессе фотосинтеза. У животных, имеющих скелет, для построения костей и хряща и необходимы кальций и фосфор.

Также необходимы следовые количества приблизительно еще 16 элементов. Например, медь (Cu) и цинк (Zn) являются важными компонентами определенных ферментов, особых белков, содействующих протеканию многих химических реакций в организме животных.

Растения получают необходимые элементы из почвы и атмосферы. Животные получают их со своей пищей: растениями и другими животными. Рассмотрим циклы, в которых непрерывно восполняются потребности необходимых кислорода, углерода и азота.

1.14.1. Углеродный цикл. Углеродный цикл иллюстрируется на рис. 1.11. Главным источником углерода на нашей планете является газообразный диоксид углерода в атмосфере и диоксид углерода, растворенный в океанах. Огромные количества углерода содержатся также в виде карбонатов в породах, таких как известняк, но из этого источника потребление происходит столь медленно, что он является практически недоступным для растений и животных для обеспечения их каждодневных потребностей.

Атмосферный диоксид углерода, хотя его содержание в атмосфере составляет лишь 0,037 объемных процентов (360 ppm), является исходным материалом, на

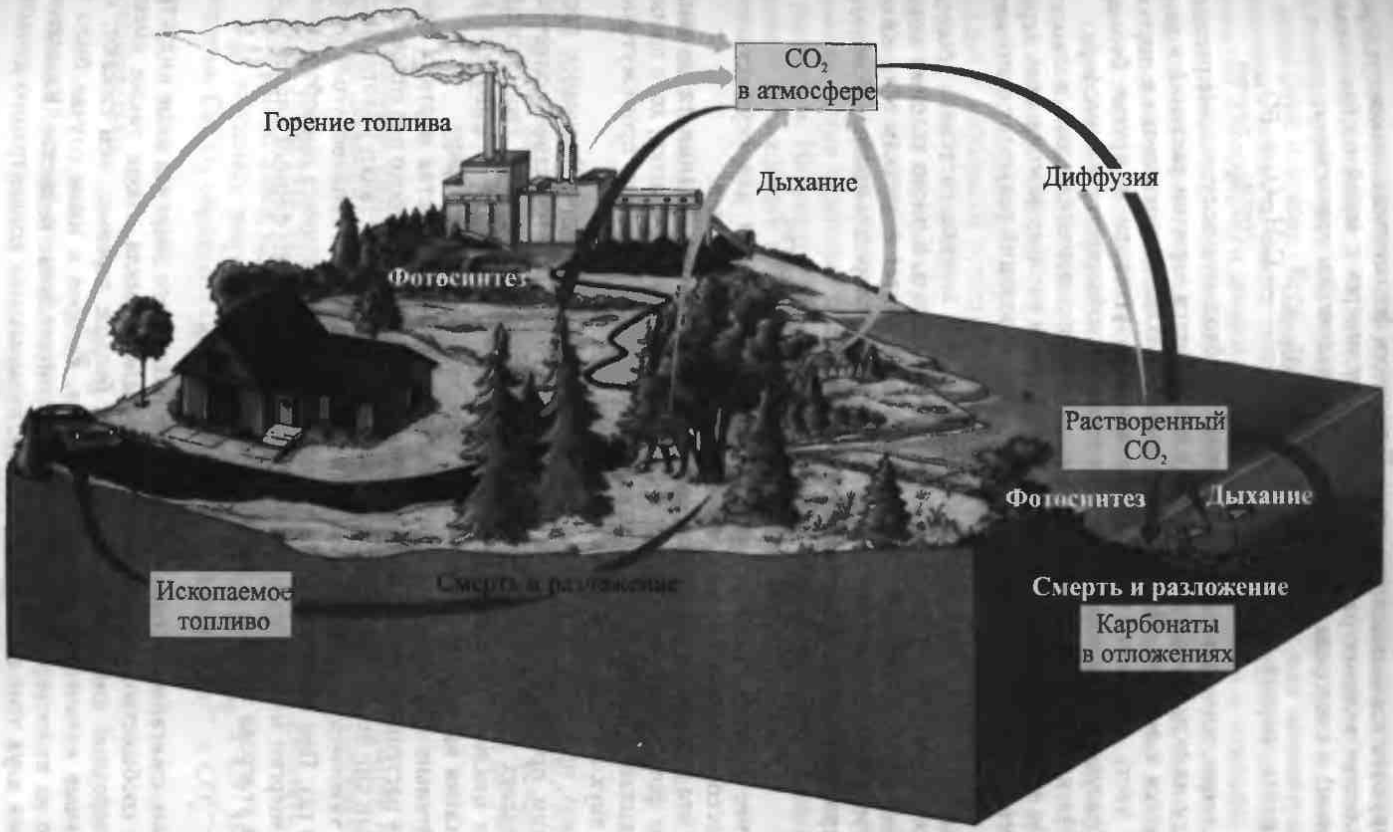


Рис. 1.11. Углеродный цикл. Атмосферный диоксид углерода поглощается зелеными растениями в процессе фотосинтеза. Дыхание животных и растений и горение ископаемого топлива возвращают диоксид углерода в атмосферу. Углерод также переносится в воде: растворенный диоксид углерода взаимодействует с минералами и водой, образуя карбонаты, которые накапливаются в отложениях.

котором базируются все живые организмы. В процессе фотосинтеза диоксид углерода поступает в листья зеленых растений, где он соединяется с водой с образованием сахара (глюкозы) и кислорода в соответствии со следующим уравнением:

$$\text{Солнечная энергия} + \underset{\text{диоксид углерода}}{6CO_2} + \underset{\text{вода}}{6H_2O} \xrightarrow{\text{хлорофилл}} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{кислород}}{6O_2}.$$

Из почвы растения, живущие на суше, получают необходимую воду; водные растения получают воду из окружающей среды. Вода поглощается корнями растений и затем транспортируется к листьям. Часть образующегося сахара накапливается в листьях, а остальная часть превращается в более сложные углеводы и другие большие молекулы, образующие ткани растения. Кислород высвобождается в атмосферу.

Фотосинтез является очень сложным и до сих пор неразгаданным полностью процессом. Он включает многие химические реакции, в которых важную роль играет зеленый пигмент хлорофилл. Мы рассматриваем только общий результат фотосинтеза, суммируемый предыдущим уравнением.

Когда животное, такое как олень или кролик, ест зеленое растение, углеводы растений перевариваются и разлагаются на простые сахара, в число которых входит глюкоза. Глюкоза поглощается потоком крови и переносится к клеткам тела животного, где в процессе дыхания она взаимодействует с кислородом крови. Образуются диоксид углерода и вода, а также выделяется энергия:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{энергия}.$$

Часть энергии, высвобождаемой при дыхании, используется для осуществления многих процессов в живых клетках, а часть теряется в виде тепла.

Заметим, что реакция, в целом описывающая процессы при дыхании, та же самая, что и реакция фотосинтеза, но записанная в обратном порядке. Однако, хотя процесс клеточного дыхания и является обратным фотосинтезу, сложные промежуточные стадии этих двух процессов очень сильно различаются.

В растениях протекают процессы и фотосинтеза, и дыхания. В дневное время доминирующим процессом является фотосинтез. Ночью в отсутствие солнечного света преобладает процесс дыхания. Падальщики также выполняют свои функции в углеродном цикле. Они питаются останками мертвых растений и животных и в процессе дыхания высвобождают диоксид углерода и воду в атмосферу.

Приблизительно 300 миллионов лет назад огромные количества мертвых гниющих останков растений и животных оказались погребенными глубоко под отложениями до того, как они полностью разложились. Со временем эти останки уплотнились и в результате химических реакций превратились в органическое топливо: уголь, нефть и природный газ. При сжигании этого топлива, сопровождающемся высвобождением химической энергии молекулярных связей, используется атмосферный кислород для превращения углерода топлива в диоксид углерода:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + \text{энергия}.$$

Таким образом, сжигание ископаемого топлива, питающего энергией наше индустриализованное сообщество, образует часть углеродного цикла. Люди также вмешиваются в углеродный цикл, когда они срубают больше деревьев, чем сажают, тем самым уменьшая количество диоксида углерода, которое в ином случае было бы использовано из атмосферы для превращения в питательные вещества. Климатические следствия двух этих видов деятельности, повышающих концентрацию диоксида углерода в атмосфере, рассматриваются в главе 3.

Другой важной частью углеродного цикла является постоянный обмен диоксида углерода между атмосферой и океаном — процесс, играющий важную роль

в поддержании постоянного уровня концентрации диоксида углерода в атмосфере. Количество диоксида углерода, растворяющегося в океанах, прежде всего зависит от температуры океанской воды и от соотношения концентраций диоксида углерода в атмосфере и в воде. Когда температура понижается или концентрация диоксида углерода в воде становится относительно низкой, растворяется дополнительное количество атмосферного диоксида углерода. В равновесии с атмосферой находится только поверхностный слой океана. Очень небольшая часть растворенного диоксида углерода взаимодействует с химическими компонентами воды, такими как кальций, с образованием карбонатов. Карбонаты, прежде всего карбонат кальция ($CaCO_3$), нерастворимы в воде и оседают на океанское дно.

Образование минералов и их выветривание являются другими аспектами углеродного цикла. Осадочные породы, такие как известняк и доломит ($CaMg[CO_3]_2$), образовались миллионы лет назад из скелетных остатков кораллов и других морских существ, содержащих карбонат кальция. В результате химического воздействия дождей с небольшой естественной кислотностью известняк медленно растворяется, высвобождая в атмосферу диоксид углерода. Такой углеродный цикл, в котором задействованы минералы, очень медленный.

Константа растворимости является константой равновесия реакции, в которой твердая соль растворяется с образованием ионов в растворе. Раствор считается насыщенным, когда некоторая часть нерастворившегося вещества находится в контакте с раствором. Например, когда известняк или карбонат кальция помещается в воду, процесс диссоциации описывается следующим уравнением:

$$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}.$$

Константа равновесия этой реакции записывается следующим образом:

$$K = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{[CaCO_3(\text{тв.})]},$$

где в квадратных скобках указаны молярные концентрации (моль/л или ммоль/мл).

Твердый карбонат кальция $CaCO_3$ нерастворим. Поэтому его концентрация опускается из выражения для константы равновесия. Произведение растворимости $K_{пр}$ этой реакции определяется следующим образом:

$$K_{пр} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}].$$

Это уравнение описывает равновесные концентрации ионов кальция и карбоната в растворе. Величины $K_{пр}$ для различных твердых соединений приведены в приложении А.

Если поместить карбонат кальция $CaCO_3$ в воду, то рассчитать равновесную концентрацию ионов кальция можно следующим образом.

Для карбоната кальция произведение растворимости $K_{пр} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$. При растворении $CaCO_3$ образуются равные концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}].$$

Следовательно,

$$K_{пр} = [Ca^{2+}]^2 = 4{,}9 \cdot 10^{-9}.$$

Квадратный корень из этой величины дает значение

$$[Ca^{2+}] = 6{,}8 \cdot 10^{-5}\text{M}.$$

Таким образом, найдена молярная концентрация, выраженная в моль/л или ммоль/мл.

Масса перешедших в раствор ионов кальция равна (40,08 г/моль) × (6,8 × $\times 10^{-5}$ моль/л) = $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ г/л или 2,8 мг/л. Эта величина соответствует значению 2,8 ppm (мг/л). Таким образом, из значения $K_{пр}$ следует, что равновесная концентрация ионов кальция должна быть равна 2,8 ppm. Значит, если известняк контактирует с чистой водой (без диоксида углерода), то он растворяется до тех пор, пока концентрация ионов кальция не достигнет значения 2,8 ppm. После установления этой концентрации процесс растворения известняка прекратится. В этом расчете не учтено то, что с карбонатом кальция может взаимодействовать растворенный диоксид углерода.

Ион кальция является наиболее распространенным ионом в водах рек и озер. Измерения составов озерных вод показывают его концентрации, значительно превышающие величину 2,8 ppm, следующую из $K_{пр}$. В природных водах дополнительное количество ионов Ca^{2+} образуется в результате взаимодействия растворенного CO_2 с карбонатом кальция, дающего 2 моля бикарбонат-ионов (HCO_3^-) на каждый моль Ca^{2+}:

$$CaCO_3(тв.) + CO_2(водн.) + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-.$$

Если величина pH близка к нейтральной, то в основном образуются бикарбонат ионы, а не CO_3^{2-} или H_2CO_3. Измерения концентраций Ca^{2+} и HCO_3^- во многих реках подтверждают, что на один ион кальция приходятся два бикарбонат иона. Этот процесс повышает концентрацию Ca^{2+} до 20 ppm (при содержании диоксида углерода в атмосфере на среднем уровне). Как показано на рис. 1.12, концентрации ионов кальция и бикарбонат ионов измерялись в реках по всему миру. Для таких

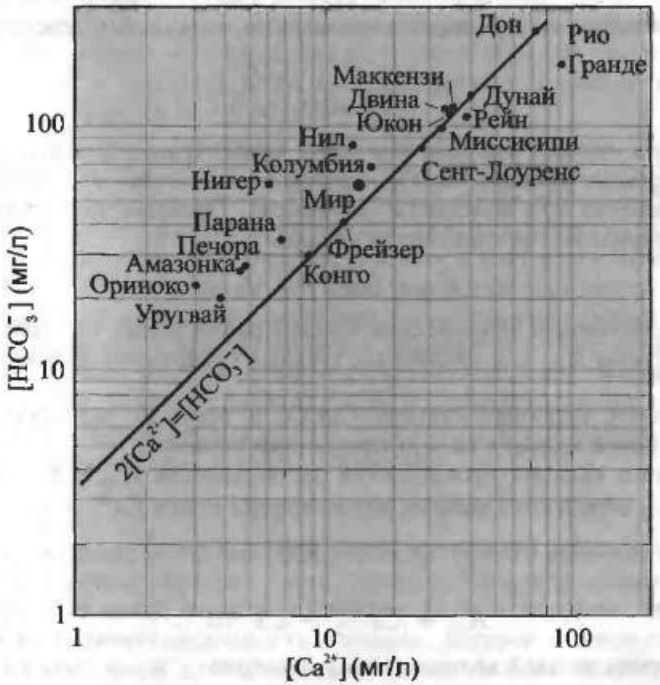


Рис. 1.12. Концентрации бикарбонат ионов и ионов кальция во многих реках подтверждают материальный баланс реакции: $[HCO_3^-] = 2[Ca^{2+}]$. Данные взяты из книг W. Stumm and J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, 3rd ed. (New York: Wiley Interscience, 1996), p. 189, and H.D. Holland, The Chemistry of Atmosphere and Oceans (New York: Wiley Interscience, 1978).

рек, как Конго, Миссисипи и Дунай, характерно соотношение $2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$ и, следовательно, их воды насыщены карбонатом кальция. В таких реках, как Нил и Амазонка, $2[Ca^{2+}] < [HCO_3^-]$, и, следовательно, их воды не насыщены карбонатом кальция.

В принципе, величину $K_{пр}$ для твердого вещества можно использовать для оценки его растворимости. Но на самом деле на растворимость твердого вещества влияет присутствие других веществ в растворе. Как было показано выше, присутствие кислоты может значительно увеличивать растворимость твердого вещества. Также очень резко растворимость твердых веществ повышается в присутствии комплексообразующих веществ.

1.14.2. Азотный цикл. Азотный цикл показан на рис. 1.13. Азот является важнейшим компонентом белков и генетического материала, основа которого — ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота), и жизненно необходим для всех живых организмов. Хотя на 7% атмосфера Земли состоит из газообразного азота (N_2), растения и животные непосредственно использовать этот запас не способны. Атмосферный азот должен быть вначале переведен в другие формы азотных соединений для того, чтобы он мог поглощаться корнями растений. Этот перевод осуществляется в процессе фиксации азота особыми бактериями, которые способны превращать атмосферный азот в аммиак (NH_3). Некоторые виды бактерий, способные фиксировать азот, обитают в почве, а другие виды живут в узелках корней бобовых растений, таких как горох, бобы, клевер и люцерна. Аммоний, образующийся в корневых узелках, превращается во множество азотных соединений, которые затем по мере необходимости перемещаются по растению.

Другой путь превращения атмосферного азота в усвояемую форму связан с молниями. Электрический разряд молнии приводит к соединению азота и кислорода в атмосфере с образованием оксидов азота, которые в свою очередь взаимодействуют с водой атмосферы, образуя азотную кислоту (HNO_3). Азотная кислота, растворяясь в дождевой воде, выпадает на поверхность земли и взаимодействует с почвой и водой, переходя в нитраты (NO_3^-), которые непосредственно усваиваются корнями растений. По сравнению с биологической фиксацией на долю молний приходится лишь небольшая часть усваиваемого азота, содержащегося в почве.

Хотя некоторые деревья и травы непосредственно из почвы могут усваивать аммоний, производимый фиксирующими азот бактериями, большинство растений способны использовать только азот в форме нитратов. Превращение аммония в нитраты осуществляется особыми бактериями почвы в процессе, называемом нитрификацией. Оптимальные значения pH в почве находятся в интервале 6,5–8, а при pH менее 6 скорость этого процесса снижается. Двухступенчатая реакция нитрификации записывается следующим образом:

$$2NH_4^+ + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO_2^- + 4H_3O^+,$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-.$$

Две эти реакции описывают протекание следующего процесса в целом:

$$NH_4^+ + 2O_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H_3O^+.$$

Растения превращают аммоний или нитраты, которые они получают из почвы благодаря узелкам корней, в белки и другие важные содержащие азот соединения. Животные получают необходимый им запас азота, поедая растения. После того, как растения и животные погибают и разлагаются, содержащие азот соединения из их тканей разрушаются падальщиками; постепенно образуется аммоний и возвращается в почву. Также азот возвращается в почву с экскрементами животных. Моча и

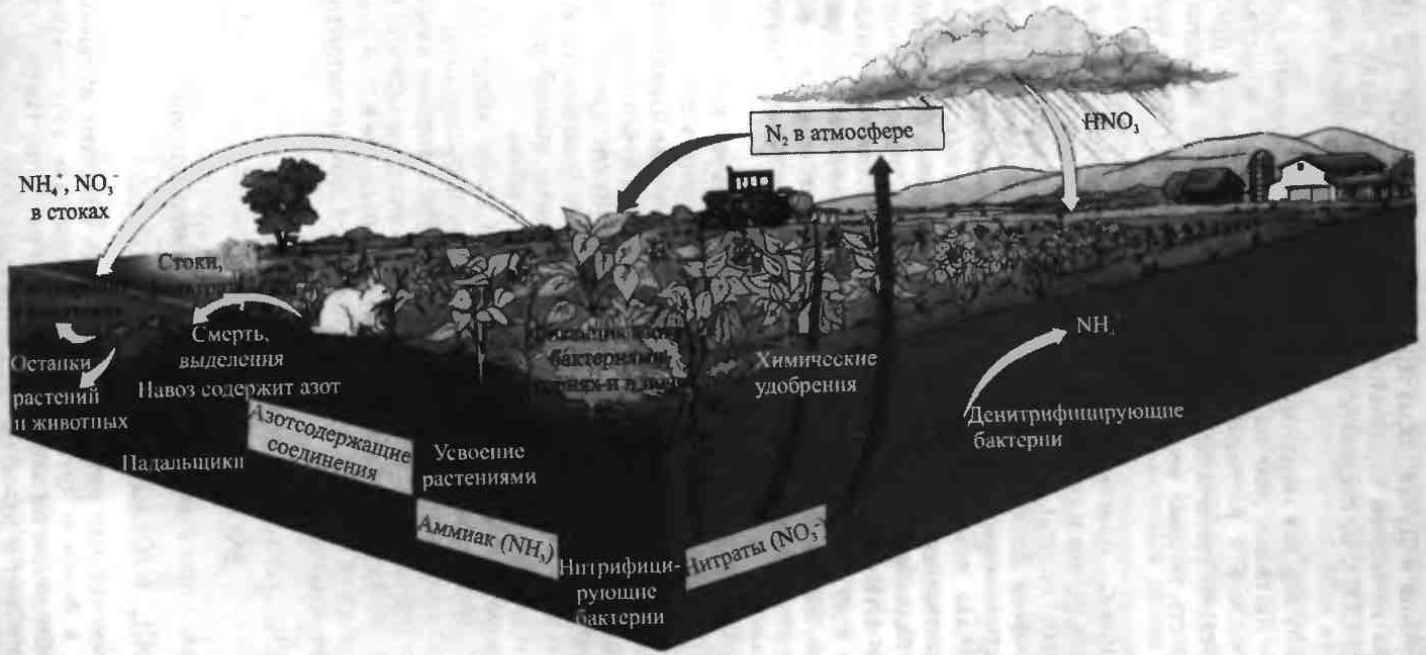


Рис. 1.13. Азотный цикл. В процессе фиксации особые бактерии превращают атмосферный азот в аммиак и нитраты, которые поглощаются корнями растений. Некоторое количество газообразного азота фиксируется при разрядах молний. Животные получают азот, который необходим им для роста тканей, через растения. Отходы, выделяемые животными, и их тела после гибели возвращают азот в почву в такой форме, которая может усваиваться растениями. В процессе денитрификации бактерии превращают нитраты в почве обратно в газообразный азот.

фекалии содержат большие количества азотных соединений. Таким образом, через пищевую цепь осуществляется азотный цикл.

Доступными для растений благодаря описанным процессам становятся не все аммоний и нитраты, образующиеся в почве. И аммоний и нитраты очень хорошо растворяются в воде. При фильтрации дождевой воды через почву эти соединения вымываются из ее верхнего слоя. Часто они уносятся в располагающиеся рядом водные потоки, реки и озера, где участвуют в водных пищевых циклах. Другим процессом, который удаляет нитраты из почвы, является процесс денитрификации, в ходе которого бактерии осуществляют серию реакций, превращающих нитраты обратно в газообразный азот. Одну из реакций денитрификации можно записать следующим образом:

$$4NO_3^- + 5CH_2O + 4H_3O^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 11H_2O.$$

В некоторых местах на Земле нитраты накопились в виде больших минеральных отложений. Например, в Чили горные потоки воды, начинающиеся в Андах, в течение тысяч лет протекали через сухую, горячую пустыню по направлению к морю, очень много воды испарялось, оставляя огромные отложения нитрата натрия.

В природе поддерживается баланс между количеством азота, удаляемого из атмосферы, и количеством возвращаемого азота. Однако из-за того, что большинство почв содержат недостаточные количества азота для максимального роста растений, фермеры часто применяют синтетические неорганические удобрения, содержащие аммоний и нитраты. Содержащие азот соединения, попадающие в реки и озера в результате вымывания из удобренных сельскохозяйственных почв, могут нарушать природный баланс и иногда приводить к тяжелым последствиям для окружающей среды.

Альтернативой применению синтетических удобрений для восполнения азота в почве является выращивание культур, способных фиксировать азот, таких как клевер, и их запахивание в почву. Другим способом является использование навоза, который разлагается природными почвенными бактериями с образованием усвояемых растениями азотных соединений.

1.14.3. Кислородный цикл. Кислород находится везде вокруг нас. В виде O_2 он составляет 21% атмосферы и является компонентом всех важных органических соединений в живых организмах. Кислород очень реакционноспособный элемент, который соединяется со многими другими элементами. Он входит в состав CO_2, нитрата (NO_3^-) и фосфата (PO_4^{3-}) и, таким образом, участвует в рециркуляции углерода, азота и фосфора. Кислород является составной частью большинства пород и минералов, включая силикаты, известняк ($CaCO_3$) и железные руды (Fe_2O_3, Fe_3O_4). Кислородный цикл очень сложен и пересекается со многими другими. Поэтому здесь рассмотрим только некоторые из наиболее важных траекторий цикла.

Фотосинтез и дыхание — основа и углеродного, и кислородного циклов. Кислород в свободном состоянии образуется во время фотосинтеза и поглощается во время дыхания. Кислородный и углеродный циклы также пересекаются при горении угля, древесины или других органических материалов. Во время горения кислород поглощается, а выделяется диоксид углерода.

Другой составной частью кислородного цикла является постоянный кислородный обмен между атмосферой и водой, в первую очередь водой океанов. Растворенный в поверхностном слое воды кислород течениями переносится в более глубокие слои. Растворенный кислород очень необходим рыбам и для других видов жизни в воде.

1.14.4. Фосфорный цикл. Фосфорный цикл показан на рис. 1.14. Фосфор является компонентом многих биологически важных соединений, в том числе ДНК

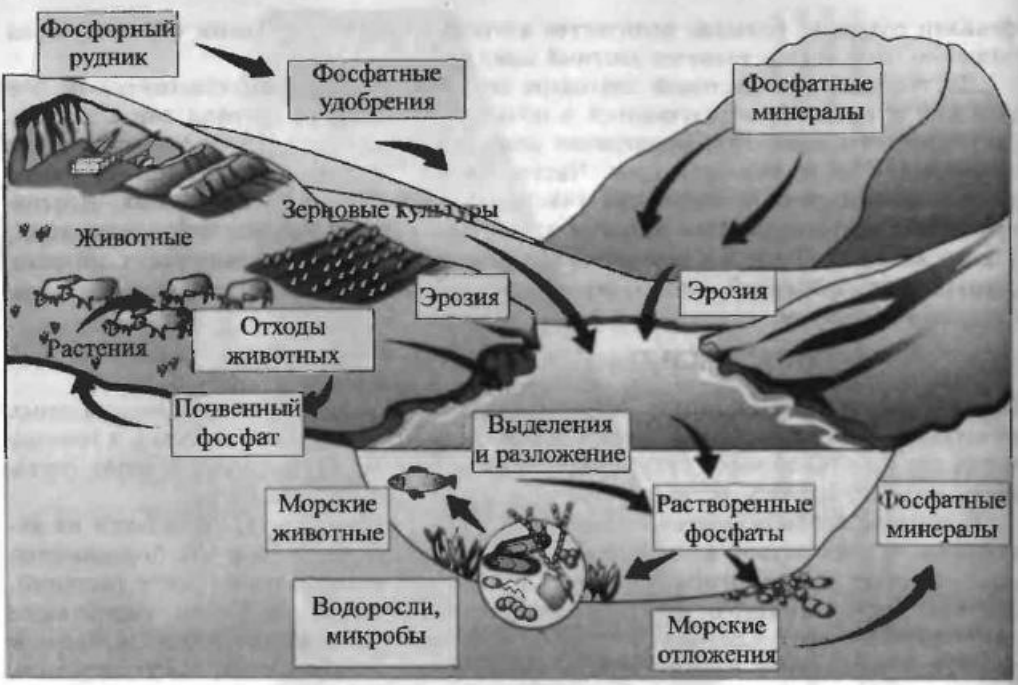


Рис. 1.14. Фосфорный цикл. Основное количество фосфора содержится в фосфатных минералах. Фосфаты, выделяемые в почву при выветривании минералов, поглощаются корнями растений. Животные получают фосфор через растения и возвращают его в почву с выделениями и останками. Фосфаты, вымываемые из почвы, попадают в водные источники и переносятся в океаны.

и ферментов, играющих важную роль в переносе энергии в живых клетках. Он важнейшая составная часть клеточных мембран и в высокой концентрации присутствует в костях, в зубах, в раковинах.

В отличие от углеродного и азотного циклов фосфорный цикл не включает атмосферу и основным источником фосфора для растений и животных являются каменные породы, которые почти все содержат небольшие количества фосфора, в основном в виде фосфата (PO_4^{3-}). Двумя примерами таких минералов являются апатит $Ca_5(PO_4)_3(F)$ и вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Фосфорный цикл в первую очередь осадочный цикл. В процессе выветривания минералов фосфаты очень медленно растворяются и переходят в почву. Среднее содержание апатита в коре Земли составляет 1,2 мг/г.

Растения поглощают растворенный фосфат прямо из почвы через корни и переносят его в листья, где он включается в большие биологические молекулы. Животные получают необходимый им фосфор, поедая растения. Не все количество фосфата, высвобождающееся из минералов при их выветривании, усваивается растениями. Некоторая его часть прочно связывается с такими элементами, как алюминий, железо и кальций с образованием очень мало растворимых в воде соединений.

Растворимость соединений фосфора в воде очень сильно зависит от pH. Имеются три формы фосфорсодержащих анионов: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{pK_a=2,15} H_2PO_4^- + H^+ \xrightarrow{pK_a=7,2} HPO_4^{2-} + H^+ \xrightarrow{pK_a=12,3} PO_4^{3-} + H^+.$$

При pH менее 4 образуются нерастворимые фосфаты железа и алюминия. При pH более 8 образуется практически нерастворимый фосфат кальция. Произведение растворимости ($K_{пр}$) фосфата железа $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ равно $1 \cdot 10^{-36}$, а фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ — $1 \cdot 10^{-24}$. При значениях pH в интервале между 4 и 8 соединения фосфора имеют максимальную растворимость.

Восполнение фосфора в цикле, в котором участвуют его минералы, — это очень медленный процесс; для растений основной путь циркуляции фосфора связан с их гибелью и разложением остатков. Когда растения и животные умирают, микроорганизмы разлагают органические фосфорные соединения, содержащиеся в мертвых тканях, превращая их в неорганические фосфаты, которые сразу становятся усвояемыми для растений. Среднее содержание фосфора в растениях составляет 0,1%.

Очень часто почвы содержат мало таких форм фосфатов, которые способны усваиваться растениями, и поэтому для обогащения ими сельскохозяйственных земель используют синтетические фосфорные удобрения. Так же как в случае с азотными удобрениями, выброс больших количеств фосфатных удобрений может оказать серьезное влияние на водные экосистемы.

Важным природным источником фосфатов является гуано. В результате жизнедеятельности тысяч морских птиц на островах вблизи западного побережья Южной Америки образовались огромные отложения богатого фосфатом материала, называемого гуано, который из-за того, что в этом районе выпадает слишком мало дождей, не вымывается. Большие отложения гуано были найдены также в Аризоне и в Нью-Мехико в сухих пещерах, в которых собираются тысячи летучих мышей. Отложения гуано разрабатываются и являются важным источником фосфора при производстве удобрений. Для производства удобрений также важны отложения фосфатов, которые образовались во многих регионах мира миллионы лет назад из скелетных остатков морских обитателей.

Фосфор совершает непрерывный цикл движения через растения и животных, но неизбежно некоторая его часть теряется из-за вымывания и эрозии почвы в реки и другие водные потоки. Деятельность людей, такая как разработка месторождений и сельское хозяйство, часто увеличивает эти потери. Когда фосфаты попадают в океаны, они взаимодействуют с компонентами морской воды, большая часть превращается в нерастворимые соединения и выпадает на океанское дно, теряясь для любых видов практической деятельности. Для восполнения уноса фосфатов в океаны в результате выветривания минералов могут понадобиться миллионы лет. Люди увеличивают проблему потери фосфора, сбрасывая большие количества отходов со значительным содержанием фосфора в водные потоки, вместо того, чтобы перерабатывать их и возвращать фосфор в почву.

Согласно некоторым оценкам резервов фосфора в богатых фосфором рудах хватит на несколько сотен лет. И хотя в настоящее время его ресурсы не представляют проблемы, было бы лучше беречь то, что мы сейчас имеем, и снижать потери фосфора настолько, насколько это возможно.

1.14.5. Баланс природных циклов. Жизнь на Земле зависит от непрерывного потребления энергии Солнца и непрерывного оборота материалов. Как вы уже узнали, многочисленные и сложные процессы, поддерживающие жизнь, взаимосвязаны и взаимозависимы. Из-за того, что все аспекты экосистемы так сложно переплетены, вмешательство людей в любую часть системы может легко привести к широко распространенным нарушениям природного баланса в окружающей среде.

1.15. Дополнительные источники информации

Press F. Earth, 4th ed. New York: W.H. Freeman, 1985.
Kuhn K.F., Koupelis T. In Quest of the Universe, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2001.
Pinet P.R. Invitation to Oceanography, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2003.
Chiras D.D. Environmental Science: Creating a Sustainable Future, 6th ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2001.

1.16. Вопросы и задачи

1. Какой процент от массы Солнечной системы составляет масса Солнца?
   а. Менее 1%;
   б. Приблизительно 10%;
   в. Около 30%;
   г. Более 99%.
2. Почему то, что во Вселенной присутствует большое количество атомов водорода, означает, что остальные элементы вероятнее всего образовались из водорода, а не наоборот, большие по размеру элементы расщеплялись на меньшие?
3. Постройте диаграмму, показывающую сечение Земли и три основных слоя, на которые она может быть разделена. Какой элемент преобладает в центре Земли?
4. Какие четыре элемента по весу являются наиболее распространенными на Земле в целом? Объясните, почему элементы распределены по Земле неравномерно.
5. Какие четыре элемента по весу являются наиболее распространенными в земной коре?
6. Как образовалась вода на поверхности Земли?
7. Почему на соседней с Землей планете Венере нет жизни?
8. Полагают, что в ранний период существования Земли на ней не было кислорода. Как появился кислород в атмосфере Земли?
9. Что такое анаэробные бактерии?
10. Если в городе выбросить алюминиевые и стальные банки, какие из них разрушатся первыми? Кратко поясните свой ответ.
11. Назовите минерал, из которого получают большую часть алюминия в мире. Из каких стран в Соединенные Штаты Америки поступает необходимый алюминий?
12. Назовите три области использования металлической меди.
13. Производство алюминиевых банок из вторичного алюминия, а не из алюминиевой руды, приводит к экономии энергии в
    а. 10%;
    б. 50%;
    в. 75%.
14. Назовите три области использования металлического алюминия.
15. Какие ценные металлы получают попутно с производством меди?
16. Зачем в сталь добавляют углерод?
17. Что такое стратегические металлы?

18. Значительные количества стратегических металлов найдены в
    а. Южной Америке;
    б. Африке;
    в. Европе;
    г. Австралии.
19. Прокомментируйте каждое из следующих утверждений:
    а. Открытия новых минеральных месторождений в будущем обеспечат нас всем необходимым;
    б. Нашим детям останутся достаточные количества минеральных ресурсов;
    в. В будущем океан обеспечит нас всеми минеральными ресурсами;
    г. Вторичная переработка редких минеральных ресурсов будет гарантировать постоянное снабжение этими минералами.
20. Что понимается под терминами биотический и абиотический? Приведите примеры.
21. Живые организмы можно разделить на производителей и потребителей. Опишите, каким образом производители получают свое питание и как получают свое питание потребители.
22. Потребители могут быть разделены на группы в соответствии с их пищевыми источниками. Назовите основные группы и приведите два примера каждой из этих групп.
23. Организмы, которые потребляют мертвые остатки растений и животных, необходимы в сбалансированной экосистеме. Объясните их назначение.
24. Дайте определение, что такое энергия. Назовите четыре формы энергии.
25. Сформулируйте первый закон термодинамики. Приведите пример превращения одной формы энергии в другую.
26. Сформулируйте второй закон термодинамики. Приведите пример, иллюстрирующий этот закон.
27. В какой форме при всех превращениях энергии ее часть рассеивается и ее нельзя использовать?
28. Если обозначить количество энергии, которое используется организмами на первом трофическом уровне пищевой цепи, как 10000 единиц, то какое количество единиц энергии доступно организмам третьего трофического уровня?
29. Почему большинство пищевых цепей включают только три или четыре трофических уровня?
30. Почему люди, для которых пищевые ресурсы ограничены, часто являются вегетарианцами (употребляют в пищу только растения)?
31. Какой приблизительно процент полезной энергии теряется, когда энергия перетекает с одного трофического уровня на другой, более высокий уровень?
32. Какие четыре элемента являются наиболее распространенными в растениях и телах животных? Назовите три других очень важных для жизни элемента.
33. Каковы молярные концентрации (молярность) растворов, в 1 л которых содержатся 156 г и 7,8 г азотной кислоты?
34. Морская вода содержит ряд растворенных ионов. Переведите концентрацию каждого иона, выраженную в ppm, в молярность:
    а. 19000 ppm Cl^-;
    б. 2600 ppm SO_4^{2-};
    в. 1300 ppm Mg^{2+}.

35. В 100 мл морской воды содержится 2,7 г NaCl.
    а. Какова концентрация NaCl, выраженная в процентах (вес/объем)?
    б. Какова молярность NaCl в морской воде?
36. Молярность $MgCl_2$ в морской воде равна 0,54.
    а. Сколько граммов $MgCl_2$ содержится в 100 мл морской воды?
    б. Какова концентрация $MgCl_2$, выраженная в процентах (вес/объем)?
    в. Сколько ммоль $MgCl_2$ содержится в 1 мл морской воды?
37. Выразите 0,000056 *M* концентрацию как
    а. Миллимолярную концентрацию;
    б. Микромолярную концентрацию;
    в. Наномолярную концентрацию.
38. Какова концентрация раствора, в 20 л которого содержится 40 г гидроксида натрия (NaOH)?
39. Из сточных вод бумажного завода были взяты образцы, чтобы определить в них содержание диоксина, ядовитого вещества, образующегося при отбеливании бумажной пульпы. Анализ показал концентрацию диоксина, равную 0,010 мкг/1 мл. Выразите концентрацию в ppb. Предельно допустимая концентрация составляет 1 ppb. Удовлетворяет ли концентрация диоксина в стоке стандарту?
40. Какая концентрация в каждой паре концентраций является большей:
    а. 100 ppb или 0,05 ppm;
    б. 500 ppb или 250 ppm;
    в. 10 ppb или 1 ppm.
41. Какова концентрация мышьяка, выраженная в ppm, если в 100 г образца воды содержится 1,5 мг мышьяка?
42. Лабораторный анализ показал, что в 1 кг ила содержится 0,0005 г ртути. Какова концентрация ртути, выраженная в ppm и в ppb?
43. Образец руды весом 1 кг содержит 0,0000068 г золота. Какова концентрация золота, выраженная в ppm и в ppb?
44. Рассчитайте следующее:
    а. Молярность образца пресной воды, содержащей 10 ppm NH_4^+;
    б. Концентрацию кальция в образце пресной воды, выраженную в ppm, если концентрация $CaCO_3$ в ней составляет $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ *M*.
45. Рассчитайте следующее:
    а. Молярность образца пресной воды, содержащей 10 ppm NO_3^-;
    б. Концентрацию Cu в образце пресной воды, выраженную в ppm, если концентрация $CuCl_2$ в ней составляет $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M*;
    в. Концентрацию Cl в образце пресной воды, выраженную в ppm, если концентрация $CuCl_2$ в ней составляет $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M*.
46. Каков источник углерода для жизни на Земле? Опишите процесс, в котором растения используют этот источник для своего питания.
47. Постройте диаграмму, иллюстрирующую следующие пищевые циклы:
    а. Углеродный;
    б. Азотный.

48. Какую роль в углеродном цикле играют падальщики?
49. Какую роль в углеродном цикле играют:
    а. Океаны;
    б. Известняк;
    в. Нефть.
50. Как называется класс соединений, образующихся помимо кислорода в реакции фотосинтеза?
51. Назовите процесс, где атмосферный азот превращается в форму, которая может использоваться растениями.
    а. Где находятся бактерии, осуществляющие этот процесс?
    б. Какое химическое соединение производится этими бактериями?
52. Разряд молнии может превращать атмосферный азот в форму, которую могут использовать растения. Объясните этот процесс.
53. Почему нитраты не встречаются во многих местах земной коры в виде больших отложений?
54. Перечислите два пути, по которым в результате деятельности людей в водные потоки и реки попадают избыточные количества азотсодержащих соединений?
55. Что означает термин нитрификация? Как азот, находящийся в отходах животных, рециркулирует в природе?
56. Опишите два способа, которыми фермеры могут повысить содержание азота в почве без использования неорганических удобрений.
57. Две части кислородного цикла могут переплетаться с углеродным циклом. Назовите их и дайте краткое пояснение.
58. Расположите эти три соли в порядке убывания их растворимости:

CuBr	$K_{пр} = 5{,}2 \cdot 10^{-9}$
CuCl	$K_{пр} = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$
CuI	$K_{пр} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$.

59. Какая из перечисленных солей свинца дает наибольшую концентрацию растворенного свинца в воде? Примите, что 1 моль каждой соли поместили в 1 л воды:

Сульфат свинца	$PbSO_4$	$K_{пр} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$
Хромат свинца	$PbCrO_4$	$K_{пр} = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$
Сульфид свинца	PbS	$K_{пр} = 7 \cdot 10^{-28}$.

60. Ион Ag^+ является эффективным дезинфектором воды в плавательных бассейнах, если вносится в концентрации 10–100 ppb (нг/л). Однако концентрации иона серебра в питьевой воде более 300 ppb считаются опасными для здоровья. Один из производителей дезинфекционных средств для бассейнов предлагает малорастворимую соль серебра в форме таблеток, которая дает равновесную концентрацию Ag^+, эффективную для дезинфекции, но не опасную для здоровья пловцов. Какая из следующих солей наиболее подходит для этого:

AgBr	$K_{пр} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$K_{пр} = 5{,}0 \cdot 10^{-13}$
AgI	$K_{пр} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}$?

61. Какие формы фосфата присутствуют в основном при следующих значениях pH:

$$pH = 4, \quad pH = 10, \quad pH = 13?$$

62. Концентрация мышьяка в почве вблизи заброшенной противочумной станции оказалась равной 0,02 мг в 100 г почвы. Выразите эту концентрацию в ppm и ppb.

Глава 2

ПОЧВА ЗЕМЛИ И СЕЛЬСКОЕ ХОЗЯЙСТВО: ПИТАНИЕ НАСЕЛЕНИЯ ЗЕМЛИ

Как много людей могут жить на Земле? Не обгоняет ли рост населения рост производства питания? Развитые страны производят большой избыток питания, а многие развивающиеся страны организовали производство питания таким образом, что оно не отстает от роста популяции. Однако питание и ресурсы распределены неравномерно и, несмотря на прогресс, миллионы людей более бедных стран мира страдают от голода и недоедания. Засуха, война и другие беды, которые нарушают производство и распределение пищи, продолжают приводить к широкому распространению голода.

Значительное увеличение производства сельскохозяйственной продукции началось в XIX веке, когда сельское хозяйство вышло на новый уровень. Севооборот, использование природных удобрений, ирригация и введение производительных сельскохозяйственных машин, — все это способствовало повышению урожайности. Однако резкое повышение производства питания в последние годы обусловлено в основном (1) применением синтетических удобрений для восстановления плодородия почв, (2) использованием пестицидов для снижения потерь от заболеваний и вредителей и (3) созданием лучших сортов растений.

В данной главе мы остановим внимание на сельскохозяйственных химикатах — удобрениях, которые помогают удовлетворять возрастающие в мире потребности в пище. Мы рассмотрим состояние почвы и питательные вещества, необходимые растениям для благоприятного роста, опасности, которые представляют синтетические удобрения для здоровья людей и окружающей среды, а также некоторые альтернативные сельскохозяйственные технологии.

2.1. Рост населения

В 1798 году Томас Роберт Мальтус, английский священник и экономист, опубликовал реферат, в котором привел аргументы в пользу того, что численность населения с неизбежностью растет быстрее, чем производство пищи. Он предсказал, что если не контролировать рост рождаемости, то население будет расти до тех пор, пока не достигнет предела выживания. После этого контролировать население будут голод, болезни, эпидемии и войны. Со времени Мальтуса, когда население мира составляло менее 1 миллиарда человек, оно превысило 6 миллиардов. Однако из-за того, что рост сельскохозяйственного производства происходил значительно быстрее, чем предсказывал Мальтус, его пессимистические предсказания не реализовались.

В течение большей части из 3 миллионов лет, пока на Земле живут люди, население возрастало очень медленно из-за голода и болезней, вызывавшихся эпи-

Рис. 2.1. Численность населения мира медленно возрастала вплоть до XVII века, потом начался бурный рост. Данные взяты из M. D. Joesten, D. O. Johnston, J. T. Netterville, and J. L. Wood. World of Chemistry (Philadelphia: Saunders College Publishing, 1991).

демиями (рис. 2.1). Одним из наиболее страшных убийц была черная смерть или чума, которая проносилась по Европе в Средние века, вызывая гибель четверти всего населения — приблизительно 25 миллионов человек. В XVIII и в начале XIX веков страшную роль сыграли детские болезни и много людей погибло из-за инфекций. Введение вакцинации, открытие лекарств, способных излечивать многие болезни, расширение доступности чистой воды стали главными факторами, обеспечившими снижение детской смертности и увеличение продолжительности жизни, что привело к быстрому росту численности населения в XX веке.

В 1830 году численность населения достигла миллиарда человек. Через 100 лет в 1930 году население выросло до 2 миллиардов человек. Еще через 45 лет оно снова удвоилось и достигло 4 миллиардов (табл. 2.1). В 1999 году численность населения составила 6 миллиардов человек. По оценкам 1996 года к 2050 году население

Таблица 2.1. Рост населения Земли.

Население	Год
1 миллиард	1850
2 миллиарда	1930
4 миллиарда	1975
6 миллиардов	2001
9 миллиардов	2050

должно достигнуть 9,4 миллиардов человек. В настоящее время этот прогноз снижен до 8,9 миллиардов человек с учетом увеличения смертности от глобальной эпидемии СПИДа, в частности в Африке. Согласно данным демографов Организации Объединенных Наций в Африке южнее Сахары вирусом СПИД инфицирована пятая часть взрослого населения.

2.1.1. Численные данные населения. Страшный прогноз Мальтуса был основан на том, что население может возрастать в геометрической прогрессии, а производство питания может увеличиваться только в арифметической. Возрастание в геометрической прогрессии происходит тогда, когда что-то ежегодно увеличивается на один и тот же процент. Например, если на момент рождения ребенка вложить $1000 под 10% годовых (с ежедневным начислением), то ко времени, когда ребенку исполнится 7 лет, сумма составит $2000 (рис. 2.2а). Еще через семь лет сумма

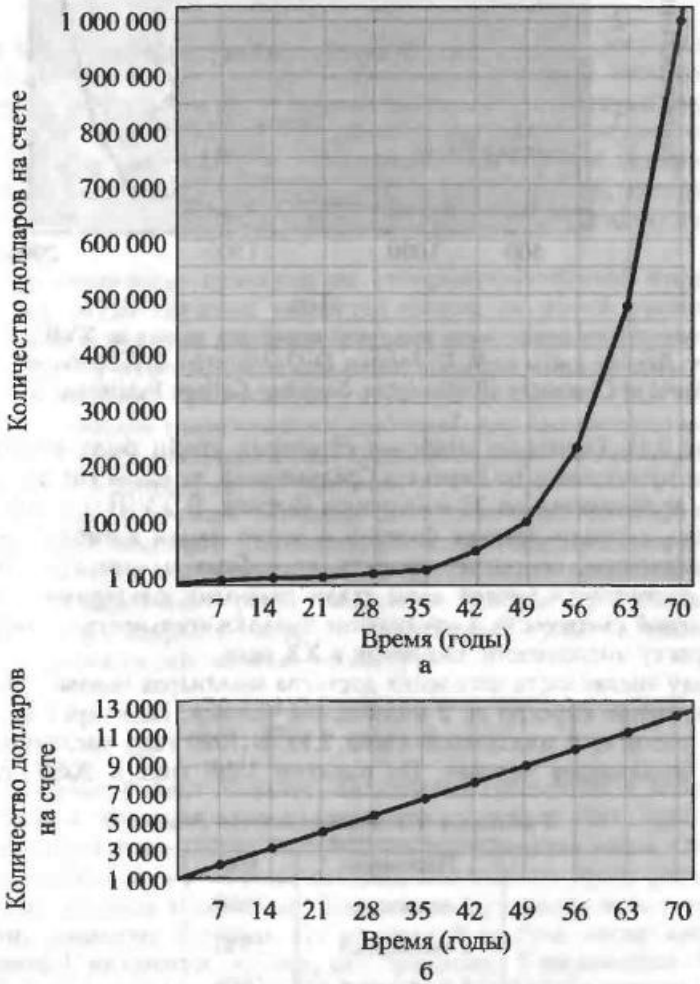


Рис. 2.2. (а) Геометрический рост накопленной суммы, в которую вначале вложили $1000 под 10% годовых с ежедневным начислением. После периода медленного роста следует возрастание со все большей скоростью. (б) Арифметическое возрастание суммы, в которую через каждые 7 лет добавляли $1000.

Таблица 2.2. Скорости роста населения и время удвоения.

Страна	Средняя скорость роста населения в год (%), 1980–1998	Время удвоения населения (годы)
Азия		
Китай	1	70
Индия	2	35
Япония	0,4	175
Пакистан	2,6	27
Вьетнам	2,0	35
Филиппины	2,5	28
Европа		
Франция	0,5	140
Германия	0,3	233
Италия	0,1	700
Российская Федерация	0,3	233
Ближний Восток		
Иран	2,6	27
Ирак	3	23
Северная Америка		
Соединенные Штаты Америки	1	70
Канада	1,2	58
Центральная Америка		
Гватемала	2,6	27
Мексика	1,9	37
Никарагуа	2,8	25
Южная Америка		
Аргентина	1,4	50
Бразилия	1,7	41
Чили	1,6	44
Эквадор	2,4	29
Венесуэла	2,4	29
Африка		
Демократическая Республика Конго	3,2	22
Ангола	3	23
Эфиопия	2,7	26
Нигер	3,3	21
Южная Африка	2,3	30
Зимбабве	2,8	25

Источник: Данные Всемирного банка, приведенные в Интернете на странице www.worldbank.com

удвоится и составит $4000. Через 56 лет сумма увеличится до четверти миллиона долларов, а к 70 годам она составит более $1 миллиона.

Наиболее потрясающим свойством геометрической прогрессии является то, что вначале возрастание очень медленное, а после того, как оно «зайдет за поворот», оно развивается со все более повышающейся скоростью. Быстрый рост идет как в случае впечатляющего роста денег на банковском счете, так и в случае роста населения страны.

Возрастание в арифметической прогрессии происходит, если через определенные интервалы прибавляется постоянная величина. Например, если родители, которые не доверяют банкам, на момент рождения ребенка откладывают $1000 и затем через каждые 7 лет прибавляют еще по $1000, то сумма будет расти очень медленно и постоянно через определенные интервалы (рис. 2.2б). Ко времени, когда человек достигнет 70 лет, общая сумма, если конечно она оставалась нетронутой, достигнет $11000, много меньше 1 миллиона долларов, которые накапливаются за тот же самый период, если вложить $1000 под 10%.

Время удвоения — число лет, которое необходимо для удвоения населения в случае его возрастания со скоростью на данный момент — показывает перспективу роста населения. Это число можно рассчитать при использовании правила 70 (то есть деления 70 на скорость годового возрастания в данное время [в процентах]). Например, население мира возрастает на 1,25% в год. Если такая, казалось бы, медленная скорость сохранится, население мира удвоится приблизительно через 57 лет (70/1,25 = 56,8). В табл. 2.2 приведено время удвоения населения для различных регионов мира. Можно видеть, что самый высокий рост наблюдается в беднейших странах.

Пример 2.1.

Население города составляет 16 миллионов человек и ежегодно возрастает на 3,5%. Через сколько лет население удвоится, если его рост будет продолжаться с той же скоростью?

Решение.

Используем правило 70. Поделим 70 на величину ежегодного роста населения:

$$\frac{70}{3{,}5} = 20.$$

Население удвоится через 20 лет.

2.2. Развитие современного сельского хозяйства

Один из первых приемов повышения производства питания состоял в подсечно-огневом способе культивации (рис. 2.3), который заключался в вырубке и сжигании деревьев и другой растительности. С пеплом в почву возвращались питательные вещества, делавшие ее достаточно плодородной для земледелия в течение 2–5 лет. Когда плодородие снижалось, этот участок забрасывали и расчищали новый. Подсечно-огневой способ продолжает использоваться до нашего времени в некоторых слабо развитых регионах, включая тропические влажные леса в бассейне реки Амазонки в Южной Америке.

В течение столетий фермеры полагались на применение навоза и севооборот, включающий фиксирующие азот бобовые культуры, но научные основания этого опыта не были понятны вплоть до XIX века. Германский ученый Юстус фон Либих

Рис. 2.3. При подсечно-огневом способе культивации питательные вещества, содержащиеся в золе, позволяют выращивать урожаи в течение 2–5 лет, прежде чем земля становится истощенной и забрасывается.

(1803–1873), пионер в области сельскохозяйственной химии, идентифицировал многие химические вещества, необходимые растениям для здорового роста. В результате его работы и работы других ученых фермеры начали использовать в больших объемах природные удобрения для обеспечения растений необходимым питанием. Урожайность резко повысилась, а новые сельскохозяйственные машины, появившиеся в ходе индустриальной революции, позволили производить питание в таких объемах, которые не отставали от роста населения. Увеличивавшаяся потребность в удобрениях привела непосредственно к введению неорганических синтетических удобрений, на которых теперь базируется сельское хозяйство.

В конечном счете все, что содержится в нашей пище, получается из зеленых растений. Мы едим разнообразные растения и животных, которые выращены на растительном питании. Для роста и процветания растениям необходим солнечный свет, диоксид углерода, подходящие температуры и почва с определенными значениями pH, которая способна дать адекватные количества воды, кислорода и основных питательных веществ. Прежде чем рассмотреть необходимые растениям питательные вещества, давайте рассмотрим условия, которые делают почву производительной.

2.3. Почва

Почва представляет собой сложную смесь неорганических и органических материалов. Неорганическая часть состоит из частичек минералов, образовавшихся в течение тысяч лет в результате эрозии каменных пород. Органическая часть образовалась из остатков растений и животных.

В Соединенных Штатах Америки и в других развитых странах за счет применения синтетических неорганических удобрений сохранено плодородие почв. На плодородие почв также сильно влияют их структура и содержание органической материи, как в виде живых организмов, так и неживых остатков.

2.3.1. Структура почвы. Минеральные (неорганические) частицы в почве в основном состоят из силикатов, но в зависимости от места почва может также содержать фосфаты (PO_4^{3-}) и известь ($CaCO_3$). Размер частиц в почве определяет ее структуру. Относительно крупные частицы (с диаметром 0,10–2,0 мм) образуют песок. Более мелкие частицы — алеврит, а еще более мелкие частицы (0,002 мм или мельче) — глины. Обычно почва содержит все три типа частиц. Плодородная земля,

суглинок, который легко крошится, содержит приблизительно равные количества песка, алеврита и органических частиц.

Корни растений поглощают из почвы воду, питательные вещества и кислород и высвобождают в нее диоксид углерода. Таким образом, почва должна обеспечивать хорошую циркуляцию воздуха и непрерывно снабжается водой и питательными веществами. В песчаной почве между относительно большими частицами имеются большие расстояния. Большие промежутки способствуют хорошей циркуляции воздуха, но позволяют воде быстро проникать через почву и уносить растворенные питательные вещества из зоны поступления к корням. При заданном специфическом объеме почвы площадь поверхности большого числа маленьких частиц больше, чем площадь поверхности меньшего числа больших частиц. Следовательно, при уменьшении размера частиц почвы большее количество воды удерживается заданным объемом почвы. В то же самое время расстояния между частицами становятся меньше. Меньшие расстояния не позволяют воде протекать так же быстро и приводят к ее удерживанию за счет капиллярных сил (рис. 2.4). Отрицательным свойством мелких частиц является то, что циркуляция воздуха в этом случае менее эффективна. В глинистых почвах очень мелкие частицы «упакованы» так плотно, что почва становится непроницаемой для воды. Дождевая вода скапливается на поверхности и в поверхностных слоях, которые быстро становятся столь набухшими, что газы оказываются не в состоянии проникать.

Проницаемость — это термин, который описывает способность почвы пропускать воду. Многие почвы, которые рассматриваются как проницаемые, пропускают воду со скоростью от 1 до 5 см/час. Почвы, которые практически непроницаемы, пропускают воду со скоростями менее 0,5 см/час. Имеется закономерность, что проницаемость снижается с глубиной в почве. Непроницаемые слои встречаются сразу под пахотным слоем. В таких районах почвы с нормальной плотностью от 1,2 до 1,5 г/мл могут быть компактизированы до состояния с плотностью 2 г/мл. Для повышения проницаемости может быть применена глубокая вспашка, проводимая время от времени.

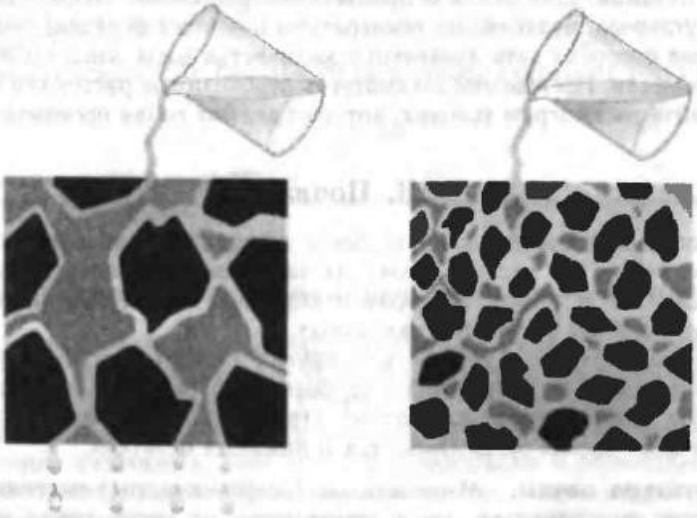


Рис. 2.4. Способность почвы удерживать воду увеличивается при уменьшении размеров частиц в ней. При уменьшении размеров частиц относительная площадь поверхности увеличивается и большее количество воды удерживается заданным количеством почвы.

2.3.2. Неорганическая составляющая. От половины до двух третей объема почвы занимают твердые вещества. Обычно более 90% из них неорганические, а оставшаяся часть — органические. В сельскохозяйственных почвах органическая часть составляет от 1 до 5%. В лесных органическая часть составляет более 10%, а торф, особый случай, может содержать до 50% органических веществ. Данные табл. 2.3, в которой приведен элементный состав почвы, показывают, что десятью наиболее распространенными элементами являются следующие: O > Si > Al > Fe > > C > Ca > K > Na > Mg > Ti. Для сравнения, в горах наиболее распространенными элементами являются: O > Si > Al > Fe > Ca > Mg = Na > K > Ti > P. Два наиболее распространенных элемента в почве, кислород и кремний, могут соединяться химически с образованием 15 обычных силикатов, перечисленных в табл. 2.4. Связи Si–O в силикатах прочнее связей металл–кислород. Относительная устойчивость отдельных силикатов в процессе эрозии может быть определена отношением Si/O в основной структурной единице силиката. Чем больше величина этого отношения, тем более устойчивым является силикат. Например, кварц с отношением Si/O, равным 0,5, более устойчив к эрозии, чем оливин с отношением 0,25. Это означает, что если в почве содержится кварц, то вероятнее всего он попал в почву в результате естественного измельчения больших частиц кварца или с песком. С другой стороны, оливин вероятнее всего отложился в почве из воды, в которую он попал в результате эрозии пород, содержащих оливин.

Хотя и важно знать состав неорганического вещества, эта информация говорит только о части истории. Как уже указывалось выше, элементы в решетке силиката

Таблица 2.3. Элементный состав (усредненный) почвы.

Элемент	%	мг/кг (ppm)
O	49	490000
Si	31	310000
Al	7	72000
Fe	2,6	26000
C	2,5	25000
Ca	2,4	24000
K	1,5	15000
Na	1,2	12000
Mg	0,9	9000
Ti	0,29	2900
N	0,2	2000
Ba	0,058	580
Mn	0,05	500
Zn	0,006	60
Cr	0,0054	54
Cu	0,0025	25
Ni	0,002	20
Pb	0,0019	19

Источник: Sposito G. The Chemistry of Soils (New York: Oxford University Press, 1989).

Таблица 2.4. Распространенные почвенные минералы.

Название	Химическая формула	
Кварц	SiO_2	Содержится в песке и в алеврите
Полевой шпат	$(Na,K)Si_3AlO_8$	Содержится в почве, которая не подверглась выщелачиванию
Слюда	$K_2Al_2O_5[Si_2O_5]Al_4(OH)_4$	Источник калия в почвах
Амфибол	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	Легко подвергается эрозии
Пироксен	$(Ca,Mg,Fe,Ti,Al)(Si,Al)O_3$	Легко подвергается эрозии
Оливин	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	Легко подвергается эрозии
Эпидейт	$Ca_2(Al,Fe)_3(OH)Si_3O_{12}$	Очень устойчив к эрозии
Турмалин	$NaMg_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH,F)_4$	Очень устойчив к эрозии
Циркон	$ZrSiO_4$	Очень устойчив к эрозии
Рутил	TiO_2	Очень устойчив к эрозии
Каолинит	$Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$	Продукт эрозии с высоким содержанием глины
Аллофан	$Si_3Al_4O_{12} \cdot nH_2O$	Содержится в вулканическом грунте
Гипсит	$Al(OH)_3$	Содержится в выщелоченном грунте
Гетит	$FeO(OH)$	Содержит наибольшее количество оксида железа
Гематит	Fe_2O_3	Содержится в теплых регионах
Бирнезит	$(Na,Ca)Mn_7O_{14} \cdot 2{,}8\,H_2O$	Содержит наибольшее количество оксида марганца
Кальцит	$CaCO_3$	Содержит наибольшее количество карбоната
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Содержится в засушливых регионах

Взято из Sposito G. The Chemistry of Soils (New York: Oxford University Press, 1989).

удерживаются твердым материалом так прочно, что они не будут играть существенную роль в биологических процессах и в процессах, происходящих в окружающей среде. Элементы, которые связаны твердым материалом слабо или занимают способные к ионному обмену положения, вероятнее всего участвуют в процессах, происходящих в окружающей среде.

Специалисты в области окружающей среды часто используют выражение «доступный элемент» по отношению к тому, который можно легко извлечь из почвы. Чтобы определить доступные элементы, образец почвы встряхивается с водным раствором комплексообразующего реагента, который легко экстрагирует такие элементы в водный слой. Затем измеряется концентрация каждого иона металла. Далее эта информация используется, чтобы определить, сколько каждого иона металла доступно для растения, выращиваемого на этой почве.

Одним из наиболее важных химических процессов, протекающих в почве, является обмен катионов, который представляет собой химический механизм для обеспечения доступности важных ионов металлов при поглощении корнями растений. Когда корни растений высвобождают диоксид углерода в почву, ионы кальция, магния и

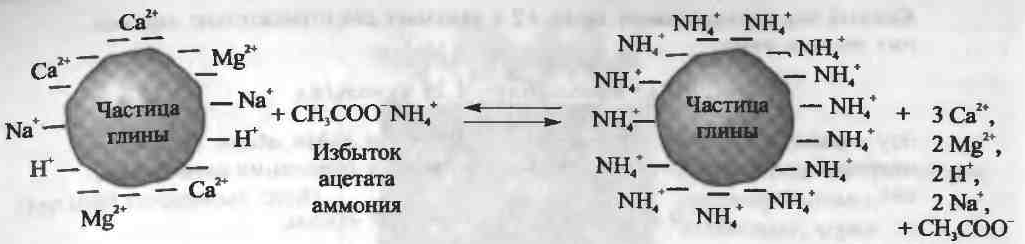


Рис. 2.5. Ионный обмен на поверхности частицы глины. Добавление ионов NH_4^+ в почвенную воду вытесняет ионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+ и Na^+. Взято из B.J. Nebel., Environmental Science: The Way the World Works, 3rd ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990).

калия, находившиеся в почве, выделяются, а их место в почве занимает ион водорода. Выделившиеся катионы кальция, магния и калия становятся доступными для корней растений. В случае иона K^+ реакция в целом записывается следующим образом:

$$[\text{почва}]K^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow [\text{почва}]H^+ + K^+ + HCO_3^-.$$

В этом процессе выделяется бикарбонат-ион HCO_3^-, который делает почву кислой.

Катионообменная емкость (КОЕ) является мерой ионообменной способности почвы. КОЕ выражается в сантимолях (смоль) на килограмм или в более привычном виде в миллиграмм-эквивалентах (мг-экв) катионов в 100 г сухой почвы. Обе эти единицы эквивалентны. КОЕ измеряют, взвешивая образец сухой почвы и экстрагируя катионы водным 1 М раствором ацетата аммония с pH 4,5. Ионы аммония в растворе обмениваются на катионы металлов на поверхности почвы; эта обменная реакция показана на рис. 2.5. Количество и тип катионов металлов, выделяющихся в раствор, определяются методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, который подробно описывается в главе 14. Ионы водорода определяются титрованием стандартным раствором щелочи. КОЕ для сельскохозяйственных почв варьируется от 10 до 30 смоль/кг. Наиболее важные обменные катионы по

Пример 2.2.

Расчет КОЕ

Предположим, что 1 г сухой почвы энергично встряхивается со 100 мл 0,05 М раствора ацетата аммония. Раствор отделяется от почвы фильтрованием. В фильтрате измеряются концентрации ионов кальция, магния, калия и водорода. Найдены следующие концентрации катионов в растворе:

$[Ca^{2+}] = 25{,}8$ мкг/мл
$[Mg^{2+}] = 3{,}4$ мкг/мл
$[K^+] = 2{,}2$ мкг/мл.

Все количества этих катионов были связаны с обменными местами почвы. Одни из катионов имеют заряд +1, а другие +2. Чтобы рассчитать КОЕ, необходимо рассчитать концентрацию каждого катиона и затем умножить концентрацию на величину положительного заряда каждого иона. Сумма этих величин эквивалентна количеству отрицательных участков в 1 г почвы. При расчете необходимо учесть и концентрации и заряды.

Кальций.

Определяем количество микромолей с учетом того, что 1 моль кальция имеет массу 40,1 г/моль или 40,1 мкг/мкмоль:

$$\frac{25{,}8 \text{ мкг/мл}}{40{,}1 \text{ мкг/мкмоль}} = 0{,}643 \text{ мкмоль/мл}.$$

Каждый ион кальция имеет заряд +2 и занимает два отрицательно заряженных места в почве.

$$2(0{,}643 \text{ мкмоль/мл}) = 1{,}29 \text{ мкмоль/мл}.$$

Эту концентрацию можно умножить на 100 мл и найти общее количество положительных зарядов, выделившихся из почвы с обменными ионами кальция:

$$(1{,}29 \text{ мкмоль/мл})(100 \text{ мл}) = 129 \text{ мкмоль}.$$

По правилам эту величину следует перевести в сантимоли на килограмм почвы:

$$(129 \text{ мкмоль})\frac{1000 \text{ г}}{\text{кг почвы}}\frac{1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ смоль}}{\text{мкмоль}} = 12{,}9 \text{ смоль/кг}.$$

Количество Ca^{2+} в почве равно 12,9 смоль/кг.

Магний.

Таким же образом. Количество Mg^{2+} в почве равно 2,8 смоль/кг.

Калий.

Находим количество микромолей:

$$\frac{2{,}2 \text{ мкг/мл}}{39{,}1 \text{ мкг/мкмоль}} = 0{,}056 \text{ мкмоль/мл}.$$

Каждый ион кальция имеет заряд +1 и занимает одно отрицательно заряженное место в почве:

$$1(0{,}056 \text{ мкмоль/мл}) = 0{,}056 \text{ мкмоль/мл}.$$

Эту концентрацию нужно умножить на 100 мл и найти общее количество положительных зарядов, выделившихся из почвы с обменными ионами калия:

$$(0{,}056 \text{ мкмоль/мл})(100 \text{ мл}) = 5{,}6 \text{ мкмоль}.$$

По правилам эту величину следует перевести в сантимоли на килограмм почвы:

$$(5{,}6 \text{ мкмоль})\frac{1000 \text{ г}}{\text{кг почвы}}\frac{1{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ смоль}}{\text{мкмоль}} = 0{,}56 \text{ смоль/кг}.$$

Теперь КОЕ рассчитывается как сумма всех этих трех величин:

$$\text{КОЕ} = (12{,}9 + 2{,}8 + 0{,}6) \text{ смоль/кг} = 16{,}3 \text{ смоль/кг}.$$

КОЕ данной почвы равна 16,3 смоль/кг или 16,3 мг-экв/100 г.

сортируемости располагаются в ряд $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > Na^{+}$. Количество ионов водорода варьируется в зависимости от вида почв. Нейтральные почвы содержат пренебрежимо малые количества обмениваемых ионов водорода, а в кислых почвах ионы водорода могут занимать значительное число обменных мест.

2.3.3. Гумус: органическая составляющая. Типичная почва включает несколько слоев, или горизонтов (рис. 2.6). Самый верхний, или «О» горизонт, содержит сильно разложившиеся органические вещества. Горизонт «А», включающий верхний почвенный слой, имеет темный цвет и содержит большую часть гумуса, находящегося в почве. Горизонт «А» образован разложившимися остатками растений и тканей животных, содержит много микроорганизмов и другие живые существа,

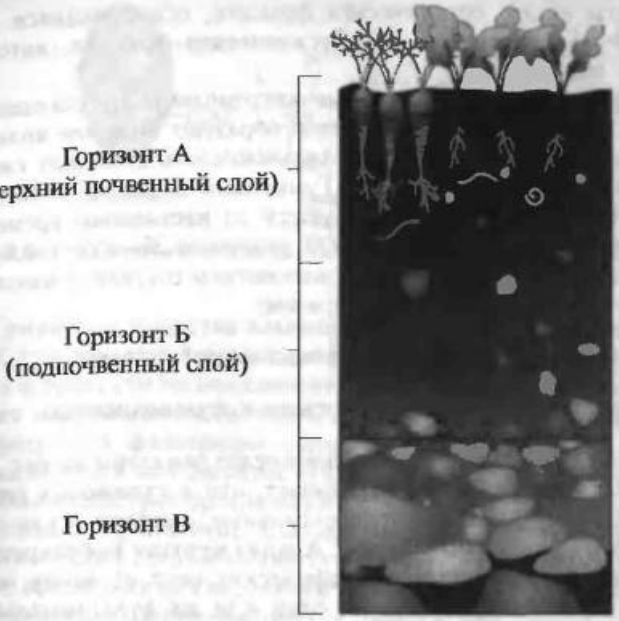


Рис. 2.6. Имеются три основных почвенных слоя или горизонта, толщина которых значительно варьируется в зависимости от типа почвы. Взято из T.L. McKnight, Essentials of Physical Geography (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1992).

включая червей, насекомых и малых землеройных животных, способствующих аэрации почвы. Под верхним почвенным слоем находится менее окрашенный, бедный гумусом и более плотный горизонт «Б», или подпочвенный слой. Этот слой толщиной в несколько футов образован минеральными частицами и содержит неорганические и органические вещества, вымытые из горизонта «А». Горизонт «В» состоит из слоя частичек скальной породы, смешанной с глиной, и располагается на твердой скальной породе.

Присутствие разложившегося органического вещества, называемого гумусом, значительно улучшает почву. В процессе накопления листьев, хвороста, погибших растений и животных и другого органического материала на поверхности почвы все это подвергается действию бактерий, питающихся остатками организмов, и частично разлагается. Частично разложившийся органический материал, называемый гумусом, представляет собой темную по цвету смесь, устойчивую к дальнейшему разложению.

В процессе образования гумус смешивается с частичками почвы и она приобретает легкую, пористую структуру, которая хорошо удерживает воду. Гумус играет роль резервуара для воды и питательных веществ, которые постепенно высвобождаются в форме, доступной для поглощения растениями. Если урожай все время выращивается на одном и том же участке почвы, то питательные вещества постоянно удаляются с каждой уборкой урожая и почва вскоре становится неплодородной.

Термин «гуминовые вещества» объединяет сложную группу устойчивых к разложению органических материалов. Гуминовые вещества классифицируют на основе их растворимости. Образец почвы, содержащий гуминовые вещества, экстрагируют водным раствором сильного основания, почву отделяют от раствора фильтрованием. Затем раствор подкисляется. Классификация гуминовых веществ осуществляется следующим образом. (1) Гумин — это органическая фракция, экстрагированная из

почвы. (2) Гуминовые кислоты — это органическая фракция, осаждающаяся при подкислении раствора. (3) Фульвокислота — это органическая фракция, которая остается в растворе после его подкисления.

Гуминовые вещества представляют собой сложные макромолекулы, являющиеся полиэлектролитами, которые при погружении в раствор образуют большое количество ионов. Фракции гумина, гуминовой кислоты и фульвокислоты содержат смеси соединений с похожими химическими свойствами. Гуминовые вещества известны свыше 100 лет, но их структура и свойства исследуются до настоящего времени. Гуминовые вещества содержат приблизительно 45–60% углерода, 25–45% кислорода, 3–7% водорода и 1–5% азота. Закономерности в элементном составе гуминовых веществ можно в общем виде описать следующим образом:

Содержание углерода: фульвокислота < гуминовая кислота < гумин.

Содержание кислорода: гумин < гуминовая кислота < фульвокислота.

Структуры гипотетических молекул гуминовой и фульвокислот показаны на рис. 2.7. Анализ методом инфракрасной спектроскопии показывает, что в гуминовых веществах присутствуют карбоксильные, фенольные гидроксильные, алифатические гидроксильные и карбонильные функциональные группы. Анализ методом инфракрасной спектроскопии гуминовых веществ из разных географических мест по всему миру свидетельствует, что во всех образцах присутствуют одни и те же функциональные группы. К сожалению, инфракрасная спектроскопия не позволяет определять количества каждого вида групп в образце.

Гуминовые вещества проявляют кислотные свойства и содержат карбоксильные группы и фенольные гидроксильные функциональные группы. Карбоксильные группы имеют значения pK_a, лежащие в интервале от 2,5 до 5,0 в зависимости от органической структуры, окружающей данную функциональную группу. Эти кислоты достаточно сильные, чтобы при растворении в воде быть в основном депротонированными. С другой стороны, значения pK_a фенольных гидроксильных групп лежат в интервале от 9 до 10. Если водная среда не забуферирована (не содержит бикарбонат ионов), то гуминовое вещество растворится и и подкислит воду в такой степени, что значение pH будет в интервале от 5,5 до 6,5.

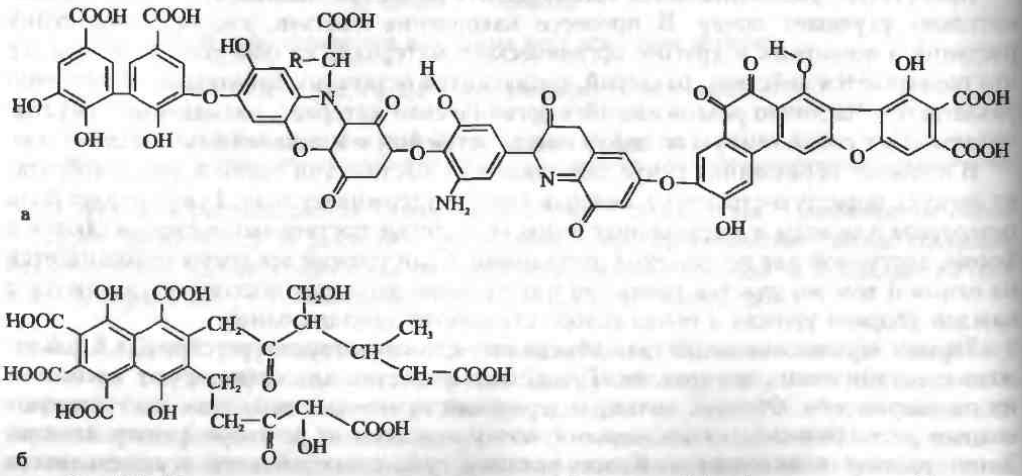


Рис. 2.7. Предполагаемые структуры гуминовой кислоты (а) и фульвокислоты (б).

Рис. 2.8. Триазиновый пестицид, удерживаемый на поверхности гуминового вещества электростатическими силами.

Гуминовые вещества взаимодействуют с некоторыми органическими соединениями. С гумусом могут взаимодействовать такие антропогенные соединения, как пестициды и продукты их разложения. Такой водорастворимый гумус, как фульвокислоты, может образовывать комплексы с органическими пестицидами на поверхности почвы. Последующая фильтрация воды переносит комплексы внутрь почвы. Из-за этого осаждающиеся на поверхности почвы пестициды легко мигрируют.

Взаимодействие органических соединений с гумусом происходит по различному механизму. Притяжение Ван-дер-Ваальса между органическими соединениями и органическими соединениями гумуса часто является более сильным, чем взаимодействие органических соединений с водой. Этот эффект часто описывают с помощью коэффициента распределения K_d. Для антропогенного органического соединения A

$$K_d = \frac{n_A}{[A]},$$

где n_A — число молей вещества A, связанного с единичной массой почвы при равновесии с водой, содержащей вещество A с концентрацией $[A]$. Чем более растворимо в воде антропогенное органическое соединение, тем меньше этого вещества будет переходить в органический материал почвы и тем меньше коэффициент распределения.

Одним из наиболее важных процессов, происходящих в окружающей среде с участием гуминовых веществ, является связывание ионов металлов. Вследствие того, что гумус содержит карбоксильные и фенольные группы, легко ионизирующиеся с выделением H^+, почвенный гумус при близких к нейтральным значениях pH заряжен отрицательно. Поэтому при взаимодействии с органическими катионами гумус действует как катионообменник. Триазиновые пестициды являются азотсодержащими соединениями, образующими четвертичные аммониевые катионы при pH менее 8. Когда грунтовая вода, содержащая триазин, взаимодействует с почвенным гумусом, триазин связывается на поверхности гумусом за счет электростатических взаимодействий. Рис. 2.8 показывает присоединение триазина к поверхности органического почвенного гумуса за счет электростатических сил.

2.3.4. pH почвы. Растения сильно различаются по величинам допустимых pH. Большинство пищевых растений предпочитают почвы со значениями pH, близкими к нейтральным. Но некоторые из них, такие как кукуруза, пшеница и томаты, лучше растут в слегка кислой почве, а картофель и многие ягодные культуры предпочитают даже более кислые условия.

Минеральный состав является главным фактором, определяющим pH конкретной почвы. Если присутствуют карбонатные вещества, то значения pH лежат в основном в интервале от 7,5 до 8. Если в почве содержатся значительные количества железа или алюминия, то значение pH будет немного кислее.

На pH почвы также влияют протекающие в природе реакции, в которых образуются кислоты. Почвы могут становиться более кислыми, если диоксид углерода,

который выделяется корнями или образуется в результате окисления органического вещества, накапливающегося ниже поверхности почвы, взаимодействует с водой:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-.$$

Существуют два очень важных антропогенных источника кислотности. Первым источником являются кислотные дожди (обсуждаются в главе 5). Среднее значение pH всех дождей в штате Нью-Йорк в 1999 году составляло 4,2. Такое низкое значение pH означает, что каждый год в этом штате в почву выпадают миллионы молей серной кислоты. Когда в почву добавляются соли аммония, протекает реакция

$$2NH_4^+ + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO_2^- + 4H_3O^+.$$

Почвы, содержащие карбонатные вещества, могут нейтрализовать кислоту в результате реакции кислотно-основного взаимодействия. В случае почвы, содержащей известь (карбонат кальция), протекает следующая реакция:

$$2CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2Ca^{2+} + 2HCO_3^- + SO_4^{2-}.$$

В результате этой реакции pH почвы, содержащей карбонатные соединения, остается близким к нейтральному даже в том случае, когда из антропогенных источников попадает кислота.

Почвы, содержащие соединения алюминия и железа, способны удалять ионы водорода и сульфата благодаря протеканию следующей реакции:

$$Al(OH)_3 + SO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow Al(OH)SO_4 + 4H_2O.$$

В почвах с низким содержанием карбонатных соединений, в которых также отсутствуют определенные соединения алюминия и железа, нейтрализация может происходить в результате реакции катионного обмена:

$$\{почва\}K^+ + H_3O^+ + NO_3^- \rightarrow \{почва\}H_3O^+ + K^+ + NO_3^-.$$

Вклад этой реакции зависит от КОЕ почвы.

Кислота также может быть нейтрализована в результате применения извести (процесс, называемый известкованием) в форме негашеной извести (CaO) или гашеной извести [$Ca(OH)_2$], удаляющих ионы водорода:

$$2H^+ + CaO \rightarrow Ca^{2+} + H_2O.$$

2.3.5. Эрозия почвы. В процессе естественного выветривания частицы почвы из почвенного слоя удаляются и уносятся ветром и потоком воды. Этот процесс определяется как эрозия. Степень ее протекания зависит в первую очередь от силы ветра, количества осадков и количества грунтовой воды.

Почвенный слой является возобновляемым материалом, если только он не удаляется быстрее, чем может восстанавливаться. Обычно корни растений защищают почвенный слой от чрезмерной эрозии, но когда удаляется поверхностный слой, эрозия, обусловленная ветром и дождями, происходит с возрастающей скоростью. Восстановление почвенного слоя является чрезвычайно медленным процессом — всего несколько сантиметров образуется в течение тысячи лет. Поэтому во многих частях мира почвенный слой стал невозобновляемым ресурсом. Ученые-почвенники оценили, что приблизительно одна треть почвенного слоя, которая была на пахотных землях в Соединенных Штатах, унесена ветрами и вымыта в реки и озера. К эрозии и потере ценного и невозобновляемого почвенного слоя приводят такие виды человеческой деятельности, как строительство, разработка месторождений, полная вырубка леса, развитие сельского хозяйства и выпас скота.

2.4. Питание растений

Растения получают углерод, водород и кислород из воздуха и воды, а энергию от Солнца, и превращают их в простые углеводы и кислород в процессе фотосинтеза:

$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$$

Далее простые углеводы превращаются в сложные углеводы, составляющие основной структурный материал всех растений.

Помимо углерода, водорода и кислорода растениям также необходимы по меньшей мере 13 других элементов, которые называются минеральными питательными веществами, так как они получаются из почвы (табл. 2.4). Минеральные питательные вещества разделяются на три группы в соответствии с теми относительными количествами каждого из них, которые требуются для растений: основные питательные вещества (азот, фосфор и калий), второстепенные питательные вещества (кальций, магний и сера) и микроэлементы (табл. 2.5). Минеральные питательные вещества, растворенные в воде, поглощаются из почвы корнями растений.

2.4.1. Азот. Азот необходим растениям для производства аминокислот и белков при росте листьев и стеблей. После углерода, водорода и кислорода азот является

Таблица 2.5. Химические питательные вещества, необходимые растениям.

Название	Поглощаемая химическая форма
Неминеральные	
Углерод (C)	CO_2
Водород (H)	H_2O
Кислород (O)	CO_2, H_2O, O_2
Основные питательные вещества	
Азот (N_2)	NH_4^+, NO_3^-
Фосфор (P)	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}
Калий(K)	K^+
Второстепенные питательные вещества	
Кальций (Ca)	Ca^{2+}
Магний (Mg)	Mg^{2+}
Сера (S)	SO_4^{2-}
Микроэлементы	
Бор (B)	$H_2BO_3^-$, $B(OH)_4^-$
Хлор (Cl)	Cl^-
Медь (Cu)	Cu^{2+}
Железо (Fe)	Fe^{2+}, Fe^{3+}
Марганец (Mn)	Mn^{2+}
Молибден (Mo)	MoO_4^{2-}

следующим элементом, необходимым в наибольших количествах. В процессе созревания бушеля (равного 8 галлонам) кукурузы из почвы удаляется приблизительно 0,5 кг (1 фунт) азота. Если не возмещать эту потерю азота, то его содержание в почве постепенно истощится. Дефицит почвы по азоту чаще всего возникает раньше, чем по другим элементам.

Хотя атмосфера на 78% состоит из газообразного азота, очень немногие растения могут прямо использовать этот источник. Для большинства растений требуется, чтобы атмосферный азот в процессе фиксации был переведен в водорастворимую форму, которую растение уже может поглощать корнями. Как было показано в главе 1, фиксация азота осуществляется в первую очередь (1) почвенными бактериями, (2) бактериями в почве и в узелках корней бобовых растений, (3) синезелеными водорослями (цианобактериями) в почве и в воде и (4) молниями. Фиксирующие азот растения превращают атмосферный азот в аммиак (NH_3), который при слегка кислом pH большинства почв трансформируется в аммоний (NH_4^+). В процессе нитрификации другие почвенные растения осуществляют окисление аммонийных ионов в нитратные ионы (NO_3^-), наиболее предпочтительную форму азота для большинства растений.

Во время грозы электрические разряды в атмосфере вызывают взаимодействие азота с кислородом с образованием оксида азота (NO) и диоксида азота (NO_2):

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO,$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Диоксид азота легко растворяется в воде с образованием азотистой кислоты (HNO_2) и азотной кислоты (HNO_3):

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3.$$

Во время дождя азотная кислота восполняет содержание нитратов в почве. Количество азотной кислоты, образующейся во время грозы, невелико, и ее роль в решении проблем, возникающих вследствие кислотных дождей, незначительна.

В XIX веке помимо внесения навоза как удобрения многие фермеры практиковали севооборот, чередуя потребляющие азот культуры, такие как кукурузу и зерновые культуры, и фиксирующие азот бобовые культуры, такие как бобы, горох, люцерну и сою. Открытие огромных отложений нитрата натрия (называемого чилийской селитрой) в пустынях Чили дало ценный источник азота, но вплоть до 1913 года очевидный неисчерпаемый источник азота оставался недоступным. Прорывом оказалось открытие германским химиком Фритцем Габером процесса фиксации азота, приведшему к прямому производству синтетических азотсодержащих удобрений.

В процессе Габера азот, получаемый из атмосферы, взаимодействует прямо с водородом (при высоких температуре и давлении в присутствии катализатора) с образованием аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3.$$

Во время Первой мировой войны (1914–1918 гг.) в Германии аммиак использовали для получения нитрата аммония при производстве взрывчатых веществ. И только после ее окончания процесс стали использовать в качестве первой стадии производства удобрений.

В настоящее время аммонийные соли, мочевина и жидкий аммиак являются основными соединениями, используемыми для восстановления содержания азота в почве, и в процессе производства всех их на первом этапе используется процесс Габера. Пути попадания азотных соединений в почву показаны на рис. 2.9.

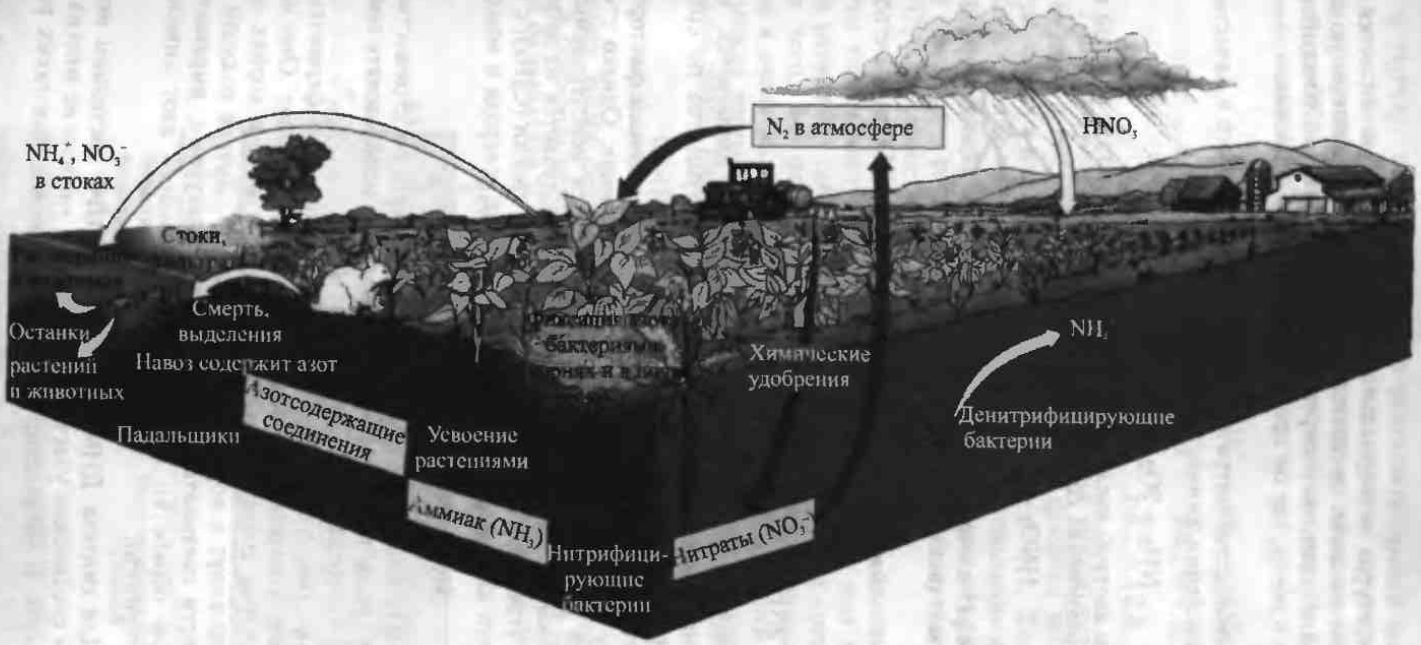


Рис. 2.9. Азотный цикл. В процессе фиксации азота особые бактерии превращают атмосферный азот в аммиак и нитраты, которые поглощаются корнями. Некоторое количество азота фиксируется разрядами молний. Животные получают азот, необходимый им для роста тканей, из растений. С отходами животных и их мертвыми телами азот в почву возвращается в такой форме, которая может использоваться растениями. В процессе денитрификации бактерии превращают азот, содержащийся в почве, обратно в газообразный азот.

Безводный аммиак.

При обычных температурах и нормальном давлении аммиак является газом. При повышении давления он легко превращается в жидкость, называемую жидким аммиаком, которую можно хранить и перевозить в контейнерах. Жидкий аммиак вводят непосредственно в почву, где он превращается в ионы аммония.

Аммонийные соли.

Первый этап при производстве нитрата аммония, используемого в качестве удобрения, заключается в окислении аммиака до азотной кислоты:

$$NH_3 + 2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O.$$

Затем проводят реакцию азотной кислоты с аммиаком, в результате которой получается нитрат аммония, аммонийная соль азотной кислоты:

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow \underset{\text{нитрат аммония}}{NH_4NO_3}.$$

Сульфат аммония и фосфат аммония получают, обрабатывая аммиак серной и фосфорной кислотами соответственно.

Мочевина.

При высоком давлении аммиак и диоксид углерода взаимодействуют с образованием мочевины:

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow \underset{\text{мочевина}}{NH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2} + H_2O.$$

В почве при взаимодействии с водой мочевина постепенно разлагается, выделяя аммиак. Такое медленное выделение дает мочевине преимущество по сравнению с другими аммонийными солями.

Использование синететических азотных удобрений было главным фактором, позволившим производству питания не отстать от роста населения. Однако стоимость производства удобрений высокая. Хотя в атмосфере имеется неисчерпаемый запас азота, водород, необходимый для производства аммиака, получается из нефти. При взаимодействии малых углеводородных молекул, таких как пропан (C_3H_8), с паром в присутствии подходящего катализатора образуются диоксид углерода и водород:

$$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 10H_2.$$

Таким образом, стоимость синтетических удобрений связана со стоимостью и доступностью нефти. В будущем может оказаться возможным использовать солнечную энергию для получения водорода путем электролиза воды.

Ученые работают над тем, чтобы понять, почему уникальные ферменты бактерий в бобовых культурах способны фиксировать атмосферный азот. Они надеются методами генной инженерии создать бактерии, способные жить в корнях зерновых культур, также как они живут в корнях бобовых культур. Другие подходы состоят в улучшении способности связывать азот бобовыми культурами, выращиваемыми в настоящее время для обработки почвы, и фиксирующими азот синезелеными бактериями (цианобактериями).

2.4.2. Фосфор. Для синтеза ДНК, РНК, АТФ и АДФ растениям необходим фосфор (два последних соединения участвуют в переносе энергии во многих процессах, включая фотосинтез). В частности, фосфор очень важен для таких растений, как томаты.

Растения усваивают фосфор из почвы в форме фосфатных ионов. В природе в почве при значениях pH, близких к нейтральным, фосфор находится в виде ионов

HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$, образовавшихся в результате эрозии фосфатных минералов и из древних отложений костных остатков морских существ и других животных. Фосфаты присутствуют почти во всех почвах, но обычно в низких концентрациях.

В воде растворимость фосфора сильно зависит от pH. Существуют три формы фосфатных ионов: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

$$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- + H^+, \quad pK_a = 2{,}15;$$

$$H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+, \quad pK_a = 7{,}2;$$

$$HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + H^+, \quad pK_a = 12{,}3.$$

На рис. 2.10 показана диаграмма распределения фосфатных ионов в зависимости от pH. В данной системе общая концентрация фосфора может быть равна сумме концентраций двух видов ионов, которые зависят от pH. Диаграмма распределения показывает, что при значении pH, равном pK_a, соотношение кислоты и ее сопряженного основания равно единице. При каждом значении pH можно определить долю каждого компонента раствора. Например, при pH в интервале от 4 до 5 преобладает ион $H_2PO_4^-$, а количество PO_4^{3-} пренебрежимо мало.

Хотя только в XIX веке ученые установили потребность растений в фосфоре, документы показывают, что еще 2000 лет до нашей эры в Китае существовала практика улучшения почвы путем добавления измолотых костей.

Из-за того, что фосфор в костях и фосфатных минералах прочно связан с кальцием и очень мало растворим в воде, он плохо доступен для растений. Однако фосфат можно перевести в более растворимую форму, называемую суперфосфатом, обрабатывая серной кислотой:

$$\underset{\text{Фосфатный минерал или кости}}{Ca_3(PO_4)_2} + 2H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Суперфосфат}}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2CaSO_4.$$

В настоящее время фермеры для того, чтобы восстановить содержание фосфора в почве, в основном используют суперфосфат, получаемый обработкой фосфатного минерала фторапатита $[Ca_5(PO_4)_3F]$ серной кислотой. Другим удобрением является

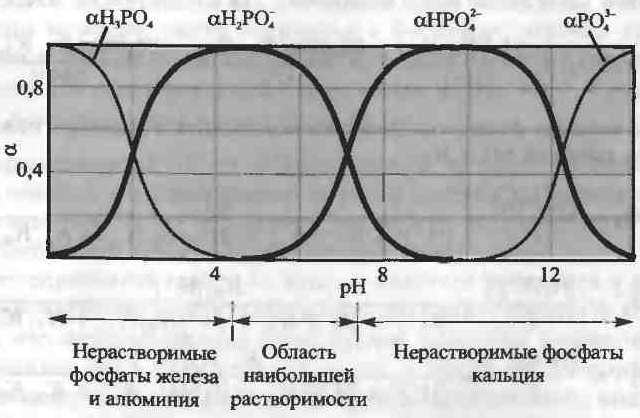


Рис. 2.10. Распределение долей фосфатных ионов в зависимости от pH.

фосфат аммония [$(NH_4)_3PO_4$], содержащий два необходимых растениям элемента — фосфор и азот.

Хотя по всему миру имеются большие месторождения фосфатных минералов, основные из которых расположены в Марокко, Китае и США, запасы высокосортных фосфатов могут быть исчерпаны в течение следующих 40 лет, если только не будут открыты новые месторождения. По мере уменьшения существующих запасов должны использоваться фосфатные минералы более низкого качества, которые содержат

Пример 2.3.

Как определить доли фосфатных ионов, показанные на рис. 2.10? Политропные кислоты диссоциируют ступенчато (выражения в квадратных скобках далее обозначают молярные концентрации):

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+ \quad K_{a_1};$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad K_{a_2};$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+ \quad K_{a_3}.$$

Выражаем $[H_2PO_4^-]$ через $[H_3PO_4]$ из предыдущего уравнения.

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \Rightarrow [H_2PO_4^-] = \frac{[H_3PO_4]K_{a_1}}{[H^+]};$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \Rightarrow [HPO_4^{2-}] = \frac{[H_2PO_4^-]K_{a_2}}{[H^+]} = \frac{[H_3PO_4]K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2};$$

$$K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \Rightarrow [PO_4^{3-}] = \frac{[HPO_4^{2-}]K_{a_3}}{[H^+]} = \frac{[H_3PO_4]K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H^+]^3}.$$

Суммарная концентрация всех фосфатных компонетов раствора равна

$$T = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}].$$

Подставляем записанные выше выражения для концентраций ионов:

$$T = [H_3PO_4] + \frac{[H_3PO_4]K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{[H_3PO_4]K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2} + \frac{[H_3PO_4]K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H^+]^3}.$$

Долю (α) каждого фосфорсодержащего компонента в растворе можно выразить через значения pH и K_a.

$$\alpha H_3PO_4 = \frac{[H_3PO_4]}{T} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a_1} + [H^+]K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}};$$

$$\alpha H_2PO_4^- = \frac{[H_2PO_4^-]}{T} = \frac{K_{a_1}[H^+]^2}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a_1} + [H^+]K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}};$$

$$\alpha HPO_4^{2-} = \frac{[HPO_4^{2-}]}{T} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H^+]}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a_1} + [H^+]K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}};$$

$$\alpha PO_4^{3-} = \frac{[PO_4^{3-}]}{T} = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a_1} + [H^+]K_{a_1}K_{a_2} + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}.$$

Из этих уравнений можно рассчитать долю каждого аниона раствора. Для этого надо знать: pH, K_{a_1}, K_{a_2}, K_{a_3}.

значительные количества кадмия (Cd). Кадмий токсичен для многих форм жизни и для него характерно накопление в пищевых цепях. Поэтому его необходимо удалять перед применением фосфатов; эта дополнительная стадия значительно удорожает удобрения.

2.4.3. Калий. Калий, третий среди важнейших питательных элементов, потребляется корнями растений в виде ионов K^+. Калий участвует в образовании крахмала и целлюлозы из более простых сахаров и важен для нормального функционирования многих ферментов в растениях. Калий, вероятно, также участвует в миграции углеводов по растению и в синтезе белков.

Калий широко распространен в земной коре и содержится в большинстве почв. Однако если растительные культуры все время выращивать на одном и том же участке, не восполняя содержание калия, то его запас постепенно будет исчерпан. Коммерческие удобрения обычно содержат калий в форме поташа (K_2CO_3) или хлорида калия (KCl). Большие месторождения этих солей найдены в США, Канаде и Германии. Огромные месторождения KCl имеются под канадскими степями, но из-за того, что они залегают на глубине 1,5 км, их разработка трудна и дорога. Хотя опасности исчерпать запасы калийных солей сейчас нет, все же необходимо помнить, что их месторождения не возобновляются.

2.4.4. Питательные вещества второй группы: кальций, магний и сера. Кальций содержится практически во всех почвах. Он является не только компонентом многих минералов (известняк, доломит и многие силикаты), но и его также часто рассыпают в почву в виде извести для нейтрализации кислотности. При применении суперфосфата одновременно с фосфатными ионами в почву вносятся ионы кальция. Растения поглощают кальций в виде ионов Ca^{2+}.

Магний, так же как и кальций, содержится в большинстве почв. Однако в некоторых почвах (в частности, в кислых почвах) он прочно связан и в растворе может быть слишком мало ионов магния. Дефицит можно устранить путем известкования размельченным доломитом ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) или добавлением сульфата магния ($MgSO_4$). Магний усваивается корнями растений в виде ионов Mg^{2+} и является компонентом хлорофилла. Дефицит магния вызывает хлороз (пожелтение листьев).

Дефицит серы наиболее часто возникает в песчаных, хорошо дренируемых почвах. Эта проблема решается добавлением сульфата аммония, сульфата калия или других сульфатов. Растения усваивают серу в виде ионов SO_4^{2-}. Сера входит в состав аминокислот и поэтому важна для синтеза белков.

2.4.5. Микроэлементы. Хотя микроэлементы необходимы лишь в следовых количествах, они очень важны для здорового роста растений. Последствия их дефицита могут быть очень тяжелыми. Например, если лук выращивается при недостатке цинка, он задерживается в росте и развивается ненормально.

Часто трудно определить, какой из микроэлементов находится в дефиците и какое количество микроэлемента необходимо для устранения дефицита. Другая проблема состоит в том, что использованное питательное вещество может оказаться связанным с химическими веществами уже в почве и стать бесполезным для растения. Например, специалистами в области сельского хозяйства было показано, что более предпочтительно вносить железо в форме этилендиаминового комплекса, а не в форме простой неорганической соли. В закомплексованной форме железо оказывается защищенным от химических веществ в почве, которые связали бы его в ином случае, но в достаточной степени свободным, чтобы постепенно высвобождаться и усваиваться корнями растения.

Из-за того, что растения значительно различаются по необходимым для их роста условиям, применять микроэлементы надо осторожно. Например, количество бора, которое является оптимальным для сахарной свеклы, токсично для сои и многих других растений. Микроэлементы не всегда вносят в почву. Например, соединениями молибдена часто опрыскивают семена перед посевом; другие микроэлементы применяют путем опрыскивания листьев.

2.5. Смешанные удобрения

Обычно фермеры и садоводы устраняют дефицит в почве, применяя удобрения, содержащие смесь трех основных элементов. На упаковках со смешанными удобрениями наносят этикетки с набором трех чисел, указывающих процентные содержания (1) азота (N), (2) фосфора в форме P_2O_5 и (3) калия в форме K_2O (рис. 2.11). Например, если такими числами являются 5–10–5, то в данном удобрении содержатся 5% N, 10% P_2O_5 и 5% K_2O.

Рис. 2.11. Три числа на упаковке удобрения указывают весовые проценты азота (как N), фосфора (как P_2O_5) и калия (как K_2O).

Выбор удобрения определяется видом выращиваемой культуры. Для газонов наиболее важным компонентом служит азот и удобрение с формулой 20–10–10 в данном случае подходит. Для фруктов и овощей требуется удобрение с высоким содержанием фосфора и наилучшей является смесь с формулой 10–30–10.

2.6. Использование синтетических неорганических удобрений

Синтетические неорганические удобрения впервые стали производиться в большом масштабе в конце 1930-х годов. С того времени зависимость сельского хозяйства от таких удобрений, возвращающих питательные вещества в почву, увеличилась очень сильно. В период между 1955 и 1975 годами использование удобрений в США более чем утроилось. Применение больших количеств синтетических удобрений, безусловно, оказалось главным фактором, обеспечившим гигантское увеличение производства питания, достигнутое по всему миру во второй половине XX века. К сожалению, однако, применение синтетических удобрений может вызывать серьезные последствия для окружающей среды.

Если все время использовать неорганические удобрения без внесения достаточных количеств органических материалов, обеспечивающих образование гумуса, то почва становится слишком плотной, неспособной удерживать питательные вещества и воду, а также неспособной обеспечивать фиксацию азота. Таким образом, для обеспечения урожайности необходимо вносить увеличивающиеся количества удобрений. Но постепенно почва становится минерализованной и все более подверженной эрозии. Другая проблема состоит в том, что большинство распространенных удобрений не обеспечивают необходимыми микроэлементами.

С применением синтетических удобрений связано также и загрязнение воды. Если неорганические удобрения вместе со стоками с полей попадают в реки и озера, то они вызывают эвтрофикацию (избыточный рост растений и водорослей). Также очень хорошо растворимые ионы, такие как нитратные ионы, токсичные при концентрациях выше определенного уровня, могут проникать через почву и загрязнять грунтовые воды.

2.7. Органические удобрения

Из-за осложнений, которые вызываются неорганическими удобрениями, многие люди предпочитают больше использовать органические удобрения, такие как навоз животных, зеленые удобрения и другие вещества биологического происхождения. Зеленые удобрения состоят из побегов зеленых растений, предпочтительно бобовых, которые не убираются, а запахиваются в почву — в этом их недостаток, связанный с тем, что в течение года земля не используется. Твердые вещества биологического происхождения или компостированные осадки сточных вод, если только в них отсутствуют токсичные тяжелые металлы, также являются ценным источником питательных веществ.

С навозом в почву возвращается азот и многие другие питательные вещества. Кроме того, органические вещества навоза улучшают структуру почвы. Также этот вид удобрения стимулирует развитие почвенных бактерий. Однако использование органических удобрений не позволяет достигать такой же урожайности, как при использовании той же массы синететических неорганических удобрений. Типичный навоз является удобрением формулы 1–2–1. Другая проблема при использовании навоза — его стоимость. При современном ведении сельского хозяйства крупный рогатый скот и зерновые культуры редко выращиваются в одном и том же хозяйстве.

Поэтому стоимость упаковки и транспортировки делают органические удобрения более дорогими, чем синтетические неорганические удобрения.

2.7.1. Компостирование. Компостирование является методом ускорения естественного процесса гниения растительного материала при контролируемых условиях. Растительный материал смешивается с микроорганизмами, влагой, кислородом и почвой. Растительный материал представляет собой питание для бактерий. Наиболее часто в качестве меры пригодности растительного материала для компостирования используют отношение углерода и азота (C/N) в нем. Необходимо, чтобы это отношение равнялось приблизительно 25. Если отношение больше 25, тогда питания для бактерий будет не хватать. В табл. 2.6 для компостируемых материалов перечислены приблизительные значения C/N и количества граммов углерода и азота в 100 г материала. Из-за того, что 85% массы сорной травы приходится на воду, в ней в 100 г содержится только 6 г углерода и 0,3 г азота.

Используя данные по соотношениям C/N, можно готовить смеси компостируемых материалов, соответствующие условиям питания бактерий.

Очень важным является содержание влаги в компостной массе. Если влажность ниже 40%, то разложение не происходит. При влажности выше 60% ухудшается доступ воздуха. Аэробным бактериям необходимо определенное количество воздуха и, если влажность приводит к увеличению плотности компостной массы, она может стать анаэробной. Для обеспечения аэрации в большинстве случаев компостную массу требуется перемешивать и переворачивать.

Реакции разложения являются экзотермическими и температура компостной массы повышается до 50–60°C. При таких температурах реакции разложения протекают с достаточной высокой скоростью. Хотя перемешивание компостируемого материала обычно необходимо для обеспечения аэрации, при излишнем перемешивании может теряться слишком много тепла и компостирование может замедлиться. Температура 60°C обеспечивает инактивацию всех патогенных микроорганизмов.

Компост в основном является органическим материалом с высоким процентом азота, содержащим вещества, подобные гумусу. Вещества в компосте содержат карбоксилатные группы, способные обменивать ионы. Как компонент почвы компост

Таблица 2.6. Приблизительные значения соотношения углерода и азота в компостируемых материалах.

Материал	Отношение C/N	Количество углерода, (г) на 100 г	Количество азота, (г) на 100 г	% влаги
Птичий навоз	10	25	2,5	30
Коровий навоз	12	20	1,7	50
Пищевые отходы	15	8	0,5	80
Сорная трава	19	6	0,3	85
Скошенная газонная трава	20	6	0,3	85
Листья	60	24	0,4	40
Солома	100	36	0,4	10
Бумага	170	36	0,2	10
Опилки	450	34	0,08	15

Источник: Selinger B. Chemistry in the Marketplace (Sidney: Harcourt Brace Jovanovich, 1988).

Пример 2.4.

Для смеси компостируемых материалов из листьев, пищевых отходов и скошенной газонной травы с соотношением 1 : 3 : 1 рассчитайте отношение C/N и определите, удовлетворяет ли данная смесь условиям питания бактерий.

Решение.

Из табл. 2.6 находим количества углерода и азота в 100 г каждого компонента смеси. Умножим эти числа на относительное содержание данного компонета в компостируемой смеси. Просуммируем все данные по углероду и разделим на сумму данных по азоту:

$$C/N = \frac{(1 \cdot 24 \text{ г}/100 \text{ г}) + (3 \cdot 8 \text{ г}/100 \text{ г}) + (1 \cdot 6 \text{ г}/100 \text{ г})}{(1 \cdot 0{,}4 \text{ г}/100 \text{ г}) + (3 \cdot 0{,}5 \text{ г}/100 \text{ г}) + (1 \cdot 0{,}3 \text{ г}/100 \text{ г})} = 24{,}6.$$

Так как найденное соотношение C/N близко к 25, данная смесь является хорошим материалом для компостирования.

обладает несколькими полезными свойствами. Большая доля органического матери ала может улучшать песчаные и глинистые почвы. Органический материал такж увеличивает ионообменную емкость почвы.

2.8. Новые виды растений, используемых для питания

Производство зерна в мире резко увеличилось во второй половине XX век (рис. 2.12). Среди наиболее важных факторов, обусловивших такой рост, следую щим после применения удобрений и пестицидов является появление новых видо растений, используемых для питания. В 1960-х годах в Индии, Южной Амери путем селекционного скрещивания были выведены новые высокоурожайные зерновы культуры. Это позволило утроить урожайность. Были также выведены растения такими качествами, как устойчивость к грибковым заболеваниям и к насекомым.

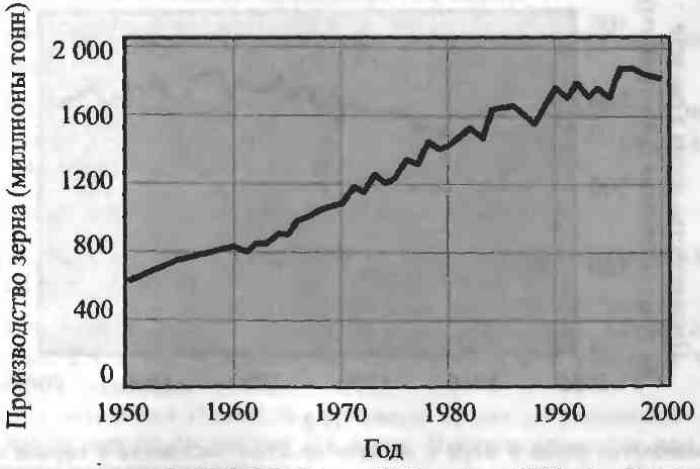


Рис. 2.12. Производство зерна в мире в период с 1950 года по 2000 год. Взято из: Vital Si 2000, p. 35. Используется с разрешения Всемирного института наблюденй, Вашингтон, С (World Watch Institute, Washington, DC, www.worldwatch.org).

Выведение растений с новыми свойствами является медленным процессом, требующим по крайней мере 10 лет трудоемкой работы. Методы генной инженерии позволяют снижать время, необходимое для выведения новых растений, вплоть до 1 года. В 1994 году Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (Food and Drug Administration) утвердило генно-инженерные томаты, названные «the Flavr Savr». Для этих томатов процессы засыхания и гниения замедлены, и таким образом можно дожидаться полного созревания плодов на стеблях, не срывая их.

2.9. Можно ли прокормить мир в будущем?

Ожидается, что потребности в пище возрастут вдвое по сравнению с сегодняшним уровнем к середине XXI века. Обеспечить такой рост будет очень трудно из-за того, что во многих странах уже используются те технологии, которые обеспечили резкое увеличение производства зерна в XX веке — удобрения, новые виды растений, пестициды, ирригация. Производство зерна в мире начало приближаться к постоянному уровню (рис. 2.12), а производство зерна в мире в расчете на душу населения достигло максимума в 1984 году (рис. 2.13). Казалось бы, что альтернативой могла быть распашка большей площади, однако деградация почвы и перевод земель на новые виды использования значительно сокращают доступные для земледелия площади. Из-за того, что на всех континентах понижается горизонт грунтовых вод и многие реки пересыхают, не достигая морей, в большинстве стран ирригация не позволяет увеличивать урожаи.

Можно ожидать, что дополнительное использование удобрений повысит урожайность в некоторых развивающихся странах, однако развитые страны уже используют максимальные количества удобрений, эффективные при существующем разнообразии культур.

Маловероятно, что генная инженерия увеличит урожаи много выше сегодняшнего уровня. Специалисты в области физиологии растений не ожидают, что доля продуктов фотосинтеза, переходящих в зерно, может быть увеличена выше 60%. В настоящее время для растений, используемых в пищу, эта доля составляет

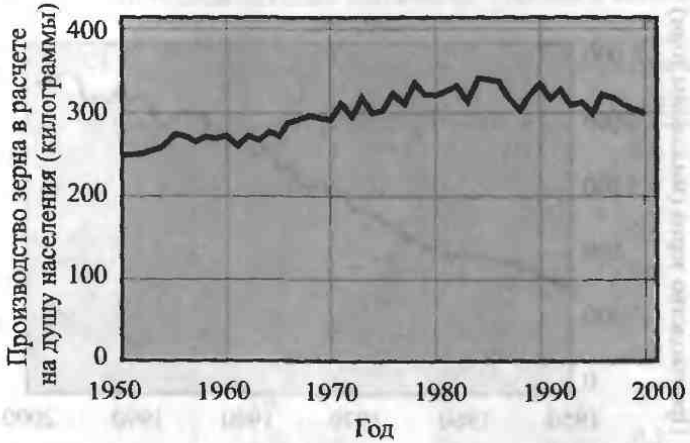


Рис. 2.13. Производство зерна в мире в расчете на душу населения в период с 1950 года по 2000 год. Производство зерна в расчете на душу населения достигло максимума в 1984 году. Взято из: Vital Signs, 2000, p. 35. Используется с разрешения Всемирного института наблюдений, Вашингтон, США (World Watch Institute, Washington, DC, www.worldwatch.org).

50–55%. В любом случае ученые надеются увеличить производство зерна, создав новые растения, устойчивые к засухе и способные расти на засоленных почвах.

В последнее время методами генной инженерии ученые создали растения, в том числе кукурузу, картофель, рис и хлопок, способные производить Bacillus thuringiensis. Такие растения производят смертельный для насекомых токсин с высоким уровнем его концентрации на всем протяжении сезона роста. Многие люди выступают против таких растений из-за опасения, что насекомые выработают устойчивость против Bacillus thuringiensis, являющегося одним из немногих эффективных природных пестицидов.

В то время как производство зерна продолжает замедляться, потребности в питании в мире продолжают увеличиваться. Если бы не произошло снижение скорости роста населения, в XXI веке неизбежно возник бы недостаток питания.

2.10. Дополнительные источники информации

Press F. Earth, 4th ed. New York: W.H. Freeman, 1985.

Kuhn K.F., Koupelis T. In Quest of the Universe, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2001.

Chiras D. D. Environmental Science: Creating a Sustainable Future, 6th ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2001.

McBride M. B. Environmental Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 1994.

Sposito G. The Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 1989.

Selinger B. Chemistry in the Marketplace, 5th ed. Sydney: Harcourt Brace Jovanovich, 1997.

2.11. Вопросы и задачи

1. Коллекционер монет добавляет в свою коллекцию две новые монеты каждую неделю.
   а. Через сколько недель он приобретет 100 монет?
   б. Возрастание коллекции является арифметической или геометрической прогрессией?
2. Вы выращиваете почтовых голубей. Начав с двух голубей, вы имеете четыре голубя в конце 1-го месяца и восемь голубей в конце 2-го месяца. Предположим, что численность голубей каждый месяц удваивается.
   а. Сколько голубей будет у вас в конце 1-го года?
   б. Возрастание численности голубей является арифметической или геометрической прогрессией?
3. Численность населения в некоторых странах Латинской Америки возрастает со скоростью 2% в год. Сколько лет потребуется для удвоения численности населения при такой скорости?
4. Численность населения Индии, в настоящее время составляющая 1 миллиард человек, возрастает со скоростью 2% в год. Через сколько лет при сохранении этой скорости население удвоится?
5. Какое предсказание сделал Томас Мальтус?
6. Если население удваивается каждые 25 лет, то какова скорость роста в год?

7. От начала человеческой истории до времени приблизительно 200 лет назад численность населения мира оставалась практически постоянной. Почему это было так и почему в настоящее время численность возрастает?
8. Что делает почву «нейтральной» или «кислой»?
9. Изобразите диаграмму, показывающую горизонты в типичной почве.
10. Если посыпать известь в огороде, то повысится или понизится величина pH почвы?
11. Какие величины pH предпочтительны для растений, выращиваемых в пищу?
12. Почему в почву часто добавляют кальций, даже тогда, когда дефицита в кальции нет?
13. Какие пять элементов являются самыми распространенными в почве?
14. Если взять одинаковые объемы различных почв, то в каком из них содержится больше воздуха: в почве с высоким содержанием глины или в песчаной почве? Объясните.
15. Какой из следующих силикатов скорее растворится при выветривании: полевой шпат или оливин?
16. Если в почве обнаружен кварц, то каким образом он мог туда попасть?
17. Если в почве обнаружен оливин, то каким образом он мог туда попасть?
18. Рассчитайте катионообменную емкость 1 г почвы, из которой при контакте с тестовым раствором ацетата аммония выделились ионы со следующими концентрациями:

$$[Ca^{2+}] = 24{,}5 \text{ мкг/мл};$$

$$[Mg^{2+}] = 4{,}4 \text{ мкг/мл};$$

$$[K^{+}] = 2{,}2 \text{ мкг/мл}.$$

Благоприятна ли данная почва для земледелия?

19. Рассчитайте катионообменную емкость 1 г почвы, из которой при контакте с тестовым раствором ацетата аммония выделились ионы со следующими концентрациями:

$$[Ca^{2+}] = 30{,}8 \text{ мкг/мл};$$

$$[Mg^{2+}] = 8{,}4 \text{ мкг/мл};$$

$$[K^{+}] = 2{,}2 \text{ мкг/мл};$$

$$[Na^{+}] = 6{,}4 \text{ мкг/мл}.$$

Благоприятна ли данная почва для земледелия?

20. Как называется перегнившее органическое вещество, являющееся наиболее важным компонентом почвы?
21. Опишите каждое из следующих веществ:

    а. Гумин.

    б. Гуминовая кислота.

    в. Фульвоксилота.

22. Расположите в порядке увеличения содержания углерода гумин, фульвокислоту и гуминовую кислоту.
23. Расположите в порядке увеличения содержания кислорода гумин, фульвокислоту и гуминовую кислоту.
24. Перечислите функциональные группы, присутствующие во всех гуминовых веществах.

25. Рассчитайте долю каждого фосфатного иона при pH 4,6:

$$\alpha H_3PO_4, \quad \alpha H_2PO_4^-, \quad \alpha HPO_4^{2-}, \quad \alpha PO_4^{3-}.$$

26. Рассчитайте долю каждого фосфатного иона при pH 6,4:

$$\alpha H_3PO_4, \quad \alpha H_2PO_4^-, \quad \alpha HPO_4^{2-}, \quad \alpha PO_4^{3-}.$$

27. Какова величина pH 1,0 М раствора Na_2HPO_4?
28. Какова величина pH 1,0 М раствора NaH_2PO_4?
29. Какова величина pH 1,0 М раствора Na_3PO_4?
30. Раствор щавелевой кислоты с концентрацией 1,0 М часто используется для очистки засорившихся автомобильных радиаторов. Часть раствора проливается в почву рядом с дорогой. Какова величина pH данного раствора?
31. Поведение гумуса при нейтральном значении pH говорит о положительном или отрицательном заряде?
32. Какой основной фактор определяет значение pH почвы?
33. Каковы два основных антропогенных источника поступления кислоты в почву?
34. Как карбонатные минералы поддерживают значение pH в почве близким к нейтральному?
35. Напишите химическую реакцию, показывающую, каким образом ионы водорода удаляются из почвы, содержащей железо.
36. Как может происходить нейтрализация кислоты в почвах, не содержащих карбоната, железа или алюминия? Напишите реакцию.
37. Какие три элемента получают из воздуха и воды и используют как неминеральные питательные вещества для растений?
38. Азот входит в состав главных питательных веществ. В какой форме растения усваивают азот?
39. Опишите, каким путем в промышленности получают аммиак. Напишите уравнения для получения аммиака по способу Габера.
40. Перечислите три способа фиксации азота.
41. Напишите реакции промышленного получения нитрата аммония, используемого в качестве удобрения. Начните с аммиака и кислорода.
42. Мочевина содержится в моче и является хорошим источником азота для растений. Почему мочевина является лучшим удобрением, чем неорганические соли аммония?
43. Что такое безводный аммиак и для чего он используется?
44. Каков источник фосфора, используемого в большинстве промышленных удобрений?
45. Рассчитайте долю фосфора в форме $H_2PO_4^-$ при pH 3,1.
46. Рассчитайте долю фосфора в форме HPO_4^{2-} при pH 8,1.
47. Рассчитайте доли фосфора в формах PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} при pH 7,1.
48. Что такое суперфосфат и как его получают?
49. Почему из фосфатных отложений необходимо удалять кадмий, прежде чем использовать в качестве удобрений?
50. Перечислите три главных элемента в питании растений.
51. Объясните значения чисел 30–3–10 на упаковке удобрения.
52. Томатам требуется большое количество фосфора. Какое из следующих двух удобрений следует использовать для томатов?

    а. 20–10–10;

    б. 10–30–10.

53. Траве требуется большое количество азота. Какое из следующих двух удобрений следует использовать для травы?
    а. 20–10–10;
    б. 10–30–10.
54. Опишите две значительные проблемы, вызываемые использованием больших количеств синтетических удобрений.
55. Что представляет бóльшую проблему для фермеров: почва с недостатком азота, фосфора и калия или почва с недостатком кальция, магния и серы? Обоснуйте ваш ответ.
56. Если использовать солнечную энергию для электролиза воды с целью получения водорода (H_2) и кислорода (O_2), водород можно было бы использовать для производства аммиака. Опишите два преимущества такого процесса, если он будет когда-нибудь реализован на практике.
57. В какой форме азот усваивается растениями?
58. Перечислите три второстепенных элемента для питания растений. Как они вносятся в почву?
59. В какой форме микроколичества железа вносятся в почву?
60. Перечислите три микроэлемента, вносимых в почву. Вносятся они непосредственно в почву или как-то иначе?
61. Почему фермеры предпочитают вносить синтетические удобрения, а не органические, такие как навоз животных?
62. Каковы содержания азота, фосфора и калия в органических удобрениях? Сравните эти величины с содержаниями в коммерческих удобрениях.
63. Смесь компостируемого материала приготовлена из опилок, листьев и пищевых отходов с соотношением 2 : 2 : 1 соответственно. Какова величина соотношения C/N в этой смеси? Удовлетворяет ли эта смесь условиям питания почвенных бактерий в компостной куче?
64. Смесь компостируемого материала приготовлена из опилок, пищевых отходов и сорной травы с соотношением 2 : 2 : 1 соответственно. Какова величина соотношения C/N в этой смеси? Удовлетворяет ли эта смесь условиям питания почвенных бактерий в компостной куче?
65. Какое соотношение пищевых отходов, сорной травы и опилок удовлетворяет условиям питания почвенных бактерий в компостной куче?

Глава 3

АТМОСФЕРА ЗЕМЛИ

Атмосфера представляет собой тонкую газообразную оболочку, укрывающую Землю. В ней содержатся необходимый для фотосинтеза в растениях диоксид углерода и необходимый для дыхания животных кислород. Также атмосфера является неограниченным источником азота, необходимого для роста растений. Пресная вода попадает на Землю из атмосферы в виде росы, дождя и снега. Атмосфера защищает нас от канцерогенного солнечного ультрафиолетового (УФ) излучения, а также смягчает климат на Земле. Без атмосферы Земля испытывала бы предельные жару и холод, как другие планеты, где отсутствует атмосфера или же атмосфера слишком тонкая.

Очевидно, что атмосфера жизненно необходима для существования людей, однако мы тем не менее загрязняем ее в течение многих лет. К концу XIX века сжигали огромные количества угля, использовавшегося как топливо во время индустриальной революции, и дымовые трубы, выбрасывавшие в атмосферу большие коричневые облака, стали символом процветания. В середине XX века другим источником значительного загрязнения атмосферы стали автомобили. В настоящее время в Соединенных Штатах Америки загрязнение из этих источников значительно уменьшено в результате введения в действие соответствующего законодательства, однако возникли другие проблемы. В результате нашей продолжающейся энергетической зависимости от ископаемого топлива в атмосферу выбрасываются большие количества диоксида углерода. Многие полагают, что такая практика приведет к потеплению атмосферы, которое будет иметь пагубные последствия для климата на Земле.

Здесь мы рассмотрим основные слои атмосферы и их составы, изучим важный баланс энергии, попадающей на Землю от Солнца. Наконец, обсудим явления поглощения инфракрасного излучения атмосферными газами, увеличения концентрации этих газов в атмосфере и их роль в глобальном потеплении.

3.1. Основные слои атмосферы

Газы, образующие атмосферу, за счет гравитации удерживаются вблизи Земли. С увеличением расстояния от поверхности Земли постепенно изменяются температура, плотность и состав атмосферы. По температуре воздуха атмосферу по вертикали можно разделить на четыре основных слоя: тропосферу, стратосферу, мезосферу и термосферу (рис. 3.1).

3.1.1. Изменение температуры в атмосфере. Как показано на рис. 3.1, атмосфера Земли образует слои, различающиеся температурой и плотностью в результате взаимодействия физических и фотохимических процессов, обусловленных солнечным светом. Тропосфера простирается над землей на расстояние от 10 до 16 километров.

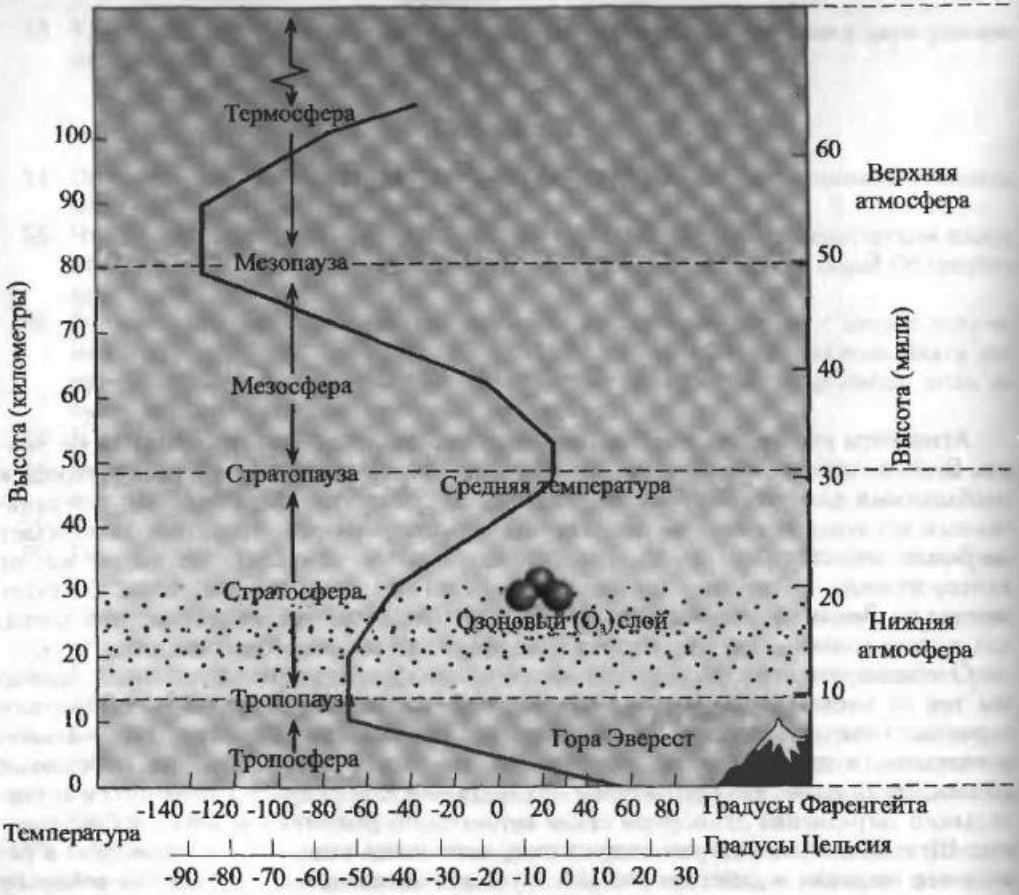


Рис. 3.1. Земная атмосфера на основании профиля температуры воздуха по высоте подразделена на четыре основные области. Озоновый слой, защищающий нас от УФ-излучения Солнца, находится в стратосфере.

Температура тропосферы равномерно уменьшается с расстоянием от теплой земной поверхности, пока не достигает значения −57°C (−70°F).

Нижняя часть тропосферы (от 0 до 3000 м), контактирующая непосредственно с земной поверхностью, является частью тропосферы, называемой пограничным слоем. Загрязняющие вещества, выделяемые вблизи поверхности Земли, накапливаются в пограничном слое. Температура воздуха в этом слое реагирует на изменения температуры поверхности за время, не превышающее 1 часа. Большинство погодных явлений происходит в пограничном слое тропосферы.

С другой стороны, температура свободной тропосферы (верхняя часть тропосферы) реагирует на изменения температуры поверхности за более длительный период. Температура свободной тропосферы уменьшается с увеличением расстояния от поверхности (приблизительно 6,5°C/км). Уменьшение температуры в этой области с увеличением расстояния от поверхности происходит по ряду причин. Во-первых, верхняя часть свободной тропосферы непрерывно выделяет вверх энергию, вследствие чего сама охлаждается. Во-вторых, сама тропосфера не очень эффективно поглощает солнечное излучение. В-третьих, эта область получает нагретый воздух, поднимающийся с поверхности. Из-за того, что атмосферное давление также пони-

жается с увеличением высоты, нагретый воздух стремится в область пониженного давления. Нагретый воздух расширяется и в результате этого охлаждается, из-за чего в свою очередь температура понижается с увеличением высоты.

Верхняя часть тропосферы называется тропопаузой. Низкая температура этой области (−57°C) служит барьером, замораживающим пары воды в ледяные кристаллы, выпадающие обратно на Землю. Если бы пары воды могли подниматься выше этого слоя, они бы достигали более высоких уровней, где вода диссоциировала бы под действием интенсивного УФ-излучения. Если бы это происходило, образующиеся H_2 и O_2 терялись бы в космосе и в результате количество воды на Земле непрерывно уменьшалось бы.

Выше тропосферы находится стратосфера, простирающаяся приблизительно на 50 км (30 миль) и включающая озоновый слой. Температура остается постоянной в нижней части стратосферы, но начинает возрастать с увеличением высоты, достигая максимального значения −1°C (30°F) на уровне слоя стратопаузы, которая представляет собой границу между стратосферой и мезосферой. Повышение температуры обусловлено образованием в стратосфере озона, который поглощает УФ-излучение с выделением теплоты. Химические процессы при образовании озона более детально излагаются в главе 5. Вместе тропосфера и стратосфера называются нижней атмосферой.

Верхняя атмосфера располагается выше стратосферы и подразделяется на мезосферу и термосферу. В мезосфере температура опять падает. На высоте приблизительно 80–90 км достигается минимальное значение температуры в атмосфере −90°C. Выше мезосферы температура опять повышается и в термосфере достигает максимального значения приблизительно 1200°C (2192°F). Такой рост температуры обусловлен имеющимся в термосфере небольшим количеством молекул, поглощающих наиболее интенсивное солнечное излучение.

3.1.2. Изменения давления и плотности в атмосфере. Газы в атмосфере обусловливают давление на поверхности земли. Хотя мы и не задумываемся об этом и просто привыкли, люди и все остальное на земной поверхности постоянно испытывают это давление (рис. 3.2а). Мы неблагоприятно воспринимаем относительно небольшие изменения давления. Люди, летящие в реактивном самолете в

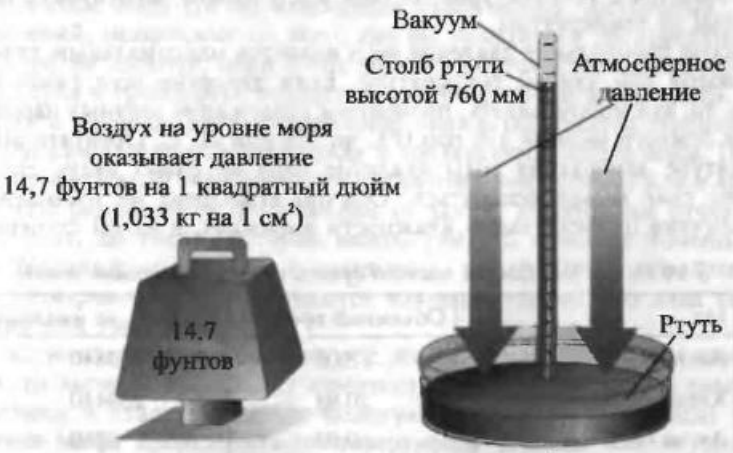


Рис. 3.2. (а) На уровне моря воздух оказывает давление 1,033 кг на 1 $см^2$. (б) На уровне моря при 0°C среднее атмосферное давление равно 740–760 мм ртутного столба.

стратосфере, где воздух очень разряженный, не смогли бы выжить, если бы давление воздуха в кабине не поддерживалось на том же уровне, что и на поверхности Земли.

С увеличением расстояния от Земли земное притяжение уменьшается и плотность воздуха (масса единицы объема) также уменьшается. На долю тропосферы и стратосферы вместе приходится 99,9% массы атмосферы; почти половина данной массы находится в 6-километровом слое от поверхности Земли. Одновременно с уменьшением плотности воздуха по мере удаления от земной поверхности быстро понижается и атмосферное давление. На высоте 6 км атмосферное давление составляет лишь 50% от величины давления на уровне моря. Хотя реальное атмосферное давление в любом месте зависит от погодных условий и высоты, среднее значение его 760 торр (1 атм) или 101325 Па. Стандартной единицей измерения давления является Паскаль (Па). Другая используемая иногда единица измерения давления — бар (1 бар равен 10^5 Па).

3.2. Состав атмосферы

Основными компонентами атмосферы являются азот (N_2) и кислород (O_2), на доли которых приходится приблизительно 78% и 21% объема атмосферы соответственно (табл. 3.1). В значительно меньших количествах в атмосфере содержатся инертный газ аргон (0,93%) и диоксид углерода (0,037%). Еще меньше содержания других инертных газов (неон, гелий и криптон) и метана. Содержание диоксида углерода в атмосфере предельно низкое, но диоксид углерода — очень важный материал для фотосинтеза; таким образом, это очень маленькое количество важно для всей жизни на Земле. Как будет показано далее в этой главе, диоксид углерода также играет важную роль в поддержании теплового баланса на Земле.

Водяной пар в табл. 3.1 не включен, так как его концентрация в воздухе изменяется. В зависимости от температуры, осадков, скорости испарения и других факторов в конкретных местах процентное содержание паров воды в атмосфере может быть и очень низким (около 0,1%), и очень высоким (около 5%). Обычно оно находится между 1% и 3% и это делает воду третьим по содержанию компонентом воздуха. Количество воды в атмосфере зависит от температуры, так как давление водяного пара увеличивается с температурой. В табл. 3.2 показана зависимость парциального давления воды от температуры.

Равновесное парциальное давление p_{H_2O} является максимальным давлением, оказываемым водой при данной температуре. Если давление всех газов в атмосфере равно 1 атм, то, как можно видеть, процентное содержание водяных паров изменяется от значения немного меньше 1% при 0°C до 5% при 35°C. Обратите внимание, что при температуре замерзания воды давление пара не равно нулю. Это объясняет, почему даже снег может испаряться. Обычно атмосфера не насыщена водяными парами. Величина относительной влажности выражает, в какой степени атмосфера

Таблица 3.1. Состав чистого сухого воздуха на уровне земли.

Газ	Объемный процент	Частицы на миллион
Азот (N_2)	78,08	780840
Кислород (O_2)	20,94	209440
Аргон (Ar)	0,93	9340
Диоксид углерода (CO_2)	0,04	370
Остальные газы	0,01	10

Таблица 3.2. Парциальное давление насыщенного водяного пара в воздухе.

Температура, °C	p_{H_2O}, атм
−10	0,00257
−5	0,00396
0	0,00603
10	0,01683
20	0,02307
25	0,03126
30	0,04187
35	0,05418

Пример 3.1.

Относительная влажность

Рассчитайте парциальное давление воды при 25°C, если относительная влажность равна 80%.

Этап 1. Найдите из данных табл. 3.2 парциальное давление насыщенного пара воды в воздухе при 25°C.

Этап 2. Умножьте значение парциального давления насыщенного пара воды на величину относительной влажности (выраженную как долю):

$$p_{H_2O} = 0{,}03126 \text{ атм} \cdot 0{,}80 = 0{,}0250 \text{ атм}.$$

насыщена паром воды. Если известна относительная влажность, тогда, используя данные табл. 3.2, можно рассчитать парциальное давление воды.

Так как для полного перемешивания атмосферы требуется несколько лет, то вода распределена в атмосфере очень неравномерно. На распределение воды влияет изменение погоды.

За исключением воды состав атмосферы удивительно постоянный. При отсутствии загрязнений, независимо от того, где вы находитесь на поверхности Земли, воздух, которым вы дышите, один и тот же. Это постоянство определяется перемешиванием воздуха в тропосфере вследствие его постоянной циркуляции.

Помимо пара воды и газов в атмосфере также содержатся пылинки, которые выступают центрами кристаллизации льда и конденсации капель воды. При соответствующих условиях капли объединяются с образованием облаков или в конце концов дождя. Частицы различаются по размерам от таких, которые мы отчетливо видим так же, как пыль, до таких, которые можно увидеть только с помощью мощного микроскопа. Мельчайшие частицы с диаметрами менее 10 мкм образуют аэрозоли. Большие по размером частицы называются макрочастицами. Оба вида частиц могут быть жидкими или твердыми.

Малые частицы имеют несравнимую с их размером, очень большую площадь поверхности, на которой происходят химические взаимодействия. В зависимости от природы частицы и сталкивающейся молекулы (или другой частицы) химические взаимодействия могут происходить на поверхности частицы или внутри нее. Если столкнувшаяся молекула прикрепляется на поверхности частицы, процесс называется адсорбцией. Если частицы являются жидкими, молекулы попадают внутрь этих частиц и растворяются, процесс называется абсорбцией.

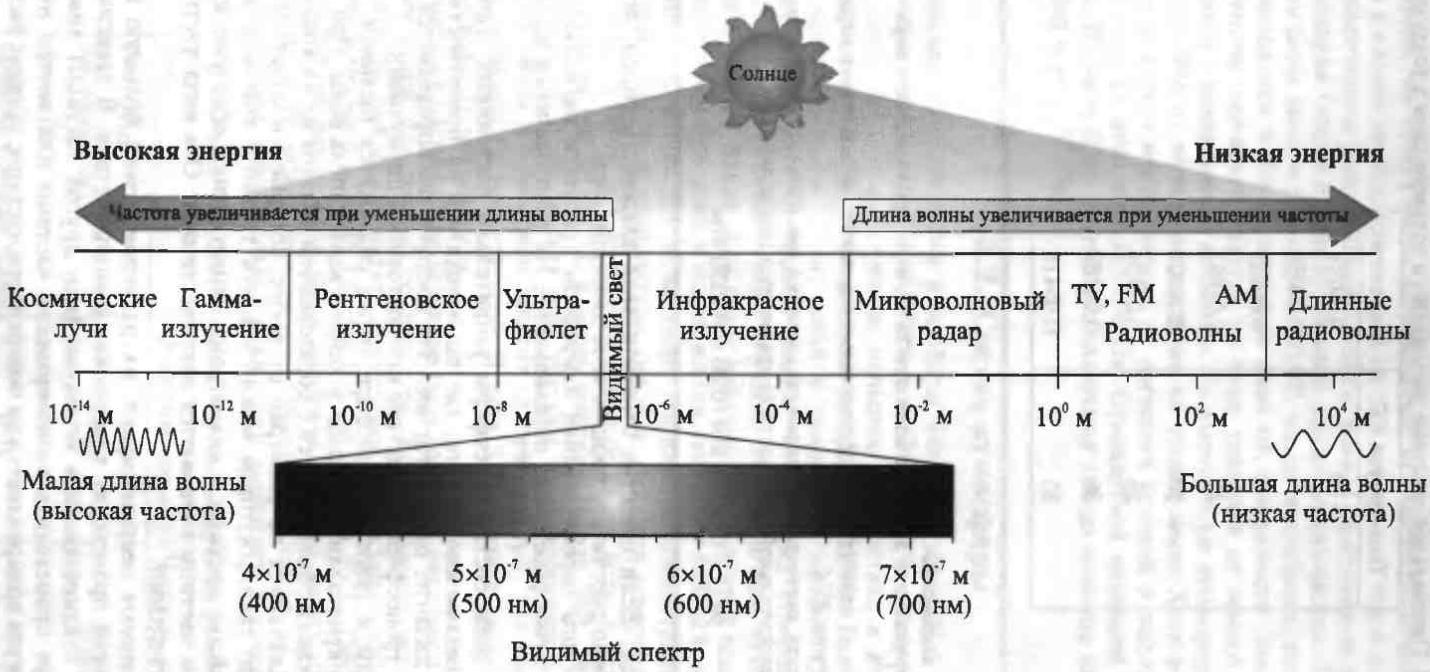


Рис. 3.3. Электромагнитный спектр. При увеличении длины волны электромагнитного излучения от космических лучей до радиоволн энергия и частота уменьшаются. Видимый свет составляет очень малую часть электромагнитного спектра (1 нм равен 10^{-9} м).

Макрочастицы более подробно будут обсуждены в данной главе далее, когда будет рассматриваться их роль как загрязнителей.

3.3. Энергетический баланс

3.3.1. Электромагнитное излучение. Источником энергии, поддерживающим всю жизнь на Земле, является Солнце. Оно выделяет световую энергию, необходимую для фотосинтеза в растениях, и тепло, обогревающее Землю. Солнце определяет наш климат, управляет нашей погодой, регулирует жизненные циклы всех видов растений и животных. Лучистая энергия, или электромагнитное излучение (ЭМИ), которое Солнце непрерывно направляет в космическое пространство, достигает Земли в различных формах. Наиболее известными формами являются свет и тепло; другие формы — космические лучи, рентгеновское излучение, УФ-излучение, микроволны и радиоволны (рис. 3.3). На поверхности Солнца температура составляет приблизительно 5800 К, и оно действует как излучатель абсолютно черного типа. Как видно из рис. 3.4, при повышении температуры излучателя абсолютно черного типа электромагнитное излучение увеличивается, а длина волны сдвигается в область все более коротких волн (λ). Планк вывел уравнение для описания энергии (E) электромагнитного излучения:

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

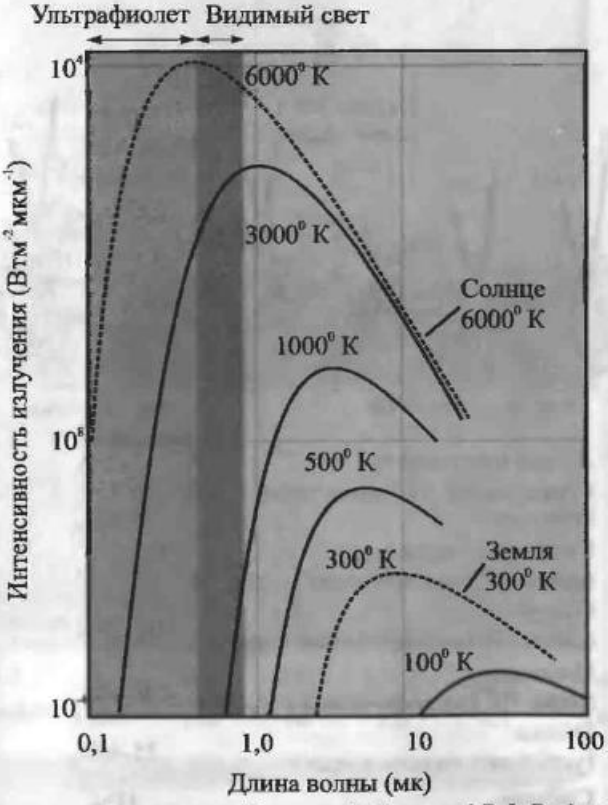


Рис. 3.4. Спектр излучения черного тела. Взято из F. Grum and R.J. Becherer, Optical Radiation Measurements, Vol. I: Radiometry, New York: Plenum, 1979.

где λ — длина волны в метрах, $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, $c = 3{,}0 \times 10^8$ м/с — скорость света. При уменьшении длины волны электромагнитного излучения его энергия увеличивается. Для нахождения длины волны максимального излучения используют следующее уравнение:

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{2{,}88 \cdot 10^{-3}}{T},$$

где $\lambda_{\text{макс}}$ выражается в метрах, T — температура в шкале К. Излучение Солнца при температуре поверхности 5800 К имеет максимум длины волны около 480 нм в видимой области.

Лишь около 69% общего солнечного излучения или солнечной радиации, попадающей на Землю, поглощается земной поверхностью. Приблизительно 31% солнечного излучения отражается обратно в космос. Отражаемое солнечное излучение называют отражательной способностью Земли, или альбедо. На отражательную способность влияют облака, пыль, дым и вулканический пепел. Отражательная способность различных типов поверхностей показана на рис. 3.5. Отражение от поверхности зависит от места на Земле. Из 69% поглощаемой солнечной энергии 23% поглощается каплями воды в облаках и другими газообразными молекулами в атмосфере, такими как озон. Остальные 46% солнечной энергии поглощаются земной поверхностью, используются как энергетический источник для роста биомассы и нагревают поверх-

Типы поверхностей:	Отражательная способность:
Лесная поверхность	10-20%
Сельскохозяйственные угодья	10-20%
Пустыни	25-40%
Снежная поверхность (выше 60° географической широты)	60-80%
Океаны (выше 70° географической широты)	15-20%
Океаны (ниже 70° географической широты)	6-10%
Облака (усреднено по всем типам)	35-40%
Среднее	**31%**

Рис. 3.5. Отражательная способность зависит от облачного покрова и типа поверхности.

ность Земли. Среднее значение солнечной энергии, достигающей Землю (в верхней части стратосферы), составляет 1368 Вт/м^2.

Вся поглощаемая Землей солнечная энергия в конце концов теряется в виде электромагнитного излучения. Средняя температура поверхности Земли составляет 288 К (15°С). Земля теряет энергию как электромагнитное излучение черного тела. Приведенное выше уравнение позволяет рассчитать среднюю длину волны излучения, составляющую 10 мкм. Такая длина волны соответствует излучению черного тела с температурой 300 К (рис. 3.4). Рис. 3.4 показывает, что Земля дает электромагнитное излучение в инфракрасной области.

3.3.2. Взвешенные твердые частицы. Естественными источниками частиц в воздухе, которые могут быть твердыми или жидкими, являются дым и пепел от лесных пожаров и извержений вулканов, пыль, брызги соленой морской воды, пыльца, бактерии и споры грибов. Аэрозоли из жидких частиц обычно называются туманом. Большое количество вредных частиц также выделяется в результате человеческой деятельности (рис. 3.6).

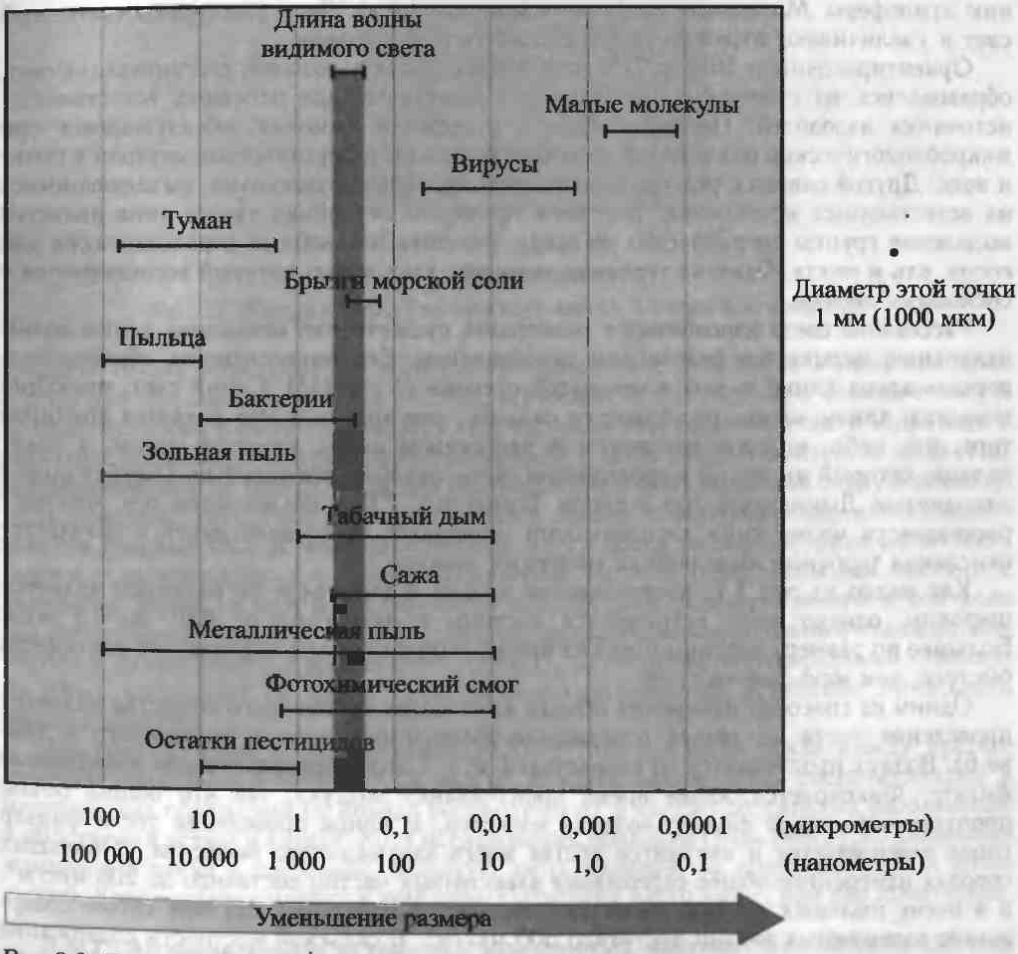


Рис. 3.6. Взвешенные частицы различных типов и размеров попадают в атмосферу из естественных и антропогенных источников.

Постепенно все диспергированные вещества осаждаются на земную поверхность. Относительно большие частицы (с диаметрами более 10 мкм) осаждаются под действием силы тяжести в течение 1–2 дней. Частицы средних размеров (с диаметрами от 1 до 10 мкм) остаются во взвешенном состоянии в течение нескольких дней. Маленькие частицы (с диаметрами менее 1 мкм) могут оставаться в тропосфере несколько недель, а в стратосфере вплоть до 5 лет. Аэрозоли, которые являются центрами образования капель в облаках, попадают на поверхность при конденсации капель и выпадении дождей и снега. Мелкие частицы могут перемещаться ветром на значительные расстояния, прежде чем они осядут на землю или смоются дождем или снегом.

3.4. Частицы в аэрозоле

Влияние диспергированных веществ на тепловой поток в атмосфере зависит главным образом от размера частиц и в меньшей степени от их общей концентрации. Большие темные частицы поглощают свет и способствуют дополнительному нагреванию атмосферы. Маленькие частицы независимо от их цвета рассеивают солнечный свет и увеличивают отражательную способность атмосферы.

Ориентировочно от 50% до 75% всех атмосферных аэрозолей, рассеивающих свет, образовались из природных источников. Существуют два основных естественных источника аэрозолей. Первый связан с сульфатом аммония, образующимся при микробиологическом разложении гниющей биомассы и органической материи в почве и воде. Другой связан с реагирующими органическими молекулами, выделяющимися из естественных источников. Хорошим примером источника такого типа является выделение группы органических молекул, терпенов из хвойных деревьев, таких как сосна, ель и пихта. Один из терпенов, α-пипен, дает запах, который ассоциируется с сосновыми лесами.

Рассевание света аэрозолями с размерами, существенно меньшими длины волны излучения, называется релеевским рассеиванием. Его интенсивность обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени ($S = 1/\lambda^4$). Синий свет, имеющий меньшую длину волны, рассеивается сильнее, чем красный. Это является причиной того, что небо, которое мы видим в рассеянном свете, кажется синим, а закат солнца, который мы видим в проходящем свете, оказывается красным. Голубая дымка знаменитых Дымящихся гор в штате Теннесси в США объясняется тем, что свет рассеивается маленькими аэрозольными частицами, образовавшимися в результате окисления терпенов, выделяемых хвойными лесами.

Как видно из рис. 3.7, распределение частиц в атмосфере по размерам является широким, однако чаще встречаются частицы с радиусами от 0,01 до 0,1 мкм. Бóльшие по размеру частицы морских брызг, пыльцы и пыли выпадают из атмосферы быстрее, чем меньшие частицы.

Одним из способов измерения общего количества взвешенного вещества является проведение теста на общее содержание взвешенных частиц (описанного в главе 6). Воздух пропускается со скоростью 1 $м^3ч^{-1}$ через предварительно взвешенный фильтр. Фиксируется общее время прокачивания воздуха, так что общий объем пропущенного через фильтр воздуха известен. В конце проведения теста фильтр снова взвешивается и находится общая масса задержанного вещества. В больших городах измеренное общее содержание взвешенных частиц составило до 200 мкг/$м^3$, а в очень пыльных местах, таких как пустыни, в отдельных случаях общее содержание взвешенных частиц достигало 500 мкг/$м^3$. В сельской местности содержание взвешенных частиц оказывается в интервале от 10 до 50 мкг/$м^3$. Влияние находящихся в воздухе частиц на здоровье и окружающую среду зависит от их размеров и

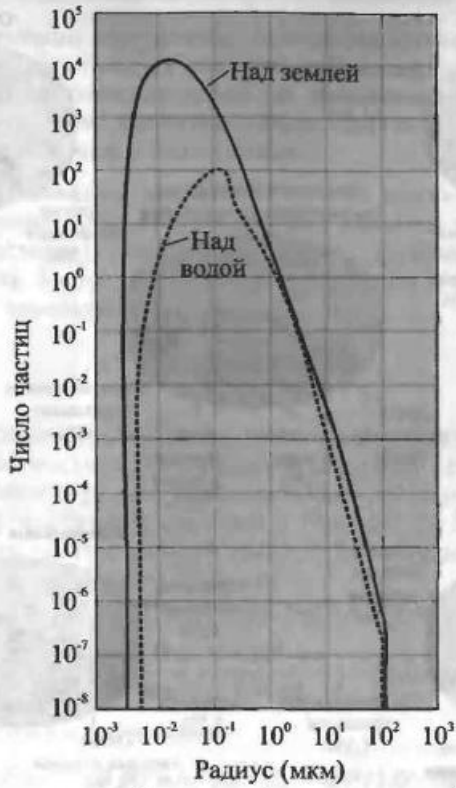


Рис. 3.7. Распределение (по размеру) частиц в нижней атмосфере.

природы. Очень маленькие частицы (со средним диаметром менее 1 мкм) наиболее опасны для здоровья людей. Они не отфильтровываются волосками и слизью в носу и попадают глубоко в легкие, оставаясь там, вызывая повреждения тканей и приводя к развитию эмфиземы. Частицы переносят вместе с собой любые токсичные вещества, адсорбированные на поверхности или растворенные в них, такие как серную кислоту.

В поправке 1970 года к американскому закону о контроле над загрязнением воздуха впервые был установлен стандарт на ту долю частиц, которые легко вдыхаются и задерживаются в легких. Вдыхаемые частицы определены как частицы с диаметром менее 10 мкм и обозначаются как PM_{10}. В редакции закона о контроле над загрязнением воздуха от 1997 года был добавлен дополнительный стандарт для частиц с диаметрами 2,5 мкм и менее ($PM_{2,5}$). Действующий федеральный стандарт на $PM_{2,5}$ составляет 65 мкг/м^3 для средней концентрации в течение 24-часового периода времени.

Эпидемиологические исследования 1970-го года показали связь между краткосрочным повышением PM_{10} до 10 мкг/м^3 и увеличением числа госпитализаций и медицинских обращений по поводу респираторных и кардио-сосудистых заболеваний и обострений астмы и кашля. Хотя исследования показали связь между загрязнением внешнего воздуха и здоровьем, большую часть времени мы проводим внутри помещений. Концентрация частиц в комнатных условиях часто выше, чем вне помещения.

3.4.1. Антропогенные источники взвешенных частиц. Взвешенные частицы являются наиболее заметной формой загрязнения воздуха. Главным источником та-

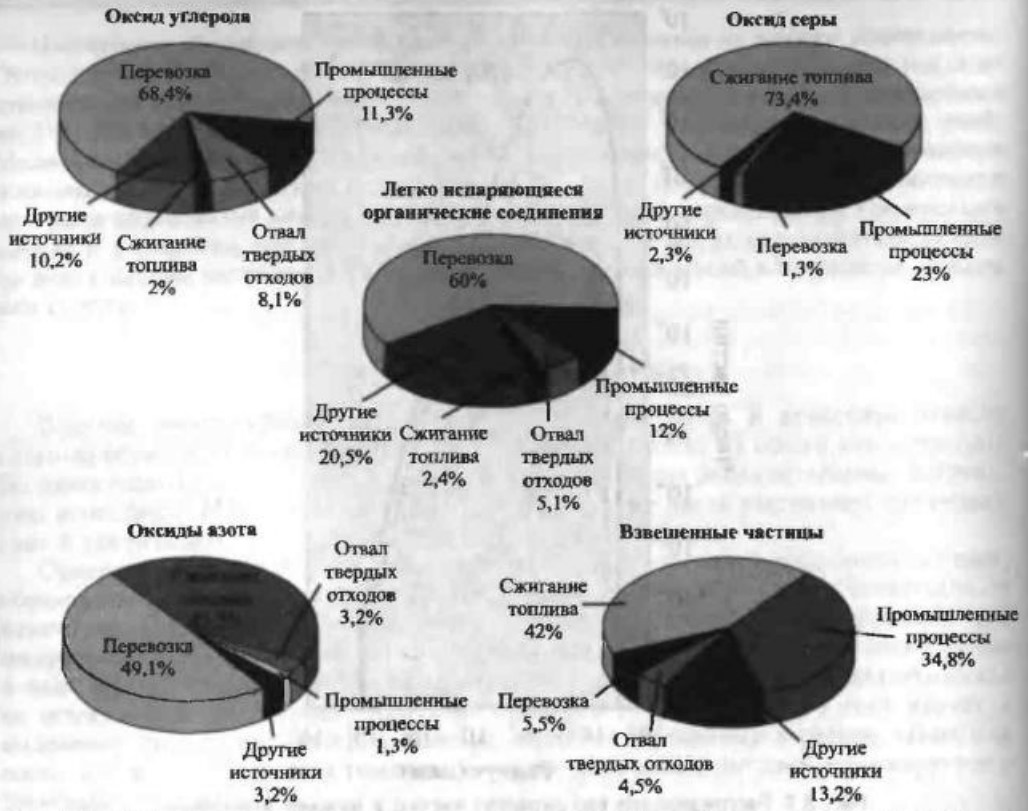


Рис. 3.8. Общенациональное выделение основных загрязняющих веществ воздуха (оксид углерода, оксиды азота, легкоиспаряющиеся органические соединения, оксиды серы и диспергированные частицы) в соответствии с источниками их выделения.

ких частиц является процесс сжигания угля на электростанциях (рис. 3.8). Одним из продуктов неполного сжигания угля является сажа, тонко диспергированная форма углерода с примесями. Сажа также содержится в черном дыме, выделяемом дизельными грузовиками. Дизельные двигатели работают при более низких температурах, чем бензиновые, и выделяют 3 г сажи на один килограмм дизельного топлива, тогда как бензиновые двигатели выделяют только 0,1 г сажи на килограмм бензина. Сажа является нечистой формой элементарного углерода, содержащего в структуре ряд соединенных между собой бензольных колец. По форме частицы сажи близки к сферическим, в то время как графит образует структуры из плоских слоев.

Другие продукты включают оксиды металлов и неметаллов, которые образуются из присутствующих в угле неорганических веществ. Такие материалы, называемые зольной пылью, выбрасываются в атмосферу из дымовых труб работающих печей. Методы, позволяющие улавливать и измерять зольную пыль, описываются в главе 6. Частицы зольной пыли достаточно маленькие и могут вдыхаться. Их состав зависит от качества сжигаемого угля и температуры горения. В состав этих частиц входят прежде всего такие оксиды металлов и неметаллов, как SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO. Известно также, что иногда они содержат такие токсичные элементы, как мышьяк, свинец и кадмий.

Другими антропогенными источниками выделения диспергированных частиц являются процессы сжигания твердых отходов, добыча и переработка полезных ископаемых, строительство и сельское хозяйство. Выделяемые этими производствами частицы токсичных металлов, цементная пыль, пестициды и остатки удобрений потенциально являются опасными для здоровья.

3.4.2. Времена пребывания частиц. Наиболее важным физическим параметром, определяющим время пребывания аэрозоля, является скорость осаждения частиц. Осаждение происходит из-за сил гравитации, притягивающих и осаждающих частицы на поверхность Земли. Для частиц, диаметры которых превышают 1 мкм, скорость осаждения v определяется законом Стокса:

$$v = \frac{gd^2(p_1 - p_2)}{18\eta},$$

где $g = 9{,}80$ м/с^2 — ускорение свободного падения, d — диаметр частицы, выраженный в метрах, p_1 — плотность частиц, выраженная в г/м^3, p_2 — плотность воздуха; так как $p_1 \gg p_2$, то разность $p_1 - p_2$ приблизительно равна p_1; $\eta = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$ г/м·с — вязкость воздуха при атмосферном давлении и температуре 25°C.

Скорость осаждения частиц зольной пыли с диаметрами 2 мкм и плотностью 1,0 г/мл рассчитывается следующим образом.

1. Переведем значение плотности в величину, выраженную в г/м^3:

$$p_1 = \frac{1{,}0\ \text{г}}{\text{мл}} = \left(\frac{1{,}0\ \text{г}}{\text{мл}} \cdot \frac{1 \cdot 10^6\ \text{мл}}{1{,}0\ \text{м}^3}\right) = 1{,}0 \cdot 10^6 \frac{\text{г}}{\text{м}^3}.$$

2. Подставим эту величину в уравнение:

$$v = \frac{gd^2p_1}{18\eta} = \frac{(9{,}80\ \text{м/с}^2)(2 \cdot 10^{-6}\ \text{м})^2(1{,}0 \cdot 10^6\ \text{г/м}^3)}{18(1{,}9 \cdot 10^{-2}\ \text{г/м} \cdot \text{с})}$$

$$v = 114{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{м/с}$$

$$v = 0{,}011\ \text{см/с}.$$

Эти частицы осаждаются со скоростью 0,011 см/с.

3. Скорость осаждения — это расстояние, которое проходит частица при падении за единицу времени. Скорость падения в расчете на 1 день будет следующей:

$$(8{,}6 \cdot 10^3\ \text{с/день})(114{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{м/с}) = 9{,}8\ \text{м/день}.$$

Если частица данной зольной пыли была выброшена в атмосферу из дымовой трубы высотой 100 м, то для ее падения на землю потребуется 10 дней. Закон Стокса показывает, что время пребывания частицы в воздухе увеличивается с уменьшением радиуса частицы. Время пребывания частиц в воздухе тропосферы часто оценивают, принимая, что скорость их падения составляет 10 м в день.

3.4.3. Ограничение выброса частиц. Для ограничения выброса частиц в промышленности используют электростатическое осаждение (рис. 3.9а). В этом процессе газы и диспергированное вещество до выброса через дымовую трубу пропускаются через высоковольтную камеру. Отрицательно заряженный центральный электрод отдает отрицательный заряд частицам, которые после этого притягиваются к положительно заряженным стенкам камеры. После нейтрализации их зарядов частицы слипаются вместе и падают на дно, где их можно собрать.

Вторым методом ограничения выброса частиц является мешочное фильтрование, в котором складчатые тканевые мешки действуют в основном так же, как мешок

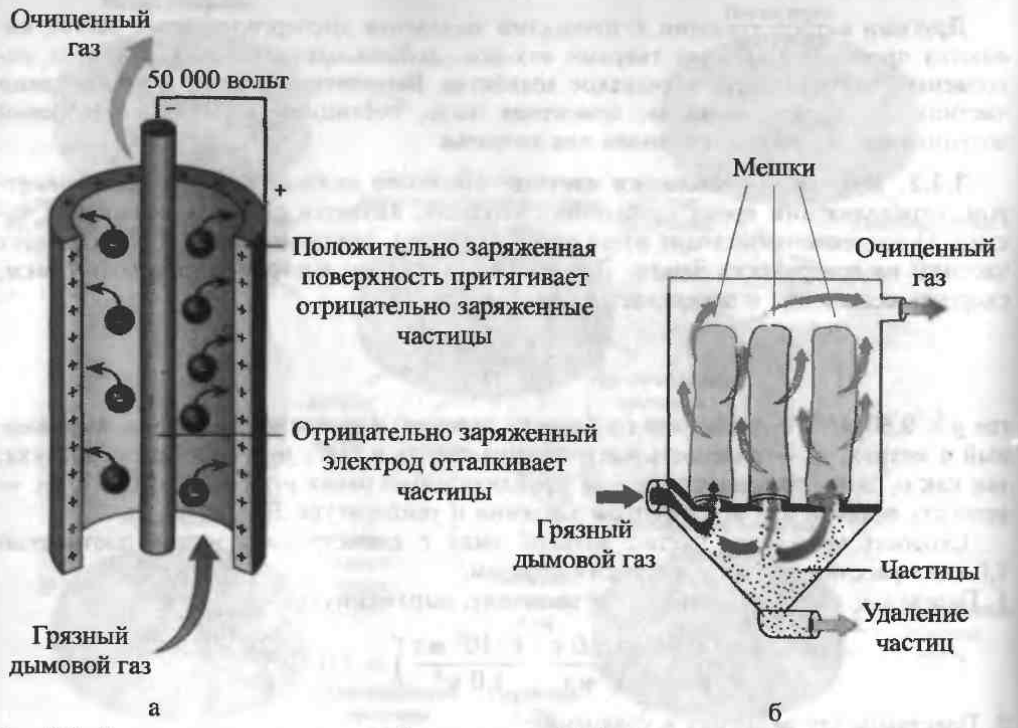


Рис. 3.9. Два метода ограничения выброса частиц. (а) В методе электростатического осаждения загрязненный газ пропускается через камеру, в которой частицы приобретают отрицательный заряд от отрицательно заряженного центрального электрода. Заряженные частицы притягиваются положительно заряженными стенками камеры и на них осаждаются. (б) В методе мешочной фильтрации загрязненный газ пропускается через тканевые мешки, задерживающие частицы. Через определенные периоды времени мешки встряхивают, чтобы ссыпать частицы в сборник.

домашнего пылесоса (рис. 3.9б). Газы проходят через плотную ткань мешков, а частицы пройти не могут; частицы с диаметрами от 0,01 до 10 мкм эффективно отфильтровываются. Мешки очень чувствительны к температуре и влажности и могут забиваться мелкими частицами. Время от времени мешки встряхивают, чтобы удалить собравшиеся частицы в ящики, расположенные в нижней части мешков. Хотя оба метода позволяют удалять более 98% частиц, они не действуют на наиболее мелкие, наиболее опасные частицы.

Другим, менее эффективным методом является циклонное разделение, в котором газы с частицами подвергаются центробежной силе. Движущиеся по спирали частицы ударяются о стенки, оседают и падают на дно, где они собираются. Закон Стокса позволяет определить, сколько взвешенных частиц будет удалено. Центробежная сила в циклоне сильно увеличивает скорость осаждения. Частицы более 1 мкм в диаметре удаляются более эффективно, чем более мелкие частицы. Во всех трех методах получаются твердые отходы, которые должны быть утилизированы и чаще всего закапываются.

Хотя в 1970 году закон о контроле над загрязнением воздуха установил стандарты на выбросы взвешенных частиц, многие области не удовлетворяют этим стандартам из-за трудности введения закона. В соответствии с поправкой 1990 года в областях, не удовлетворяющих стандартам, должны быть предприняты соответствующие меры.

3.5. Единицы, используемые в атмосферной химии

3.5.1. Количества частиц на миллион и количества частиц на миллиард. Наиболее часто используемыми единицами концентраций в атмосферных газах являются «количества частиц на миллион» (ppm) и «количества частиц на миллиард» (ppb). В отличие от твердых и жидких фаз, для которых эти концентрации выражают через массы, в газах их выражают как количества молекул загрязняющего вещества в воздухе. Согласно уравнению состояния идеального газа ($PV = nRT$) объем газа пропорционален общему числу присутствующих молекул. Чтобы подчеркнуть, что используемые термины основаны на числе молекул или объеме, к названиям единиц добавляют букву «v». Так, концентрация озона 10 ppmv показывает, что на каждый миллион молекул воздуха приходятся 10 молекул озона и этот расчет проведен через объемы. Это также означает, что в расчете на одинаковые температуры и давления воздуха и загрязнителя, в 1 миллионе литров воздуха содержатся 10 л загрязняющего вещества. Так как парциальное давление газа пропорционально количеству его молей, то при общем давлении воздуха 1 атм и концентрации загрязняющего вещества 2 ppmv его парциальное давление должно составить $2 \cdot 10^{-6}$ атм.

3.5.2. Количество молекул в кубическом сантиметре. Концентрации многих загрязняющих веществ выражают количества их молекул в 1 $см^3$ воздуха. Один литр содержит 1000 $см^3$. Чтобы перевести концентрацию оксида углерода, записанную как 5 ppm, в количество молекул CO в 1 $см^3$ воздуха при атмосферном давлении и 25°C, используем уравнение состояния идеального газа

$$PV = nRT.$$

Так как нам известно, что на 1 миллион молекул воздуха приходятся 5 молекул CO, то необходимо рассчитать объем, выраженный в $см^3$, который занимают 1 миллион молекул воздуха. Вначале рассчитаем число молей:

$$n = \frac{1{,}0 \cdot 10^6 \text{ молекул}}{6{,}023 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}} = 1{,}66 \cdot 10^{-18} \text{ моль}.$$

Преобразуем уравнение состояния идеального газа и подставим туда полученное значение:

$$V = nRT/P = \frac{(1{,}66 \cdot 10^{-18})(0{,}082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{K})(298 \text{ K})}{1{,}0 \text{ атм}}$$

$$V = 4{,}06 \cdot 10^{-17} \text{ л}.$$

Преобразуем литры в кубические сантиметры:

$$(4{,}06 \cdot 10^{-17} \text{ л}) \frac{1000 \text{ см}^3}{1{,}0 \text{ л}} = 4{,}06 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3.$$

Так как 5 молекул CO занимают тот же объем, что и 1 миллион молекул воздуха, то теперь можно найти:

$$\frac{5 \text{ молекул CO}}{4{,}06 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3} = 1{,}23 \cdot 10^{14} \text{ молекул/см}^3.$$

3.5.3. Количество микрограммов в кубическом метре. Другой единицей, часто используемой для выражения концентрации загрязняющего вещества в воздухе, является количество микрограммов в кубическом метре (мкг/$м^3$). Для того, чтобы перевести количество микрограммов в кубическом метре в ppm или ppb, необходимо знать массу загрязняющего вещества. Например, предположим, что аналитические

измерения показали, что в атмосфере содержится 230 мкг/м^3 диоксида азота при температуре 25°C и давлении 1 атм. Требуется выразить эту концентрацию в единицах ppb, означающих

$$\text{ppb } NO_2 = \frac{\text{количество молекул } NO_2}{\text{1 миллиард молекул воздуха}}.$$

Вначале рассчитаем, сколько молекул NO_2 содержатся в 230 мкг:

$$230 \cdot 10^{-6} \text{ г } NO_2 \cdot \frac{\text{1 моль } NO_2}{46{,}0 \text{ г } NO_2} \cdot \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ молекул } NO_2}{\text{1 моль } NO_2} = 3{,}01 \cdot 10^{18} \text{ молекул } NO_2.$$

Далее с использованием уравнения состояния идеального газа можно рассчитать, сколько молекул содержится в 1 м^3 воздуха. Учтем, что 1,0 л = 10^{-3}м^3.

$$n = PV/RT = \frac{(1{,}0 \text{ атм})(1{,}0 \text{ м}^3)(1{,}0 \text{ л}/10^{-3} \text{ м}^3)}{(0{,}082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{K})(300 \text{ K})} = 40{,}7 \text{ моль}.$$

Далее находим, сколько молекул воздуха содержатся в 40,7 моль:

$$(40{,}7 \text{ моль})(6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}) = 2{,}45 \cdot 10^{25} \text{ молекул воздуха}.$$

Таким образом,

$$\frac{3{,}01 \cdot 10^{18} \text{ молекул } NO_2}{2{,}45 \cdot 10^{25} \text{ молекул воздуха}} = 1{,}23 \cdot 10^{-7} \frac{(10^9)}{(10^9)} = \frac{123 \text{ молекулы } NO_2}{10^9 \text{ молекул воздуха}} = 123 \text{ ppb}.$$

3.6. Глобальное потепление и изменение климата

Возрастает озабоченность тем, что повышение концентраций определенных газов в атмосфере, прежде всего диоксида углерода, вызывает тенденцию общего потепления, которое называют глобальным потеплением. Чтобы понять, как эти газы могут вызывать повышение температуры, необходимо знать, как на Земле поддерживается тепловой баланс.

3.6.1. Тепловой баланс Земли. Как говорилось выше, солнечная энергия переносится в космическом пространстве как электромагнитное излучение. Количество солнечной энергии, достигающей поверхности внешней атмосферы Земли, огромно. Если бы все это количество достигало поверхности Земли и поглощалось, то очень высокая температура не позволила бы развиться жизни на Земле. К счастью, при прохождении солнечного излучения через атмосферу его взаимодействие с газами и частицами не позволяет приблизительно половине энергии проникать к поверхности Земли. Та часть солнечной энергии (69%), которая достигает Земли, включает всю видимую область спектра и меньшие доли ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областей. Эта часть в значительной степени поглощается поверхностью, а затем излучается обратно в космос. Если бы не происходило такое излучение с поверхности, тогда Земля становилась бы все теплее из-за непрерывно поступающей энергии Солнца. Выделяемое Землей излучение в основном лежит в более длинноволновой ИК-области.

Как было сказано выше, интенсивность солнечной энергии Fs равна 1368 Вт/м^2. Чтобы оценить количество энергии, попадающей на Землю, примем во внимание площадь, равную πr^2, где r — радиус Земли. Общее количество солнечной энергии, поглощенное Землей, равно произведению интенсивности солнечной энергии на указанную площадь и минус та часть энергии, которая отражается обратно в космос. Доля отраженной энергии — это отражательная способность, или альбедо. Для

того, чтобы рассчитать равновесную температуру Земли, количество поглощенного поступившего излучения следует приравнять количеству выделившегося излучения:

$$E_{\text{пост.}} = Fs(1 - A)(\pi r^2),$$

где $E_{\text{пост.}}$ — общее количество солнечной энергии, поглотившееся Землей, A — отражательная способность, или альбедо.

Земля выделяет энергию как сферическое тело. Излучающаяся со всей поверхности Земли энергия $E_{\text{выд.}}$ может быть оценена по закону Стефана Больцмана:

$$E_{\text{выд.}} = 4\pi r^2 S_b T^4,$$

где T — температура Земли, $S_b = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ Вт·м$^{-2}$·К$^{-4}$ — постоянная Больцмана.

Во времени стационарное общее количество солнечной энергии, поглощаемой Землей, равно количеству выделяемой энергии:

$$E_{\text{пост.}} = E_{\text{выд.}}$$

$$Fs(1 - A)(\pi r^2) = 4\pi r^2 S_b T^4.$$

В результате преобразования данного уравнения получаем

$$T = \left(\frac{(1 - A)Fs}{4S_b}\right)^{1/4}.$$

Учитывая значения $Fs = 1368$ Вт·м$^{-2}$ и $A = 0{,}31$, находим

$$T = \left(\frac{(1 - 0{,}31)(1368 \text{ Вт·м}^2)}{4(5{,}67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}\text{К}^{-4})}\right)^{1/4} = 254 \text{ К}.$$

Таким образом, температура составляет 254 К или −19°С. Этот расчет позволил найти усредненное значение температуры сферической поверхности, равное −19°С. Экспериментально измеренное значение температуры Земли равно 15°С (288 К) и это значение на 34°С выше рассчитанного. В проведенном расчете было принято, что все излучение покидает Землю и теряется в космосе. Если же часть ИК-излучения поглощается газами в атмосфере и не теряется, то следует ожидать, что температура планеты окажется выше.

Если использовать приведенное уравнение для расчета температуры других расположенных рядом планет и результаты сравнить с реальными температурами, обнаруживается интересная корреляция. Данные табл. 3.3 показывают разницу между рассчитанными и реальными температурами поверхностей нескольких ближайших планет и Луны.

Таблица 3.3. Рассчитанные и реальные температуры поверхностей планет и Луны.

Планета	Расстояние от Солнца, 10^9 м	Рассчитанная температура, К	Реальная температура, К	ΔT
Венера	108	252	730	+478
Земля	150	255	288	+34
Луна	150	270	274	+4
Марс	228	217	218	+1

Взято из: M.Z. Jacobson, Atmospheric Pollution (Cambridge University Press, 2002), p. 314.

Рассчитанные и реальные температуры Марса и Луны согласуются хорошо. Оба этих объекта имеют очень разряженные атмосферы, не способные поглощать ИК-излучения их поверхностей.

Поверхность Венеры более чем на 475 К теплее, чем можно было бы ожидать на основании расчета. Венера расположена ближе к Солнцу, чем другие планеты, и получает больше излучения. На ранней стадии ее эволюции лед был расплавлен и жидкая вода испарилась. Пар воды подвергся интенсивному УФ-облучению от Солнца, которое подвергло его фотолитическому разложению на атомарный водород и гидроксильный радикал:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

$$2H^{\cdot} \rightarrow H_2.$$

Со временем из атомарного водорода образовался газообразный водород (H_2), который смог преодолеть гравитацию Венеры и рассеяться в космическом пространстве. Из-за потери водорода вода образоваться вновь не могла. В то же время из вулканов выделялся CO_2. Из-за того, что не осталось воды, нечему было растворить CO_2 и превратить его в карбонатные минералы, то есть осуществить процессы, проходившие в тот же период на Земле. В результате CO_2 образовал атмосферу, создававшую парниковый эффект. В настоящее время на поверхности Венеры атмосферное давление в 90 раз выше, чем земное, и в основном атмосфера состоит из CO_2. Высококонцентрированный CO_2 поглощает ИК-излучение, выделяемое поверхностью Венеры, и делает планету на 475 К более горячей, чем можно было ожидать.

Земля находится на таком расстоянии от Солнца, которое делает ее идеальным местом для поддержания жизни. В результате сравнения Земли с Венерой и Марсом появилась гипотеза Голдилока. Она состоит в том, что Венера слишком горячая из-за того, что она находится слишком близко к Солнцу, и в ее атмосфере слишком высокая концентрация парниковых газов. Марс слишком холодный из-за того, что находится слишком далеко от Солнца и практически не имеет атмосферы. Земля находится на идеальном расстоянии от Солнца и имеет низкую концентрацию парниковых газов в атмосфере, которые обогревают планету в достаточной степени для того, чтобы вода существовала в газообразном, жидком и твердом состояниях, и чтобы поддерживать жизнь.

На Земле значительное количество выделяемого ИК-излучения не теряется в космическом пространстве, а вновь поглощается газами в атмосфере, называемыми парниковыми газами, и вновь возвращается на Землю. В результате этого атмосфера нагревается (рис. 3.10). К парниковым газам относятся диоксид углерода, пар воды, метан, закись азота (N_2O), хлор-фторпроизводные углерода и озон. Наиболее важным среди них является диоксид углерода. Хотя концентрация пара воды в атмосфере много выше, чем концентрация диоксида углерода, вода поглощает ИК-излучение значительно меньше, чем диоксид углерода, и таким образом оказывает много меньшее влияние.

Эффект нагревания, вызванный поглощением и повторным испусканием ИК-излучения парниковыми газами, обычно называется парниковым эффектом. Это название возникло из-за того, что газы действуют до некоторой степени таким же образом, как стекло в парнике. Видимый свет проходит через стекло и поглощается объектами внутри парника. Эти объекты нагреваются и выделяют тепловую энергию в форме ИК-излучения, которое не может проходить через стекло. Оно поглощается, и температура внутри парника повышается.

3.6.2. Накопление атмосферного диоксида углерода. Анализ воздуха, содержащегося в образцах льда древнего происхождения, показывает, что в течение тысяч лет средняя концентрация диоксида углерода в атмосфере повышалась. Двести тысяч

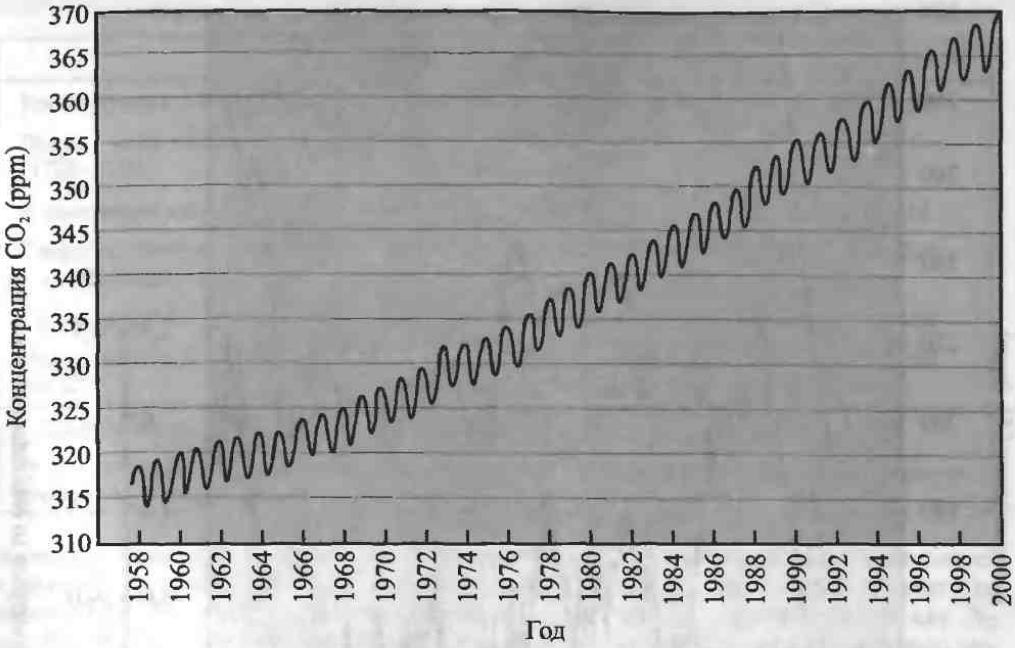


Рис. 3.10. Со времени первых измерений, сделанных в Мауна Лоа на Гавайях в 1958 году, концентрация диоксида углерода выросла очень сильно. Ежегодные сезонные изменения обусловлены поглощением диоксида углерода из атмосферы растениями в период их летнего роста и возвращением диоксида углерода зимой, когда растения разлагаются.

лет назад концентрация составляла приблизительно 200 ppm. К началу индустриальной революции в конце XIX века она возросла приблизительно до 280 ppm. В 1958 году, когда в Мауна Лоа на Гавайях были сделаны первые измерения, концентрация диоксида углерода составила 315 ppm. В 2000 году концентрация достигла значения 370 ppm (рис. 3.11). Таким образом, произошло возрастание на 30% всего лишь за 100 лет. Главной причиной роста концентрации диоксида углерода в атмосфере является сжигание ископаемого топлива на электростанциях, в автомобилях и в промышленности.

Второстепенной причиной увеличения концентрации диоксида углерода является уничтожение лесов. Когда деревья растут, они поглощают диоксид углерода из атмосферы в процессе фотосинтеза. Когда они разлагаются или сгорают в лесных пожарах, диоксид углерода снова выделяется в атмосферу. В процессе роста всякой новой растительностью на очищенной площади, будь то зерновые культуры или трава, поглощается много меньше диоксида углерода из атмосферы, чем зрелым лесом. В начале века ежегодно вырубалось и сжигалось 2% всех лесов. Наибольшая уничтожение происходит в районе тропических лесов, особенно в Бразилии.

Концентрации других парниковых газов в атмосфере также выросли в последние годы (табл. 3.4). Хотя общая концентрация этих газов значительно меньше, чем концентрация диоксида углерода, в расчете на молекулу они поглощают и вновь испускают больше ИК-излучения, чем диоксид углерода. Например, метан поглощает тепло приблизительно в 25 раз более эффективно, чем диоксид углерода. Если концентрация этих парниковых газов будет увеличиваться с той же скоростью, то их влияние на повышение температуры скоро сравняется с влиянием диоксида углерода.

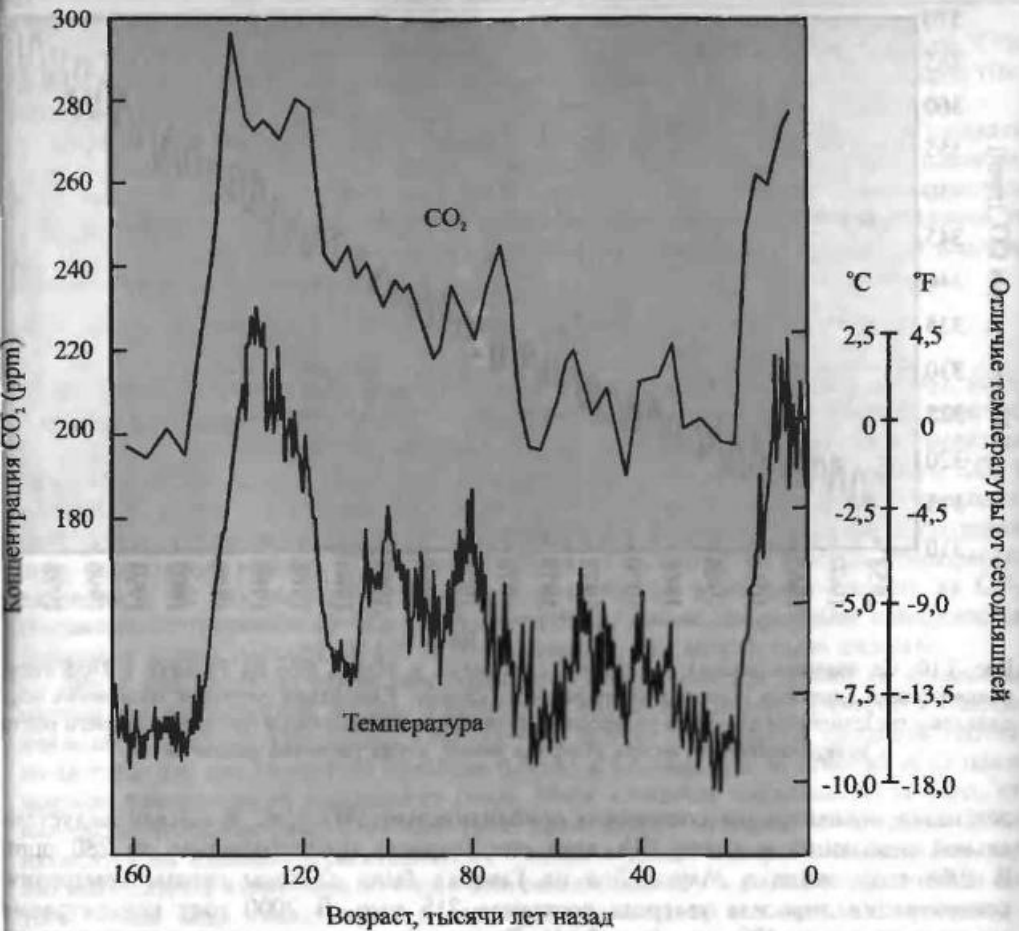


Рис. 3.11. Изменения концентрации диоксида углерода в атмосфере и температуры воздуха за последние 160 тысяч лет были прослежены на основании анализа ледяного покрова Антарктиды. Температура воздуха повышалась и понижалась одновременно с концентрацией диоксида углерода.

Устойчивый рост концентрации метана связан прежде всего с увеличением по всему миру численности крупного рогатого скота и количества рисовых полей, являющихся источниками метана. Другие атропогенные источники метана — мусорные свалки и угольные шахты. Закись азота образуется в почве естественным образом в ходе микробиологических процессов, связанных с фиксацией азота. Полагают, что увеличение содержания закиси азота в атмосфере будет обусловлено главным образом увеличением использования азотсодержащих удобрений.

3.6.3. Инфракрасное поглощение и молекулярные колебания. Энергия инфракрасного излучения недостаточна для того, чтобы разорвать ковалентные связи или вызвать электронные переходы, однако оно может изменить колебательное или вращательное движение молекулы. Для того, чтобы поглотить инфракрасное излучение, молекула должна претерпеть изменение дипольного момента в результате колебательного движения или вращательного движения вокруг ковалентной связи. Моноатомные инертные газы, такие как аргон, являющийся третьим по распростра-

Таблица 3.4. Свойства антропологических парниковых газов.

	CO_2	CH_4	N_2O	Фреон-11	Фреон-23
Концентрация в атмосфере	ppmv	ppbv	ppbv	pptv	pptv
Перед индустриализацией (1750–1800)	~ 280	~ 700	~ 270	0	0
В настоящее время	370	1745	314	268	14
Скорость изменения в настоящее время*	1,5	7,0	0,8	−1,4	0,55
(% увелич./год)	0,41	0,40	0,25	−0,52	3,92
Время жизни в атмосфере (годы)	От 5 до 200**	12	114	45	260

* Скорость изменения рассчитана за период 1990–1999 гг.

** Единое время жизни CO_2 определить нельзя из-за разных скоростей различных процессов поглощения.

ненности газом в атмосфере с концентрацией 0,9%, не имеют ковалентных связей и поэтому не могут поглощать ИК-излучение. Изменения дипольного момента не происходит при колебаниях или вращении гомоядерных веществ, таких как N_2 или O_2. Из-за того, что эти молекулы симметричны, на величину дипольного момента не влияет то, насколько вытянуты ковалентные связи. Из-за этого данные молекулы, являющиеся основными компонентами атмосферы, также не поглощают ИК-излучение.

Из всех газов на парниковый эффект оказывают влияние полиатомные молекулы. Многоатомные молекулы имеют многочисленные колебания. Двумя наиболее важными парниковыми газами являются CO_2 и H_2O. Приблизительно 89% от повышения температуры в 34 К, вызванного природным парниковым эффектом, можно приписать воде. На долю диоксида углерода приходится приблизительно 7,5% парникового эффекта.

3.6.4. Времена пребывания атмосферных газов. Чтобы понять влияние любого атмосферного газа на глобальное потепление, важно знать, как долго газ будет оставаться в атмосфере, прежде чем он разложится тем или иным путем. Для каждого атмосферного газа существует время пребывания ($T_{\text{преб.}}$), которое характеризует среднюю длительность нахождения одной молекулы в атмосфере. Если известны стационарная концентрация в атмосфере (C) и скорость поступления (F), то можно рассчитать время пребывания:

$$T_{\text{преб.}} = C/F.$$

Средние времена пребывания CO_2, N_2O и фреонов превышают столетие и поэтому эти газы, когда они выбрасываются в атмосферу, будут оказывать влияние очень долго. С другой стороны, время пребывания метана составляет лишь около десяти лет.

3.6.5. Водяной пар. На Земле наиболее важным парниковым газом является пар воды, потому что вода хорошо поглощает в ИК-области. Как можно видеть из рис. 3.12, газообразная вода поглощает в двух различных ИК-областях: от 2,5 до 3,4 мкм и от 4,0 до 7,0 мкм. ИК-спектрометр, на котором проводят такие измерения, описан в главе 6. Вода не приведена в табл. 3.4 как компонент воздуха, так как ее концентрация в атмосфере очень сильно варьируется в зависимости от места и

Пример 3.2.

Какова величина времени пребывания CH_4, если его концентрация в атмосфере равна 1,7 ppmv и суммарное выделение метана из всех источников составляет 550 миллионов тонн в год?

Решение.

Можно использовать как массу, так и концентрацию газа. Так как известна атмосферная концентрация, выраженная в ppm, то можно выразить скорость через ppm, разделив величину суммарного годового выделения на суммарную массу атмосферы ($5{,}27 \cdot 10^{18}$ кг). Средней молекулярной массе атмосферных газов приписывается значение 29 г/моль (среднее значение молекулярных масс N_2 и O_2).

1. Переведем 550 миллионов тонн ежегодно выделяемого метана в килограммы:

$$\frac{550\,000\,000 \text{ тонн/год} \cdot 2000 \text{ кг/1 тонна}}{2{,}2 \text{ фунт/кг}} = 5{,}0 \cdot 10^{11} \text{ кг/год}.$$

2. Рассчитаем число молей газа в атмосфере:

$$5{,}27 \cdot 10^{18} \text{ кг} = 5{,}27 \cdot 10^{21} \text{ г}$$

$$\frac{5{,}27 \cdot 10^{21} \text{ г}}{29 \text{ г/моль}} = 1{,}82 \cdot 10^{20} \text{ моль}.$$

3. Рассчитаем массу метана в атмосфере:

$$(1{,}82 \cdot 10^{20} \text{ моль})(1{,}75 \cdot 10^{-6}) = 3{,}19 \cdot 10^{14} \text{ моль метана}.$$

$$(3{,}19 \cdot 10^{14} \text{ моль})(16 \text{ г/моль}) = 5{,}1 \cdot 10^{15} \text{ г} = 5{,}1 \cdot 10^{12} \text{ кг}.$$

4. Подставим эту величину в уравнение:

$$T_{\text{преб.}} = C/F = \frac{5{,}1 \cdot 10^{12} \text{ кг}}{5{,}0 \cdot 10^{11} \text{ кг/год}} = 10 \text{ лет}.$$

температуры. В среднем концентрация воды в земной атмосфере составляет 0,4%. Вода участвует в двух противоположных друг другу процессах с обратной связью. Процесс с положительной обратной связью заключается в том, что глобальное потепление увеличивает испарение из океанов, что ведет к повышению концентрации водяного пара в воздухе. Увеличение количества водяного пара приводит к большему поглощению ИК-излучения и это ведет к дополнительному нагреванию поверхности Земли. Процесс с отрицательной обратной связью заключается в том, что увеличение облачности в тропосфере приводит к большему отражению падающего солнечного излучения. Следствие — охлаждение земной поверхности. Из-за того, что нет антропогенных (вызванных деятельностью людей) причин, прямо ведущих к увеличению концентрации водяного пара в земной атмосфере, он обычно не приводится среди парниковых газов.

3.6.6. Диоксид углерода. Нет никакого сомнения, что диоксид углерода вносит значительный вклад в парниковый эффект. Как видно из рис. 3.13, он поглощает в трех областях ИК-диапазона. Очень высокое поглощение происходит в области от 14 до 19 мкм, высокое поглощение в области от 4 до 4,5 мкм и слабое поглощение в районе 3 мкм. Результат наложения ИК-спектра эмиссии Земли и ИК-спектров по-

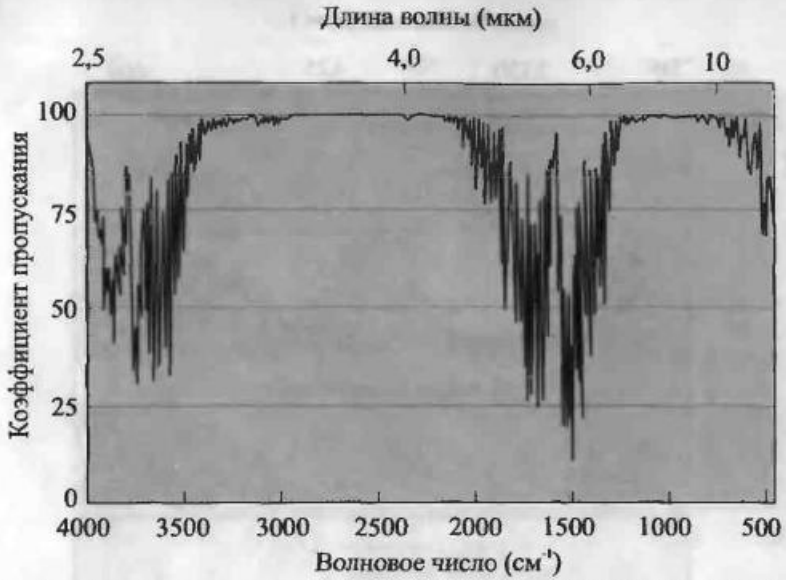


Рис. 3.12. Инфракрасный спектр поглощения воды [$см^{-1} = 10000/\lambda(см)$]. ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

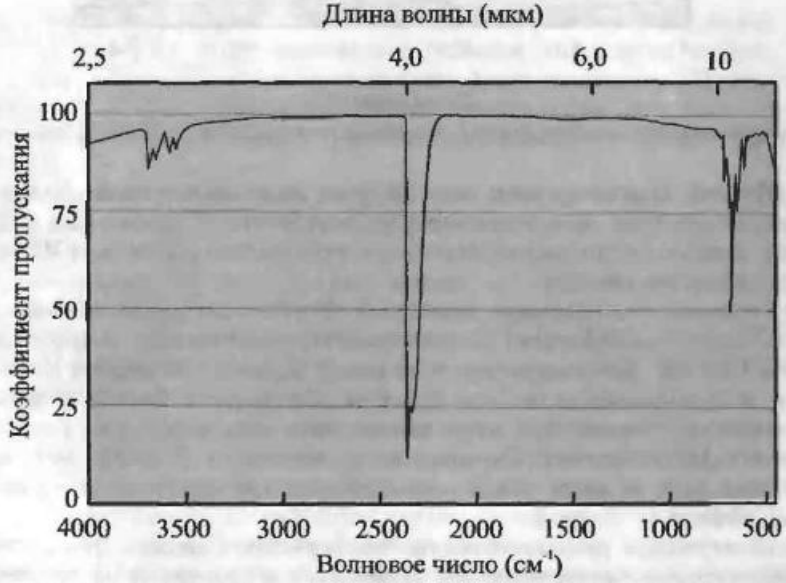


Рис. 3.13. Инфракрасный спектр поглощения диоксида углерода [$см^{-1} = 10000/\lambda(см)$]. ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

глощения диоксида углерода и водяного пара показан на рис. 3.14. Общее поглощение диоксида углерода и воды в ИК-области совпадает с большей частью ИК-излучения Земли. В области спектра от 7,5 до 13 мкм ИК-излучение земной поверхности может свободно проходить. Этот участок ИК-области называется атмосферным окном.

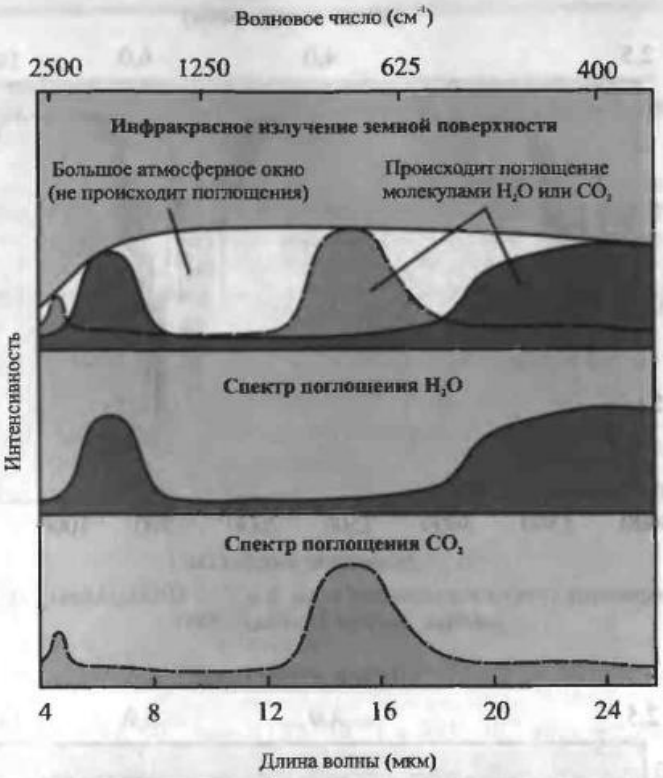


Рис. 3.14. Поглощение излучения земной поверхности диоксидом углерода и водяным паром.

3.6.7. Метан. В атмосферном окне ИК-излучение может поглощаться другими молекулами. Из-за того, что эти молекулы построены из различных атомов, они испытывают колебания при разных частотах и в результате поглощают ИК-излучение в различных областях спектра.

Метан является многоатомной молекулой. Его концентрация в тропосфере составляет 1,75 ppmv (1745 ppbv) и продолжает увеличиваться с приблизительной скоростью 0,5% в год. Как можно видеть из рис. 3.15, метан поглощает ИК-излучение в областях от 3 до 4 мкм и от 7 до 8,5 мкм. Поглощение метана в области от 3 до 4 мкм неважно, так как при этих длинах волн вода и диоксид углерода и так поглощают все ИК-излучение. Поглощение в области от 7 до 8,5 мкм находится в атмосферном окне и из-за этого поглощения метан способен вносить вклад в парниковый эффект.

Метан образуется в результате микробиологического разложения органических веществ анаэробными бактериями. Он выделяется в болотах и на рисовых полях. Неполное переваривание пищи жвачными животными (крупный рогатый скот, козы и овцы), а также термитники тоже вносят вклад в увеличение содержания метана в тропосфере. Недавние исследования показывают, что вместе эти источники дают приблизительно от 30% до 40% выделяющегося метана. Антропогенные источники метана в тропосфере связаны с недостаточно эффективными транспортировкой и сжиганием ископаемого топлива, а также с выделением метана на мусорных свалках.

Существует большое опасение, что скорость выделения метана в будущем может увеличиться в результате повышения температуры из-за парникового эффекта.

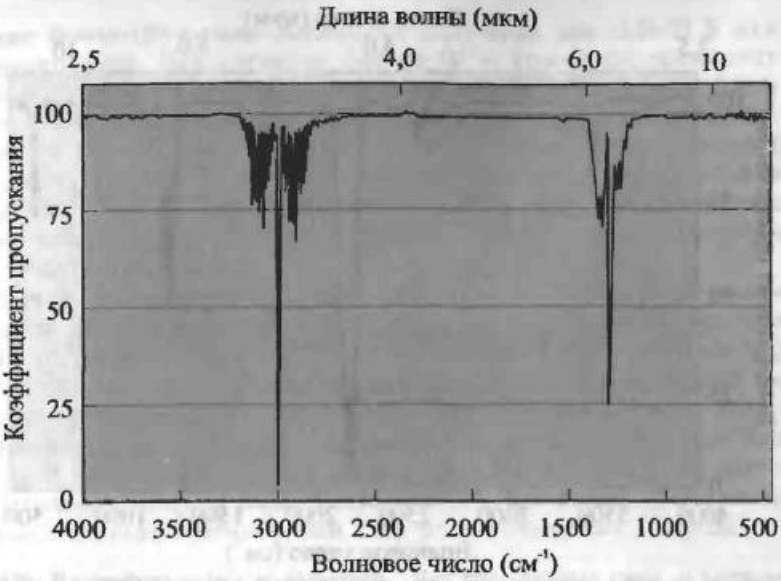


Рис. 3.15. Инфракрасный спектр поглощения метана [см$^{-1}$ = 10000/λ(см)]. ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

При повышении температуры Земли скорость анаэробного разложения в болотах увеличится и поэтому будет выделяться большее количество метана. С другой стороны, дополнительный метан в атмосфере будет поглощать ИК-излучение, что будет приводить к дальнейшему повышению температуры. Это является примером процесса с положительной обратной связью, описывающего серию событий, ускоряющих изменения.

Большие количества замороженного метана имеются в вечной мерзлоте в субарктических областях. Он образовался в результате разложения растительного материала в более теплые периоды истории и был удержан в период оледенения. В результате повышения температуры вечная мерзлота может растаять и метан высвободится, из-за чего еще более повысится скорость глобального потепления из-за поглощения этим метаном ИК-излучения. Еще большие количества метана находятся на дне океанов в виде гидратов с формулой $CH_4 \cdot 6H_2O$. При высоком давлении и низкой температуре CH_4 окружен клеткой из молекул воды. Соединение $CH_4 \cdot 6H_2O$ является примером клатрата, в котором маленькая молекула занимает вакантное пространство в центре трехмерной решетки из молекул воды (льда). Парниковое нагревание океанов, распространяющееся в сторону дна, может привести к высвобождению метана из гидратов метана. Существует вероятность того, что процессы с положительной обратной связью вместе могут привести к выделению больших количеств метана и начать неконтролируемое усиление парникового эффекта, угрожающего всей жизни на Земле.

3.6.8. Закись азота. Рис. 3.16 показывает, что закись азота поглощает ИК-излучение в областях от 3 до 5 мкм и от 7,5 до 9 мкм. Интервал от 7,5 до 9 мкм попадает в атмосферное окно. Концентрация закиси азота в атмосфере составляет 314 ppbv и повышается приблизительно на 0,3% в год.

Главным источником закиси азота является ее выделение из почв, озер и океанов в результате микробиологического процесса денитрификации нитратов. Определить, какое количество выделяется в результате естественных процессов, а какое в резуль-

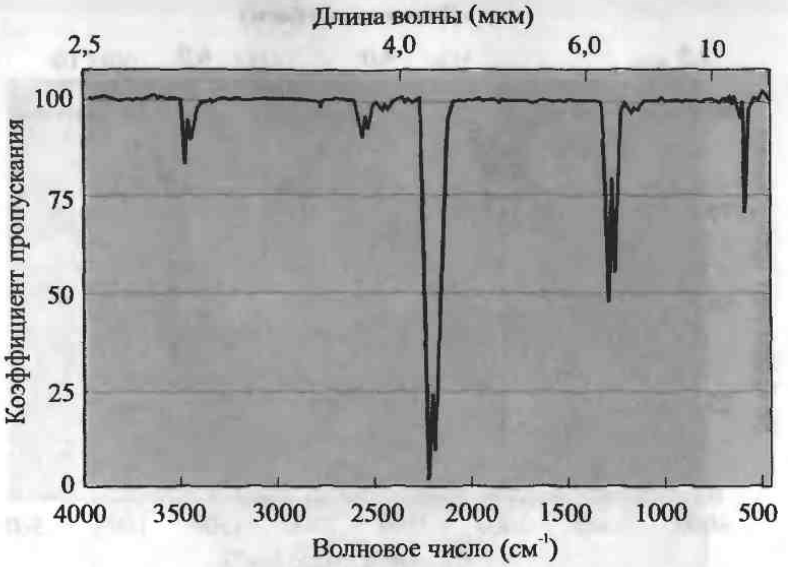


Рис. 3.16. Инфракрасный спектр поглощения закиси азота [$см^{-1} = 10\,000/\lambda(см)$]. ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

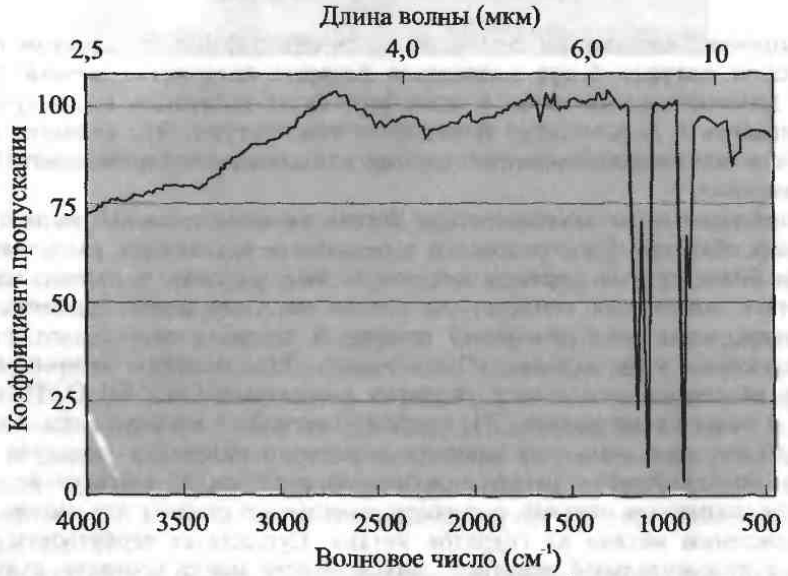


Рис. 3.17. Инфракрасный спектр поглощения фреона-12 [$см^{-1} = 10\,000/\lambda(см)$]. ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

тате действия антропогенных факторов, трудно. Применение синтетических азотных удобрений повышает концентрацию нитратов в почве и усиливает роль реакции их микробиологического разложения.

3.6.9. Хлор-фторпроизводные углерода. Хлор-фторпроизводные углерода также относятся к парниковым газам. В главе 5 обсуждается их роль в разрушении озона в стратосфере. Рис. 3.17 показывает, что хлор-фторпроизводные углерода

(такие как фреон-12) сильно поглощают излучение при 9,5–11,5 мкм в области атмосферного окна. Концентрация фреона-12 в атмосфере превышает 1 ppbv и, по данным Монреальского протокола, повышается со скоростью 5% в год. Из-за того, что Монреальский протокол запретил в более развитых странах, таких как Соединенные Штаты Америки, производство и использование фреона-12, скорость роста его концентрации замедлилась. В менее развитых странах, таких как Мексика, производство и использование хлор-фторпроизводных углерода разрешено. Из-за этого контрабандный ввоз фреона-12 в США является одним из наиболее высоких, уступая разве что только наркотикам.

Полностью фторированные производные углерода очень трудно разложить, и они сохраняются в атмосфере тысячи лет. Даже если скорость выделения хлор-фторпроизводных углерода будет снижена, эти молекулы будут находиться в атмосфере в течение жизни многих поколений. Разработанные в последнее время водород-фторпроизводные углерода также поглощают в области атмосферного окна и относятся к парниковым газам. Связи C–H разрываются легче, так как для них энтальпия меньше (413 кДж/моль), чем для связей C–F (485 кДж/моль), и поэтому водород-фторпроизводные углерода разлагаются быстрее. К счастью, время их пребывания в атмосфере значительно меньше, чем хлор-фторпроизводных углерода.

3.6.10. Воздействие на излучение. Все парниковые газы, о которых шла речь, в тех или иных концентрациях присутствуют в земной атмосфере и поглощают ИК-излучение. Но все эти вещества поглощают ИК-излучение при различных длинах волн и с различной эффективностью. Для оценки воздействия каждого парникового газа на атмосферу используют величину относительного воздействия на излучение, которая позволяет сравнивать относительные вклады различных молекул в атмосфере в инфракрасное поглощение. На эту величину влияют три фактора:

1. Текущая концентрация газа в атмосфере (и его резонансное время жизни в атмосфере).
2. Длины волн, поглощаемых газом.
3. Интенсивность поглощения.

Относительная величина воздействия на излучение для диоксида углерода принята равной 1, а значения для всех других газов выражаются по сравнению с этим значением. Относительная величина воздействия на излучение зависит от времени жизни газа в атмосфере и от эффективности поглощения ИК-излучения. Данные табл. 3.4 показывают, что относительная величина воздействия на излучение хлор-фторпроизводных углерода в тысячи раз выше воздействия диоксида углерода. Это связано с тем, что у хлор-фторпроизводных углерода интенсивность поглощения ИК-излучения очень велика, и время жизни также велико. Вклад N_2O больше вклада CH_4 в основном из-за большего времени жизни. В главе 4 будет показано, что метан удаляется из тропосферы вследствие реакции с гидроксильными радикалами, в то время как N_2O из тропосферы не удаляется. Закись азота уносится в стратосферу, где она разлагается под действием УФ-облучения в верхних широтах.

3.6.11. Доказательство глобального потепления. Имеется множество доказательств глобального потепления. По всему миру в течение многих лет постоянно отступали ледники. В Антарктиде отламывались необычайно большие айсберги. В течение второй половины XIX века средняя температура поверхности Земли повысилась на 0,3–0,6°C (0,5–1,1°F). В тот же период уровень моря по всему миру поднялся на 10–25 см в результате расширения воды и плавления льда. Все 10 наиболее теплых лет начиная с 1860 года (когда началось надежное документирование) были после 1980 года: самым теплым годом оказался 1998 (рис. 3.18). Скорость

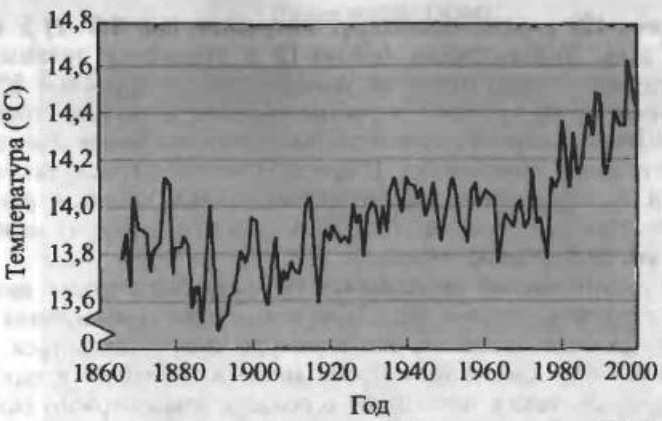


Рис. 3.18. Средняя температура на поверхности Земли в период с 1866 по 2000 гг.

овышения температуры в XX веке оказалась самой большой за весь период, начиная 1200 года до нашей эры.

Проведенное недавно изучение древнего льда предоставило убедительное дока- тельство того, что глобальное потепление будет продолжаться, если продолжится еличение выброса диоксида углерода. В антарктических ледниках ученые получи- и керны льда длиной в одну милю с возрастом 160 тысяч лет и проанализировали одержание диоксида углерода в пузырьках воздуха во льду. Также они оценили емпературу воздуха в тот момент, когда этот воздух попал в лед, использовав етод, основанный на измерении соотношения дейтерия ($^{2}_{1}H$) и обычного водорода H) во льду, окружающем воздушные пустоты. Более легкие молекулы испаряются егче, чем молекулы тяжелой воды. Следовательно, чем выше отношение $^{2}_{1}H/^{1}_{1}H$ в мерзшей воде, тем выше температура. Таким путем оказалось возможным оценить емпературы в моменты образования различных слоев льда. На рис. 3.11 показано, го существует прямая корреляция между концентрацией диоксида углерода и тем- ературой воздуха. Температура воздуха повышается и понижается одновременно с овышением и понижением концентрации диоксида углерода.

Компьютерная модель климата также предсказывает тенденцию к потеплению. та модель основана на сложных математических уравнениях и использовании мно- их переменных, влияющих на климат. Информация вводится в суперкомпьютеры, оторые затем прогнозируют изменения температуры, которые вероятно произойдут, ли увеличится содержание диоксида углерода в атмосфере. Из-за того, что многие акторы, такие как влияние облаков и глубинных океанских течений, не очень орошо изучены и не учитываются компьютерной моделью, часть ученых относятся выводам относительно глобального потепления скептически. Однако в 1995 году ежправительственная группа по изменению климата, в которую входят 2500 уче- ых из 100 стран, пришла к заключению, что «ряд доказательств убеждает, что ществует заметное влияние людей на климат планеты».

3.6.12. Влияние глобального потепления. Влияние глобального потепления жет оказаться опустошительным. Межправительственная группа по изменению имата предсказывает, что если ничего не предпринимать для снижения выбросов рниковых газов, то к 2100 году средняя температура земной поверхности повысит- на 1–3,5°C (1,8–6,3°F) и уровень мирового океана — на 15–90 см. Эти изменения огут показаться небольшими, но необходимо помнить, что в период последнего ледникового периода температура на Земле была лишь на 5°C ниже, чем сейчас.

Повышение уровня моря лишь на 15 см приведет к затоплению многих прибрежных областей.

С повышением температуры изменятся циркуляция воздуха, океанские течения и характер распределения количества осадков, вызывая опасные погодные явления. В результате многие районы мира, в том числе многие районы в Соединенных Штатах Америки, будут подвергаться засухе, а другие районы станут много более влажными. Экосистемы по всему миру будут нарушены, и для многих видов возникнет угроза вымирания.

Связанные с климатом заболевания, такие как малярия, появятся во многих районах, где в настоящее время они неизвестны.

3.6.13. Борьба с угрозой глобального потепления. Из-за потенциальной угрозы изменения климата в мире глобальное потепление рассматривается учеными многих стран как главная связанная с окружающей средой проблема XXI века. Первое соглашение по данной проблеме было подписано на Конференции объединенных наций по проблемам окружающей среды в городе Рио-де-Жанейро в Бразилии в июне 1992 года. Данное соглашение поставило целью снижение к 2000 году выбросов диоксида углерода и других парниковых газов индустриализованными странами до уровня 1900 года. Однако из-за того, что предложенное снижение было не обязательным, оно выполнено не было.

На конференции по изменению климата, прошедшей в городе Буэнос-Айрес в Аргентине в 1998 году, 106 стран, включая США, согласились приводить в действие соглашение, достигнутое за год до этого в японском городе Киото. Диктуемый рынком Киотский протокол заключили 38 индустриально развитых стран, в том числе республики бывшего Советского Союза, по которому к 2012 году выбросы парниковых газов должны быть уменьшены по крайней мере на 5% ниже уровня 1990 года. Различные страны имеют разные цели и планы. Главный недостаток Киотского протокола состоит в том, что он не требует сокращения выбросов со стороны развивающихся стран, большинство из которых, включая Индию и Китай, выступают против любого снижения в ближайшем будущем. Однако обнадеживающим сигналом оказалось добровольное согласие Аргентины и Казахстана снизить выбросы парниковых газов. Хотя развивающиеся страны в настоящее время производят в десять раз меньше парниковых газов в расчете на одного жителя, чем индустриально развитые, в последние 10 лет в процессе роста их экономики выбросы выросли на 75%. Предполагают, что даже если поставленные перед индустриально развитыми странами задачи будут выполнены, общая концентрация парниковых газов в атмосфере будет увеличиваться.

Предпринимаемые шаги по снижению выбросов трудны и дорогостоящи. В Соединенных Штатах Америки существует оппозиция со стороны газовой и угольной промышленности и поддерживающих их членов Конгресса, многие из которых продолжают отрицать глобальное потепление. В результате Киотский протокол не был ратифицирован Сенатом США. В последнее время группа основных корпораций пустила первую программу по торговле кредитами на выброс загрязняющих веществ со стороны фирм, превысивших выполнение планов по снижению выбросов загрязнителей. Чикагская климатическая станция отмечает расширение основанных на рыночных принципах шагов по снижению выбросов парниковых газов. По образцу товарных бирж и подобно тому, как это делается в Британии и Дании, компании, которые добиваются снижения уровня выброса сверх запланированного, могут продавать превышение в снижении выбросов другим компаниям, которые не смогли выполнить усредненные стандарты по выбросу парниковых газов. Чикагская климатическая станция предложила создать пути уменьшения выбросов парниковых газов.

Некоторые методы являются прямыми, такие как изменение промышленного процесса, при котором снижается выброс диоксида углерода. Другие методы заключаются в достаточно спорном возмещении выбросов, например, за счет дополнительного выращивания лесов или создания сельскохозяйственных предприятий, поглощающих диоксид углерода. Критики данного подхода утверждают, что, покупая кредиты, крупные производители диоксида углерода могут уклониться от предписываемого Киотским протоколом снижения.

3.7. Дополнительные источники информации

Jacobson M. Z. Atmospheric Pollution. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002.

Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. Atmospheric Chemistry and Global Change. New York: Oxford University Press, 1999.

Wayne R. P. Chemistry of Atmospheres. 3rd. ed. New York: Oxford University Press, 2000.

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. London: Academic Press, 1994.

EPA website: www.epa.gov

3.8. Вопросы и задачи

1. Каковы концентрации каждого из этих газов в чистом сухом воздухе? Выразите концентрации в процентах и в количествах частиц на миллион:
   а. O_2;
   б. CO_2;
   в. N_2;
   г. Ar.
2. Изобразите диаграмму, показывающую четыре основных слоя атмосферы. Нанесите пометки, отмечающие следующее:
   а. Расстояния, на которые простираются от поверхности Земли два ближайших слоя.
   б. Изменения температуры при удалении от поверхности Земли.
   в. Расположение озонового слоя.
3. Объясните, почему стратосфера с толщиной, превышающей 32 километра, имеет меньшую общую массу, чем тропосфера, толщина которой менее 16 км.
4. Рассчитайте парциальное давление воды в атмосфере Земли, если температура равна 20°C, а относительна влажность 50%.
5. Процентное содержание пара воды в атмосфере не постоянно. В каких пределах оно находится:
   а. От 0,05% до 1%;
   б. От 1% до 3%;
   в. От 5% до 10%;
   г. От 10% до 20%?
6. Дайте определение термина «относительная влажность».

7. Рассчитайте относительную влажность при следующих атмосферных условиях:
   а. Температура равна 25°C и парциальное давление воды равно 0,0275 атм.
   б. Температура равна 20°C и парциальное давление воды равно 0,0205 атм.
8. Постройте диаграмму, демонстрирующую, как с высотой изменяется атмосферное давление.
9. Если температура поверхности Венеры равна 730 K, то какова длина волны ее излучения, если рассматривать ее как черное тело? Находится ли это излучение в инфракрасном диапазоне?
10. Как изменится длина волны излучения Солнца, если его температура поднимется от 5800 K до 8500 K? Как это повлияло бы на растения и млекопитающих?
11. Дайте определение альбедо — отражательной способности Земли.
12. Объясните разницу между аэрозолем и твердыми частицами в воздухе.
13. Дайте определение следующему:
    а. Легкая дымка;
    б. Туман;
    в. Сажа;
    г. Зольная пыль;
    д. Смог.
14. Приведите четыре примера твердых частиц в воздухе, получающихся из разных источников:
    а. Из природных источников;
    б. Из антропогенных источников.
15. Опишите Релеевское рассеивание твердыми частицами в воздухе.
16. Почему небо имеет синий цвет?
17. Опишите тест на общее содержание взвешенных частиц.
18. Определите следующие величины:
    а. $PM_{2,5}$;
    б. PM_{10}.
19. Объясните, почему большие площади поверхности твердых частиц в воздухе и аэрозолях являются факторами, делающими их опасными для здоровья.
20. Каким образом размер частицы влияет на здоровье?
21. Рассчитайте скорость осаждения следующих частиц:
    а. Частицы зольного пепла с диаметром 2,5 мкм и плотностью, равной 1,2;
    б. Частицы сажи с диаметром 1,0 мкм и плотностью, равной 0,7;
    в. Какие из этих частиц будут оседать из воздуха первыми?
22. Оцените время осаждения зольного пепла, выбрасываемого из дымовой трубы высотой 91 м.
23. Опишите три различных метода удаления твердых частиц из промышленных газовых выбросов. Что делают с твердыми частицами после того, как они удаляются из воздуха?
24. В чем различие единиц ppbv и ppb?
25. Было найдено, что над городом Чикаго при температуре 25°C и давлении 1 атм концентрация NO_2 равна 46 ppmv. Выразите эту концентрацию в мкг/м^3.

26. Измерение концентрации озона в стратосфере показало значение 50 ppbv. Выразите эту концентрацию:
    а. В ppmv;
    б. В мкг/м^3;
    в. В числе молекул в 1 см^3.
27. Измерение концентрации метана над штатом Айова в летнее время показало значение $9 \cdot 10^{13}$ молекул в 1 см^3. Выразите эту концентрацию в ppmv.
28. Рассчитайте температуру Земли, если бы частицы антропогенного происхождения повысили отражательную способность Земли до значения 0,38. Примите, что парниковый эффект отсутствует. Сравните эту температуру с температурой, рассчитанной и представленной в табл. 3.3. Как повлияла увеличившаяся концентрация твердых частиц в тропосфере на температуру?
29. Почему различие между рассчитанной и реальной температурами в случае Земли больше, чем в случае Луны? Земля и Луна удалены на одинаковые расстояния от Солнца.
30. Опишите парниковый эффект на Венере.
31. Нарисуйте структуру гидроксильного радикала.
32. Опишите гипотезу Голдилока.
33. Перечислите шесть парниковых газов.
34. Какой из парниковых газов является наиболее важным?
35. Назовите две наиболее важные антропогенные причины того, что концентрация диоксида углерода в тропосфере увеличивается.
36. Почему молекулярные кислород и азот, основные компоненты тропосферы, не поглощают ИК-излучение?
37. Почему пар воды не рассматривается как парниковый газ, хотя вода поглощает ИК-излучение?
38. Объясните, что такое «атмосферное окно»?
39. Опишите молекулярные характеристики CH_4 и CO_2, которые определяют их способность поглощать ИК-излучение.
40. Каково время пребывания загрязняющего вещества XY, если его концентрация в атмосфере равна 6 ppm и ежегодно выбрасывается в атмосферу 300 миллионов тонн этого вещества? Молекулярная масса этого вещества равна 50 г/моль.
41. Сколько всего вещества ZZ содержится в атмосфере, если время его пребывания в атмосфере равно 100 годам и ежегодный выброс составляет $5 \cdot 10^8$ кг. Молекулярная масса этого вещества равна 62 г/моль.
42. Количество пара воды в атмосфере зависит от температуры и места. Объясните, что означают термины «процесс с положительной обратной связью» и «процесс с отрицательной обратной связью».
43. Укажите два естественных источника метана в тропосфере и один антропогенный источник.
44. Что такое гидрат метана?
    а. Где его можно найти?
    б. Что такое клатрат?
    в. Какая цепь событий может привести к высвобождению метана из гидрата метана?

45. Опишите события, которые могут привести к следующему:
    а. Увеличению выбросов метана из болот;
    б. Увеличению выбросов метана из гидрата метана;
    в. Неконтролируемому парниковому эффекту.
46. Каков главный источник закиси азота в тропосфере?
47. Каков главный антропогенный источник хлор-фторпроизводных углерода в атмосфере?
48. Как различаются молекулярные структуры фторпроизводных углеводородов и хлор-фторпроизводных углерода?
49. Укажите длины волн ИК-излучения в мкм и $см^{-1}$.
50. Как видно из рисунка 3.15, метан поглощает излучение в двух ИК-областях: 3–4 мкм и 7–8,5 мкм. Поглощение в каком из этих двух интервалов приводит в парниковому эффекту?
51. Какие из указанных ниже молекул, по вашему мнению, поглощают ИК-излучение и будут создавать парниковый эффект, если будут выброшены в атмосферу при каком-либо антропогенном событии: H_2S, H_2 и Rn?
52. Используя информацию, приведенную в табл. 3.2, сравните парниковый эффект, вызываемый давно выделившимися метаном и фреоном-12. Какое из этих двух веществ создает больший эффект? Почему?
53. Производство и продажа какого парникового газа была запрещена Киотским протоколом?
54. Нарисуйте структурную формулу закиси азота. Почему данная молекула способна поглощать инфракрасную энергию? Каков главный источник поступления закиси азота в атмосферу?
55. Взяв керн льда из антарктического ледника, ученые способны оценить общую температуру в то время, когда образовался этот лед. Объясните, как это сделать?
56. Была оценена та средняя температура в мире в 2100 году, которая будет, если выделение парниковых газов не будет снижено. Какое повышение температуры ожидается и каковы ожидаемые последствия этого повышения?
57. Опишите цели Киотского протокола в плане парниковых газов.
58. Как работает Чикагская климатическая станция?
59. Контрольный вопрос. Назовите четыре вида вашей деятельности, при которых выделяются парниковые газы. Объясните, какой газ и как именно выделяется при этом в тропосферу; не включайте в рассмотрение продукты, которые вы покупаете регулярно. Предложите изменение вашей деятельности, которое могло бы снизить парниковый эффект.
60. Контрольный вопрос. Какие действия должно предпринять правительство США для того, чтобы снизить парниковое нагревание? Должны ли межнациональные организации, такие как Организация Объединенных Наций, координировать действия в этом направлении или же собственное правительство способно достигнуть цели самостоятельно?

Глава 4

ХИМИЯ ТРОПОСФЕРЫ

Загрязнителями воздуха называют вещества, присутствующие в атмосфере в концентрациях, которые могут оказать вредное влияние на людей, животных, растения и материалы. Каждый день люди вдыхают приблизительно 20000 литров воздуха. Если в воздухе присутствуют вредные газы или токсичные частицы малого размера, то они также вдыхаются в легкие, где могут вызвать серьезные респираторные заболевания или другие проблемы со здоровьем. Приблизительно 90% всего загрязнения воздуха в США обусловлено пятью основными загрязняющими веществами: оксидом углерода (CO), диоксидом серы (SO_2), оксидами азота (NO_x), летучими органическими соединениями (в основном углеводородами) и взвешенными частицами. Основные источники этих загрязнителей и относительный вклад каждого из них в загрязнение воздуха в мире показаны на рис. 4.1. Выбросы всех этих загрязнителей в настоящее время в США регулируются.

На долю транспорта приходится приблизительно 50% всего загрязнения воздуха из антропогенных источников. Помимо CO автомобили выбрасывают NO_x и органические соединения. На долю процессов сжигания ископаемого топлива энергетическими станциями и промышленными предприятиями приходится приблизительно одна треть всех загрязняющих веществ в воздухе, главным образом в форме SO_2. «Вклад» других видов промышленной деятельности, включая сжигание твердых отходов, значительно меньше.

Если бы загрязняющие вещества были распределены равномерно над всей страной, то вредное воздействие оказалось бы значительно сниженным. Из-за того, что загрязняющие вещества обычно наблюдаются в районах городов, где в основном сконцентрированы промышленность и автомобильное движение, большие группы населения оказываются подверженными опасному воздействию, в частности в дневные часы пик. Помимо пяти основных групп загрязняющих веществ атмосфера загрязняется второстепенными загрязняющими веществами, образующимися в ходе химических реакций между основными загрязняющими веществами и другими компонентами воздуха. К второстепенным загрязняющим веществам относятся серная кислота, азотная кислота, сульфаты, нитраты (образующиеся из кислот), озон и другие фотохимические оксиданты (вызывающие образование фотохимического смога).

В данной главе рассматриваются пути образования и разложения основных загрязняющих веществ тропосферы (CO, NO_x, летучих органических соединений и SO_2). Кроме того, рассматриваются загрязняющие вещества воздуха в закрытых помещениях и роль правительства в решении проблем загрязнения воздуха.

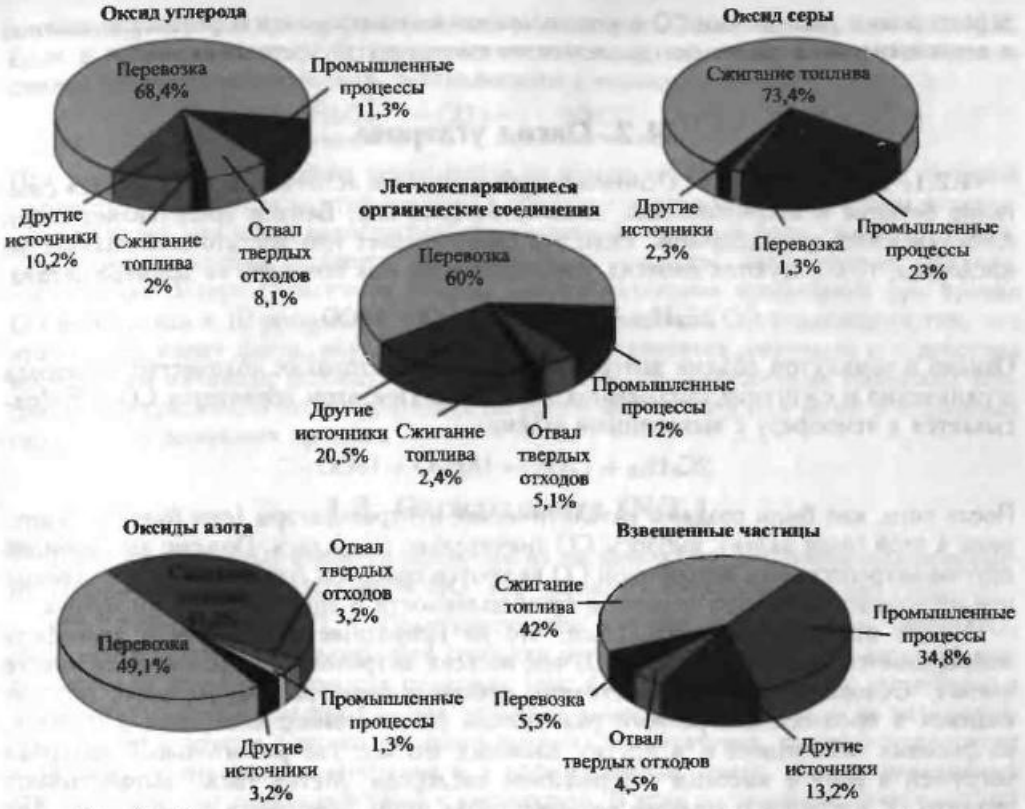


Рис. 4.1. Основные загрязняющие вещества воздуха и источники их выделения.

4.1. Химические реакции в атмосфере

В атмосфере под действием солнечного излучения образуются свободные радикалы (которые часто называют просто радикалами). Радикалы представляют собой незаряженные фрагменты молекул, которые в отличие от обычных химических веществ содержат неспаренные электроны. Из-за этого радикалы обладают высокой химической активностью и существуют очень короткое время. С радикалами связаны многие сложные, часто малоизученные реакции, которые протекают в обычной и загрязненной атмосфере.

Наиболее важным в химии атмосферы является гидроксильный радикал. Гидроксильный радикал (·OH) не имеет заряда и поэтому совершенно отличен от отрицательно заряженного гидроксильного иона (OH^-). Гидроксильный радикал записывается с точкой (·), которая обозначает неспаренный электрон.

Гидроксильные радикалы непрерывно образуются и исчезают в тропосфере. Они образуются в результате последовательности сложных реакций с участием озона, воды и диоксида азота (NO_2), которые обсуждаются далее в данной главе. Они

играют роль в разложении CO и углеводородов в атмосфере и в образовании азотной и серной кислот, а также фотохимического смога из атмосферных газов.

4.2. Оксид углерода

4.2.1. Источники CO. Основным антропогенным источником CO является сжигание бензина в автомобильных двигателях (рис. 4.1). Бензин представляет собой сложную смесь углеводородов. Если эта смесь сгорает при достаточном количестве кислорода, то образуются диоксид углерода и вода, как показано на примере октана:

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 18H_2O + 16CO_2.$$

Однако в замкнутом объеме двигателя внутреннего сгорания количество кислорода ограниченно и сжигание оказывается неполным. При этом образуется CO и выбрасывается в атмосферу с выхлопными газами:

$$2C_8H_{18} + 17O_2 \rightarrow 18H_2O + 16CO.$$

После того, как были созданы каталитические нейтрализаторы (они будут рассмотрены в этой главе далее), выбросы CO значительно снизились. Помимо автомобилей другим антропогенным источником CO являются процессы горения, осуществляемые при производстве электроэнергии, в промышленности и при уничтожении мусора.

Может показаться удивительным, что из природных источников в атмосферу выбрасывается в 10 раз больше CO, чем из всех антропогенных источников вместе взятых. Основной природный источник связан с газообразным метаном, получающимся в процессе анаэробного разложения растительного материала в болотах, на рисовых плантациях и в других влажных местах, где растительный материал погружен в воду с высоким содержанием кислорода. Метан также вырабатывают термиты. У крупного и мелкого рогатого скота метан образуется в кишечнике при переваривании пищи. Далее газ попадает в поток крови и после того, как кровь достигает легких, метан высвобождается и выделяется с дыханием. Кислородом воздуха метан окисляется до CO:

$$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O.$$

В отличие от антропогенных источников выделяемый естественным образом CO распределяется над всей поверхностью Земли. Предполагают два механизма поддержания постоянного среднего уровня CO приблизительно 0,1 ppm: (1) превращение CO в диоксид углерода по реакции с участием гидроксильных радикалов и (2) поглощение CO из атмосферы микроорганизмами в почве. В городах, где большое количество почвы заменено асфальтом и бетоном, сконцентрировано выделение большого количества CO, а природные защитные механизмы подавлены, уровень CO в атмосфере повышается.

4.2.2. Влияние CO на здоровье людей. Хотя CO является очень распространенным загрязнителем воздуха, при обычном уровне концентрации в атмосфере он не очень токсичен. Однако если он накапливается в замкнутом пространстве, то может вызывать серьезные проблемы со здоровьем.

Оксид углерода препятствует способности крови переносить кислород. В нормальном состоянии в легких кислород связывается гемоглобином (Hb) красных кровяных телец (эритроцитов) с образованием оксигемоглобина (HbO_2). Оксигемоглобин переносится потоком крови к различным частям тела, где кислород высвобождается для питания тканей.

Оксид углерода связывается гемоглобином намного более прочно, чем кислород. Если в легкие попадает CO, он вытесняет кислород из гемоглобина и тем самым снижает количество кислорода, доставляемого к тканям:

$$\underset{\text{оксигемоглобин}}{HbO_2} + CO \rightarrow \underset{\text{карбоксигемоглобин}}{HbCO} + O_2.$$

При отравлении CO лечение заключается во вдыхании чистого кислорода, который осуществляет протекание этой реакции в обратном направлении. Симптомы отравления CO те же, что и при недостаточности кислорода: головная боль, головокружение, замедленные реакции, дремота, заторможенные рефлексы, затрудненное дыхание, постепенная потеря сознания и смерть. Продолжительное пребывание при уровне CO всего лишь в 10 ppm может быть опасным. Опасность CO усиливается тем, что этот газ не имеет цвета, вкуса и запаха. Люди становятся жертвами его действия прежде, чем начинают осознавать его присутствие. На загруженных городских улицах концентрация CO может достигать 50 ppm и может быть еще выше в подземных гаражах и в дорожных пробках.

4.3. Оксиды азота (NO_x)

Диоксид азота NO_2 является основным из оксидов азота, загрязняющих атмосферу. Он образуется из оксида азота NO. Эту группу газов обозначают как NO_x.

4.3.1. Источники NO_x. Практически все антропогенные оксиды азота NO_x попадают в атмосферу в результате сгорания органического топлива в автомобилях, самолетах и на энергетических станциях (рис. 4.1). При нормальных атмосферных температурах азот и кислород — два основных компонента воздуха — не взаимодействуют друг с другом. Однако при очень высоких температурах, которые существуют в двигателях внутреннего сгорания и в промышленных печах, обычно неактивный атмосферный азот взаимодействует с кислородом. В ходе последовательных сложных реакций эти два газа соединяются с образованием NO:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO.$$

В атмосфере NO быстро взаимодействует с атмосферным кислородом с образованием NO_2. Молекула NO, подобно гидроксильному радикалу, содержит неспаренный электрон:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2.$$

Как и в случае с CO, при протекании естественных процессов в атмосферу выделяется гораздо больше оксидов азота, чем в результате деятельности людей. При грозах содержащиеся в атмосфере азот и кислород взаимодействуют с образованием NO, который затем быстро вступает в реакцию с атмосферным кислородом с образованием NO_2 в соответствии с предыдущим уравнением. Другим природным источником оксидов азота является бактериальное разложение азотсодержащих органических веществ в почве. Из-за того, что природные источники оксидов азота очень широко рассеяны, они не оказывают вредного влияния на окружающую среду.

4.3.2. Разложение NO_x в атмосфере. Независимо от происхождения NO_2 в конце концов он удаляется из атмосферы с туманом и дождем в виде азотной кислоты и нитратов (это обсуждается далее в главе 7). В результате протекания последовательности сложных реакций, включающих гидроксильные радикалы, NO_2 соединяется с паром воды с образованием азотной кислоты. В упрощенной общей форме реакция может быть записана в виде:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3.$$

Большое количество азотной кислоты в атмосфере образуется в виде водного аэрозоля. При определенных погодных условиях частицы аэрозоля слипаются в более крупные капли, из которых состоят облака, и в результате возникает кислотный дождь. Некоторая часть образующейся азотной кислоты взаимодействует в атмосфере с аммиаком и частицами металлов с образованием нитратов. Образование нитрата аммония протекает в соответствии со следующей реакцией:

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3.$$

Нитраты вымываются из атмосферы дождем или снегом или же оседают в виде твердых частиц.

4.3.3. Влияние NO_x на здоровье людей и на окружающую среду. Диоксид азота NO_2 — бурый токсичный газ с очень неприятным резким запахом. Он может вызвать раздражение глаз, воспаление тканей легких и эмфизему. Однако даже в очень сильно загрязненных районах концентрация диоксида азота в атмосфере редко бывает достаточно высокой, чтобы вызвать эти симптомы. Оксиды азота представляют серьезную проблему для здоровья из-за того, что они участвуют в образовании вторичных загрязнителей, связанных с фотохимическим смогом.

Уменьшить выделение оксидов азота из стационарных источников, в которых происходит сгорание топлива, трудно. Понижение температуры горения в топках снижает образование оксидов азота, но одновременно уменьшает и эффективность. В основном усилия ученых сконцентрированы на уменьшении выбросов в автомобилях за счет использования каталитических преобразователей.

4.4. Летучие органические соединения

Огромное количество разнообразных летучих органических соединений, включая углеводороды, попадают в атмосферу как из природных, так и из антропогенных источников (рис. 4.1). Многие из этих веществ сами по себе не являются загрязнителями, но вызывают проблемы, когда в атмосфере реагируют с другими веществами с образованием вторичных загрязнителей воздуха, связанных с фотохимическим смогом.

Нефтяная промышленность — основной антропогенный источник углеводородов в атмосфере. Бензин представляет собой сложную смесь многих летучих углеводородов. В городских районах бензин может попадать в атмосферу несколькими путями: при перекачке бензина на заправочных станциях, при заполнении емкостей для хранения и при неполном сгорании с выхлопами автомобилей и небольших двигателей газонокосилок.

В природе приятные ароматы сосны, эвкалипта и сандалового дерева обусловлены испарением из игл и листьев летучих органических соединений, называемых терпенами. На долю природных источников приходится приблизительно 85% от всего выделения летучих углеводородов. Остальные 15% поступают из антропогенных источников, но именно они вызывают озабоченность из-за того, что в этом случае летучие углеводороды распределены неравномерно и сконцентрированы в основном над городскими районами.

4.4.1. Автомобильный четырехтактный двигатель внутреннего сгорания. В развитых странах преобладают бензиновые четырехтактные двигатели внутреннего сгорания. Чтобы понять, почему такие загрязнители как NO_x, CO и летучие углеводороды образуются в автомобильных четырехтактных двигателях внутреннего сгорания, необходимо рассмотреть, как этот двигатель работает. Как показано на рис. 4.2, один полный цикл включает четыре такта (два оборота коленчатого вала)

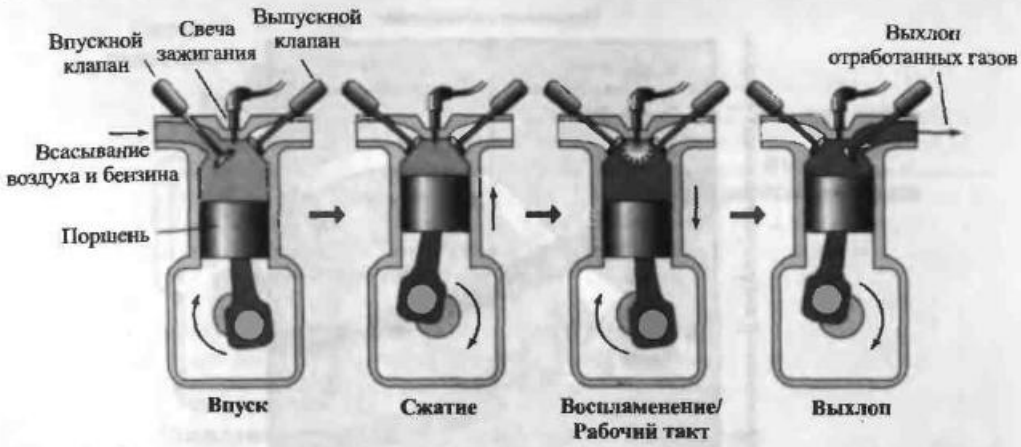


Рис. 4.2. Стадии одного полного цикла четырехтактного двигателя внутреннего сгорания. Бензиновые пары были смешаны с воздухом. 1. Стадия всасывания. Смесь воздуха и топлива (паров бензина) всасывается в камеру цилиндра двигателя при движении поршня вниз. Впускной клапан открывается, позволяя произойти всасыванию. 2. Стадия сжатия. Поршень движется вверх, сжимая смесь бензина и воздуха. Объем цилиндра становится меньше в 10 раз, а давление повышается до 50 атм. 3. Стадия воспламенения. Смесь бензина и воздуха воспламеняется искрой свечи зажигания. Температура должна повыситься до 2500°С. Цилиндр вынужден двигаться вниз, увеличивая объем, совершающий рабочий такт. 4. Стадия выхлопа. Выпускной клапан открывается, позволяя сгоревшим газам выйти в выхлопную трубу. Поршень поднимается вверх, выбрасывая выхлопные газы.

бензинового двигателя. Если сжигание бензина провести в открытом сосуде, то образуется значительно меньше загрязняющих воздух веществ, чем в автомобильном двигателе. В закрытом объеме двигателя внутреннего сгорания имеется ограниченное количество кислорода, и сгорание является неполным. В этом случае образуется CO и выбрасывается в атмосферу с автомобильным выхлопом.

Сочетание высоких температуры и давления во внутреннем пространстве двигателя внутреннего сгорания увеличивает выброс загрязняющих веществ. В цилиндре сгорания обычно нереакционный атмосферный азот взаимодействует с кислородом. В результате протекания ряда сложных реакций эти два газа соединяются с образованием NO. Не все пары бензина сгорают. Стенки цилиндра сгорания холоднее, чем остальной его объем, и это приводит к тому, что взрывное пламя гаснет в пространстве около стенок цилиндра. Не сгоревшие углеводороды выбрасываются со сгоревшим газом как загрязняющие легколетучие органические соединения.

Существенное влияние на выброс загрязняющих веществ из двигателя внутреннего сгорания имеет соотношение воздух/топливо. Регулировка карбюратора — системы впрыска топлива в двигатель — значительно снижает выброс загрязняющих веществ. Рис. 4.3 показывает, что оптимальным является соотношение воздух/топливо, равное 14,5. Переход к более богатой топливом смеси (соотношение воздух/топливо — ниже) позволяет автомобилю легче заводиться и снизить выброс NO_x и углеводородов. Но, к сожалению, это также снижает эффективность двигателя и автомобиль может проехать меньшее расстояние на том же количестве бензина. При использовании более богатой топливом смеси возрастает выброс CO из-за недостатка воздуха. При использовании более богатой воздухом смеси (соотношение воздух/топливо — выше) автомобиль будет хуже заводиться. При том, что увеличивается эффективность двигателя, одновременно увеличивается выброс NO_x.

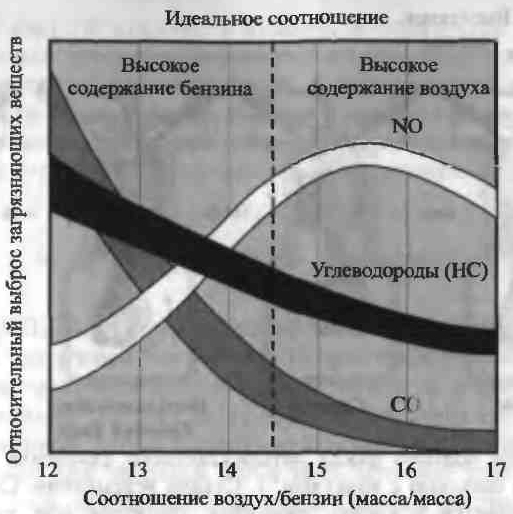


Рис. 4.3. Выброс в воздух загрязняющих веществ из четырехтактного двигателя внутреннего сгорания изменяется при изменении соотношения воздух/бензин.

Идеальным соотношением является компромисс между эффективностью двигателя и выбросом минимального общего количества загрязняющих веществ.

4.4.2. Бензиновый двухтактный двигатель. Двухтактные двигатели используются в моторных скутерах, мопедах, снегоходах, моторных лодках и в газонной технике. Из-за того, что такое устройство проще четырехтактного двигателя, его можно сделать много более легким. Такие двигатели менее дорогие. Однако в отличие от автомобильных двигателей, которые в течение десятилетий непрерывно модифицировали с целью повышения эффективности и снижения выброса загрязняющих веществ, двухтактные двигатели с начала их производства в 1940-х годах существенно не улучшились.

Двухтактный бензиновый двигатель, показанный на рис. 4.4, всасывает бензин и выпускает выхлопные газы в одном и том же такте и выбрасывает от 25% до 30% потребляемого топлива в виде несгоревших углеводородов. Следует отметить, что в двухтактном двигателе нет клапанов, а энергия производится в одном из двух тактов лучше, чем в одном из четырех. Это означает, что двухтактный двигатель работает быстрее (большее число оборотов в минуту) и с более высокой температурой, чем четырехтактный.

Бензин, который используется в двухтактных двигателях, смешивается с моторным маслом в соотношении 40 : 1. Топливо одновременно используется для смазки внутренних частей двигателя. Моторное масло имеет большую молекулярную массу, чем бензин — бензин представляет собой углеводороды ряда C_6–C_{10}, а моторное масло является смесью ряда C_{18}–C_{25}. Другой стороной двухтактного двигателя является то, что сгорание происходит при более низкой температуре, чем в четырехтактном. Из-за большей молекулярной массы моторное масло не испаряется и сгорает менее эффективно, чем бензин. В двухступенчатом цикле выхлопные газы выбрасываются из камеры сгорания цилиндра через выхлопной канал в то же самое время, когда в цилиндр через боковой канал поступает свежая порция смеси воздуха и топлива для следующего рабочего такта. Все эти факторы приводят к тому, что выхлопные газы содержат очень высокую концентрацию несгоревших углеводородов.

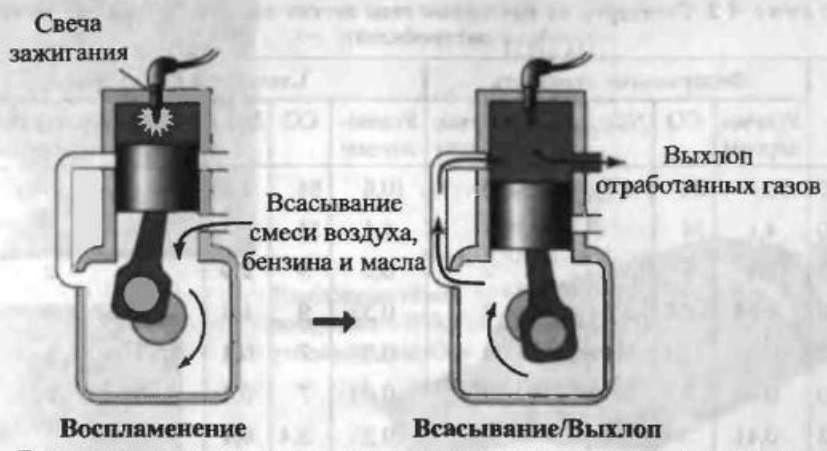


Рис. 4.4. Две стадии одного полного цикла двухтактного двигателя внутреннего сгорания. В бензин добавляется масло в соотношении 1 : 40 для смазки. 1. Поршень движется вверх, сжимая смесь воздуха и топлива, пока свеча зажигания не воспламенит топливо в рабочем такте. В то же самое время смесь воздуха и топлива засасывается ниже поршня через ввод в цилиндр. 2. После воспламенения поршень движется вниз и отработанные газы выбрасываются через выхлопной канал. В то же самое время свежий воздух и топливо вводятся через боковой канал.

Таблица 4.1. Выбросы подвесных двигателей моторных лодок.

Тип двигателя	CO (г)	NO_x (г)	Углеводороды (г)
Двухтактный двигатель	165	0,3	89
Четырехтактный двигатель	127	0,7	7
Источник: Juttner F. D. et al. Emissions of two- and four-stroke outboard engines-1: quantification of gases and VOC. Water Research 1995; 29:1976-1982.			

Было проведено сравнение выбросов из двух- и четырехтактных подвесных лодочных двигателей с одинаковыми мощностями. Результаты тестов (см. табл. 4.1) показывают, что в выхлопных газах двухтактного двигателя содержится в 12 раз большее количество углеводородов, чем в выхлопных газах четырехтактного двигателя.

По данным Агентства по защите окружающей среды США на долю двухтактных двигателей внутреннего сгорания, которые используются в снегоходах, вездеходах, лодках и т. д., приходится приблизительно 13% углеводородов, выбрасываемых средствами передвижения.

4.5. Загрязняющие вещества автомобилей и каталитический дожигатель выхлопных газов

Движущие средства с моторами являются основными источниками CO, NO_x и легкоиспаряющихся органических веществ. С 1975 года, когда по закону на всех новых автомобилях в США должны устанавливаться каталитические дожигатели выхлопных газов, выбросы этих загрязняющих веществ были значительно снижены. Данные табл. 4.2 показывают, что современные автомобили выбрасывают загрязняющих веществ на 95% меньше, чем выпускавшиеся до 1970 года, несмотря на то, что количество проезжаемых километров за последние 20 лет почти удвоилось.

Таблица 4.2. Стандарты на выхлопные газы легких движущих средств (легковых автомобилей).

Год	Федеральные стандарты				Стандарты Калифорнии			
	Углеводороды	CO	NO_x	Легколетучие углеводороды	Углеводороды	CO	NO_x	Легколетучие углеводороды
<1970	10,6	84	4,1	> 45	10,6	84	4,1	> 45
1970	4,1	34			4,1	34		
1975	1,5	15	3,1	2	0,9	9	2,0	2
1980	0,41	7,0	2,0	2	0,39	9	1,0	2
1985	0,41	3,4	1,0	2	0,39	7	0,4	2
1990	0,41	3,4	1,0	2	0,39	7	0,4	2
1993	0,41	3,4	1,0	2	0,25	3,4	0,4	2
2000	0,41	3,4	0,4	2	0,25	3,4	0,4	2

Для всех веществ, кроме углеводородов, значения выражены в граммах на 1 милю пройденного расстояния. В случае углеводородов значения выражены в граммах в пробе.

Уменьшить выброс NO_x трудно. Как было показано выше, количество образующихся в четырехтактных двигателях NO_x близко к максимальному при оптимальном стехиометрическом соотношении воздух/топливо. Один из способов снижения количеств NO и углеводородов заключается в двухступенчатом сгорании. На первом этапе система должна работать при большем содержании топлива, а на втором этапе — при большем содержании воздуха. При этом топливо сгорает в системе полностью и при невысокой температуре образуется мало NO_x. В двигателе с «послойным распределением заряда» используется такой способ для некоторого снижения выброса NO_x.

Другой способ снижения выбросов состоит в использовании каталитического дожигателя выхлопных газов тройного действия (применяется с 1981 года), названного так из-за того, что он одновременно снижает количества углеводородов, NO_x и CO в выхлопных газах. Горячие выхлопные газы из двигателя проходят через дожигатель, прежде чем попасть в глушитель. Дожигатель имеет сотовую структуру и изготавливается из керамики, покрытой благородными металлами — платиной (Pt), палладием (Pd) и родием (Rh), которые действуют как катализаторы (рис. 4.5).

В каталитическом дожигателе имеются два последовательно расположенные отделения. Когда в дожигатель входит газ, родий катализирует восстановление NO_x до газообразного азота водородом, который образуется на поверхности родиевого катализатора в результате реакции между водой и молекулами несгоревших углеводородов:

$$\text{Углеводород} + H_2O \rightarrow H_2 + CO$$

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O.$$

Далее в поток газов вводится воздух, кислородом которого в присутствии Pt и Pd катализаторов CO окисляется до диоксида углерода, а углеводороды — до воды и диоксида углерода:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

$$\text{Углеводород} + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

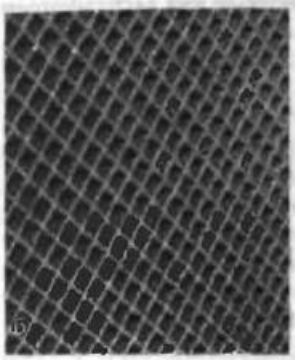


Рис. 4.5. (а) Каталитический дожигатель выхлопных газов, который с 1975 года является обязательным узлом продаваемых в США автомобилей, снижает выбросы вредных веществ. (б) Каталитический дожигатель выхлопных газов тройного действия имеет сотовую структуру, покрытую благородными металлами Pt, Pd и Rh. (в) Металлы катализируют реакции превращения NO_x и CO в азот и диоксид азота, а углеводородов — в диоксид углерода и воду.

В целом реакцию восстановления NO и окисления CO можно записать в следующем виде:

$$2NO + 2CO \xrightarrow{\text{Rh, Pt, Pd катализаторы}} N_2 + 2CO_2.$$

Окисление основного компонента бензина протекает следующим образом:

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \xrightarrow{\text{Pt, Pd катализаторы}} 16CO_2 + 18H_2O.$$

В автомобилях, оснащенных каталитическими дожигателями выхлопных газов, соотношение воздух/бензин должно быть равным 14,8 : 1. Если количество воздуха увеличить, то CO и углеводороды будут дожигаться полностью, а NO_x — не полностью. А если количество воздуха уменьшить, то результат будет противоположным.

Если условия движения нормальные, то выхлопные газы нагревают каталитический конвертор. Оптимальным температурным интервалом для его работы является 350–600°C. При 25°C эффективность каталитического дожигателя практически нулевая. Естественно, это означает, что каталитический дожигатель неэффективен, когда заводится холодный двигатель, и малоэффективен, пока двигатель разогревается.

Платина и родий являются очень дорогими металлами, но из-за того, что они не расходуются, небольших их количеств достаточно для использования в течение длительного времени. Замена каталитического дожигателя выхлопных газов может стоить более $1000. В автомобилях, оснащенных каталитическими дожигателями

выхлопных газов, должен использоваться бензин без свинца, потому что свинец образовывает покрытие на поверхности катализатора и делает его неактивным.

Федеральные стандарты на выхлопные газы автомобилей узаконены в 1970 году. В табл. 4.2 указаны стандарты на содержания веществ в выхлопных газах в различные годы. Следует обратить внимание, что разрешенные в 2000 году содержания углеводородов и CO составляют лишь одну десятую часть от разрешенных содержаний по стандартам 1970 года. Каталитические конвертеры заслужили доверие после того, как с их помощью были значительно снижены содержания загрязняющих веществ в выхлопных газах автомобилей. В настоящее время каталитические дожигатели удаляют 96% CO и углеводородов и 76% NO_x из выхлопных газов автомобилей. В будущем в соответствии с поправкой 1990 года к Закону о контроле над загрязнением воздуха в США должны быть достигнуты лучшие показатели.

4.6. Диоксид серы (SO_2)

4.6.1. Источник SO_2. Выбросы SO_2 в атмосферу являются основной причиной кислотных дождей в США. На долю процессов сжигания ископаемого топлива электростанций приходится приблизительно 90% выбросов SO_2. Промышленные процессы добавляют еще 9% (рис. 4.1). Уголь, нефть и любое другое ископаемое топливо содержит некоторое количество серы, потому что в растительном материале, из которого они образовались, присутствовали серосодержащие соединения. Уголь часто содержит дополнительное количество серы в форме пирита (FeS). Уголь, добываемый в США, обычно содержит от 1% до 4% (по весу) серы. Содержание серы в угле, добываемом в западных штатах, меньше, чем в угле, добываемом в центральных и восточных штатах. В процессе горения серосодержащего угля сера окисляется до SO_2:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2.$$

На долю природных источников приходится приблизительно половина всего выброса SO_2. Данные табл. 4.3 показывают, что главным источником является сероводород, образующийся в качестве конечного продукта анаэробного разложения серосодержащих органических соединений микроорганизмами. В атмосфере сероводород окисляется до SO_2:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O.$$

Извержения вулканов являются другим источником более концентрированного выделения SO_2. Было оценено, что при извержении вулкана Пинатубо на Филиппинах в июне 1991 года (рис. 4.6) в атмосферу выделилось 25 миллионов тонн SO_2, где он превратился в аэрозоль серной кислоты.

4.6.2. Разложение SO_2 в атмосфере: кислотный дождь. Диоксид серы SO_2 в атмосфере взаимодействует с кислородом с образованием трехокиси серы SO_3,

Таблица 4.3. Конечные продукты разложения органических соединений при аэробных и анаэробных условиях.

Элемент в органическом соединении	Конечные продукты разложения	
	Аэробные условия	Анаэробные условия
Углерод (C)	CO_2	CH_4
Азот (N)	NO_3^-	NH_3 и амины
Сера (S)	SO_4^{2-}	H_2S
Фосфор (P)	PO_4^{3-}	PH_3 и другие фосфорные соединения

которая тут же взаимодействует с паром или каплями воды с образованием серной кислоты. Механизм протекания этого процесса включает гидроксильные радикалы. Последовательность реакций можно записать следующим образом:

$$SO_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HSO_3^{\cdot}$$
$$HSO_3^{\cdot} + O_2 \rightarrow SO_3 + HOO^{\cdot}$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \text{ (газ)}$$
$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \text{ (водн.)}.$$

В атмосфере серная кислота концентрируется в нижней части облаков, где зафиксировано значение pH, близкое к 3 (приблизительно то же значение, что и в апельсиновом соке). Таким образом, растущие на больших высотах деревья и растения, которые часто закутаны облаками, могут находиться в условиях необычно высокой кислотности. Из-за того, что дождь образуется из влаги облаков всех уровней, кислотность в нем меньше, чем в нижних уровнях облаков.

Рис. 4.6. При извержении вулкана Пинатубо на Филиппинах в июне 1991 года в атмосферу было выброшено огромное количество SO_2 и пепла.

Если в воздухе имеется достаточно воды, некоторое количество SO_2 растворяется. В этом случае окисление SO_2 до H_2SO_4 происходит в основном в жидкой фазе, а не в газовой. При растворении SO_2 в воде образуется некоторое количество сернистой кислоты H_2SO_3:

$$SO_2 \text{ (газ)} + H_2O \text{ (жидк.)} \leftrightarrow H_2SO_3 \text{ (водн.)}.$$

Концентрация H_2SO_3 определяется константой равновесия этой реакции. При растворении газов в воде константу равновесия выражают через константу Генри K_H, которая в данном случае равна 1,0 М/атм при 25°C и определяется следующим образом:

$$K_H = [H_2SO_3 \text{ (водн.)}]/P,$$

где P — парциальное давление SO_2 в атмосфере, обычно равное $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ атм при концентрации SO_2, равной 0,1 ppm. Отсюда

$$1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ М} = [H_2SO_3 \text{ (водн.)}] = PK_H.$$

Хотя H_2SO_3 является слабой кислотой, ее константа диссоциации Ka достаточно высокая ($1{,}7 \cdot 10^{-2}$), так что в атмосферном аэрозоле кислота в значительной степени диссоциирована с образованием бисульфит-иона:

$$H_2SO_3 \text{ (водн.)} \leftrightarrow HSO_3^- \text{ (водн.)} + H^+ \text{ (водн.)}.$$

Из-за того, что имеется равновесие между газообразным SO_2 и растворенной H_2SO_3 (водн.), концентрация $[H_2SO_3$ (водн.)] остается на постоянном уровне $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ М.

Если рассматриваемый равновесный процесс является единственным источником сернистой кислоты, то

$$[HSO_3^- \text{ (водн.)}] = [H^+ \text{ (водн.)}],$$

и, следовательно,

$$Ka = 1{,}7 \cdot 10^{-2} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]} = \frac{[HSO_3^-]^2}{1{,}0 \cdot 10^{-7}}$$

$$[HSO_3^-\ (\text{водн.})] = 4{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{М}.$$

Таким образом, отношение концентраций HSO_3^- и H_2SO_3 равно 410 : 1 ($4{,}1 \times \times 10^{-5}/1{,}0 \cdot 10^{-7}$). Так как

$$[HSO_3^-] = [H^+] = 4{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{М},$$

то pH в каплях аэрозоля равно 4,4.

С другой стороны, если в аэрозоле присутствуют также сильные кислоты, то именно они будут определять pH. Концентрацию бисульфит-иона в капельках аэрозоля в присутствии сильной кислоты легко рассчитать по соотношению:

$$[HSO_3^-] = \frac{[1{,}7 \cdot 10^{-2}][1{,}0 \cdot 10^{-7}]}{[H^+]}.$$

Так как концентрация $[H^+]$ определяется диссоциацией сильной кислоты, то концентрация бисульфит-иона $[HSO_3^-]$ обратно пропорциональна $[H^+]$.

Растворенный SO_2 окисляется присутствующими в следовых количествах перекисью водорода (H_2O_2) и озоном (O_3) до сульфат-ионов (SO_4^{2-}). Как будет показано в следующей главе, озон и перекись водорода образуются в результате реакций фотодиссоциации в фотохимическом смоге. Бисульфит-ион (HSO_3^-) окисляется перекисью водорода или озоном до бисульфат-иона (HSO_4^-). Реакция с участием H_2O_2 может быть записана следующим образом:

$$HSO_3^- + H_2O_2 = H_2O + HSO_4^-.$$

Кислота катализирует данную реакцию. С другой стороны, на реакцию с участием озона кислота не влияет:

$$HSO_3^- + O_3 = O_2 + HSO_4^-.$$

В кислых аэрозолях с pH менее 5 окисление бисульфит-иона происходит в основном за счет каталитической реакции с H_2O_2. В аэрозолях с более высоким pH окисление осуществляется озоном O_3.

На электростанциях вместе с SO_2 обычно выбрасываются частицы пепла. Оксиды серы адсорбируются на поверхности частиц и могут переноситься на многие километры от источника, прежде чем осядут или смоются. Так же как азотная кислота и нитраты, образующиеся из NO_x, серная кислота и сульфаты вносят свой вклад в выпадение кислот.

4.6.3. Влияние SO_2 на здоровье людей и окружающую среду. Диоксид серы SO_2 — бесцветный ядовитый газ с острым неприятным запахом. Он вызывает раздражение глаз и дыхательных путей, обостряет респираторные заболевания. Дети и пожилые люди особенно чувствительны к его действию.

Диоксид серы SO_2 также вреден для растений. В частности, он наносит ущерб таким культурам, как ячмень, люцерна, хлопок и пшеница. В городе Садбери в канадской провинции Онтарио используются высокие дымовые трубы (высотой 1200 футов и выше) для того, чтобы защитить сельское хозяйство от SO_2. К сожалению, выбросы SO_2 создают проблемы повсюду, так, выбросы SO_2 из Северной Америки были зафиксированы даже в Гренландии.

4.6.4. Методы контроля выбросов SO_2. В результате действия Закона о контроле над загрязнением воздуха США от 1970 года и поправок к нему от 1990 года электростанции, использующие уголь, вынуждены были значительно снизить выбросы SO_2. Такое снижение можно достигнуть двумя путями: (1) можно удалять

серу из угля перед его сжиганием или (2) можно удалять SO_2 из потока газов в дымовых трубах после сжигания угля, но прежде, чем поток попадет в атмосферу. Обычно выбирают второй, более дешевый подход. Наиболее часто используют метод обессеривания дымовых газов, в котором содержащие серу соединения вымываются при пропускании дымовых (топочных) газов через суспензию тонко измельченного известняка ($CaCO_3$) или доломита ($CaMg(CO_3)_2$) или же их обоих в воде. При повышенной температуре карбонат кальция реагирует с SO_2 и кислородом с образованием сульфата кальция ($CaSO_4$):

$$2SO_2 + 2CaCO_3 + O_2 \rightarrow 2CaSO_4 + 2CO_2.$$

На существующих электростанциях совершенно просто и недорого установить скрубберы, в которых из дымовых газов удаляется до 9% SO_2.

Многообещающим новым методом является метод сжигания во взвешенном слое, в котором сжигается смесь тонко измельченного угля и порошкообразного известняка в потоке кислорода, поддерживающем смесь во взвешенном слое. Известняк превращается в $CaSO_4$ в соответствии с предыдущим уравнением. В данном процессе из-за того, что уголь очень тонко измельчен, реакция протекает при более низкой температуре, чем в методе обессеривания дымовых газов, и в результате образуется значительно меньше NO_x. Недостатком метода сжигания во взвешенном слое является то, что его нельзя просто добавить к существующим мощностям электростанций, но эта технология предпочтительна для новых электростанций. Недостаток обоих методов — необходимость утилизации больших количеств $CaSO_4$.

4.6.5. Законодательство в области контроля выбросов SO_2. Перед введением поправок 1990 года к закону о контроле над загрязнением воздуха США в энергетической промышленности не были склонны предпринимать действия по снижению выбросов SO_2 из-за стоимости. По закону к 2000 году общая эмиссия SO_2 должна была быть снижена до 10 миллионов тонн в год. В соответствии с этими требованиями энергетические компании должны были установить эффективные скрубберы или переключиться на использование западного угля с низким содержанием серы. Последнее требование означало потерю работы и большие экономические затруднения для шахтеров долины реки Огайо и штата Западная Вирджиния, где добывали уголь с высоким содержанием серы. По закону каждой электростанции устанавливалось разрешение на выброс определенного количества SO_2 в год. Для того чтобы легче добиться требуемого общего снижения, Агентство по защите окружающей среды США ввело систему свободной торговли разрешениями на выбросы, по которой предприятие, выбрасывающее меньшее количество SO_2, чем разрешалось, могло продать разницу другому предприятию, чей выброс SO_2 превышал разрешенный. Эта система свободной торговли разрешениями на выбросы позволила достигнуть запланированного законом уровня снижения эмиссии, но ее недостатком было то, что самые старые и грязные предприятия могли по-прежнему поддерживать высокие уровни загрязнений за счет покупки разрешений у новых, более чистых предприятий.

В период между 1980 годом и 1995 годом выбросы SO_2 при сжигании ископаемых видов топлива упали почти на 50% в Европе и на 30% в США и предполагается дальнейшее их снижение. Однако в развивающихся странах выбросы более чем удвоились и ожидается их дальнейшее увеличение по мере роста населения этих стран и индустриального развития.

4.7. Промышленный смог

Комбинация диспергированных твердых частиц и SO_2 может быть смертельно опасной. Выброшенные в атмосферу вместе при горении угля, они могут образовывать промышленный смог (иногда его называют лондонским смогом), смесь зольной пыли, сажи, SO_2 и некоторых легкоиспаряющихся органических соединений.

В XIX и XX веках смог был обычным явлением в промышленных центрах Европы и США. Он образовывался зимой, обычно в городах с холодной и влажной погодой. Видимость зачастую снижалась до нескольких метров, и люди в городах с промышленными предприятиями жили под покровом черного дыма (рис. 4.7).

Рис. 4.7. Промышленный смог образуется при горении угля и состоит из зольной пыли, сажи и SO_2.

Рис. 4.8. Фотохимический смог образуется в городах, таких как Лос-Анджелес, когда в присутствии солнечного света взаимодействуют оксиды азота и углеводороды с образованием желто-коричневой дымки.

4.8. Фотохимический смог

Причина образования фотохимического смога совершенно другая. Обычно фотохимический смог возникает как желто-коричневая дымка во время жаркой летней погоды в городах, таких как Лос-Анджелес, где автомобильное движение очень интенсивное (рис. 4.8). Реакции, которые приводят к его образованию, инициируются солнечным светом и включают углеводороды и оксиды азота, выделяющиеся с выхлопными газами автомобилей. Коричневатый цвет дымки определяется диоксидом азота (NO_2).

4.8.1. Образование гидроксильных радикалов. Для образования смога требуется солнечный свет. Когда солнечный свет достигает поверхности Земли, весь ультрафиолетовый свет с высокой энергией оказывается поглощенным в стратосфере. Как видно из рис. 4.9, среди компонентов выхлопных газов автомобилей только диоксид азота NO_2 способен поглощать видимый свет, достигающий поверхности Земли:

$$NO_2 + \text{солнечный свет (с длиной волны менее 320 нм)} \rightarrow NO + O.$$

реакция фотодиссоциации

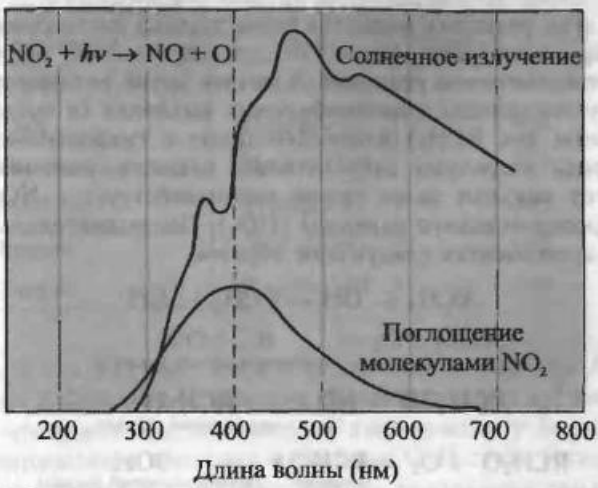


Рис. 4.9. При $\lambda < 400$ нм молекулы NO_2 поглощают солнечный свет с образованием атомов кислорода.

Атомы O сразу же реагируют с атмосферным кислородом с образованием озона O_3 в нижнем слое стратосферы:

$$O + O_2 \rightarrow O_3.$$

Из-за того, что для образования каждой молекулы озона требуется, чтобы молекула NO_2 вступила в реакцию фотодиссоциации, то таким путем не может получаться концентрация озона, превышающая концентрацию самого NO_2. Более того, образующийся в результате фотохимической реакции оксид азота NO может взаимодействовать с озоном, снижая его концентрацию даже больше, так как при этой реакции образуется дополнительное количество NO_2:

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

Образующийся озон поглощает синий свет в видимой области спектра (с длиной волны менее 310 нм) и фотодиссоциирует:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O.$$

Образовавшийся атом кислорода (имеющий шесть электронов) взаимодействует с паром воды в атмосфере и отнимает атом водорода (с его электронами), в результате чего образуется гидроксильный радикал (с семью электронами):

$$O + H_2O \rightarrow 2\,^{\cdot}OH \text{ (гидроксильный радикал)}.$$

Таким путем одна молекула NO_2 производит два гидроксильных радикала.

Концентрация гидроксильных радикалов не увеличивается выше определенного предела, потому что в тропосфере также протекают реакции, в которых они расходуются. Гидроксильные радикалы могут взаимодействовать с другими радикалами:

$$^{\cdot}OH + {}^{\cdot}NO_2 \rightarrow HNO_3$$

$$^{\cdot}OH + HOO^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2$$

$$2\,^{\cdot}OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Образующиеся в этих реакциях вещества очень хорошо растворимы в воде и удаляются из тропосферы с осадками. Из-за того, что образование гидроксильного радикала является фотохимической реакцией, в ночное время реакция останавливается.

Несгоревшие углеводороды в автомобильных выхлопах (в последующем уравнении они обозначены как RCH_3) взаимодействуют с гидроксильными радикалами с образованием ряда вторичных загрязняющих веществ, включая углеводородный радикал $RO_2^{\cdot}$. Этот радикал далее также взаимодействует с NO с образованием альдегидов и гидропероксидного радикала ($HO_2^{\cdot}$). Последовательный механизм протекания реакции записывается следующим образом:

$$RCH_3 + {}^{\cdot}OH \rightarrow R\dot{C}H_2 + H_2O$$

$$R\dot{C}H_2 + O_2 \rightarrow \underset{\text{пероксиалкильный радикал}}{RCH_2OO^{\cdot}}$$

$$RCH_2OO^{\cdot} + NO \rightarrow \underset{\text{алкоксидный радикал}}{RCH_2O^{\cdot}}$$

$$RCH_2O^{\cdot} + O_2 \rightarrow \underset{\text{альдегид}}{RCHO} + \underset{\text{гидропероксидный радикал}}{{}^{\cdot}OOH}$$

$$HOO^{\cdot} + NO \rightarrow NO_2 + {}^{\cdot}OH.$$

На каждой стадии этого процесса образуется радикал. Уравнение общей реакции получается суммированием отдельных стадий.

$$RCH_3 + 2O_2 + 2NO \rightarrow RCHO + 2NO_2 + H_2O.$$

Из одной молекулы NO_2 образуются два гидроксильных радикала в соответствии со следующей реакцией:

$$NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2\,{}^{\cdot}OH.$$

Умножив это уравнение на 2 и сложив с предыдущим уравнением, получаем следующее уравнение:

$$RCH_3 + 2O_2 + H_2O \rightarrow RCHO + 4\,{}^{\cdot}OH.$$

В данном процессе из каждой молекулы углеводорода образуются четыре гидроксильных радикала. Реакция является каталитической. Очень небольшое количество радикалов может вызвать образование большого количества продукта из-за образования в каждом цикле четырех радикалов.

4.8.2. Взаимодействие гидроксильных радикалов с органическими соединениями.

Отщепление водорода.

Гидроксильный радикал будет взаимодействовать с определенным несгоревшим углеводородом из автомобильных выхлопных газов в зависимости от числа и типа связей C–H в углеводороде. Не все C–H связи одинаково активны. Чтобы сравнить реакционную способность молекул углеводородов, необходимо знать энергии диссоциации C–H связей. Реакцию диссоциации можно записать следующим образом:

$$R{-}H \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}.$$

Стабильность радикала R зависит от его структуры. Неспаренный электрон атома углерода оказывается стабилизированным, если этот атом присоединен к другому углеродному заместителю. По этой причине третичная C–H связь диссоциирует легче, чем вторичная C–H связь, а вторичная связь диссоциирует легче, чем первичная C–H связь. В табл. 4.4 перечислены энергии диссоциации определенных C–H связей.

Ароматические углеводороды имеют высокие энергии диссоциации C–H связи из-за гибридизации. Ароматические атомы углерода имеют sp^2-гибридизацию, а не

Таблица 4.4. Энергии диссоциации С–Н связей.

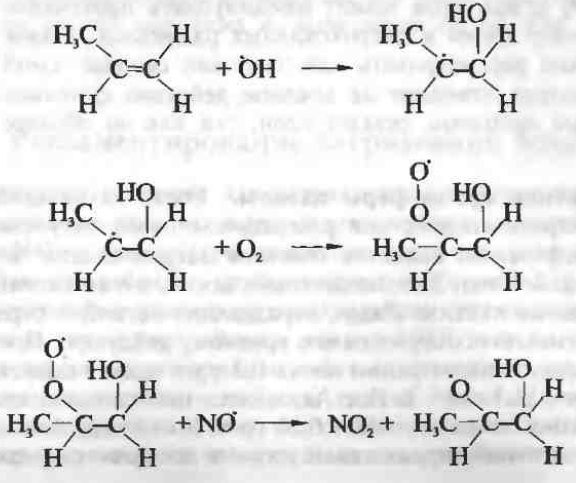
Соединение	Связь	Энергия (кДж/моль)
Метан	$H_3C–H$	427
Этан	$H_3CH_2C–H$	406
Пропан (метилен)	$(H_3C)_2HC–H$	393
Метанол	$HOH_2C–H$	393
Бензол	$H_5C_5C–H$	427
Толуол	$H_5C_6H_2C–H$	326

sp^3-гибридизацию, как в случае алифатических атомов углерода. Ароматические С–Н связи с sp^2-типом гибридизации короче и прочнее связей с sp^3-гибридизацией.

Из-за того, что самая высокая энергия диссоциации у бензола и органических соединений, содержащих в основном метильные С–Н связи (этанол, метанол, этан), скорость их взаимодействия с гидроксильными радикалами самая низкая. При увеличении числа вторичных С–Н связей (больше метиленовых групп) скорость реакции увеличивается. В этом случае скорость реакции подчиняется закономерности н-бутан < пентан < н-гексан < н-гептан < н-октан. Более высокие скорости реакции наблюдаются для производных бензола с метильными группами, таких как толуол и ксилол. Метиленовый радикал, образующийся при отрыве водорода гидроксильным радикалом, стабилизируется ароматическим кольцом. В этом случае свободный электрон на метильном углероде, присоединенном к бензольному кольцу, делокализован по всей π-орбитальной системе.

Присоединение к двойным связям.

С алкенами гидроксильные радикалы взаимодействуют даже с большей скоростью, чем в случае реакции отрыва атома водорода от углеводородов. В этой реакции не происходит отрыв атома водорода, а гидроксильный радикал присоединяется к двойной связи. В двойной связи π-электроны удерживаются не так прочно и могут участвовать во взаимодействии с радикалами. Ниже показан механизм реакции присоединения гидроксильного радикала к пропену (пропилену):



Образующийся в этом процессе диоксид азота NO_2 может далее приводить к образованию озона, а продукты реакции присоединения, ацетальдегид, формальдегид и 2-гидроксипропаналь, могут вступать в реакции, приводящие к образованию вторичного смога.

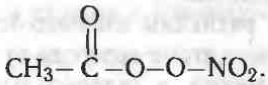
4.8.3. Вторичные реакции образования смога. В предыдущей последовательности реакций, протекающих при взаимодействии гидроксильного радикала с углеводородом, в качестве продуктов получаются альдегиды. Далее в тропосфере они могут претерпевать дальнейшие превращения. Для всех образующихся альдегидов имеет место следующая последовательность реакций. Приведем ее на примере ацетальдегида:

$$CH_3CHO + {}^{\cdot}OH \rightarrow CH_3\dot{C}O + H_2O$$

$$CH_3\dot{C}O + O_2 \rightarrow CH_3COOO^{\cdot}$$

$$CH_3COOO^{\cdot} + {}^{\cdot}NO_2 \leftrightarrow \underset{\text{пероксиацетилнитрат}}{CH_3COOONO_2}.$$

Пероксиацетилнитрат имеет следующее строение:



Он является компонентом смога, который вызывает наиболее сильное раздражение глаз. Молекулы пероксиацетилнитрата сравнительно стабильные с длительным временем жизни в более холодном воздухе. Из-за этого они могут переноситься на большие расстояния. В условиях более теплого климата пероксиацетилнитрат распадается с выделением NO_2 и при этом может инициировать протекание описанного выше цикла с образованием озона и гидроксильных радикалов. Таким образом, пероксиацетилнитрат можно рассматривать как источник оксидов азота. Озон, альдегиды и пероксиацетилнитрат отвечают за вредное действие фотохимического смога, но наиболее серьезные проблемы создает озон, так как он образуется в наибольших количествах.

4.8.4. Загрязнение тропосферы озоном. Озон, находящийся в стратосфере, защищает нас от вредного действия ультрафиолетового излучения Солнца, однако находясь в тропосфере, он является опасным загрязняющим веществом. Озон — сильный окисляющий агент. Это бесцветный, едкий, очень активный газ, раздражающий глаза и носовые каналы. Люди, страдающие астмой и сердечной недостаточностью, особенно сильно подвержены его вредному действию. Пребывание в течение 1–2 часов при уровне концентрации озона 0,3 ppm может вызвать плохое самочувствие и затруднение дыхания. В Лос-Анджелесе школьников оставляют дома, если уровень концентрации озона достигает 0,35 ppm. К счастью, благодаря контролю над загрязнениями в настоящее время такой уровень достигается редко.

Озон также очень токсичен для растений. В Калифорнии повреждения посевов озоном и другими загрязняющими веществами оцениваются миллионами долларов в год. Также озон повреждает корд и резину в шинах и щетки стеклоочистителей.

4.9. Инверсия температуры и смог

При определенных метеорологических и географических условиях образуются одновременно промышленный и фотохимический смог. Обычно температура воздуха в тропосфере снижается с высотой (рис. 3.1). При нагревании у земной поверхности воздух расширяется, становится менее плотным и поднимается вверх. При этом более холодный воздух сверху занимает его место. Далее холодный воздух нагревается и тоже поднимается. Благодаря этому процессу воздух все время обновляется, и загрязняющие вещества рассеиваются вертикальными потоками и господствующими ветрами (рис. 4.10а).

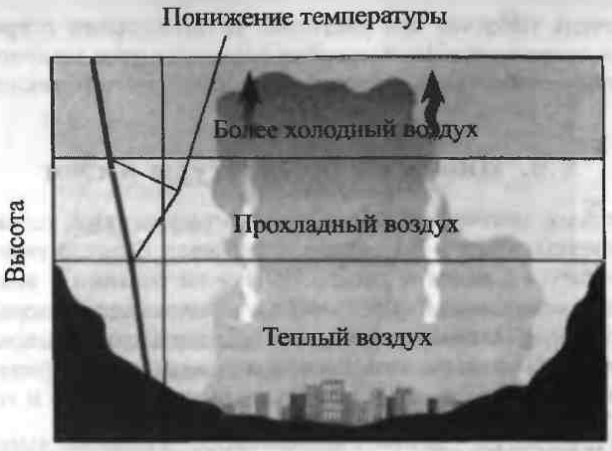
Иногда наблюдается обращение обычного направления изменения температуры, называемое инверсией температуры. В этом случае с увеличением высоты от поверхности земли после первоначального снижения температура воздуха, вместо того, чтобы продолжать понижаться, начинает повышаться. Поверх более холодного воздуха вблизи поверхности земли образуется колпак из теплого воздуха (рис. 4.10б). Более холодный и плотный слой не может подняться вверх через колпак теплого воздуха над ним и остается запертым таким образом иногда в течение нескольких дней. В этом случае вертикальная циркуляция отсутствует, и загрязняющие вещества накапливаются.

Серьезный случай произошел в 1948 году в промышленном районе Донора Велли в штате Пенсильвания. В результате инверсии температуры промышленный смог оставался над долиной в течение 5 дней. Много людей умерло, и почти половина населения пострадала от респираторных заболеваний. В 1952 году аналогичный случай произошел в Лондоне, в результате которого было зафиксировано 4000 смертей. В этом случае главной причиной загрязнения воздуха стал дым от угля, сжигаемого для обогрева домов и рабочих мест.

Если инверсия температуры происходит в районе, частично окруженном горами (например, в Лос-Анджелесе, Денвере или Солт-Лейк-Сити), образование фотохимического смога оказывается особенно серьезным. В этом случае окружающие горы не позволяют загрязняющим веществам рассеиваться горизонтально. Покров из них остается над городом до тех пор, пока не изменится погода или ветер не рассеет загрязненный воздух.

4.10. Регламентирование загрязнения воздуха

Американский закон о контроле над загрязнением воздуха от 1970 года ввел стандарты на качество воздуха по пяти загрязняющим веществам: взвешенным частицам, SO_2, CO, NO_x и озону. Через несколько лет к этому списку был добавлен свинец. Свинец добавляли в бензин для предотвращения детонации, и большие количества свинца выделялись в атмосферу с выхлопными газами двигателей, создавая серьезные проблемы в городских районах, пока в 1975 году не прекратилось это производство. Несмотря на то, что удалось добиться серьезного улучшения качества воздуха, в том числе резко снизить выбросы свинца (рис. 4.11), многие городские районы не отвечали стандартам вплоть до конца 1980-х годов. Поэтому в 1990 году в законе о контроле над загрязнением воздуха были введены более жесткие стандарты.



а Нормальные условия

б Инверсия температуры

Рис. 4.10. (а) При нормальных погодных условиях нагретый у поверхности земли воздух поднимается и смешивается с прохладным воздухом, расположенным вверху. Загрязняющие вещества рассеиваются вверх. (б) Когда происходит инверсия температуры, слой теплого воздуха располагается поверх прохладного воздуха и не позволяет ему подниматься. Любые загрязняющие вещества удерживаются под теплым колпаком, пока не изменится погода.

Серьезной проблемой, не учтенной в первоначальной редакции Закона о контроле над загрязняющими веществами, были выбросы тысяч тонн нерегулируемых опасных химических реагентов, многие из которых могут быть канцерогенными. Поправками от 1990 года было введено требование, чтобы промышленные предприятия, выбрасывающие любые из 189 названных токсичными веществ, установили средства контроля, способные снизить эти выбросы по крайней мере на 90%. К 2003 году все промышленные предприятия должны были выполнить требования.

Как уже было отмечено выше, поправки от 1990 года включали и другие важные условия: предприятия, на которых используется сжигание угля, должны уменьшить ежегодные выбросы SO_2 до 10 миллионов тонн к 2000 году, новые автомобили должны соответствовать более строгим стандартам на содержание вредных веществ

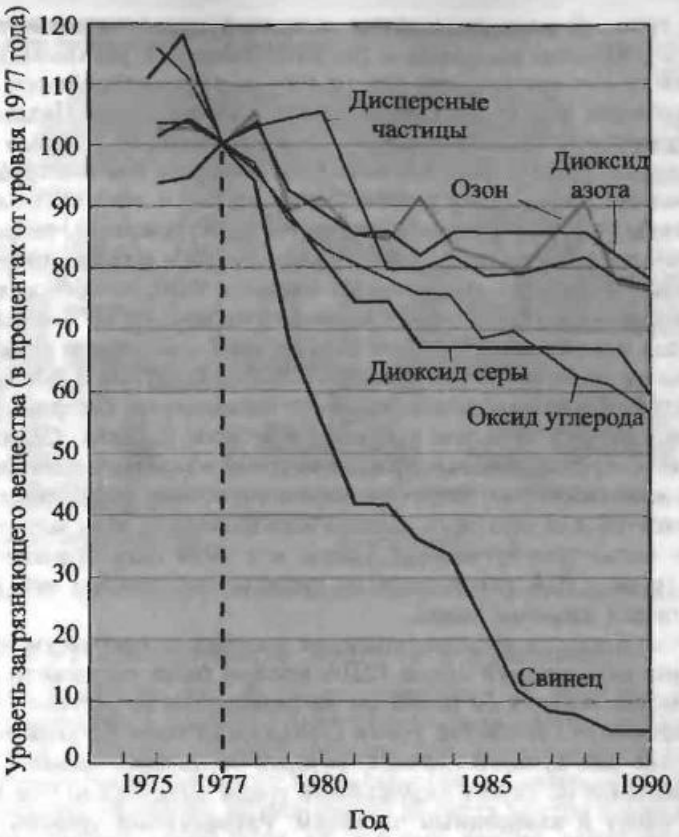


Рис. 4.11. Снижение уровней шести загрязняющих веществ в воздухе по сравнению с уровнями 1977 года, взятыми за 100%. Наиболее резкое снижение было достигнуто по выбросам свинца. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 3rd ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990).

Таблица 4.5. Национальные стандарты качества воздуха, установленные Управлением по охране окружающей среды США в 1992 году.

Загрязняющее вещество	Период времени*	Предельное содержание (1992 г.)	Предполагаемое предельное содержание (1996 г.)
Оксид углерода	8 часов	9 ppm	Без изменений
	1 час	35 ppm	
Диоксид серы	1 год	0,03 ppm	Без изменений
	24 часа	0,14 ppm	
	3 часа	0,5 ppm	
Оксиды азота	1 год	0,05 ppm	Без изменений
Озон	1 час	0,12 ppm	0,018 ppm
Взвешенные частицы	1 год	50 мкг/м^3	Уменьшить допустимый
с размером <10 мк	24 часа	150 мкг/м^3	диаметр до 2,5 мк

* Период, в течение которого измерялась и усреднялась концентрация.

в выхлопных газах. В настоящее время легкие грузовые машины (внедорожники, микроавтобусы и пикапы) выделяют в три раза больше загрязняющих веществ, чем средняя пассажирская машина, так как на них не распространяются требования об уровне загрязняющих веществ, но скоро это может измениться. Недавно Управление по охране окружающей среды предложило новые правила, по которым пассажирские движущие средства к 2004 году должны удовлетворять тем же требованиям. Для этого автопроизводители разрабатывают более чистые и эффективные автомобили, включая автомобили с топливными элементами, электромобили, гибридные автомобили, в которых вместе работают электрические батареи и бензиновые двигатели.

С 1992 года в городах с неприемлемо высокой эмиссией CO для ее снижения предписано продавать в зимнее время бензин, содержащий 2,7% кислорода. Содержание кислорода может быть увеличено добавлением этанола или метанола, но более предпочтительным является метил-трет-бутиловый эфир с более высоким октановым числом. При сгорании улучшенного бензина с повышенным содержанием кислорода выделяется меньше CO, чем при сгорании обычного бензина. Однако в нескольких штатах метил-трет-бутиловый эфир, известный канцерогенными свойствами по отношению к животным, был зафиксирован в грунтовых водах после протечек из подземных емкостей для хранения. Штаты Калифорния и Мэн начали сворачивать использование метил-трет-бутилового эфира, и в 1999 году Управление по охране окружающей среды США рекомендовало существенно снизить его использование из-за опасности для здоровья людей.

По закону о контроле над загрязнением воздуха и поправкам к нему Управление по охране окружающей среды США должно было установить национальные стандарты качества воздуха по основным загрязняющим веществам (табл. 4.5). Для каждого загрязняющего вещества этими стандартами была установлена концентрация, усредненная для данного периода, которая не должна превышаться. В конце 1996 года Управление по охране окружающей среды предложило еще более жесткие стандарты по озону и взвешенным частицам. Разрешенный уровень концентрации озона снижался с 0,12 до 0,08 ppm, а разрешенный размер (диаметр) взвешенных частиц уменьшался с 10 до 2,5 мкм. Из-за стоимостных затрат и недоказанности положительного влияния на здоровье людей более жестким стандартам противодействовали представители промышленности, губернаторы штатов и городские власти, и они не были приняты.

В 1998 году Управление по охране окружающей среды США обнародовало новые правила. Они направлены на устранение распространения за границы 22 расположенных на востоке промышленных штатов выбросов загрязняющих веществ, вызывающих образование смога. На электростанциях в этих штатах должны были быть ограничены выбросы оксидов азота NO_x, являющихся предшественниками образования озона и фотохимического смога.

Загрязнение воздуха является распространенной во всем мире проблемой, во многих странах много более серьезной, чем в Соединенных Штатах Америки. Например, в городах Мехико и Сан-Паоло, а также во многих промышленных городах Китая, Восточной Европы и прежнего Советского Союза люди живут под покровом токсичного смога. Солнце скрыто под покровом смога. Распространены респираторные заболевания и высока детская смертность, но протестов очень мало, потому что смог и загрязнения означают рабочие места.

Очищение атмосферы будет дорогим, необходима смена экономических приоритетов, в частности, в развивающихся странах мира. Однако, если продолжать выбрасывать загрязняющие вещества в воздух, то это будет иметь значительно более серьезные последствия.

Рис. 4.12. Источники основных загрязняющих веществ в воздухе внутри помещений.

4.11. Загрязнение воздуха в помещениях

Вы можете чувствовать себя более защищенными от действия загрязняющих веществ внутри помещения. Однако в современных герметичных жилищах и офисах это часто не так. В строениях с плохой циркуляцией свежего воздуха или отсутствием ее загрязняющие вещества могут накапливаться до опасного уровня. Рис. 4.12 показывает источники основных загрязняющих веществ внутри помещения.

Курение представляет собой одну из опасных причин загрязнения воздуха в помещениях. Помимо никотина табачный дым содержит все основные загрязняющие вещества (CO, NO_2) и взвешенные частицы, образующиеся при горении, в высоких концентрациях. Также в табачном дыме содержатся многие летучие органические соединения, такие как альдегиды (формальдегид), кетоны (ацетон), углеводороды и органические кислоты. Из-за того, что табак в сигарете плотно упакован в бумагу, воздух не может поступать к горящему табаку свободно, и процесс горения происходит при более низкой температуре, пока курильщик не затягивается, прокачивая воздух через сигарету. Соответственно большую часть времени, когда курильщик не затягивается, выделяемый в окружающее пространство дым содержит больше продуктов неполного сгорания, чем дым, вдыхаемый курильщиком при затяжке. По этой причине во многих местностях запрещают курение в ресторанах, чтобы оградить посетителей от табачного дыма, содержащегося в воздухе. Риск, который представляют собой курящие для некурящих людей, вызывает большую озабоченность.

Из-за низкой температуры горения в сигаретном дыме содержится смола, состоящая из больших углеводородных молекул и никотина. Курение также увеличивает содержание вдыхаемых взвешенных частиц внутри помещения. Исследованиями была установлена связь между уровнем показателя $PM_{2,5}$ (частицы с диаметрами 2,5 мкм и менее независимо от их происхождения) и респираторными заболеваниями. Например, маленькие дети курящих людей чаще заболевают астмой, чем дети некурящих. Курение бывает причиной эмфиземы, рака легких и коронарной болезни сердца.

Газовые и дровяные плиты, керосиновые обогреватели и неисправные печи являются потенциальными источниками NO_x и CO. При горении органических материалов (биомассы) также выделяются полиядерные ароматические углеводороды. Существует большое количество полиядерных ароматических молекул. Уровень их концентрации в воздухе часто определяют, измеряя концентрацию лишь одного соединения — бензопирена. В домах с дровяными печами и открытыми каминами часто имеется повышенное содержание бензопирена.

Краска, жидкости для снятия краски и растворители, бензин и пестициды, которые многие люди хранят в подвалах, выделяют вредные пары и пыль. Формальдегид — это ядовитый, едкий газ, выделяющийся из полимеров, которые используются при производстве определенных типов изолирующей пены и в качестве наполнителя мебели, из новых напольных покрытий и панелей. Одежда после сухой чистки также может создавать проблемы, так как следовые количества вредных летучих растворителей, использующихся в процессе чистки, могут сохраняться в одежде и позднее выделяться. Даже горячие душ и ванна могут быть вредными из-за того, что из хлорированной воды может выделяться хлороформ.

Другим особенно опасным из-за своей незаметности загрязняющим веществом в воздухе является радон (обсуждается в главе 11). Он проникает через плиты основания в подвал из находящихся в почве минералов, содержащих уран. В некоторых домах до сих пор присутствует опасный при вдыхании асбест, который используется для изоляции печей и труб.

Помимо первоочередного предотвращения попадания загрязняющих веществ внутрь здания, другой путь контроля загрязнения воздуха внутри помещения состоит в установлении теплообменников типа воздух–воздух, которые обеспечивают циркуляцию воздуха без неблагоприятного нарушения температуры внутри помещения. Также помогают снизить содержание загрязняющих веществ внутри помещений кондиционеры, дымоочистители и пылесосы.

4.12. Дополнительные источники информации

Jacobson M. Z., Atmospheric Pollution. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002.

Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. Atmospheric Chemistry and Global Change. New York: Oxford University Press, 1999.

Wayne R. P. Chemistry of Atmospheres. 3rd. ed. New York: Oxford University Press, 2000.

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. London: Academic Press, 1994.

EPA website: www.epa.gov

4.13. Вопросы и задачи

1. Назовите основные загрязняющие вещества в воздухе. Перечислите пять основных загрязняющих веществ.
2. Перечислите пять веществ, на долю которых приходится 90% загрязнений в воздухе в США. Каков источник появления каждого из этих веществ?
3. Какие основные загрязняющие вещества образуются при следующих видах деятельности:
   а. Автомобильные грузоперевозки;
   б. Производство электроэнергии.

4. Дайте определение второстепенным загрязнителям воздуха. Перечислите второстепенные загрязняющие вещества.
5. Что такое свободный радикал? Чем гидроксильный радикал отличается от гидроксильного иона?
6. Напишите уравнения реакций образования CO и CO_2 при сгорании ископаемых видов топлива. Какой из этих газов (CO или CO_2) образуется в каждом из следующих случаев:
   а. Бензин сгорает в автомобильном двигателе;
   б. Уголь сгорает в открытом камине.
7. Допустим, что бензин состоит из октана C_8H_{18}. Рассчитайте стехиометрическую массу воздуха, необходимого для сгорания 1,0 кг октана. Примите, что в воздухе содержится 20% кислорода. Рассчитайте оптимальное соотношение бензин/воздух.
8. Из каких источников, природных или антропогенных, в тропосферу выделяется большее количество CO?
   а. Перечислите природные источники CO;
   б. Опишите протекающие в природе процессы удаления CO из тропосферы;
   в. Укажите две причины того, что в городах концентрация CO выше, чем в сельской местности.
9. Почему почти все антропогенное выделение NO_x происходит вследствие сгорания бензина в двигателях внутреннего сгорания? Напишите реакции, показывающие, как в двигателе образуется NO_2 из O_2 и N_2.
10. Напишите льюисовскую электронно-точечную структуру N_2O. Можно ли ее записать в виде $N_2O^{\cdot}$?
11. Напишите льюисовскую электронно-точечную структуру NO. Почему ее записывают в виде $NO^{\cdot}$?
12. С использованием химических реакций опишите удаление NO_2 из тропосферы.
13. Используя диаграммы, опишите следующее:
   а. Четырехтактный двигатель внутреннего сгорания;
   б. Двухтактный двигатель внутреннего сгорания.
14. Сравните двухтактный и четырехтактный двигатели:
   а. Числа оборотов в минуту;
   б. Рабочие температуры;
   в. Выделение углеводородов;
   г. Стоимости.
15. Какое соотношение воздух/бензин является оптимальным в четырехтактном двигателе?
   а. Что происходит с выбросом углеводородов, если сделать большее соотношение?
   б. Что происходит с выбросом NO_x, если сделать меньшее соотношение?
   в. Что происходит с расходом бензина, если сделать большее соотношение?
16. Ваш автомобиль плохо заводится. Автомеханик предложил отрегулировать двигатель на подачу более богатой бензином смеси, чтобы двигатель заводился лучше. Как это повлияет на выбросы углеводородов, NO_x и CO?
17. Сравните выбросы углеводородов, NO_x и CO в двух- и четырехтактных двигателях.
18. Почему каталитический дожигатель выхлопных газов называют устройством тройного действия?

19. Нарисуйте схему каталитического дожигателя и объясните, каким образом он уменьшает количества загрязняющих веществ в автомобильных выхлопах. Каталитические дожигатели снижают автомобильные выбросы загрязняющих веществ на 95%. Почему требуются устройства с более высокой эффективностью?
20. Напишите следующие каталитические реакции, протекающие в каталитическом дожигателе:
    а. Удаление CO из выхлопных газов;
    б. Удаление несгоревшего октана из выхлопных газов;
    в. Удаление NO из выхлопных газов.
21. Перечислите катализаторы, использующиеся в каталитическом дожигателе выхлопных газов. Почему они нанесены на поверхность керамической сотовой структуры?
22. Почему использование бензина со свинцовыми добавками снижает эффективность каталитического дожигателя выхлопных газов?
23. Насколько снижено содержание CO, NO_x и углеводородов в выхлопных газах автомобилей после каталитического дожигателя с 1975 года?
24. Каковы основные антропогенные источники SO_2? Почему при горении угля выделяется SO_2? Напишите уравнения реакций, происходящих в атмосфере с участием SO_2.
25. Рассчитайте pH дождевой воды при равновесии с воздухом, содержащим SO_2 с концентрацией 2 ppm.
26. Вы измерили величину pH дождевой воды и получили значение 4,2. Предполагая, что кислотность дождевой воды вызвана SO_2, рассчитайте концентрацию SO_2, которая должна находиться в воздухе.
27. Какова величина pH аэрозоля, находящегося при равновесии с воздухом, содержащим CO_2 с концентрацией 250 ppm. Используйте значение $K_H = 3{,}4 \times \times 10^{-2}$ моль/л, полученное при 25°C.
28. Рассчитайте значение pH дождевой воды при равновесии с воздухом, содержащим SO_2 с концентрацией 5 ppm.
29. Какое вредное воздействие оказывает SO_2 на здоровье людей?
30. Объясните два метода удаления SO_2 из дымовых газов.
31. Объясните, являются ли очень высокие дымовые трубы хорошим способом сброса опасных промышленных газов.
32. Объясните, каким образом в способе обессеривания дымовых газов удаляется SO_2.
33. Что такое способ сжигания угля во взвешенном слое?
34. Назовите две области использования $CaSO_4$, получаемого в способе обессеривания дымовых газов.
35. Объясните, как в 1980-х годах изменились выбросы SO_2:
    а. В США;
    б. В Европе;
    в. В развивающихся странах.
36. Какие два загрязняющих вещества вызывают образование фотохимического смога?
37. С использованием уравнений химических реакций объясните, каким образом образуется фотохимический смог при действии солнечного света на NO_2. Покажите, как образуется радикал гидроксила.
38. Сколько гидроксильных радикалов образуется в тропосфере из каждой молекулы углеводорода?

39. Напишите уравнения двух реакций, показывающих, каким образом гидроксильные радикалы разлагаются в тропосфере.
40. Концентрация гидроксильного радикала $OH^{\cdot}$ в воздухе равна $5 \cdot 10^7$ молекул/см^3. Переведите эту концентрацию в единицы ppbv и pptv (количество частей на триллион).
41. Опишите механизм образования гидроксильных радикалов в незагрязненном воздухе.
42. Предположим, что в автомобильных выхлопных газах содержится несгоревший пентан (C_5H_{12}). Напишите реакцию взаимодействия пентана с гидроксильным радикалом. Данный процесс является реакцией присоединения или реакцией отщепления?
43. Какой из следующих углеводородов быстрее взаимодействует с гидроксильным радикалом и почему:
    а. Бутан;
    б. Октан.
44. Какое из следующих ароматических соединений быстрее взаимодействует с гидроксильным радикалом и почему:
    а. Бензол;
    б. Ксилол.
45. Предположим, что в автомобильных выхлопных газах содержится несгоревший 2-пентен. Напишите последовательные реакции, протекающие при взаимодействии 2-пентена с гидроксильным радикалом. Какие продукты реакции образуются?
46. Протекает ли реакция взаимодействия 2-октена и гидроксильного радикала быстрее, чем реакция между октаном и гидроксильным радикалом? Если первая реакция протекает быстрее, то во сколько раз и почему?
47. Напишите реакцию взаимодействия пропаналя и гидроксильного радикала. Какие продукты образуются?
48. Изобразите структуру пероксиацетилнитрата.
49. Ответьте на следующие вопросы относительно поведения пероксиацетилнитрата:
    а. Каково время жизни пероксиацетилнитрата?
    б. Какие продукты образуются при его разложении в более теплом воздухе?
    в. Почему это вещество рассматривается как источник оксидов азота?
50. Какое вещество придает оранжево-коричневую окраску смогу?
51. Объясните на схеме, как происходит инверсия температуры. Какие географические особенности способствуют формированию явления инверсии?
52. В каком году был введен американский закон о контроле над загрязнением воздуха? На какие пять загрязняющих веществ в воздухе были установлены стандарты в нем?
53. На какие загрязняющие вещества в воздухе были ужесточены стандарты в поправках от 1990 года к американскому закону о контроле над загрязнением воздуха?
54. Что такое американские национальные стандарты качества воздуха по основным загрязняющим веществам?
55. Какие новые правила ввело после 1992 года американское Управление по охране окружающей среды для городов с высоким уровнем CO в тропосфере?
56. Укажите три химических вещества, которые можно добавлять в бензин для повышения содержания кислорода.

57. Изобразите структуру метил-трет-бутилового эфира. Почему в Калифорнии его больше не используют в качестве добавки к бензину?
58. Назовите четыре класса химических соединений, являющихся компонентами табачного дыма.
59. В чем заключается риск для некурящих людей при вдыхании табачного дыма, содержащегося в воздухе?
60. Как измерить концентрацию пероксиацетилнитратов в воздухе внутри помещения?
61. Как известно, формальдегид оказывает раздражающее действие на глаза и вызывает бронхиальные проблемы. Назовите два источника поступления формальдегида в воздух внутри помещения.

Глава 5

ХИМИЯ СТРАТОСФЕРЫ

Озоновый слой в верхней части стратосферы Земли начал образовываться после того, как приблизительно 2,3 миллиарда лет назад синезеленые водоросли стали производить кислород в процессе фотосинтеза. Приблизительно 400 миллионов лет назад после того, как развились зеленые растения, озоновый слой полностью сформировался. В настоящее время озоновый слой рассматривают как естественный солнечный фильтр Земли, так как он поглощает опасное ультрафиолетовое излучение до того, как оно достигает ее поверхности. Значительное уменьшение количества озона в озоновом слое способно угрожать всей жизни на Земле.

В данной главе прежде всего будет проанализирована связь между энергией и длиной волны солнечного света, а также будут рассмотрены общепринятые названия областей УФ-спектра. Затем будут показаны реакции, в ходе которых устанавливается стационарная концентрация озона в стратосфере, и реакции, вызывающие его каталитическое разложение. Далее будет разъяснена роль полярных стратосферных облаков в разрушении озона над Антарктикой. Наконец, будут обсуждены Монреальский протокол и усилия, направленные на уменьшение выбросов разрушающих озон химических реагентов.

5.1. Единица Добсона

Единица Добсона (DU) используется для характеристики количества озона в стратосфере. Она названа по имени Гордона Добсона, ученого из Оксфордского университета, который создал первый прибор для измерения общего количества озона непосредственно с поверхности Земли. Одна единица Добсона (1 DU) равна $2{,}7 \cdot 10^{16}$ молекул озона на квадратный сантиметр. Такое количество озона при стандартной температуре 0°C и давлении, равном среднему давлению на поверхности Земли, содержалось бы в слое толщиной 0,001 см и площадью 1 $см^2$. Например, количество озона, равное 300 DU, на поверхности Земли при 0°C образовало бы слой лишь 0,03 см толщиной и площадью сечения 1 $см^2$. В 2000 году среднее содержание озона на Земле от 90 градусов северной широты до 90 градусов южной широты составляло всего лишь 293,4 DU. Над Антарктикой содержание озона в некоторые моменты составляло менее 150 DU.

Общая средняя концентрация озона варьируется от месяца к месяцу и от места к месту. На рис. 5.1 показано изменение концентрации озона в зависимости от географической широты и времени года. Многие природные факторы вызывают флуктуации концентрации озона. Антропогенные явления значительно влияют на концентрацию озона в конкретных местах, например, в районе полярных ледяных покровов Земли.

Рис. 5.1. Озоновая дыра над Южным полюсом 17 сентября 2001 года. Эти данные получены с помощью озонового спектрометра, расположенного на американском спутнике.

5.2. Образование озона в стратосфере

При отсутствии загрязнений в тропосфере озона практически нет, но он содержится в стратосфере. Как видно из рис. 5.2, его концентрация максимальна на высоте от 20 до 30 км от поверхности Земли. Озоновый слой образуется в стратосфере в результате поглощения УФ-излучения Солнца с длинами волн менее 240 нм молекулами обычного газообразного кислорода (O_2), в результате которого происходит их диссоциация на отдельные атомы кислорода (O):

$$O_2 + h\nu(\lambda < 240 \text{ нм}) \rightarrow O + O \text{ (медленно)} \qquad \Delta H = 498 \text{ кДж/моль}.$$

Диссоциация молекулярного кислорода на атомы сопровождается изменением энтальпии, равным 498 кДж/моль. Такое количество энергии необходимо сообщить системе (при температуре и давлении в стратосфере), чтобы протекала реакция. Для того, чтобы определить длину волны солнечного света, обладающего достаточной энергией для диссоциации кислорода, используем уравнение Планка. Энергия (E) света связана с его частотой (ν) и длиной волны (λ) соотношением

$$E = h\nu,$$

где $c = \lambda\nu$ или $\nu = c/\lambda$. Постоянная Планка (h) равна $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, а скорость света (c) равна $3{,}0 \cdot 10^{8}$ м/с:

$$E = hc/\lambda.$$

Преобразуем последнее соотношение $\lambda = hc/E$, умножим на постоянную Авогадро (N), подставим численные значения и затем преобразуем λ в нанометры:

$$\lambda = \frac{hcN}{E} = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})(2{,}99 \cdot 10^{8} \text{ м/с})(10^{9} \text{ нм/м})(6{,}02 \cdot 10^{23}/\text{моль})}{498\,000 \text{ Дж/моль}} = 240 \text{ нм}.$$

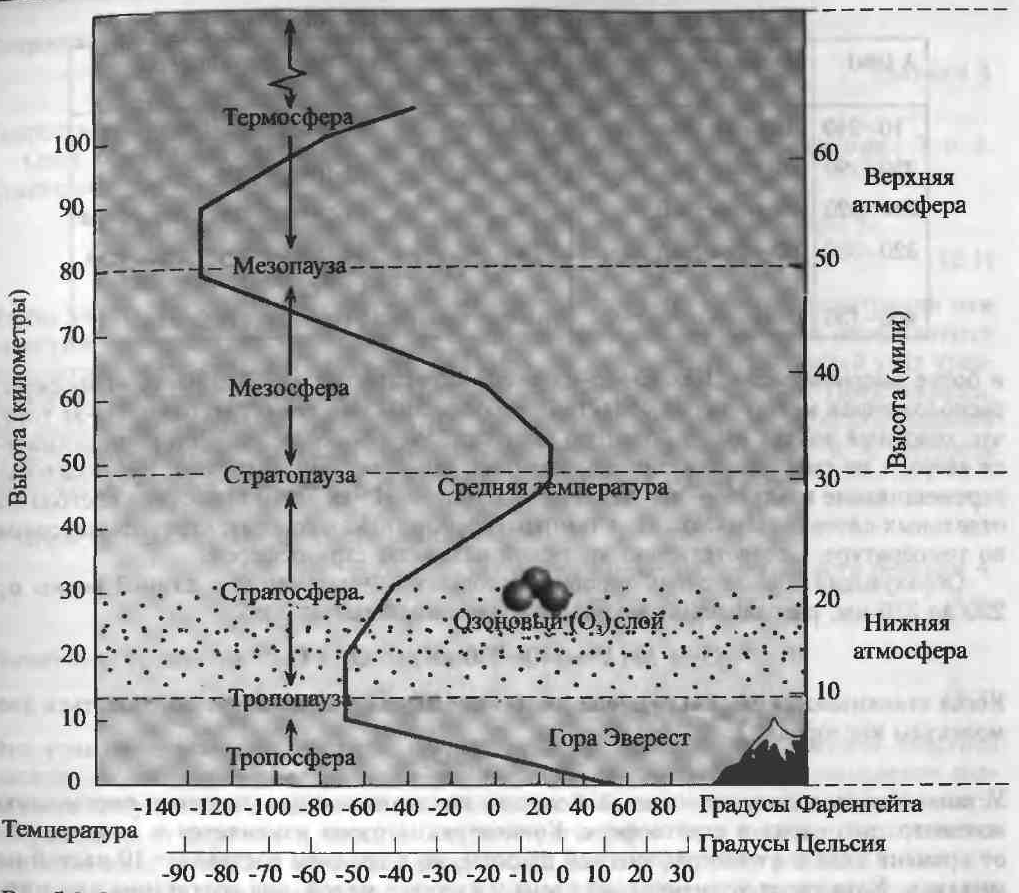


Рис. 5.2. Земная атмосфера по высоте подразделена на четыре основные области на основании профиля температуры воздуха. Озоновый слой, защищающий нас от УФ-излучения Солнца, находится в стратосфере.

Этот расчет показывает, что солнечный свет с длиной волны 240 нм и менее обладает достаточной энергией для диссоциации молекул кислорода O_2. Эта часть солнечного спектра называется дальней ультрафиолетовой областью. При этом следует помнить, что солнечный свет с меньшей длиной волны обладает большей энергией, чем свет с большей длиной волны. Ученые, работающие над изучением атмосферных явлений, дали областям солнечного света с определенными длинами волн специфические названия. Эти названия и длины волн приведены в табл. 5.1.

Отдельные атомы кислорода обладают очень высокой химической активностью и сразу же взаимодействуют с молекулами O_2 с образованием молекул O_3 в ходе быстрой реакции:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M + \text{теплота}.$$

В данном уравнении реакции символ M обозначает третью молекулу, присутствующую в атмосфере, — обычно молекулу наиболее распространенного азота N_2. Молекула M необходима для того, чтобы отвести теплоту, выделяющуюся при взаимодействии O и O_2. Теплота, выделяющаяся в этой реакции, является причиной того, что в стратосфере температура больше температуры воздуха в более низком

Таблица 5.1. Названия областей УФ-спектра.

λ (нм)	Название	Поглощающие вещества	Область атмосферы
10–240	Дальняя УФ-область	O_2, N_2	Термосфера, мезосфера
250–290	УФ-область С	O_3	Стратосфера
290–320	УФ-область В	O_3	Стратосфера, тропосфера
320–380	УФ-область А	NO_2	Тропосфера, содержащая загрязняющие вещества
400–750	Видимая область	Многие вещества	Поверхность Земли

и более высоком слоях. Как видно из рис. 5.2, стратосфера — это часть атмосферы, расположенная между двумя областями с более низкими температурами. Из-за того, что холодный воздух имеет бóльшую плотность, чем более теплый, он не поднимается вверх и не смешивается с расположенным выше теплым воздухом. Вертикальное перемешивание воздуха — это медленный процесс. Из-за этого атмосфера состоит из отдельных слоев, различающихся температурой, или, как говорят, стратифицирована по температуре. Соответственно этот слой называют стратосферой.

Образующийся озон очень хорошо поглощает УФ-излучение с длиной волны от 220 до 330 нм, распадаясь на молекулу и атом кислорода:

$$O_3 + h\nu(\lambda = 240\text{–}330 \text{ нм}) \rightarrow O_2 + O.$$

Когда сталкиваются молекула озона и атом кислорода, также могут образоваться две молекулы кислорода:

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

Устанавливается динамическое равновесие, поддерживающее довольно постоянную концентрацию озона в стратосфере. Концентрация озона изменяется в зависимости от времени года и от географической широты, но в среднем составляет 10 частей на миллион. Хотя такая концентрация озона и кажется малой, она достаточна для того, чтобы убирать от 95% до 99% опасного УФ-излучения Солнца.

5.3. Определение стационарной концентрации озона

Стационарная концентрация озона рассчитывается на основании скоростей обсуждавшихся выше реакций. В 1930 году английский физик Сидни Чэпмен предположил, что озон в стратосфере должен образовываться в результате УФ-облучения молекулярного кислорода. Представленный далее ряд реакций, моделирующих химические процессы с участием озона в стратосфере, представляет собой цикл Чэпмена. Скорость каждой отдельной реакции находится как произведение концентрации реагирующего вещества на константу скорости k_x. Скорости четырех обсуждавшихся выше реакций можно записать следующим образом.

$$O_2 + h\nu(\lambda < 240 \text{ нм}) \rightarrow O + O. \qquad \text{Реакция 1}$$

Скорость реакции 1 равна $k_1[O_2]$.

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M. \qquad \text{Реакция 2}$$

Скорость реакции 2 равна $k_2[O][O_2][M]$.

$$O_3 + h\nu(\lambda = 240\text{–}330 \text{ нм}) \rightarrow O_2 + O. \qquad \text{Реакция 3}$$

Скорость реакции 3 равна $k_3[O_3]$.

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2. \qquad \text{Реакция 4}$$

Скорость реакции 4 равна $k_4[O][O_3]$.

Озон образуется только во второй реакции, а разлагается в реакциях 3 и 4. Стационарное состояние по озону определяется следующим образом:

Скорость реакции 2 = скорость реакции 3 + скорость реакции 4.

$$k_2[O][O_2][M] = k_3[O_3] + k_4[O][O_3]. \tag{5.1}$$

Чтобы узнать стационарное состояние, необходимо понять, какие концентрации нам известны и какие нужно определить. В лабораторных экспериментах определяются концентрации кислорода $[O_2]$ и воздуха $[M]$, а также константы скоростей этих уравнений. Концентрации атомов кислорода $[O]$ и озона $[O_3]$ неизвестны. Предположим, что концентрация атомов кислорода $[O]$ также стационарная. Скорость образования атомов кислорода в два раза больше суммы скоростей реакций 1 и 3; скорость разложения атомов кислорода равна сумме скоростей реакций 2 и 4:

2 скорости реакции 1 + скорость реакции 3 =

= скорость реакции 2 + скорость реакции 4.

$$2k_1[O_2] + k_3[O_3] = k_2[O][O_2][M] + k_4[O][O_3]. \tag{5.2}$$

Вычитание уравнения (5.1) из уравнения (5.2) дает

$$2k_2[O][O_2][M] = 2k_1[O_2] + 2k_3[O_3]. \tag{5.3}$$

Это уравнение можно упростить. Солнечное излучение с самой высокой энергией поглощается атомами кислорода в верхних слоях стратосферы. Проникновение солнечного излучения с длинами волн, меньшими 240 нм, значительно ослабляется в направлении от верхних к нижним слоям стратосферы. Это означает, что имеется слишком мало фотонов с энергией, достаточной для возбуждения реакции 1. Солнечное излучение с меньшими длинами волн ($\lambda = 240$–330 нм) не поглощается и способно осуществлять реакцию 3. Это позволяет предположить, что $k_1[O_2] \lll k_3[O_3]$. Таким образом, уравнение (5.2) можно упростить:

$$2k_2[O][O_2][M] = 2k_3[O_3]. \tag{5.4}$$

В результате преобразования имеем

$$[O] = \frac{k_3[O_3]}{k_2[M][O_2]}. \tag{5.5}$$

В результате суммирования уравнений (5.1) и (5.2) получается

$$2k_1[O_2] = 2k_4[O][O_3], \tag{5.6}$$

а после подстановки (5.5) в (5.6) выходят следующие соотношения:

$$2k_1[O_2] = \frac{2k_4k_3[O_3]^2}{k_2[M][O_2]},$$

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = \left(\frac{k_1k_2[M]}{k_3k_4}\right)^{1/2}. \tag{5.7}$$

Получаемые с помощью последнего уравнения численные значения зависят от высоты. При увеличении высоты концентрация воздуха $[M]$ уменьшается, а солнечное

излучение усиливается и температура возрастает. На высоте 40 км концентрация воздуха составляет приблизительно 10^{16} молекул/см^3 и $k_1 = 10^{-11}$, $k_2 = 10^{-32}$, $k_3 = 10^{-3}$ и $k_4 = 10^{-15}$. В результате подстановки этих значений в уравнение (5.7) получается величина $[O_3]/[O_2] = 10^{-4}$. Таким образом, даже в озоновом слое количество молекул кислорода значительно превышает количество молекул озона.

Рассчитанное теоретически отношение концентраций приблизительно в 10 раз больше экспериментально измеренного отношения (приблизительно 10 ppm). Это позволяет заключить, что существуют и другие не учтенные здесь реакции, приводящие к разрушению озона.

5.4. Каталитическое разложение озона

Озон является очень реакционноспособной молекулой. Ее рассматривают как метастабильную молекулу. Это означает, что изолированные молекулы озона разлагаются медленно, но когда их приводят в контакт с молекулами другого газа, они будут реагировать очень быстро. Равновесная концентрация озона в стратосфере очень низкая, но там имеется слишком мало других молекул, с которыми озон мог бы взаимодействовать.

В 1960-х годах химики пришли к выводу, что есть и другие пути разложения озона, помимо рассматривавшихся выше. Они поняли, что существует целый ряд и других компонентов (будут рассмотрены в следующих разделах), которые эффективно реагируют, отщепляя атом кислорода от молекулы озона. Обычно буквой X обозначают эти реакционные компоненты. Реакция отщепления атома кислорода записывается следующим образом:

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2.$$

Если эта реакция происходит в той области стратосферы, где имеется атомарный кислород, то молекулы XO будут реагировать с ними:

$$XO + O \rightarrow X + O_2.$$

Эти реакции представляют собой дополнительные пути разложения озона, помимо рассмотренных выше. Протекание этих реакций приводит к понижению стационарной концентрации озона.

Сумма этих двух реакций дает следующее уравнение реакции разложения:

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

Эта суммарная реакция не включает компонент X. Из-за того, что этот компонент не потребляется в реакции, он выступает как катализатор разложения озона. Компонент X понижает энергию активации (E_a) реакции разложения озона и увеличивает ее эффективность.

При протекании данной реакции требуются атомы кислорода для того, чтобы генерировать компонент X в результате взаимодействия с промежуточным веществом XO:

$$XO + O \rightarrow X + O_2.$$

В нижнюю часть стратосферы (от 15 до 25 км), где находится большая часть озона, проникает очень мало УФ-излучения Солнца. В этой области концентрация атомов кислорода высокая. Поэтому атомарный кислород быстро превращается в озон. Из-за этого концентрация атомарного кислорода поддерживается низкой. В нижней части стратосферы эта реакция образования озона будет очень медленной из-за малого содержания атомарного кислорода. Большая часть озона разлагается с участием

компонентов X в верхней и средней частях стратосферы (от 25 до 50 км). Были идентифицированы четыре важных компонента, участвующих в разложении озона, — гидроксильный радикал, оксид азота (NO), атомы хлора и брома. Каждый из них будет рассмотрен далее.

5.4.1. Цикл гидроксильного радикала. Гидроксильный радикал ($^{\cdot}OH$) может получаться в двух фотохимических процессах. Первым процессом является реакция отщепления водорода от молекул воды или метана:

$$O + H_2O \rightarrow 2\,{}^{\cdot}OH,$$

$$O + CH_4 \rightarrow {}^{\cdot}OH + {}^{\cdot}CH_3.$$

Вторым процессом является фотолиз воды:

$$H_2O + h\nu \rightarrow {}^{\cdot}H + {}^{\cdot}OH.$$

На долю гидроксильного радикала приходится приблизительно половина от общего разложения озона в нижней части стратосферы. Реакция разложения озона показана ниже. Гидроксильный радикал способен отрывать атом кислорода от молекулы озона:

$$^{\cdot}OH + O_3 \rightarrow {}^{\cdot}OOH + O_2,$$

$$^{\cdot}OOH + O \rightarrow {}^{\cdot}OH + O_2.$$

Суммарная реакция записывается в виде:

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

Гидроксильный радикал участвует в цикле каталитического разложения озона в нижней части стратосферы. Показанная здесь цепная реакция может включать до 40 циклов (один гидроксильный радикал катализирует разложение 40 молекул озона).

5.4.2. Цикл NO. Автомобильные двигатели выбрасывают в атмосферу огромные количества оксида азота (NO). Почти весь NO окисляется до NO_2 и затем превращается в HNO_3. Ливни вымывают азотную кислоту из тропосферы прежде, чем она попадет в стратосферу. С другой стороны, закись азота (N_2O) менее активна, чем NO, и со временем попадает в стратосферу. Закись азота также присутствует в выхлопных газах, но кроме того она образуется в почве в процессе анаэробной бактериальной денитрификации.

На высоте более 30 км закись азота N_2O способна поглощать фотоны с высокой энергией с образованием молекулярного азота и возбужденного атома кислорода (O^*). Возбужденный атом кислорода содержит электрон в возбужденном состоянии:

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O^*.$$

В стратосфере ниже 30 км возбужденный кислород реагирует с N_2O с образованием NO:

$$N_2O + O^* \rightarrow 2NO^{\cdot}.$$

Радикал $NO^{\cdot}$ может действовать как катализатор разложения озона:

$$NO^{\cdot} + O_3 \rightarrow {}^{\cdot}NO_2 + O_2,$$

$$NO_2^{\cdot} + O \rightarrow {}^{\cdot}NO + O_2.$$

Суммарная реакция записывается в виде:

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

Эта последовательность реакций называется NO_x каталитическим циклом разложения озона. Показанная здесь цепная реакция включает 10^5 циклов (один радикал NO_x катализирует разложение 10 тысяч молекул озона). Формула NO_x обозначает все оксиды азота (NO, NO_2), которые могут присутствовать в системе.

В 1960-х годах существовал значительный интерес к созданию сверхзвуковых транспортных самолетов, способных совершать полеты на стратосферных высотах от 17 до 20 км. Из-за разряженности атмосферы в стратосфере сверхзвуковые самолеты были бы способны летать намного быстрее, чем обычные самолеты. Сверхзвуковые самолеты сжигали бы 20 тысяч килограммов самолетного топлива в час и, соответственно, выбрасывали бы 25 тысяч килограммов водяного пара, который далее мог бы образовывать радикалы $^{\cdot}OH$, и 160 килограммов NO_x за каждый час полета. Из-за опасения, что такие самолеты привели бы дальнейшему уничтожению озонового слоя, правительство США прекратило разработку такого сверхзвукового транспорта.

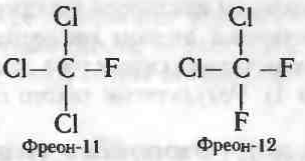
5.4.3. Хлорный цикл. Путей, которыми в стратосферу могли бы попадать атомы хлора и брома, существует немного. Хотя в огромных океанах Земли содержатся большие количества ионов хлора и брома, брызги морской воды из тропосферы возвращаются естественными путями. Также выделяется большое количество природных хлорорганических и броморганических соединений. Но гидроксильные радикалы разлагают их еще в тропосфере прежде, чем они попадут в стратосферу. Только метилхлорид и метилбромид являются достаточно стабильными и долго живущими, чтобы попасть в стратосферу и участвовать в разложении озона.

Основными источниками поступления атомов хлора и брома в стратосферу до сих пор были антропогенные хлор-фторпроизводные углерода и бромсодержащие галоны. Хлор-фторпроизводные углерода использовались как охлаждающие жидкости, как газы-вытеснители в аэрозольных баллонах и как растворители для промывки элементов электрических цепей. Галоны используются в системах пожаротушения; так как тяжелые бромсодержащие молекулы создают газообразный слой, который укрывает огонь и не позволяет кислороду проникать к пламени. Хлор-фторпроизводные углерода и галоны — нетоксичны и негорючи, и по этим свойствам они превосходят все остальные газы, использовавшиеся для тех же целей.

В результате поиска замены аммиаку как охлаждающему агенту в 1928 году Томас Миджлей изобрел хлор-фторпроизводные углерода. Аммиак, горючий и токсичный газ, временами протекал из старых холодильников 1930-х годов, давая их обладателям неприятный урок. Как оказалось, хлор-фторпроизводные углерода по своим свойствам были превосходными охлаждающими веществами в холодильниках и воздушных кондиционерах (в том числе автомобильных), а также использовались как газы-вытеснители при производстве полимерных изоляционных пен. Они оказались лучшими растворителями для промывки электронных микросхем, а также много лет применялись как компоненты аэрозольных баллончиков. Во всех этих областях, за исключением холодильников, использование хлор-фторпроизводных углерода сопровождалось их непосредственным выделением в атмосферу. Миджлей был также именно тем химиком, кто изобрел тетраэтилсвинец, который при добавлении в бензин повышал его октановое число. Использование бензина с добавками тетраэтилсвинца в значительной степени привело к глобальному загрязнению свинцом. Некоторые полагают, что изобретения Миджлея дали два самых больших бедствия для окружающей среды XX столетия.

Коммерчески наиболее важными хлор-фторпроизводными углерода являются галогенпроизводные метана — фреон-11 и фреон-12 (слово «фреон» означает торговую марку фирмы Дюпон). Они состоят только из углерода, хлора и фтора. Недавно создана новая группа фторсодержащих соединений, которые помимо углерода, хлора

и фтора в своем составе также содержат водород. Эти вещества называют хлор-фторуглеводородами. Чтобы определить химическую структуру хлор-фторпроизводного углерода (фреона), к его коммерческому номеру необходимо прибавить 90. Получившиеся при этом три цифры будут, соответственно, обозначать количества атомов углерода, водорода и фтора в молекуле.



Пример 5.1.

1. Требуется установить формулу фреона-113.
   а. Прибавляем 90 к 113 и получаем 203.
   б. Первая цифра означает число атомов углерода. Следовательно, в молекуле фреона-113 содержатся два атома углерода.
   в. Вторая цифра показывает число атомов водорода. Атомов водорода в молекуле фреона-113 нет.
   г. Третья цифра показывает количество атомов фтора. В молекуле фреона-113 содержатся три атома фтора.
   д. В насыщенной углеродной цепи общее количество заместителей равно $2n + 2$, где n — число атомов углерода. Таким образом, двухуглеродная молекула содержит шесть заместителей. Так как атомы водорода в молекуле отсутствуют и в ней содержатся три атома фтора, то в ней должны также содержаться три атома хлора.
2. Требуется установить номер фреона с химической формулой CF_2ClCF_3.
   а. Определяем количество атомов углерода и находим, что в молекуле рассматриваемого фреона содержатся два атома углерода.
   б. Определяем количество атомов водорода — атомы водорода в молекуле отсутствуют.
   в. Определяем количество атомов фтора — в молекуле содержатся пять атомов фтора.
   г. Составляем число из этих цифр и получаем 205.
   д. Вычитаем 90 из 205 и получаем число 115.
   е. Названием данного вещества является фреон-115.
3. Требуется установить формулу фреона-141. Ответ: $C_2H_3FCl_2$.

Из-за высокой инертности хлор-фторпроизводные углерода не распадаются и могут сохраняться в тропосфере более 100 лет. Со временем ветер уносит их в стратосферу.

Еще в 1974 году два химика из города Ирвина в штате Калифорния Ф. Шервуд Роуланд и Марио Молина высказали предположение, что под действием УФ-излуче-

ния в стратосфере хлор-фторпроизводные углерода могут распадаться с образованием радикалов хлора ($Cl^{\cdot}$):

$$\text{Стадия 1. } CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}.$$

Каждый радикал хлора далее разрушает молекулу озона с образованием радикала монооксида хлора ($ClO^{\cdot}$) и молекулы кислорода (стадия 2). Радикал монооксида хлора в свою очередь взаимодействует с атомом кислорода с образованием следующей молекулы кислорода и следующего радикала хлора, которые могут продолжить развитие цепной реакции (стадия 3). Результатом такого процесса является разрушение молекулы озона:

$$\text{Стадия 2. } Cl^{\cdot} + O_3 \xrightarrow{\text{УФ}} ClO^{\cdot} + O_2.$$

$$\text{Стадия 3. } ClO^{\cdot} + O \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2.$$

Суммарная реакция:

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

Оценки показывают, что каждый радикал хлора, участвующий в цепной реакции, способен разрушить 100 тысяч молекул озона, прежде чем под действием ветра он вновь окажется в тропосфере.

Промышленностью выпускается значительно больше хлорсодержащих соединений, чем соединений, содержащих бром. С другой стороны, бромсодержащие соединения эффективнее разрушают озон. Основным источником появления брома в стратосфере является CH_3Br, который используется в сельском хозяйстве для дезинсекции зерновых культур.

5.4.4. Нулевые циклы. В стратосфере также происходят и другие процессы, конкурирующие с каталитическими процессами. Эти реакции в свою очередь усложняют возможность предсказания степени разрушения озона при заданных стратосферных условиях. Так называемые нулевые циклы (также известные как циклы блокировки) предотвращают участие определенных компонентов в каталитических циклах. Один из примеров нулевого цикла начинается с реакции взаимодействия NO_2 с O_3, в результате которой образуется NO_3:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2.$$

$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O.$$

Суммарная реакция:

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

Некоторая часть NO_3 может вступать в химическую реакцию с образованием N_2O_5:

$$NO_3 + NO_2 + M \leftrightarrow N_2O_5 + M.$$

Как говорилось выше, символом M в уравнении обозначается молекула, которая принимает участие в реакции, но не включается в образующуюся молекулу. Таким компонентом может быть любая присутствующая молекула. В атмосфере такой наиболее вероятной молекулой является молекула азота. Молекула N_2O_5 относительно неактивная и не является катализатором разрушения озона. Это соединение может рассматриваться как неактивный источник оксидов азота. В любой момент времени на долю N_2O_5 приходится до 10% от общего содержания оксидов азота в стратосфере. Образование N_2O_5 можно рассматривать как цикл блокировки NO_x, так как он временно ограничивает способность оксидов азота участвовать в каталитических циклах.

В стратосфере образуются азотная и соляная кислоты, которые являются существенным источником NO_x и хлорсодержащих компонентов, разрушающих озон:

$$^{\cdot}NO_2 + {}^{\cdot}OH + M \rightarrow HNO_3 + M.$$

$$^{\cdot}Cl + CH_4 \rightarrow HCl + {}^{\cdot}CH_3.$$

Почти 70% хлора в стратосфере содержится в виде соляной кислоты, а 50% NO_x — в виде азотной кислоты. Нулевые циклы играют существенную роль в химических процессах, лежащих в основе разрушения антарктического озона.

5.5. Уменьшение озонового слоя в стратосфере

После 1985 года каждую весну на снимках, сделанных из космоса, обнаруживалось возникновение «дыры» в озоновом слое над Южным полюсом (следует помнить, что в то время, когда в Южном полушарии весна, в Северном полушарии — осень) (рис. 5.3). Самая большая когда-либо зафиксированная озоновая дыра (11,5 миллионов квадратных миль или около 30 миллионов квадратных километров) была 10 сентября 2000 года. Вторая по площади антарктическая озоновая дыра была зафиксирована 11 сентября 2003 года (10,9 миллионов квадратных миль или 28,2 миллионов квадратных километра, площадь больше всей Северной Америки). Озоновая дыра 2002 года покрывала значительно меньшую общую площадь и имела сравнительно высокую минимальную площадь по сравнению с последними предшествующими годами. Имеется убедительное доказательство того, что за такое разрушение озонового слоя ответственны хлор-фторпроизводные углерода — класс синтетических органических соединений.

Озоновая дыра образуется в условиях суровой зимней погоды в нижней части стратосферы. В течение длинного и темного зимнего времени (с июня по сентябрь) в Антарктике в суровом холоде (−80°C) из-за вращения Земли поток воздуха перемещается по направлению к Южному полюсу. Создается гигантский вихрь со скоростью, превышающей 300 км/ч, и площадь, покрываемая этим вихревым

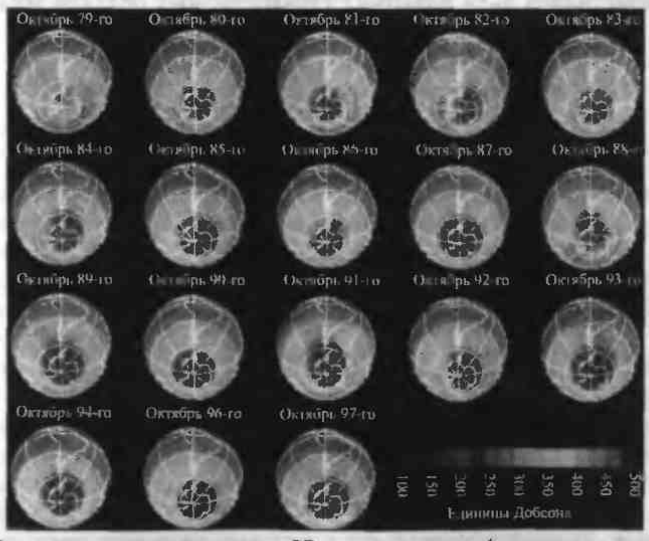


Рис. 5.3. Самая большая озоновая дыра над Южным полюсом (показана как темно-серое пятно в нижней части сферы) была зафиксирована в сентябре 2003 года.

потоком, действует как химический реактор. Воздух извне не может проникать в воронку и вихревое движение на Южном полюсе продолжается в течение всей зимы до весны (октябрь). Из-за слишком низкой концентрации водяного пара в воздухе конденсация газов в капли жидкости (облака) или твердые кристаллы в стратосфере над Антарктикой не происходит. Однако внутри воронки в результате исключительно низких температур и отсутствия солнечного света образуются стратосферные облака.

Образующиеся внутри воронки кристаллы формируют полярные стратосферные облака. В отличие от тропосферных облаков полярные стратосферные облака содержат очень малое количество частиц в единице объема и являются очень разреженными оптически. Существуют два основных типа полярных стратосферных облаков. Когда температура падает ниже 195 К (−78°С), азотная кислота и водяной пар осаждаются на маленьких аэрозольных частицах, состоящих из воды и серной кислоты. Вначале полагали, что молекулы азотной кислоты и воды осаждаются на частицах твердой фазы в соотношении 1 : 3. Было найдено, что эти кристаллы льда имеют состав $HNO_3 \cdot 3H_2O$, и поэтому их называли кристаллами тригидрата азотной кислоты. Сравнительно недавно было найдено, что эти частицы со средним диаметром 1 мкм также содержат ряд других кислот, таких как безводная азотная и серная кислоты. Облака такого типа, содержащие нитраты, называются полярными стратосферными облаками 1-ого типа. Когда температура падает ниже точки вымораживания воды 187 К (−86°С), образуются облака второго типа. Эти облака состоят из кристаллов чистого льда с диаметром 20 мкм и называются полярными стратосферными облаками 2-ого типа. Приблизительно 90% полярных стратосферных облаков — 1-ого типа и 10% — 2-ого типа.

После того как в вихревом потоке образуются частицы полярных стратосферных облаков, на их поверхности начинают протекать химические реакции. Рис. 5.4 показывает, каким образом вихревой поток действует как реакционная зона для таких гетерогенных реакций, протекающих только после адсорбции реакционного газа на поверхности частиц. Адсорбцией называется процесс присоединения газа к поверхности.

Как показано на рис. 5.5, газообразный хлористый водород HCl адсорбируется поверхностью кристаллов льда полярных стратосферных облаков обоих типов. Когда

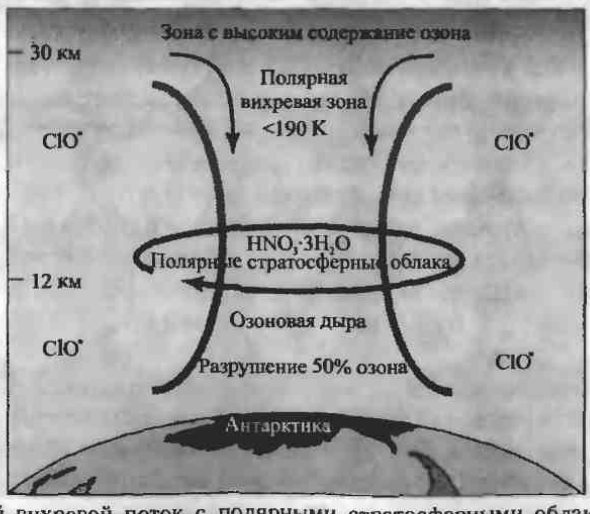


Рис. 5.4. Полярный вихревой поток с полярными стратосферными облаками, разрушающий озон и образующий озоновую дыру.

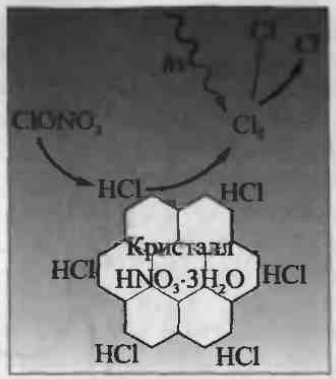


Рис. 5.5. Частица полярных стратосферных облаков 1-ого типа с адсорбированной на поверхности HCl катализирует реакцию образования активной формы хлора (·Cl) из неактивной формы ($ClONO_2$).

загрязняющие вещества сталкиваются с адсорбированной HCl, происходит гетерогенная реакция с образованием газообразного хлора Cl_2:

$$ClONO_2\ (\text{газ}) + HCl\ (\text{тв.}) \rightarrow Cl_2\ (\text{газ}) + HNO_3\ (\text{тв.})$$

$$HOCl\ (\text{газ}) + HCl\ (\text{тв.}) \rightarrow Cl_2\ (\text{газ}) + H_2O\ (\text{тв.}).$$

Во время полярной зимы накапливаются хлорсодержащие молекулы. Когда в эту область возвращается солнечный свет, относительно неактивные формы хлора в стратосфере, такие как $ClONO_2$ и HCl, превращаются в фотохимически активные формы, такие как Cl_2. Такие реакции называются реакциями активирования хлора. Образующийся Cl_2 способен далее взаимодействовать с озоном:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,{}^{\cdot}Cl$$

$$2\,{}^{\cdot}Cl + 2O_3 \rightarrow 2ClO^{\cdot} + 2O_2$$

$$ClO^{\cdot} + ClO^{\cdot} \rightarrow ClOOCl$$

$$ClOOCl + h\nu \rightarrow ClOO^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl$$

$$ClOO^{\cdot} \rightarrow {}^{\cdot}Cl + O_2.$$

Суммарная реакция:

$$2O_3 + h\nu \rightarrow 3O_2.$$

В рассмотренном выше хлоридном цикле радикал $ClO^{\cdot}$ взаимодействовал с атомом кислорода с образованием молекулы O_2. В нижней части атмосферы с самым низким уровнем полярного озона содержится слишком мало атомов кислорода для поддержания этой реакции. Концентрация $ClO^{\cdot}$ увеличивается (на уровне частиц на миллиард) до тех пор, пока не образуются димеры ClOOCl. Затем димеры ClOOCl претерпевают фотодиссоциацию, завершая цикл.

В ноябре Антарктика всегда нагревается настолько, что полярный вихревой поток прекращается и твердые частицы полярных стратосферных облаков расплавляются. Из примыкающих к Антарктике районов в область, где имел место вихревой поток, диффундирует озон и восстанавливает озоновый слой. Возникновение озоновой дыры — это ежегодное явление в данном районе, управляемое температурой полярной стратосферы и присутствием хлора и брома.

Убедительное доказательство участия хлор-фторпроизводных углерода в разрушении озона появилось в 1987 году. В августе–сентябре того года исследователь-

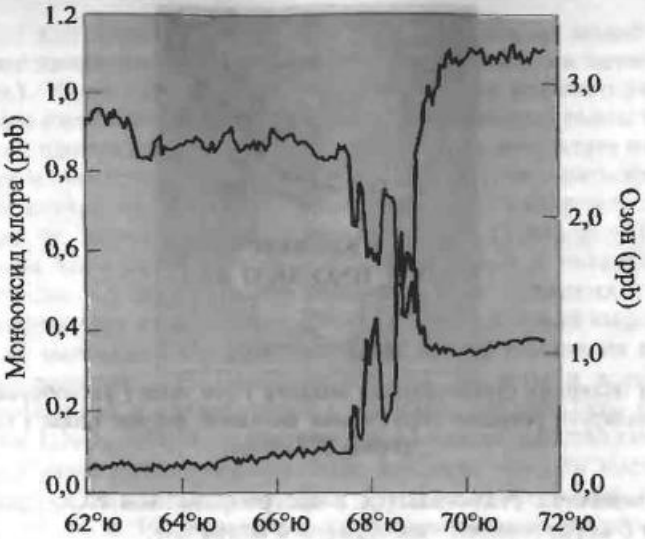


Рис. 5.6. В сентябре 1987 года приборы на борту исследовательского самолета НАСА измерили одновременно концентрации озона и монооксида хлора во время полета в южном направлении от Чили в сторону Антарктики. Когда самолет входил в область озоновой дыры, концентрация монооксида хлора резко увеличивалась приблизительно в 500 раз по сравнению с нормальным атмосферным уровнем, в то время как концентрация озона резко падала. Взято из: D.H. Meadows, D.L. Meadows and J. Randers, Beyond the limits (White River Junction, VT: Chelsea Green Publishing, 1992), p. 152. С разрешения Chelsea Green Publishing, Co.

ский самолет НАСА, оборудованный сложной аналитической аппаратурой, совершил 25 полетов в область озоновой дыры в стратосфере над Антарктикой. Собранные данные убедительно показали, что при уменьшении концентрации озона концентрация радикала монооксида хлора ($ClO^{\cdot}$) возрастала (рис. 5.6). Радикал монооксида хлора окрестили «дымящимся пистолетом», повинным в уничтожении озона. В настоящее время полагают, что эта цепная реакция ответственна за 80% разложения озона в стратосфере.

В разрушении озона также участвует ряд бромсодержащих соединений аналогичного типа, названных галонами. Галоны, в том числе CF_2ClBr и CF_3Br, очень эффективны в качестве средств пожаротушения. Так же как и хлор-фторпроизводные углерода, галоны попадают в стратосферу, но образуют там радикалы брома ($Br^{\cdot}$), которые инициируют цепную реакцию того же типа, как и рассмотренная выше реакция с участием радикала хлора (стадии 1–3 хлоридного цикла).

Важность работы Роуланда и Молина в выявлении роли хлор-фторпроизводных углерода в разрушении озона была признана в 1995 году. Вместе с голландским ученым Паулем Крутценом, продемонстрировавшим влияние оксидов азота на поддержание нормальной концентрации озона, они были удостоены Нобелевской премии по химии.

5.5.1. Уменьшение озонового слоя и состояние здоровья людей и окружающей среды. Уменьшение озонового слоя делает Землю уязвимой к разрушающему воздействию УФ-излучения. Из-за большей энергии УФ-излучение в области B (с длинами волн от 280 до 320 нм) является более разрушительным для живых организмов, чем УФ-излучение в области A с большими длинами волн (от 320 до 400 нм). Для людей УФ-излучение в области B вызывает катаракту, загар и

подавление иммунной системы, а в случае повреждения ДНК может вызвать различные типы рака, включая смертельно опасную меланому. УФ-излучение в этой области повреждает посевы и убивает фитоплактон, микроскопические организмы, размножающиеся посредством фотосинтеза, которые находятся на самом низком уровне пищевых цепей океана. Было рассчитано, что уменьшение количества озона в стратосфере на 1% увеличивает количество УФ-излучения в области В, достигающего поверхности Земли, на 2%.

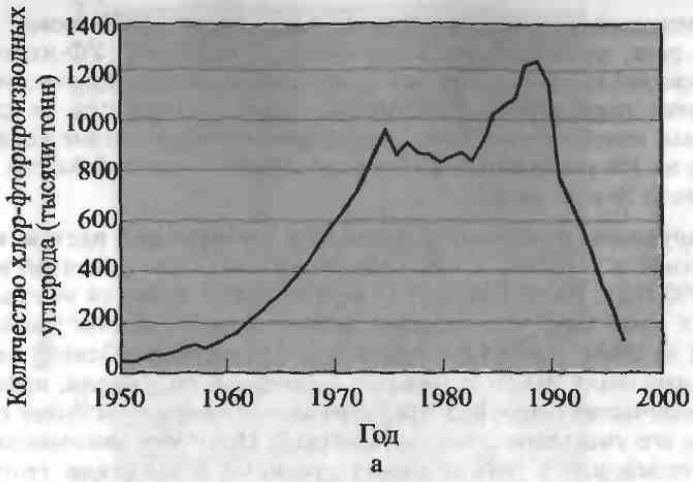
5.5.2. Разрушение озона над Арктикой и центральной частью высоких широт. Уменьшение в весеннее время количества озона над Арктикой впервые было замечено в 1995 году. Из-за того, что Северный полюс является не столь холодным, как Южный, и из-за того, что северный полярный вихрь слабее, уменьшение озона над Арктикой не столь значительное, как над Антарктикой. Однако из-за того, что три четверти населения Земли проживает в северном полушарии, продолжающееся уменьшение количества озона над Арктикой может иметь куда более серьезные последствия, чем его уменьшение над Антарктикой. Некоторое уменьшение количества озона также произошло в районе между средними и высокими географическими широтами в обоих полушариях. Наибольшее снижение было отмечено в 1998 году.

5.5.3. Монреальский протокол. Еще в 1978 году использование хлор-фторпроизводных углерода в качестве компонентов аэрозольных баллончиков было запрещено в Северной Америке, однако осталось разрешенным в большинстве других стран. Первая международная попытка защитить озоновый слой была сделана в 1987 году, когда был подписан Монреальский протокол относительно использования веществ, уменьшающих озоновый слой. Было предложено к 1998 году снизить производство хлор-фторпроизводных углерода до 5% от уровня 1986 года. В этот протокол в 1990 году и затем в 1992 году были внесены поправки, когда 140 стран согласились прекратить производство хлор-фторпроизводных углерода к 1995 году и ускорить прекращение производства всех других реагентов, уменьшающих количество озона. К таким реагентом относятся галоны: тетрахлоуглерод (CCl_4), использующийся в качестве растворителя, CH_3Br, использующийся в качестве инсектицида в сельском хозяйстве, и хлор-фторуглеводороды, которые в настоящее время используются в качестве замены хлор-фторпроизводных углерода. Развивающимся странам до 2010 года было предоставлено время на то, чтобы прекратить производство хлор-фторпроизводных углерода, а использование ими CH_3Br и хлор-фторуглеводородов ограничено не было.

Рис. 5.7 показывает, что общее производство хлор-фторпроизводных углерода резко уменьшилось, однако это снижение оказалось не стол значительным, как ожидалось, из-за того, что их производство продолжает увеличиваться в Китае, Индии, России и других странах. Кроме того, процветает черный рынок торговли хлор-фторпроизводными углерода, так как они продолжают контрабандно ввозиться в США и другие развитые страны, главным образом из Мексики и стран бывшего восточного блока. В США более выгодной торговлей по сравнению с хлор-фторпроизводными углерода является только торговля наркотиками.

Из-за столь длительного времени жизни хлор-фторпроизводных углерода в атмосфере ожидается, что даже если все страны будут придерживаться обязательств, озоновая дыра будет увеличиваться приблизительно до 2005 года, прежде чем она начнет очень медленно приходить в норму. Общее время жизни фреона-11 и фреона-12 (от момента выброса на поверхности земли до разрушения в стратосфере) составляет приблизительно 55 и 116 лет соответственно.

Несмотря на все его ограничения, Монреальский протокол является обнадеживающим примером международного сотрудничества в интересах решения главной



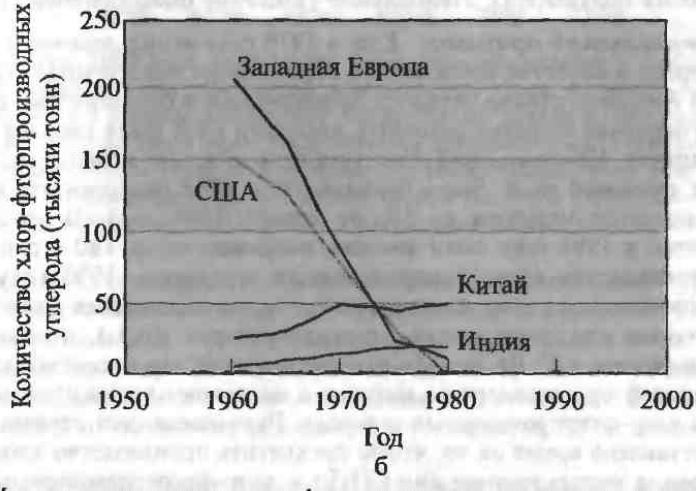


Рис. 5.7. (а) Мировое производство хлор-фторпроизводных углерода резко упало после подписания в 1987 году Монреальского протокола. (б) Производство хлор-фторпроизводных углерода продолжает уменьшаться в США и в Западной Европе (Франция, Германия, Италия, Нидерланды, Испания, Великобритания), но увеличивается в Китае и в Индии. Взято из: Vital Signs, 1998, p. 71. Используется с разрешения Всемирного института наблюдений, Вашингтон, США. www. worldwatch.org

глобальной проблемы в области защиты окружающей среды. Положительными результатами этого соглашения могут быть предотвращение многочисленных случаев рака кожи и прекращение расширяющегося урона окружающей среде.

5.5.4. Альтернатива хлор-фторпроизводным углерода. Первыми веществами, послужившими заменой хлор-фторпроизводным углерода, были хлор-фторуглеводороды, такие как CF_3CHCl_2 и CHF_2Cl, соединения, содержащие меньшее число атомов хлора. Хлор-фторуглеводороды легче разрушаются в тропосфере, чем хлор-фторпроизводные углерода, и поэтому менее вероятно, что они попадут в стратосферу. Однако из-за того, что они могут в некоторой степени вызывать разрушение озона, планируется, что их производство также будет свернуто к 2030 году.

Намного лучшей заменой хлор-фторпроизводным углерода являются фторуглеводороды, которые не содержат в своем составе хлора. Один из таких фторуглеводородов CF_3CH_2F успешно используется в качестве охлаждающего вещества и с 1994 года заменил фреон почти во всех автомобильных кондиционерах. В электронной промышленности вместо хлор-фторпроизводных углерода для очистки микросхем в настоящее время применяют последовательную обработку мыльной водой, промывку и последующую сушку воздухом.

К сожалению, длительное использование фторуглеводородов связано с серьезной проблемой. Также как хлор-фторпроизводные углерода и хлор-фторуглеводороды они вносят свой вклад в изменение климата. Исследования в направлении поиска химических соединений, которые являются эффективными охлаждающими веществами и не наносят вреда окружающей среде, продолжаются.

5.6. Дополнительные источники информации

Jacobson M. Z., Atmospheric Pollution. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002.

Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. Atmospheric Chemistry and Global Change. New York: Oxford University Press, 1999.

Wayne R. P. Chemistry of Atmospheres. 3rd. ed. New York: Oxford University Press, 2000.

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. 2nd ed. London: Academic Press, 2000.

5.7. Вопросы и задачи

1. При каких измерениях в атмосфере используется единица Добсона (DU)? Объясните, как она используется.
2. В результате измерений было найдено среднее значение концентрации стратосферного озона, равное 250 DU на 1000 квадратных миль поверхности (96,5 DU/1000 квадратных километров поверхности). Сколько молекул озона приходятся на эту площадь?
3. Приведите следующие величины в DU:
   а. Среднее содержание озона от 90° северной широты до 90° южной широты в 2000 году;
   б. Содержание озона над Антарктикой.
4. Озоновый слой формируется в 1) стратосфере или в стратопаузе; 2) в верхней или нижней части земной атмосферы? Озоновый слой располагается на высоте 20–30 км или 30–40 км от поверхности Земли?
5. Установите соответствие между названиями диапазонов излучения и длинами волн:

УФ-область A	400–750 нм
УФ-область B	290–320 нм
УФ-область C	320–380 нм
Видимая область	250–290 нм.

   Расположите эти диапазоны в порядке увеличения энергии.
6. Реакции диссоциации $NO_2 \rightarrow NO + O$ соответствует значение энтальпии $\Delta H = 306$ кДж/моль. Рассчитайте длину волны λ света с минимальной энергией, достаточной для того, чтобы инициировать эту реакцию. Какой области УФ-спектра соответствует эта длина волны?

7. Реакции диссоциации $O_3 \rightarrow O_2 + O$ соответствует значение энтальпии $\Delta H = 105$ кДж/моль. Рассчитайте длину волны λ света с минимальной энергией, достаточной для того, чтобы инициировать эту реакцию. Какой области электромагнитного излучения соответствует эта длина волны?
8. Реакции диссоциации молекулярного азота N_2 соответствует изменение энтальпии, равное 945 кДж/моль. Рассчитайте длину волны солнечного света с энергией, достаточной для диссоциации азота. Почему O_2 диссоциирует легче, чем N_2?
9. Почему для диссоциации молекулярного кислорода O_2 требуется излучение солнечного света с $\lambda < 240$ нм? Почему озон O_3 диссоциирует при излучении солнечного света с длиной волны λ от 240 до 320 нм? Напишите уравнения обеих реакций.
10. Почему в солнечном свете в верхней части стратосферы имеется больше излучения УФ-диапазона B, чем на поверхности Земли?
11. Запишите все четыре реакции цикла Чэпмена.
12. Что понимают под стационарной концентрацией озона в стратосфере?
13. Оцените стационарное соотношение $[O_3]/[O_2]$ на высоте 30 км, где реакция фотолиза озона протекает намного медленнее, а плотность воздуха намного больше, чем на большей высоте.
14. Оцените стационарное соотношение $[O_3]/[O_2]$ на высоте 20 км, где реакция фотолиза озона протекает намного медленнее, а плотность воздуха намного больше, чем на большей высоте.
15. В цикле Чэпмена предполагается, что озон образуется в ходе одной-единственной реакции. Напишите уравнение этой реакции и выражение для ее скорости.
16. В цикле Чэпмена предполагается, что озон разрушается в ходе только двух реакций. Напишите уравнения этих реакций и выражения для их скоростей.
17. Чем свободные радикалы отличаются от обычных молекул?
18. Почему процесс каталитического разложения озона рассматривается как столь серьезная проблема?
19. Имеются два возможных пути образования гидроксильного радикала в стратосфере из атомарного кислорода. Напишите уравнения этих реакций.
20. Гидроксильный радикал может образоваться в результате фотолиза воды. Напишите эту реакцию.
21. Какая доля от общего разложения озона в нижней стратосфере определяется гидроксильным радикалом?
22. Гидроксильный радикал является катализатором разложения озона. Покажите, что гидроксильный радикал отвечает определению катализатора.
23. В выхлопных газах автомобилей содержится NO. Каким образом оксид азота попадает в стратосферу, где участвует в разложении озона?
24. Какое из соединений азота N_2O или NO является более химически активным?
25. Напишите реакцию образования NO в стратосфере.
26. Напишите реакцию разложения озона с участием NO в качестве катализатора.
27. Какое количество молекул озона в стратосфере разрушается одной молекулой NO?
28. Каким образом сверхзвуковые самолеты могли бы разрушать озоновый слой?
29. Для чего применяются хлор-фторпроизводные углерода? Напишите химическую формулу фреона-12. Перечислите три области использования хлор-фторпроизводных углерода.

30. Напишите формулы следующих соединений:
    а. Хлор-фторпроизводное углерода-114;
    б. Хлор-фторпроизводное углерода-115;
    в. Хлор-фторуглеводород-22;
    г. Хлор-фторуглеводород-142.
31. Почему хлор-фторпроизводное углерода не взаимодействует с озоном в стратосфере?
32. Определите номера для следующих хлор-фторпроизводных углерода:
    а. CHF_3;
    б. CF_3CF_2Cl;
    в. CHF_2CCl_3.
33. Если заменить хлор-фторпроизводное углерода-11 на хлор-фторуглеводород-22, то у какого из соединений время жизни от эмиссии до химического разложения окажется больше и почему?
34. Времена жизни в атмосфере от эмиссии до химического разложения хлор-фторпроизводного углерода-11 и хлор-фторпроизводного углерода-12 равны 55 лет и 116 лет соответственно. Окажется ли время жизни у хлор-фторпроизводного углерода-114 больше или меньше, чем у этих двух соединений, и почему?
35. Напишите реакции, демонстрирующие, каким образом хлор каталитически разрушает озон. Напишите механизм этой реакции.
36. Что такое нулевой цикл? Приведите пример.
37. Где образуются полярные стратосферные облака?
38. Укажите следующие характеристики полярных стратосферных облаков 1-ого типа:
    а. При какой температуре образуются?
    б. Какой у них химический состав?
    в. Какой размер частиц?
39. Укажите следующие характеристики полярных стратосферных облаков 2-ого типа:
    а. При какой температуре образуются?
    б. Какой у них химический состав?
    в. Какой размер частиц?
40. Почему химические процессы, протекающие на поверхности частиц полярных стратосферных облаков, рассматривают как гетерогенные реакции?
41. Что такое реакция активирования хлора, которая протекает в полярных стратосферных облаках? Приведите пример.
42. Напишите механизм разрушения озона в весеннее время над Антарктикой с участием Cl_2.
43. Возможно ли ввести какой-либо газ в полярный вихрь, который реагировал бы с разрушающим озон радикалом $Cl^{\cdot}$, замедляя или прекращая это разрушение, и при этом не инициировал бы другие нежелательные процессы?
44. Почему соединение ClOOCl образуется в полярных стратосферных облаках и не образуется в верхней части стратосферы?
45. Что происходит в стратосфере над Антарктикой в зимнее время?

46. Приведите доказательство того, что хлор-фторпроизводные углерода участвуют в разрушении озона в озоновом слое.
47. Опишите процессы, которые по мнению химиков отвечают за разрушение озона в озоновом слое при участии хлор-фторпроизводных углерода. Запишите уравнения химических реакций.
48. Что такое галон? Приведите пример химической структуры и области использования.
49. Для цепной реакции

$$Cl^{\cdot} + O_3 \rightarrow ClO^{\cdot} + O_2$$
$$ClO^{\cdot} + O \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2$$

укажите следующее:

а. Что такое катализатор?

б. Почему этот процесс является цепной реакцией?

в. Напишите уравнение суммарной реакции.

50. Для цепной реакции

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$
$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$$

укажите следующее:

а. Что такое катализатор?

б. Почему этот процесс является цепной реакцией?

в. Напишите уравнение суммарной реакции.

51. Где находится озоновая дыра? Почему ее образование вызывает обеспокоенность? Почему уменьшение озонового слоя на Северном полюсе не столь значительно?
52. Какое международное соглашение упорядочивает использование веществ, которые уменьшают озоновый слой?
53. Укажите два класса химических соединений, которые предложено использовать в качестве альтернативы хлор-фторпроизводным углерода.
54. Фторированные углеводороды используются в качестве веществ, заменяющих хлор-фторпроизводные углерода. Сравните эти два класса веществ по следующим характеристикам:

а. Времена жизни от эмиссии до химического разложения;

б. Способности разрушать озоновый слой;

в. Воспламеняемость.

Глава 6

АНАЛИЗ ВОЗДУХА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Наше понимание атмосферы строится на аналитических измерениях. Новые аналитические возможности расширяют и изменяют наши представления о химических процессах в атмосфере. Экспериментальные измерения дают информацию для проверки теоретических моделей. В химии атмосферы наиболее фундаментальные измерения являются и наиболее трудными. Каков состав атмосферы? Более 78% атмосферы приходится на газообразный азот, в то время как активные компоненты, такие как озон, присутствуют в малых концентрациях — несколько частей на миллион (ppm). Концентрации компонентов атмосферы различаются очень широко, до 10^{14} раз.

Определения концентраций компонентов атмосферы можно проводить двумя различными путями. Способ измерения in situ (на месте) означает, что образец атмосферных газов должен быть помещен в измерительный прибор (спектрометр). Дистанционые измерения (дистанционно-чувствительный способ) проводят, направляя пучок энергии со спутника, самолета, космического корабля на поверхность Земли через исследуемую часть атмосферы. Хотя такие измерения проводятся с использованием различных приборов, основополагающие принципы одни и те же. Главными источниками антропогенных загрязняющих веществ являются автомобильные выхлопы и выбросы из дымовых труб, которые регулируются Агентством по защите окружающей среды. Проведение измерений выхлопных газов автомобилей и выбросов из дымовых труб непросто из-за высокой температуры и большой скорости выбрасываемых газов. Далее обсуждаются наиболее распространенные методы изучения выхлопных газов автомобилей и методы измерения, используемые Агентством по защите окружающей среды.

6.1. Адсорбционные измерения in situ (на месте)

Спектроскопические измерения основаны на том, что различные химические соединения поглощают электромагнитные излучения с различными длинами волн. Когда молекула поглощает фотон электромагнитного излучения, ее энергия увеличивается. Рис. 6.1 показывает взаимодействия, имеющие место при абсорбции молекулой электромагнитных излучений с различными частотами. Например, при поглощении молекулой микроволнового электромагнитного излучения со сравнительно низкой энергией происходит возбуждение только вращательного движения молекулы. Инфракрасное (ИК) излучение с большей энергией, чем у микроволнового излучения, возбуждает колебания молекулы, поглощающей это излучение. Ультрафиолетовое (УФ) излучение с большей энергией, чем у ИК-излучения, заставляет электроны

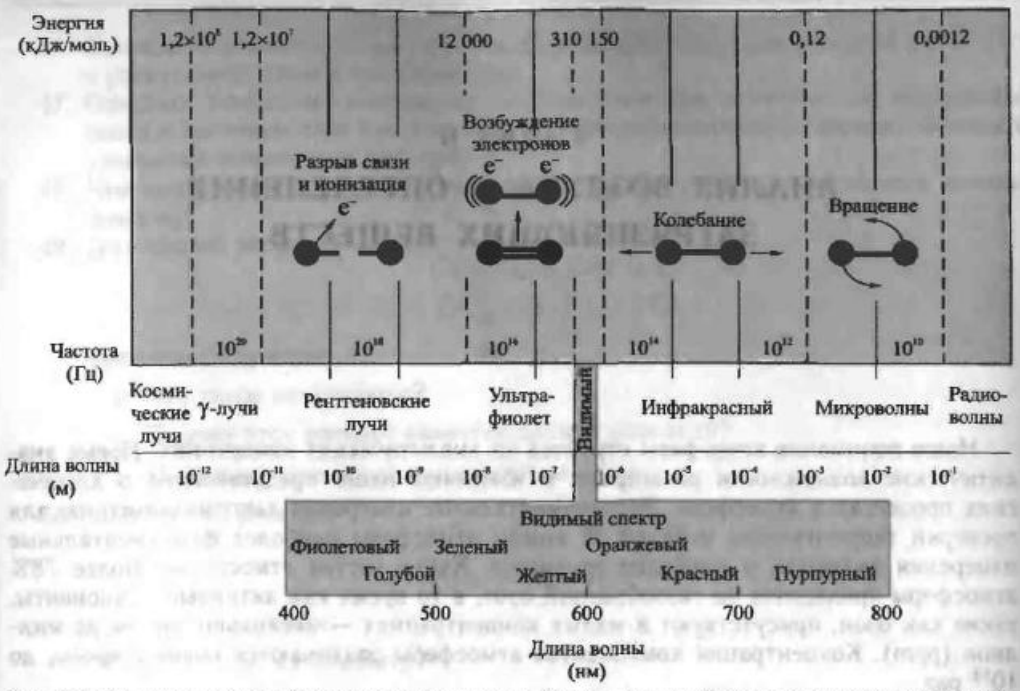


Рис. 6.1. Электромагнитный спектр, показывающий тип взаимодействия при поглощении электромагнитного излучения определенной энергии молекулой.

молекулы, поглощающей это излучение, переходить на более высокие энергетические орбитали; говорят, что молекула переходит в возбужденное состояние. Самое низкое энергетическое состояние молекулы называется основным состоянием. Электромагнитное излучение с очень высокой энергией, такое как рентгеновские лучи, обладает энергией, способной разрывать химические связи и ионизировать молекулы.

Когда образец вещества поглощает пучок электромагнитного излучения, плотность потока излучения уменьшается. Плотность потока излучения (P), которую иногда называют интенсивностью или мощностью излучения, — это энергия, отнесенная к единице времени и к единице площади сечения пучка света. Спектрофотометрическое измерение иллюстрируется рис. 6.2. Электромагнитное излучение пропускают через монохроматор (призму, решетку или фильтр), чтобы выделить одну длину волны электромагнитного излучения. Свет с одной длиной волны называют монохроматическим, что означает, что он «одного цвета». Монохроматический свет с плотностью потока излучения P_0 пропускают через образец вещества с длиной b.

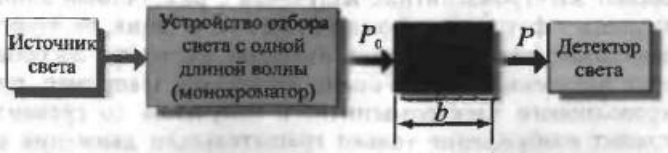


Рис. 6.2. Схема однолучевого спектрометрического прибора. P_0 — плотность потока излучения в пучке перед образцом вещества, P — плотность потока излучения в пучке после выхода из образца вещества, b — длина пути света через образец вещества.

Плотность потока излучения в пучке на другой стороне образца равна P. Некоторая часть света может поглотиться веществом и тогда $P \leqslant P_0$.

Коэффициент пропускания (T) определяют как долю от исходного света, которая проходит через образец:

$$T = \frac{P}{P_0}.$$

Величина T изменяется от 0 до 1. Пропускание света в процентах определяют как $100T$, и эта величина изменяется от 0% до 100%. Поглощение света или оптическую плотность определяют как:

$$A = \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\ln T.$$

Когда свет совсем не поглощается, $P = P_0$ и $A = 0$. Оптическая плотность важна потому, что она прямо пропорциональна концентрации (c) поглощающих молекул в образце.

Соотношение между концентрацией поглощающих молекул и оптической плотностью описывается законом Бэра—Ламберта:

$$A = \varepsilon bc.$$

Оптическая плотность является безразмерной величиной и поэтому все постоянные и переменные величины в правой части уравнения должны иметь взаимно сокращающиеся размерности. Концентрацию вещества можно выразить в различных единицах: моль/л, ppm, ppb или мг/м^3. Длина пути b может быть как очень маленькой (см), так и очень большой (км). Величина ε, называемая молярным коэффициентом поглощения (или коэффициентом экстинкции), является характеристикой вещества и показывает, какое количество света определенной длины волны поглощается этим веществом. Величину ε можно выразить в различных единицах. В зависимости от единиц, через которые выражены концентрация и длина пути света, размерность величины ε должна быть такой, чтобы произведение εbc было безразмерным.

6.1.1. Измерения озона in situ. Поглощение УФ-излучения использовали для измерения концентрации озона в стратосферном воздухе. Как видно из рис. 6.3, для озона характерно сильное поглощение излучения в УФ-области. Другие атмосферные газы, такие как O_2, N_2 и H_2O, УФ-излучение не поглощают, и поэтому их не

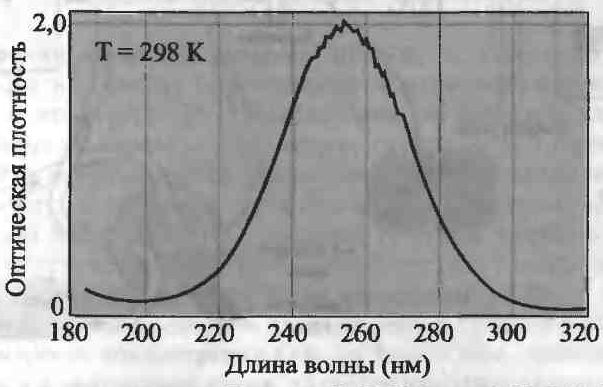


Рис. 6.3. УФ-спектр поглощения озона. Взято из: L. T. Molina and M. J. Molina, 1986. Absolute absorption cross sections of ozone in the 185–350 nm wavelength. J. Geophys. Res. 91 (D13): 14501–14508.

требуется удалять из образца воздуха, так как они не влияют на измерение озона. Концентрация озона в стратосфере меньше 10 ppm, и поэтому используемый для измерения спектрометр должен быть способен измерять малые поглощения. Наиболее просто достигнуть этого, сделав ячейку для образца очень длинной. Так как из закона Бэра—Ламберта следует, что оптическая плотность пропорциональна длине образца вещества, а также с учетом того, что недостатка в воздухе для измерения нет, большая длина пути света легко обеспечит возможность измерять низкие уровни концентрации озона.

Для измерения количества озона в стратосферном воздухе был сконструирован УФ-спектрометр. Он размещается на высотном самолете, который направляется в то место, где должно быть проведено измерение. Воздух, содержащий озон, пропускается по трубке через прибор (измерение in situ). Схема данного прибора показана на рис. 6.4. УФ-излучение в приборе создается ртутной лампой низкого давления. Максимум длины волны ртутной лампы равен 254 нм, что очень близко к максимуму поглощения озона (рис. 6.3). Трубка, по которой проходит воздух, разделяется на два потока. В одном из потоков установлен поглотитель, который удаляет из потока только озон. Воздух, проходящий по этому пути, попадает в нижнюю ячейку и используется для сравнения. Вторая часть потока воздуха, в котором по-прежнему содержится озон, проходит через верхнюю ячейку. Длина каждой ячейки составляет 50 см. Через каждую ячейку пропускается свет ртутной лампы и на конце каждой ячейки кремниевым фотодиодом измеряется его интенсивность. Оптическая плотность при концентрации озона в стратосфере 1 ppm равна 0,2. Сравнения оптических плотностей в двух ячейках дает поглощение озона независимо от интенсивности лампы.

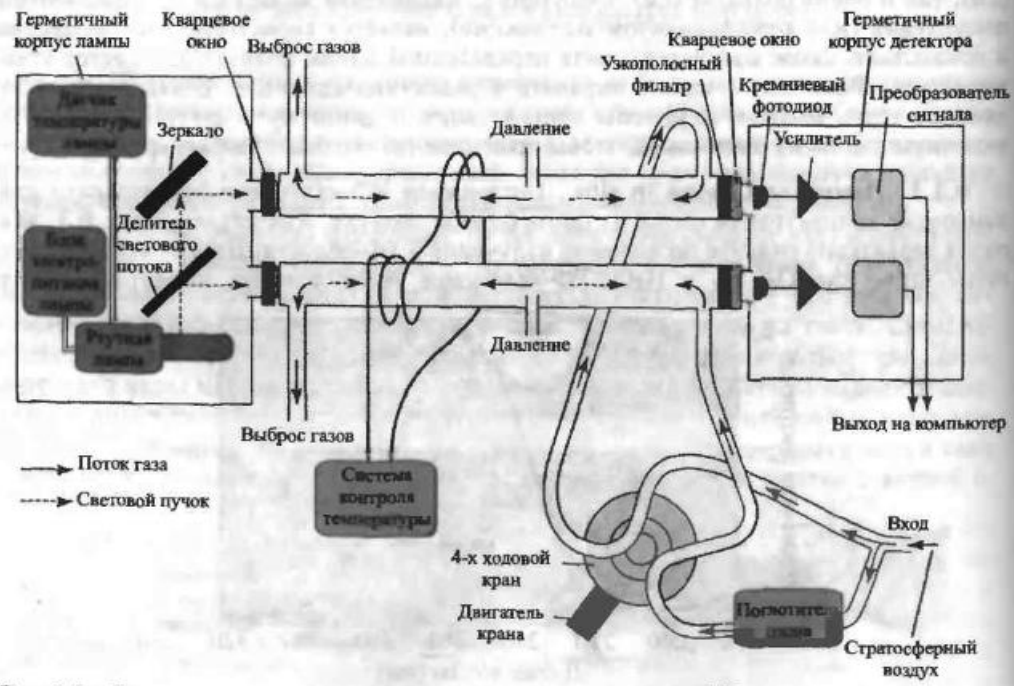


Рис. 6.4. Для измерения концентрации озона был применен УФ-спектрометр. Взято из: M. H. Proffitt and R. J. McLaughlin, 1983. Fast response dual-beam UV-absorption photometer suitable for use on stratospheric balloons, Rev. Sci. Instrum. 54.: 1719–1728.

Рис. 6.5. Общий вид обсерватории на острове Мауна Лоа (а) и ее снимок с воздуха (б).

6.1.2. Измерения диоксида углерода in situ. С 1958 года обсерваторией на острове Мауна Лоа на Гавайях были проведены измерения концентрации диоксида углерода (CO_2) в атмосфере. Эта обсерватория расположена вдали от основных населенных пунктов на высоте 3350 метров на одной из сторон вулкана Мауна Лоа (рис. 6.5). Это место является идеальным для измерений концентрации CO_2, так как вблизи него отсутствует растительность и в ночное время преобладают нисходящие потоки ветра, которые позволяют получать пробы воздуха, типичного для средней части тропосферы над центральной частью Тихого океана. Проводится долговременное и надежное изучение роста концентрации CO_2.

Концентрация CO_2 в атмосферере представлена в графической форме (рис. 6.6). Непрерывное измерение концентрации CO_2 на Мауна Лоа, проведенное с 1958 года и продолжающееся в настоящеее время, является наиболее длительным в мире и его результаты рассматриваются как надежный индикатор тенденции изменения концентрации CO_2 в средних слоях тропосферы данного региона. Методы и оборудование,

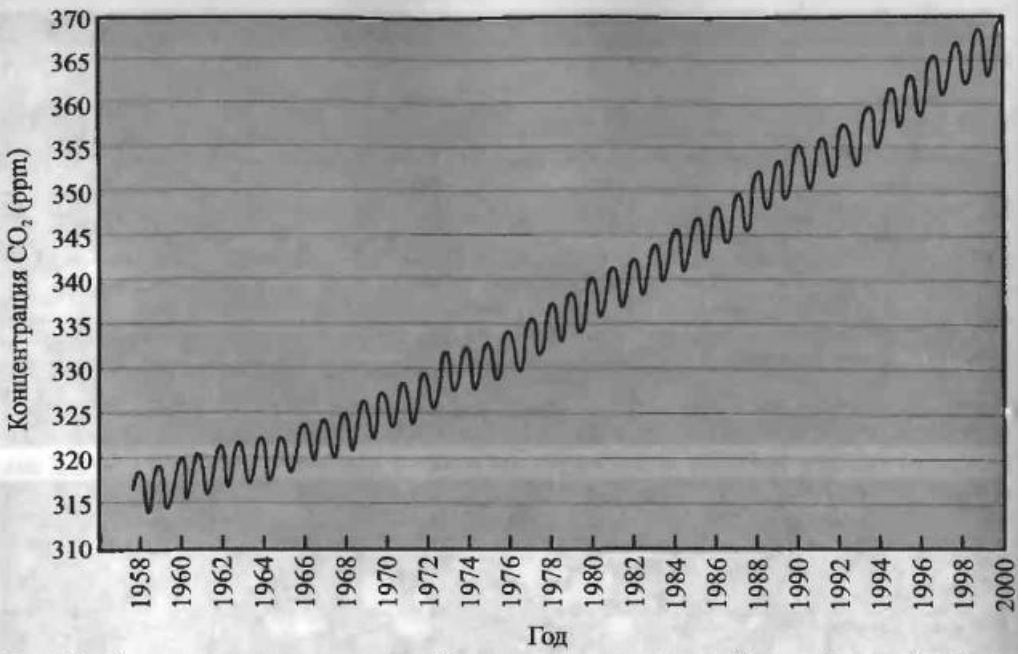


Рис. 6.6. Со времени первых измерений, сделанных на острове Мауна Лоа на Гавайях в 1958 году, концентрация диоксида углерода выросла очень сильно. Ежегодные сезонные изменения обусловлены поглощением диоксида углерода из атмосферы растениями в период их летнего роста и возвращением диоксида углерода зимой, когда растения разлагаются.

используемые для этих измерений, остаются в основном неизменными в течение всей 40-летней программы мониторинга.

Для измерения концентрации CO_2 в обсерватории на Мауна Лоа используется недиспергирующий ИК-двойной детектор. Основные узлы и принцип действия данного детектора обсуждаются в этой главе далее. Образцы воздуха на Мауна Лоа непрерывно отбираются с помощью устройств вентиляторного типа на вершинах четырех 7-метровых и одной 27-метровой вышек. Для определения концентрации CO_2 каждый час берут четыре пробы воздуха. Анализатор регистрирует концентрацию CO_2 в потоке воздуха, пропускаемого с примерной скоростью 0,5 л/мин. Через каждые 20 минут поток заменяется потоком калибровочного газа или «рабочего газа сравнения». Эти калибровочные газы и другие газы сравнения периодически сравниваются для того, чтобы определить чувствительность прибора и проверить возможные загрязнения в системе воздухозабора.

Из-за того, что практически все молекулы (за исключением инертных газов и гомоядерных двухатомных молекул, таких как N_2 и O_2) поглощают ИК-излучение при некоторых характерных длинах волн, метод ИК-спектроскопии очень полезен при измерении компонентов воздуха. ИК-спектроскопия относительно малочувствительна и требуются очень длинные ячейки с образцами (от 10 до 100 метров), чтобы измерить концентрации газов в атмосфере на уровне ppb. ИК-спектрометр с длиной более 100 метров непрактичен и поэтому устройства такого размера для измерений in situ не применяют.

6.2. ИК-спектрометрия

Молекулы селективно поглощают ИК-частоты, соответствующие частотам колебательного движения атомов, связанных ковалентными связями. Когда молекула поглощает ИК-излучение, амплитуды колебаний атомов увеличиваются. Поглощение, соответствующее этим колебаниям, проявляется при определенных длинах волн спектра.

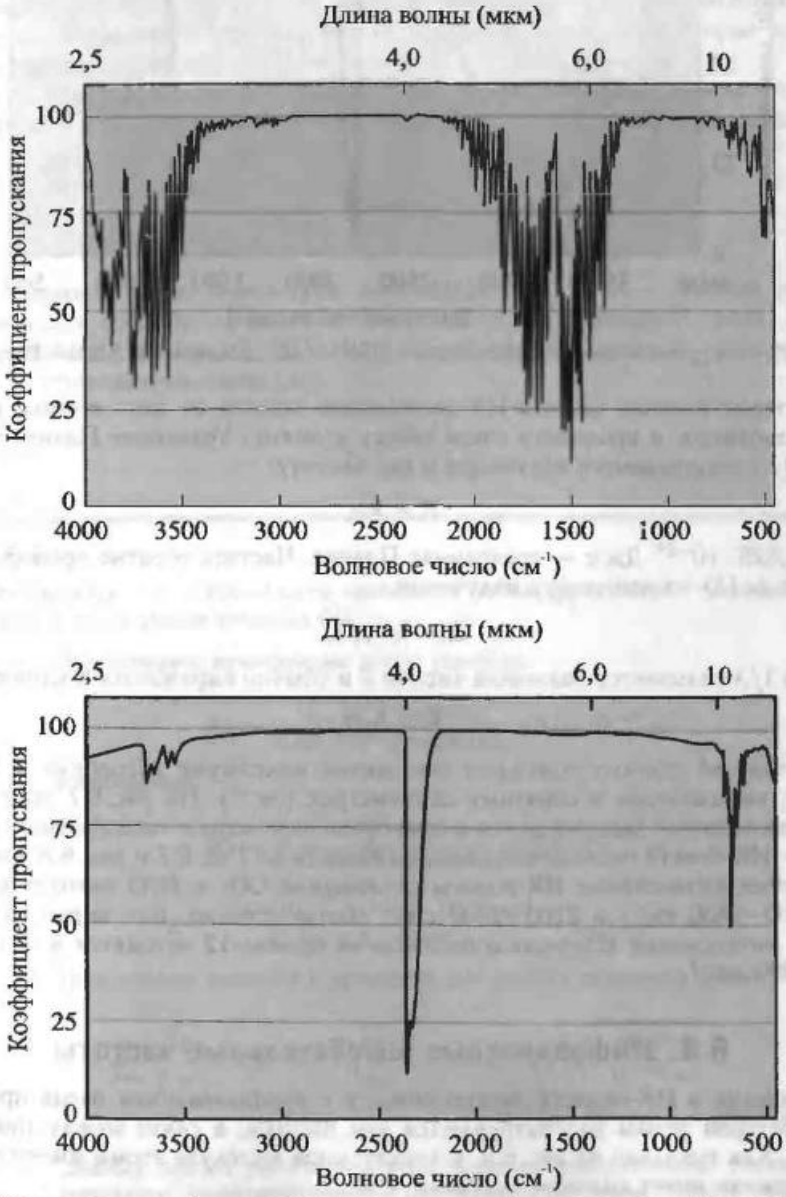


Рис. 6.7. ИК-спектр поглощения содержащихся в атмосфере пара воды (а) и газообразного CO_2 (б). ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

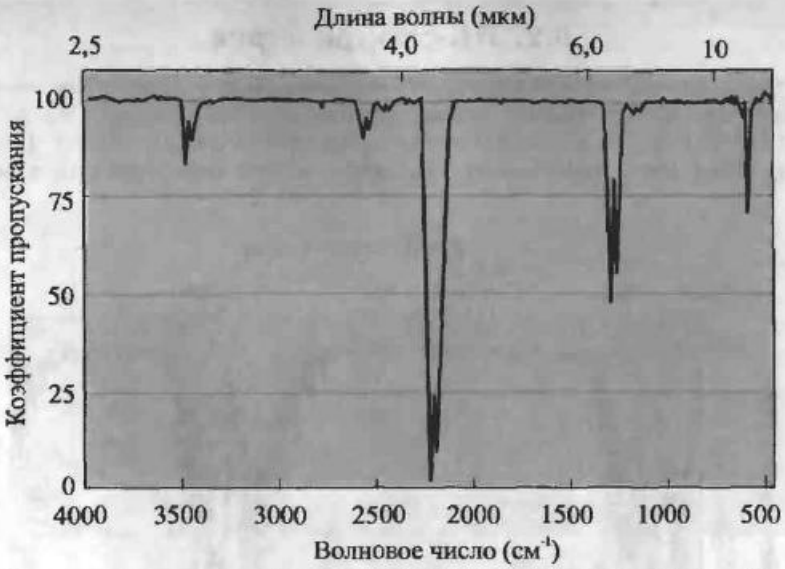


Рис. 6.8. ИК-спектр поглощения закиси азота. ©BIO-RAD Laboratories, Sadtler Division, 2000.

Характеристическая частота ИК-поглощения зависит от масс атомов, участвующих в колебаниях, и прочности связи между атомами. Уравнение Планка связывает энергию (E) поглощаемого излучения и его частоту:

$$E = h\nu,$$

где $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка. Частота обратно пропорциональна длине волны (λ) поглощаемого излучения:

$$E = hc(1/\lambda).$$

Величина $1/\lambda$ называется волновым числом $\overline{\nu}$ и обычно выражается в единицах $см^{-1}$:

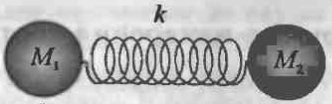
$$E = hc\overline{\nu}.$$

Под ИК-полосой обычно понимают положение максимума абсорбции с волновым числом $\overline{\nu}$, выраженным в обратных сантиметрах ($см^{-1}$). На рис. 6.7 показаны ИК-спектры поглощения содержащихся в атмосфере пара воды и газообразного CO_2, а на рис. 6.8 — ИК-спектр поглощения газообразного N_2O. Рис. 6.7 и рис. 6.8 показывают, что наиболее интенсивные ИК-полосы поглощения CO_2 и N_2O находятся в интервалах 2200–2400 $см^{-1}$ и 2100–2400 $см^{-1}$ соответственно. Как видно из рис. 3.17, наиболее интенсивные ИК-полосы поглощения фреона-12 находятся в интервале от 1200 до 800 $см^{-1}$.

6.3. Инфракрасные колебательные частоты

Поглощение в ИК-области можно описать с использованием очень простой модели, в которой атомы рассматриваются как шарики, а связи между ними — как пружины. Как показано на рис. 6.9, в двухатомной молекуле атомы имеют массы M_1 и M_2, пружина имеет силовую постоянную k.

Два атома, связанные пружиной, естественно приходят в специфическое движение, если их вывести из равновесия. Атомы совершают колебательное движение,



k – силовая постоянная пружины

Рис. 6.9. Молекулярные колебания двухатомной молекулы.

частота которого зависит от масс и силы пружины. Такие колебания, которые происходят с характеристическими частотами, аналогичны тем, которые измеряются в колебательных спектрах.

Частоту колебательного движения двухатомной молекулы можно описать как гармонический осциллятор, а волновое число $\bar{\nu}$ можно рассчитать по уравнению:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5{,}3 \cdot 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

где $\bar{\nu}$ — волновое число максимума поглощение ($см^{-1}$); k — силовая постоянная связи, имеющая среднее значение $5 \cdot 10^2$ н/м в случае одинарной связи, $1 \cdot 10^3$ н/м в случае двойной связи и $1{,}5 \cdot 10^3$ н/м в случае тройной связи; c — скорость света (см/с); μ — приведенная масса (кг).

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}.$$

Пример 6.1.

Рассчитайте, где в ИК-области происходит характеристическое поглощение связи C≡O в оксиде углерода CO.

1. Рассчитываем приведенные массы углерода:

$$M_1 = \frac{12 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/моль}}{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{атом/моль}} = 2{,}0 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}$$

и кислорода:

$$M_2 = \frac{16 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/моль}}{6{,}02 \cdot 10^{23}\ \text{атом/моль}} = 2{,}7 \cdot 10^{-26}\ \text{кг};$$

$$\mu = \frac{(2{,}0 \cdot 10^{-26}\ \text{кг})(2{,}7 \cdot 10^{-26}\ \text{кг})}{(2{,}0 + 2{,}7) \cdot 10^{-26}\ \text{кг}} = 1{,}1 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}.$$

2. Подставляем значения в уравнение для расчета волнового числа:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5{,}3 \cdot 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5{,}3 \cdot 10^{-12}\sqrt{\frac{1{,}5 \cdot 10^3\ \text{Н/м}}{1{,}1 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}}} =$$

$$= 1{,}96 \cdot 10^3\ \text{см}^{-1} = 1960\ \text{см}^{-1}.$$

Данный способ расчета является хорошим приближением. Экспериментально характеристическое ИК-поглощение связи C≡O в оксиде углерода CO наблюдается в области между 1900 и 2250 $см^{-1}$.

6.4. Дистанционные измерения состава атмосферы

Множество спектральных способов применяли для изучения атмосферы Земли из космоса. Спектральные приборы направляют вдоль края стратосферы Земли (направление горизонта) или вниз (надир), используют комбинацию визуализирующей геометрии из поглощения, эмиссии и рассеивания излучения. В экспериментах с поглощением линия между Солнцем или яркой звездой и измеряющим прибором проходит через атмосферу. В эмиссионных экспериментах измеряется испускаемое атмосферой излучение. В экспериментах с рассеиванием измеряется рассеивание солнечного излучения при прохождении через атмосферу. На приборах для измерений из космоса атмосфера изучается с использованием УФ-, видимого, ИК- и микроволнового излучений.

Географический охват спутникового прибора зависит от орбиты и от ориентации прибора относительно орбитальной плоскости. Выбирая определенную орбитальную плоскость, период прецессии можно сделать равным 1 году. Таким образом, прецессия сохраняется при движении Земли вокруг Солнца и орбита спутника сохраняет постоянное положение относительно Солнца. При таком синхронизированном относительно Солнца способе по всей орбите можно проводить измерения в условиях локального полудня или локальной полуночи. При таком способе можно различить ежедневные географические изменения в атмосфере. На рис. 6.10 показано, как располагаются спутники и приборы на Земле при проведении измерений в атмосферных газах.

6.4.1. Молекулярная спектроскопия следовых количеств веществ в атмосфере. Молекулярная спектроскопия следовых количеств в атмосфере впервые была применена во время полета американского космического корабля многоразового использования в 1985 году. В том первом полете были зафиксированы 40 различных газов и была создана база данных следовых количеств газов в стратосфере. Прибор оказался способен зафиксировать и измерить ветер в мезосфере и тропосфере. С того

Рис. 6.10. Некоторые спектрометры располагаются на Земле, а другие — на спутниках.

времени прибор использовался еще несколько раз во время полетов космических кораблей многоразового использования. В 1992 году с помощью данного прибора была получена информация, связанная с извержением вулкана Пинатубо и его воздействием на состояние атмосферы. В последующих полетах было зафиксировано резкое повышение содержания газообразных хлор-фторпроизводных углерода в стратосфере, произошедшее после первого полета данного прибора в 1985 году.

На рис. 6.11 схематически показано устройство прибора по молекулярной спектроскопии следовых количеств в атмосфере, представляющего собой ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием. В приборе имеется система слежения, ориентирующая его оптическую часть на Солнце, и телескоп, собирающий ИК-излучение, обрабатываемое спектрометром. Спектрометр одновременно измеряет концентрации газов в стратосфере на высотах между 10 и 150 км (6–96 миль). Из-за того, что газы погло-

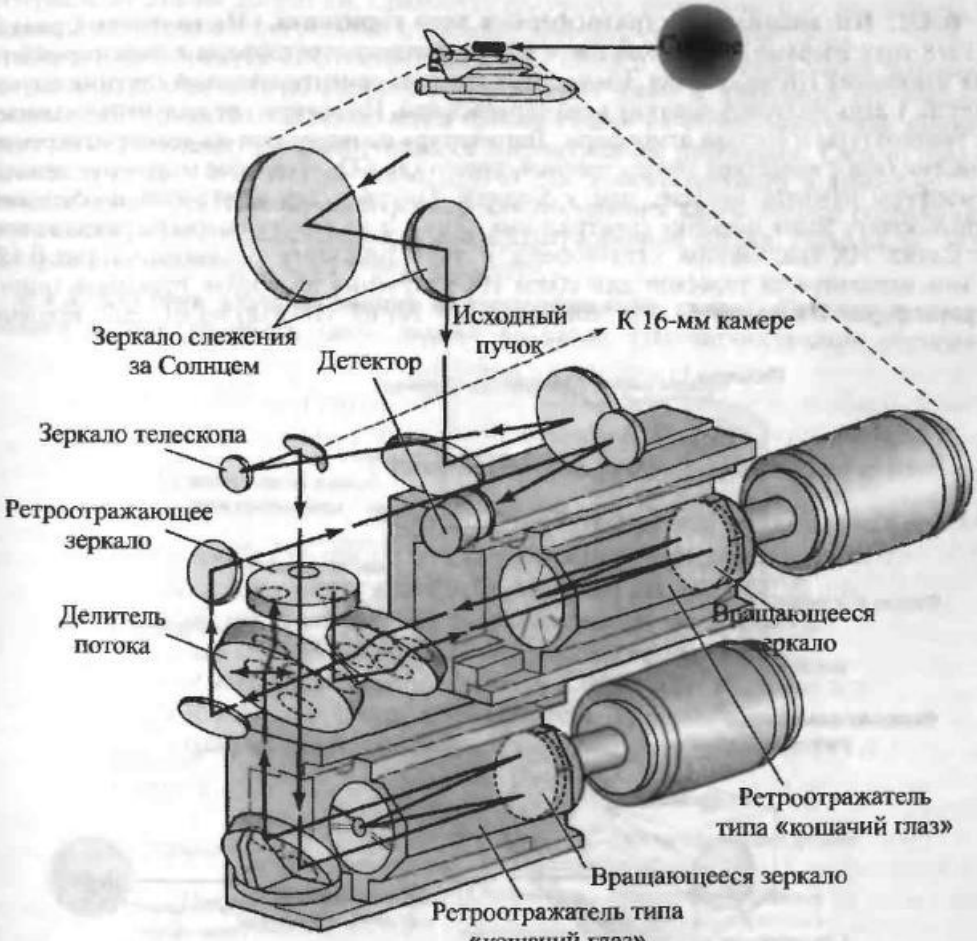


Рис. 6.11. Схема прибора по молекулярной спектроскопии следовых количеств в атмосфере, располагающегося на космическом корабле многоразового использования. Спектрометр измеряет спектр пропускания высокого разрешения солнечного света, проходящего через атмосферу. Взято из: R. Zander, et al., 1996. Increase of stratospheric carbon tetrafluoride (CF_4) based on ATMOS observations from space. Geophys. Res. Lett. 23:2353.

щают специфические длины волн солнечного излучения, по ним определяется состав стратосферы. Прибор позволяет определять газы с концентрациями менее 1 ppb. Эти данные были использованы для проверки химических процессов в стратосфере.

Принципиальным недостатком прибора по молекулярной спектроскопии следовых количеств в атмосфере для изучения химических процессов в стратосфере является то, что с его помощью можно проводить измерения только при восходе или закате Солнца. Это означает, что каждый день можно наблюдать не более 24 восходов и закатов Солнца, и что измерения являются локальными, а не глобальными. Для многих газов характерны дневные вариации из-за того, что их образование зависит от фотолиза под действием Солнца.

Эти недостатки можно обойти, если измерять не поглощение, а эмиссию в атмосфере. Эмиссионные измерения можно проводить в любой точке Земли и в любое время суток.

6.4.2. ИК-анализатор стратосферы в зоне горизонта. На спутнике Ореол-7 в 1978 году впервые был использован ИК-анализатор стратосферы в зоне горизонта для измерения ИК-излучения Земли. Этот полярно-ориентированный спутник позволяет за 1 день получить картину всей стратосферы. Инфракрасное излучение зависит от температуры и состава атмосферы. Температура определяется на основе измерения эмиссии газа с известной концентрацией, такого как CO_2. Тепловое излучение земной атмосферы намного меньше, чем у Солнца. Поэтому для измерений необходимо использовать более широкие спектральные линии, а не спектр высокого разрешения.

Схема ИК-анализатора стратосферы в зоне горизонта показана на рис. 6.12. В нем используется телескоп для сбора ИК-излучения на уровне горизонта (края) стратосферы. Измеряются пять спектральных линий ИК-излучения. Это впервые

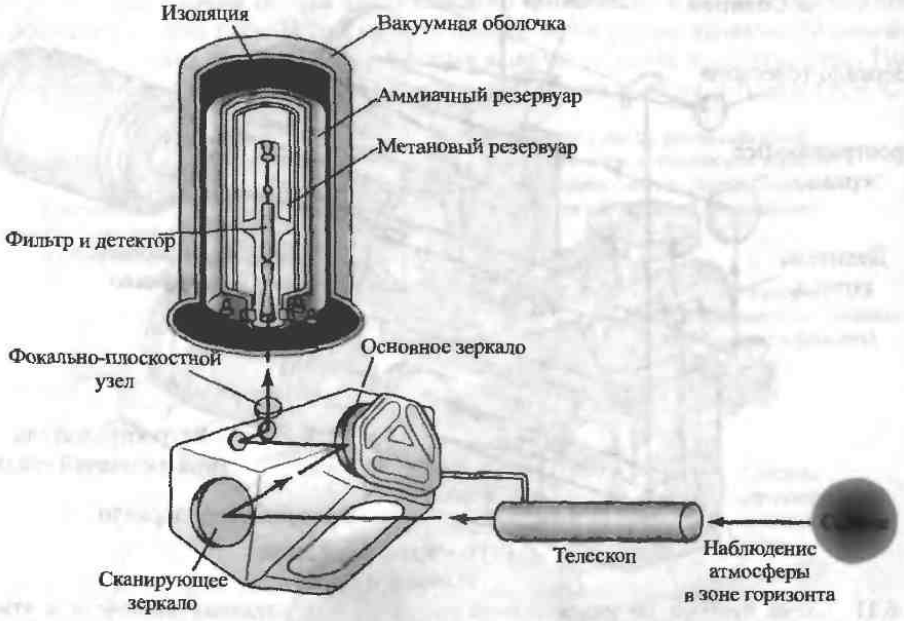


Рис. 6.12. Схема ИК-анализатора стратосферы в зоне горизонта, летавшего на спутнике Ореол-7. Данным прибором измеряются шесть ИК-полос эмиссии атмосферы. Взято из: J.C. Gille and J.M. Russel III, 1984. The limb infrared monitor of the stratosphere: Experimental description, performance and results. J. Geophys. Rev. 89: 5125-5140.

позволило измерить с помощью прибора общее распределение следовых количеств газов с концентрациями на уровне ppb. Измеряли содержания пяти газов — CO_2, O_3, H_2O, HNO_3 и NO_2.

6.4.3. Спектрометр для построения карты общего содержания озона. В отличие от двух предыдущих приборов, работающих в ИК-области, спектрометр для построения карты общего содержания озона измеряет общее количество озона в вертикальном слое в УФ-диапазоне, в котором сильно поглощают лишь немногие другие компоненты атмосферы. Атмосфера сильно рассеивает УФ-излучение Солнца. Комбинация рассеивания и поглощения позволяет прибору определять концентрацию озона из спектра излучения, отражаемого обратно в космос.

Ультрафиолетовый спектрометр для построения карты общего содержания озона (рис. 6.13) измеряет отражательную способность Земли при шести длинах волн в интервале от 213 нм до 380 нм. Сравнение излучения, отражаемого из атмосферы, с падающим солнечным излучением позволяет измерять содержание озона.

Первый спектрометр для построения карты общего содержания озона позволил получить наиболее полную картину распределения озона и изменения его концентрации с 1979 года по 1992 год, когда прибор вышел из строя. Получение данных многолетних наблюдений обеспечивается последующими приборами. Сильно поглощает излучение в УФ-области также другой газ, присутствующий в атмосфере, — диоксид серы SO_2. Поэтому спектрометр для построения карты общего содержания озона также позволил успешно исследовать стратосферные облака, содержащие SO_2 в результате нескольких извержений вулканов.

6.4.4. Система детектирования и классификации света. Система детектирования и классификации света похожа на радар. Передатчик радара посылает

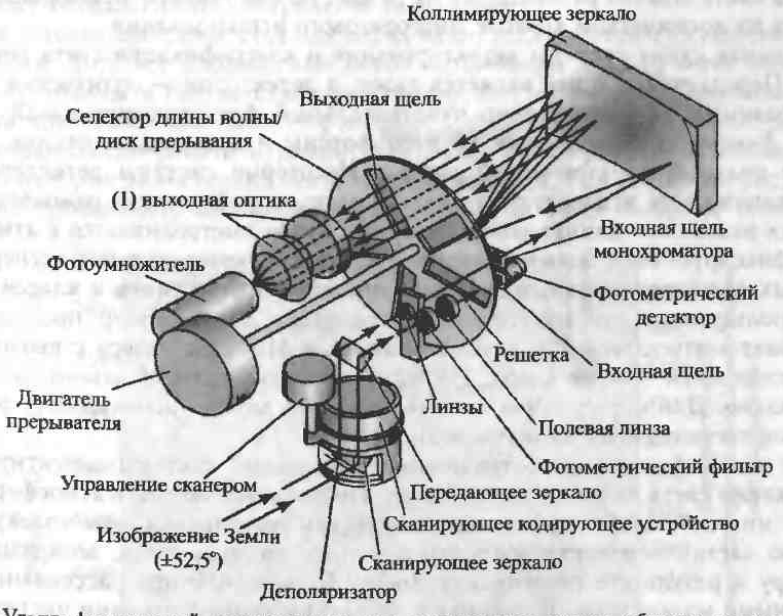


Рис. 6.13. Ультрафиолетовый спектрометр для построения карты общего содержания озона использован для измерения общего распределения озона со спутника Ореол-7. Взято из: D. F. Heath, A. J. Krueger, H. R. Roeder, and B. D. Henderson, 1975. The solar backscatter ultraviolet and total ozone mapping spectrometers (SBUV/TOMS) for Nimbus G. Opt. Eng. 14: 323-331.

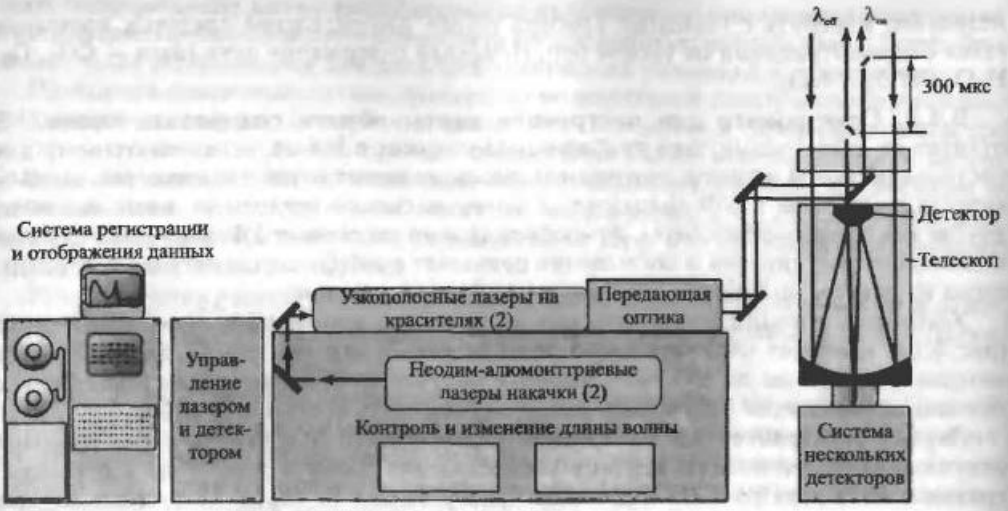


Рис. 6.14. Система детектирования и классификации света. Взято из: E.V. Browell, 1989. Differential absorption LIDAR sensing of ozone. Proc. IEEE. 77: 419.

радиоволны, а его детектор измеряет время, за которое они отражаются от объекта и возвращаются к детектору. Система детектирования и классификации света работает в видимой и ИК-областях. Различным типам физических процессов в атмосфере соответствуют различные типы рассеивания света. Система детектирования и классификации света обычно размещается на Земле, но она также отправлялась в космос и работала на космическом корабле многоразового использования.

Упрощенная схема системы детектирования и классификации света показана на рис. 6.14. Передатчиком в ней является лазер, а детектором — оптический телескоп, сфокусированный на чрезвычайно чувствительный фотоумножительный детектор. Детектор фиксирует попадающие на него фотоны и превращает отклик во много раз более сильный электрический сигнал. Некоторые системы детектирования и классификации света используют несколько лазеров, работающих одновременно при нескольких различных длинах волн. Лазерный пучок выстреливается в атмосферу, а детектор фиксирует свет, возвращающийся назад. В некоторых типах экспериментов, называемых дифференциальным абсорбционным детектированием и классификацией света, используемых для измерения атмосферного озона, лазер последовательно выстреливает в атмосферу при двух длинах волн. Импульс лазера с первой длиной волны поглощается озоном слабо. Импульс со второй длиной волны поглощается озоном сильно. Для определения количества озона можно использовать разницы в поглощении света с двумя длинами волн.

Одним из наиболее распространенных применений системы детектирования и классификации света является определение аэрозольных частиц в атмосфере. Частицы имеют много большую эффективную площадь рассеивания, чем молекулы. Если количество частиц в воздухе достаточно велико, то доля света, возвращающегося к детектору в результате рассеивания, много больше, чем при рассеивании только газообразными молекулами. В районах с большими концентрациями частиц система детектирования и классификации света определяет «коэффициент обратного рассеивания» или отношение наблюдаемого сигнала обратного рассеивания к сигналу, который получается только от молекулярной системы. Наоборот, на высотах, где концентрация аэрозоля пренебрежимо мала, один из вариантов системы детектиро-

вания и классификации света может быть использован для измерения температуры в верхней стратосфере и мезосфере. Этих высот достигают метеозонды. Измерение доплеровского сдвига между излучаемым и принимаемым сигналами позволяет измерять скорость ветра на пути лазерного пучка.

6.5. Мониторинг выхлопных веществ автомобилей

Мобильные источники загрязняющих веществ оказывают очень большое влияние на качество воздуха. Например, на долю магистральных автотранспортных средств приходится четвертая часть от общего выброса всех легкоиспаряющихся органических соединений (но в некоторых городах, таких как Вашингтон, эта доля даже выше и составляет приблизительно половину всех легкоиспаряющихся органических соединений). Ясно, что для поддержания чистоты воздуха важны успешные стратегии контроля выбросов загрязняющих веществ автотранспортными средствами.

Одна из стоящих перед нами проблем заключается в том, что с каждым годом на дорогах оказывается все больше автомобилей и они проезжают все большие расстояния. С 1970 года по 1990 год общее расстояние, проезжаемое автомобилями, удвоилось с 1 триллиона до 2 триллионов миль. Проведенное недавно по заданию правительства исследование показало, что дальность более 25% всех поездок менее 1 мили, и это означает, что мы все больше становимся зависимы от автомобилей.

Согласно модели Агентства по защите окружающей среды в случае всего лишь сохранения существующих программ по контролю за выбросами в 2005 году количество выбросов начнет снова увеличиваться в соответствии с увеличением общего расстояния, проезжаемого автомобилями. Рис. 6.15 показывает, что в 2005 году роль увеличения общего расстояния, проезжаемого автомобилями, превысит роль современных технологий по контролю за выбросами.

Вторая главная проблема, стоящая перед нами, заключается в ухудшении условий эксплуатации. Хотя все продаваемые новые автомобили должны быть сконструированы и изготовлены в соответствии со стандартами на выбросы, реальные условия их эксплуатации оказываются не так хороши. Сломанные и неисправные детали или просто неправильные работа и ремонт слишком часто приводят к автомобильным выхлопам, которые значительно превышают стандарты. Как видно из рис. 6.16, при увеличении пройденного автомобилем расстояния на 100% выбросы углеводородов

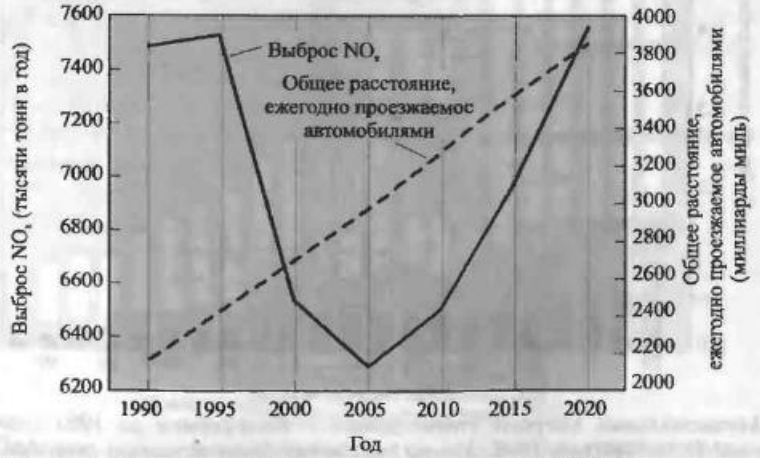


Рис. 6.15. Рост общего расстояния, проезжаемого автомобилями, и выброса NO_x.

Рис. 6.16. Выбросы углеводородов автомобилями в зависимости от пройденного расстояния.

увеличиваются на 77%. Такие же увеличения наблюдаются и для выбросов других загрязняющих веществ. Это означает, что увеличение выбросов при эксплуатации отвечает за более чем 50% общей эмиссии транспортными средствами.

Американский закон о контроле над загрязнением воздуха 1990 года потребовал проведения инспекций и осуществления технических программ в наиболее загрязненных регионах страны и в результате привел к значительному улучшению качества воздуха, которым мы дышим. Проведенное в Колорадо в 1996 году исследование дорожных выбросов показало некоторые интересные закономерности, которые не были известны ранее. Выбросы от старых автомобилей, которые предполагались как наиболее загрязняющая группа, часто были не столь велики, как от некоторых новых автомобилей. Как видно из рис. 6.17, загрязнение от самых плохих 20%

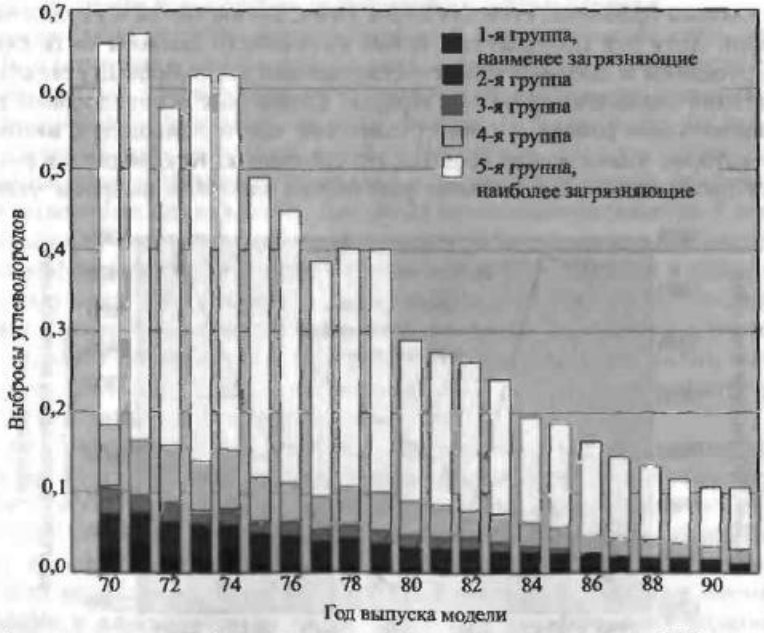


Рис. 6.17. Автомобильные выбросы углеводородов в Калифорнии до 1991 года. Взято из: G. A. Bishop and D. H. Stedman, 1996. Measuring the emissions of passing cars. Acc. Chem. Res. 29: 489.

новых автомобилей больше, чем от лучших 40% 20-летних автомобилей. Позднее проверка этих новых автомобилей показала, что на 41% из них были сознательно подделаны устройства для снижения эмиссии, а на 25% из них такие устройства были неисправны или просто отсутствовали.

Способы и оборудование для измерения автомобильных выбросов должны обеспечивать точные и быстрые анализы при относительно низкой стоимости. Оборудование для мониторинга должно быть надежным, так как оно размещается в автомобильных гаражах, должно легко калиброваться и оставаться неизменным длительное время. Хотя те, кто проводит анализы, должны быть специалистами, само оборудование должно содержать системы автокалибровки, проведения измерений и записи результатов анализов.

6.5.1. Углеводороды в выхлопных газах автомобилей. Двигатели внутреннего сгорания, используемые в автомобилях, выбрасывают сложную смесь органических молекул. Устройства четырехтактного двигателя внутреннего сгорания и каталитического дожигателя выхлопных газов обсуждались в главе 4. В зависимости от соотношения воздух/бензин и коэффициента сжатия выбрасывается больше или меньше углеводородов. Выхлопы содержат насыщенные и ненасыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, многоядерные ароматические углеводороды, а также спирты, альдегиды, кетоны и эфиры.

Детектором, который откликается почти на все органические соединения с углеводородными связями, является пламенно-ионизационный детектор. В нем для сжигания органических молекул используется водородно-воздушное пламя и в результате получается ток, пропорциональный массовому потоку углерода в пламени. Схема водородного пламенного детектора показана на рис. 6.18. Основным процессом в водородном пламени является следующий:

$$CH^{\cdot} + O^{\cdot} \rightarrow CHO^{+} + e^{-}$$

$$CHO^{+} + H_2O \rightarrow H_3O^{+} + CO.$$

Рис. 6.18. Пламенно-ионизационный детектор для определения углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Рисунок любезно предоставлен Horiba International Corp.

Наиболее стабильным ионом в углеводородном пламени является ион H_3O^+. Ток, генерируемый детектором, переносится от насадки горелки к коллектору ионов. Имеется мешающая реакция, уменьшающая образующийся сигнал:

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + H^{\cdot}.$$

Приложенная разность потенциалов между коллектором и насадкой горелки должна быть достаточно большой, чтобы ионы не рекомбинировали до попадания на коллектор. Когда молекулы углеводорода попадают в пламя ионизационного детектора, они сгорают и ток между насадкой горелки и коллектором ионов увеличивается пропорционально количеству углеводородов.

Большинство углеводородов (насыщенных, ненасыщенных и ароматических) дают приблизительно один и тот же отклик. Отклик от спиртов не такой, как от углеводородов, и прямые сравнения кислородсодержащих топлив делать нельзя. Для таких топлив необходимо использовать корректирующие коэффициенты. В качестве калибровочного газа используется пропан. Такие газы, как CO, CO_2, NO_x, и H_2O, не горящие в пламени, не влияют на определение.

6.5.2. Выбросы NO_x из автомобилей. В выхлопных газах автомобилей NO_x измеряют с помощью хемилюминесценции, химических реакций, в которых выделяется энергия преимущественно в виде света, а не тепла. Благодаря реакциям такого типа светлячки светятся.

В этом случае содержащийся в выхлопных газах NO взаимодействует с озоном. В этой реакции энергия выделяется в основном в виде света, а не теплоты. Реакция протекает в две стадии. На первой стадии озон взаимодействует с NO с образованием молекулы диоксида азота в возбужденном состоянии (NO_2^*). Электроны в такой возбужденной молекуле NO_2^* находятся не в основном состоянии, а в возбужденном. На второй стадии реакции молекула NO_2^* теряет избыточную энергию при переходе возбужденных электронов в основное состояние и выделяет избыточную энергию в виде фотонов света ($h\nu$). Протекающие реакции можно записать следующим образом:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \text{ (химическая активация);}$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \text{ (выделение света).}$$

Не все оксиды азота в выхлопных газах находятся в виде молекул NO. Обычно присутствует значительное количество NO_2. Если пробу выхлопных газов пропустить через нагретый активированный уголь, то NO_2 превращается в NO. При этом протекает следующая реакция:

$$NO_2 + C \rightarrow NO + CO.$$

В результате при анализе выхлопных газов определяется общее количество оксидов азота, равное сумме NO и NO_2. Чтобы определить в выхлопных газах только содержание NO, необходимо убрать активированный уголь на пути потока. Разница результатов двух вариантов анализа даст содержание NO_2.

Молекулы NO_2^* теряют энергию и выделяют электромагнитное излучение в интервале от 600 нм до 2500 нм с максимумом при 1200 нм. Выделяемый свет измеряется с помощью фотоумножителя. Интенсивность света пропорциональна концентрации NO. Между камерой, где протекает химический процесс, и фотоумножителем устанавливается фильтр, чтобы на детектор попадал свет с длиной волны только в интервале от 600 нм до 2500 нм. Схема хемилюминесцентного анализатора оксидов азота показана на рис. 6.19. Используемый в реакции озон получается в озонаторе непосредственно перед детектором оксидов азота. В генераторе озона воздух облучается УФ-светом и в результате получается O_3.

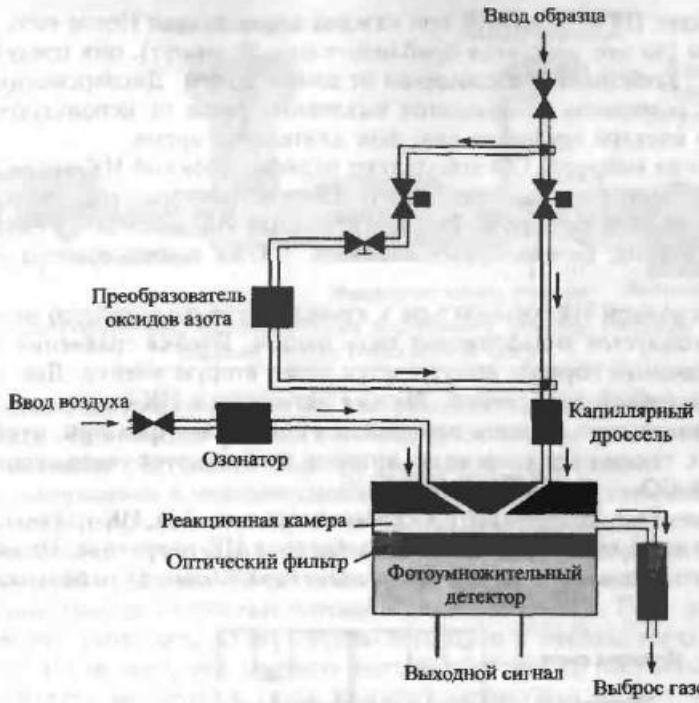


Рис. 6.19. Хемилюминесцентный анализатор оксидов азота в выхлопных газах. Рисунок любезно предоставлен Horiba International Corp.

Хемилюминесцентный анализатор очень надежный прибор, в котором отсутствуют движущиеся части. Он является идеальным анализатором для непрерывного и быстрого мониторинга. Другие содержащиеся в выхлопных газах компоненты (CO, CO_2, углеводороды и H_2O) прямого влияния не оказывают.

6.5.3. Выбросы CO из автомобилей. Содержание CO в выхлопных газах определяется с помощью ИК-спектрометрии в области от 400 до 4000 $см^{-1}$. Такие газы, как O_2 и N_2, присутствующие в выхлопах автомобилей, в ИК-области не поглощают. Длины волн в максимумах поглощения для других компонентов выхлопных газов, которые поглощают в ИК-области, представлены в табл. 6.1.

В дисперсионной ИК-спектроскопии излучение источника в области от 400 до 4000 $см^{-1}$ разделяется решеткой на узкие полосы ИК-излучения. Прибор последова-

Таблица 6.1. Длины волн в максимумах поглощения компонентов выхлопных газов.

Молекула	λ ($см^{-1}$)
CO	2170
NO	1940
H_2O	3756, 1595
CO_2	2349, 1343, 667
NO_2	1665, 1358, 757
CH_4	3019, 2916, 1534, 1306

тельно записывает ИК-поглощение при каждой длине волны. После того, как данные будут записаны (на это требуется приблизительно 20 минут), они представляются в виде спектра — зависимости поглощения от длины волны. Дисперсионную ИК-спектроскопию для измерения компонентов выхлопных газов не используют, из-за того что для записи спектра требуется слишком длительное время.

Для измерения выбросов CO используют недисперсионный ИК-анализатор. Такой анализатор отличается от дисперсионного ИК-спектрометра тем, что излучение не разлагается на полосы решеткой. Недисперсионный ИК-анализатор сконструирован для проведения лишь определенных анализов. Схема такого прибора показана на рис. 6.20.

В недисперсионном ИК-анализаторе в качестве широкополосного источника ИК-излучения используется вольфрамовая нить накала. Ячейка сравнения заполняется азотом, а измеряемый образец пропускается через вторую ячейку. Две части детектора разделены гибкой диафрагмой. Между источником ИК-излучения и ячейками сравнения и измеряемого образца помещаются оптические фильтры, чтобы отделить ИК-излучение с такими длинами волн, которые поглощаются содержащимся в измеряемом образце CO_2.

Когда образец газа, содержащего CO, находится в ячейке, ИК-излучение источника поглощается и на детектор попадает ослабленное ИК-излучение. Разница энергии ИК-излучения, попадающего на две части детектора, вызывает небольшой разбаланс

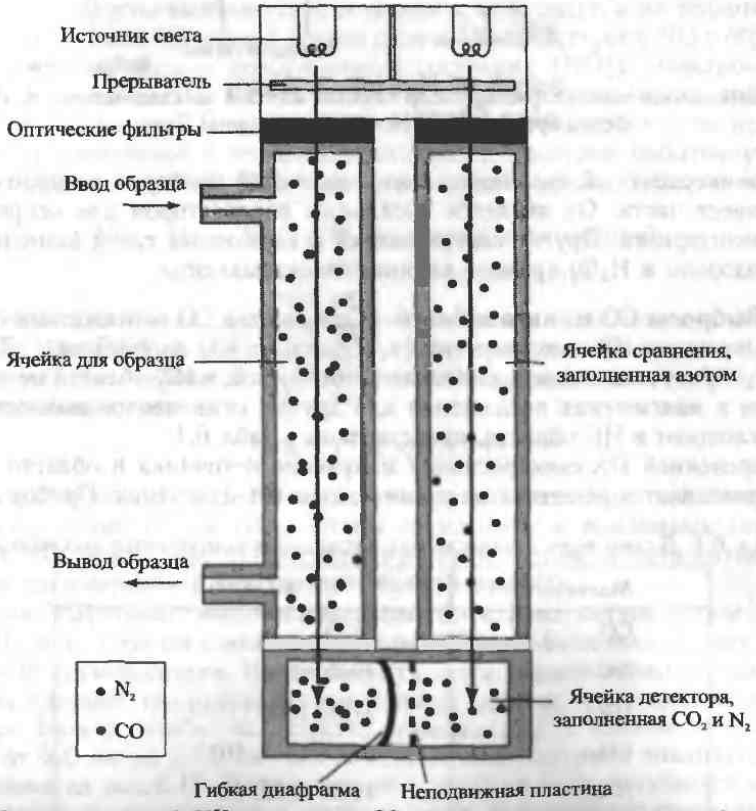


Рис. 6.20. Недисперсионный ИК-анализатор CO в выхлопных газах автомобилей. Рисунок любезно предоставлен Horiba International Corp.

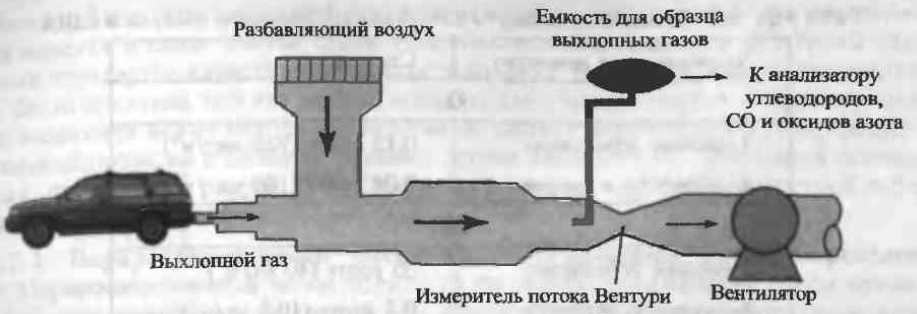


Рис. 6.21. Пробоотборник постоянного объема корпорации Хориба. Рисунок любезно предоставлен Horiba International Corp.

давлений в двух отделениях детектора, что заставляет диафрагму между отделениями выгибаться. Постоянная разность потенциалов между пластиной детектора и диафрагмой вызывает протекание тока при изменении расстояния.

Выходное напряжение в недисперсионном ИК-анализаторе нелинейное, что определяется поглоглотительными свойствами газов. Поглощение излучения в ячейке и длина оптического пути связаны законом Бэра. Для измерения концентраций CO на уровне ppm требуется 30-сантиметровая длина оптического пути. Скорость отклика ограничивается скоростью потока и объемом ячейки. Если для повышения чувствительности увеличить длину оптического пути в ячейке, тогда увеличится и объем ячейки. Из-за того, что скорость потока газа всегда постоянная, время для проведения анализа выхлопных газов каждого автомобиля (время цикла) должно увеличиться.

6.5.4. Обращение с образцами автомобильных выхлопов. Как известно каждому, кто анализировал выхлопные газы в своем автомобиле, проведение такого анализа должно быть быстрым. Результаты анализа выхлопных газов надежны только тогда, когда правильно отобраны пробы. Из-за того, что выхлопные газы выбрасываются из автомобиля с очень высокой скоростью и при повышенных температурах, производителями тестирующей аппаратуры была разработана система отбора, которая снижает скорость выбрасываемых газов при одновременном поддержании повышенной температуры. Корпорация Хориба разработала пробоотборник постоянного объема (рис. 6.21). Выхлопной газ из трубы автомобиля разбавляется отфильтрованным окружающим воздухом. Для установления постоянной скорости потока в системе используется трубка Вентури ограниченного потока и турбокомпрессорный вентилятор. Выходное давление вентилятора снижается таким образом, чтобы достигнуть условия захлебывания в трубке Вентури. Когда это давление становится равным или меньшим «критического» и поддерживается постоянная температура, скорость потока через трубку Вентури оказывается постоянной. Зная входное давление и температуру, можно рассчитать поток при стандартных условиях. Система использует эту информацию для расчета разбавления и итоговых концентраций углеводородов, CO и оксидов азота.

6.6. Мониторинг выбросов из стационарных источников

В соответствии с американским законом о контроле над загрязнением воздуха от 1970 года Агентство по защите окружающей среды устанавливает национальные стандарты качества окружающего воздуха в качестве критериев на выбросы в воздух загрязняющих веществ. Разрешенные уровни загрязняющих веществ в

Таблица 6.2. Основные стандарты качества окружающего воздуха в США.

Загрязняющее вещество	Стандарт
O_3	
1-часовое усреднение	0,12 ppmv (235 мкг/м^3)
8-часовое усреднение	0,08 ppmv (160 мкг/м^3)
CO_2	
1-часовое усреднение	35 ppmv (40 мг/м^3)
8-часовое усреднение	9,5 ppmv (10,5 мг/м^3)
NO_2	
Среднегодовое значение	0,053 ppmv (100 мкг/м^3)
SO_2	
24-часовое усреднение	0,14 ppmv (365 мкг/м^3)
PM_{10}	
24-часовое усреднение	150 мкг/м^3
$PM_{2,5}$	
24-часовое усреднение	65 мкг/м^3

воздухе согласно этим критериям определяются требованиями охраны здоровья. Среди национальных стандартов качества окружающего воздуха выделены основные стандарты, разработанные с целью охраны здоровья граждан, в частности здоровья детей, пожилых людей и людей, наиболее подверженных респираторным заболеваниям, таким как астма. Вторая группа стандартов введена для охраны общественного благосостояния (которое связано с сельским хозяйством хорошей видимостью и животными). Агентству по защите окружающей среды предписано устанавливать основные стандарты, исходя только из требований охраны здоровья, а не стоимостных характеристик технологий, которые сами должны следовать стандартам.

Шестью основными загрязняющими веществами в этих критериях были CO, NO_2, SO_2, взвешенные частицы, углеводороды и фотохимические оксиданты. Частицы свинца были добавлены к этому списку в 1976 году. В 1979 году оксиданты в критериях заменили на озон O_3. В 1983 году из списка убрали углеводороды, а вместо просто взвешенных частиц ввели взвешенные частицы с размером 10 мкм и менее (стандарт PM_{10}). В 1997 году был добавлен стандарт $PM_{2,5}$ (который обсуждается далее). В табл. 6.2 приведены действующие основные стандарты качества окружающего воздуха в США.

6.7. Мониторинг выбросов SO_2

Выброс SO_2 в атмосферу является основной причиной кислотных дождей в США. Приблизительно 75% выбросов SO_2 происходит в результате сжигания ископаемого топлива на электрогенерирующих станциях, а остальные 25% связаны с другими промышленными источниками.

В угле часто содержится сера в форме минерала пирита (FeS_2). В угле в США содержание серы составляет от 1% до 4% по весу. При сжигании угля сера окисляется до SO_2.

Методы Агентства по защите окружающей среды, применяемые для определения SO_2 в воздухе в плане соответствия основным и второстепенным критериям национальных стандартов качества окружающего воздуха, описаны в Кодексе федеральных норм. Было показано, что эти методы полезны для управленческих и правовых целей. Когда создаются новые методы, Агентство по защите окружающей среды требует их тщательной проверки в особо отобранной группе лабораторий. Проводится сравнение данных, полученных с использованием нового метода в каждой конкретной лаборатории, с результатами прежних методов.

6.7.1. Параросанилиновый спектрофотометрический метод определения SO_2. Параросанилиновый метод Агентства по защите окружающей среды применяется для определения концентраций SO_2 в окружающем воздухе в интервале между 0,01 ppm и 5,00 ppm. Как показано на рис. 6.22, воздушный насос с постоянной скоростью втягивает образец воздуха в импинжер и проводит анализируемый воздух через раствор тетрахлормеркурата калия. Содержащийся в потоке воздуха SO_2 взаимодействует с этим веществом с образованием дисульфитмеркуратного комплекса по следующей реакции:

$$HgCl_4^{2-} + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow Hg(SO_3)_2^{2-} + 4H^+ + 4Cl^-.$$

Дисульфитмеркуратный комплекс устойчив против окисления воздухом и против таких окислителей, как озон и оксиды азота. Во время последующего анализа комплекс взаимодействует с параросанилиновым красителем и формальдегидом с образованием интенсивно окрашенной параросанилинметилсульфокислоты. Концентрация этого красно-фиолетового вещества определяется по поглощению света при 548 нм. Калибровочная кривая зависимости поглощения света от концентрации

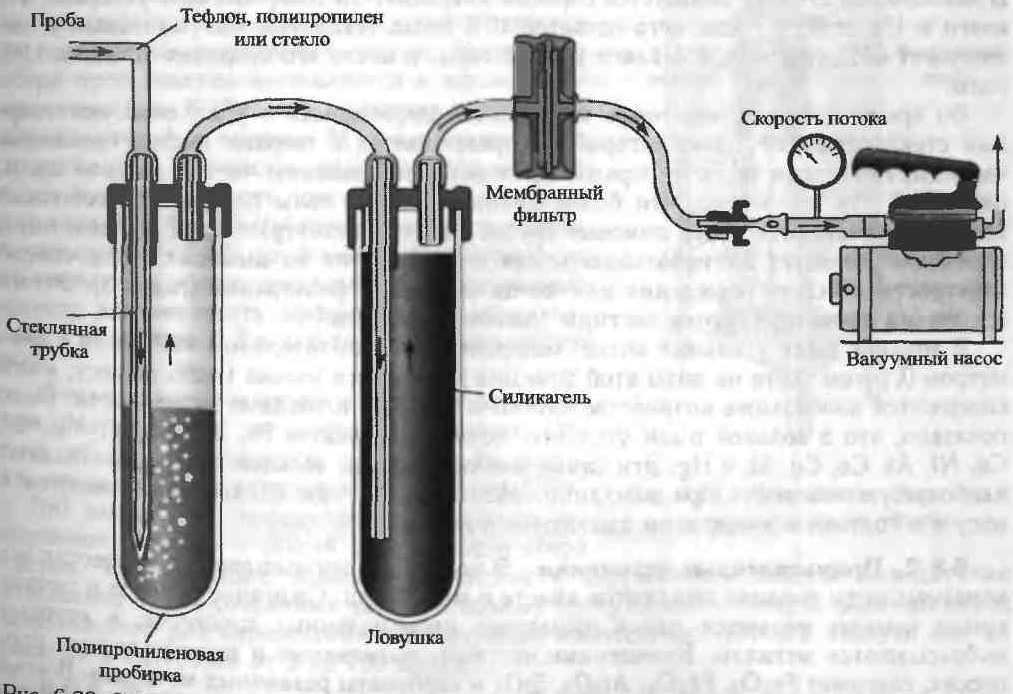


Рис. 6.22. Отбор пробы для параросанилинового спектрофотометрического метода определения SO_2. Взято из EPA. CFR 40.

строится по стандартам с известными концентрациями SO_2. Для анализируемого образца измеряется поглощение света и затем сравнивается с калибровочной кривой. Поглощение прямо соотносится с количеством собранного SO_2. Общее количество пробы воздуха, пересчитанное для условий сравнения (25°C и 760 мм рт. ст.), находится из измеренной скорости потока и времени отбора пробы. Концентрация SO_2 в окружающем воздухе выражается в микрограммах в кубическом метре (мкг/м^3).

6.8. Выброс твердых диспергированных веществ

6.8.1. Сжигание ископаемого топлива. Ископаемые виды топлива являются антропогенным источником твердых диспергированных веществ (PM). Уголь, нефть, природный газ, бензин и дизельное топливо приводят к выделению определенных взвешенных частиц. При сгорании бензина в автомобильных двигателях образуются твердые частицы органической природы (сажа), Si, Fe, Zn и S. Дизельные двигатели грузовиков выбрасывают в 10–100 раз больше диспергированного твердого материала, чем двигатели внутреннего сгорания автомобилей. Бóльшая часть твердых частиц органической природы — это несгоревшее топливо.

При горении угля выделяются сажа, сульфаты и зольный пепел. Уголь представляет собой твердое ископаемое топливо, образовавшееся миллионы лет назад в результате уплотнения частично разложившегося растительного материала. Уголь классифицируется в зависимости от процентного содержания углерода, прямо связанного с его нагревательной способностью. В пластах угля также содержатся другие природные материалы, такие как железный пирит (FeS). Эти минералы часто включены в куски угля и отвечают за выделения соединений металлов и серы при горении. В наибольшей степени пользуется спросом антрацит. Он содержит 80% углерода, 4% влаги и 1% серы, и после него остается 10% золы. Напротив, битуминозный уголь содержит 65% углерода, 9% влаги и 2,8% серы, и после его сгорания остается 11% золы.

Во время сгорания некоторые минералы, содержащиеся в угле, образуют твердый стеклообразный шлак, который не превращается в твердые диспергированные частицы. Некоторая часть минералов приводит к образованию частиц зольной пыли, названной так из-за того, что более мелкие частицы золы попадают в топочный ход и выбрасываются через дымовые трубы. Размер (диаметр) частиц зольной пыли определяет, следует ли использовать для ее выделения из дымовых газов способ электростатического осаждения или метод мешочной фильтрации (глава 3). Этими способами легко отделяются частицы больших размеров.

В зольной пыли угольных котлов содержится приблизительно 1–2% пыли с диаметром 0,1 мкм. Хотя на долю этой фракции приходится только 1–2% по весу, в ней содержится наибольшее количество частиц с большой площадью поверхности. Было показано, что в зольной пыли угольных котлов содержатся Fe, Zn, Pb, V, Mn, Cr, Cu, Ni, As, Co, Cd, Sb и Hg. Эти самые мелкие частицы зольной пыли представляют наибольшую опасность при вдыхании. Меньшие частицы плохо задерживаются в носу и в гортани и в основном вдыхаются в легкие.

6.8.2. Промышленные источники. В некоторых промышленных процессах ископаемые виды топлива сжигаются вместе с металлами. Сжигание отходов и печная сушка цемента являются двумя примерами промышленных процессов, в которых выбрасываются металлы. Взвешенные частицы, выделяемые в промышленных процессах, содержат Fe_2O_3, Fe_3O_4, Al_2O_3, SiO_2 и карбонаты различных металлов. В этих процессах тяжелые металлы испаряются при высоких температурах и затем вновь конденсируются на образующихся одновременно частицах.

В атмосферу железа выбрасывается больше, чем других металлов. Свинец, содержание которого ограничивается критериями Агентства по охране окружающей среды, выделяется из печей плавления свинцовых руд, при производстве кислотных аккумуляторов и из захоронений твердых отходов. С 1987 года в Соединенных Штатах Америки свинец не применяют в качестве добавки в бензин, и в результате концентрация свинца в атмосфере резко снизилась. В некоторых странах бензин с добавками свинца до сих пор используется.

6.8.3. Смешанные источники. Дисперсные частицы образуются из многих источников. В воздухе обычно находят частицы резины из шин, пыльцу, вирусы и осколки метеоритов. Постоянное движение шин по дорожному покрытию приводит у истиранию их поверхности, соприкасающейся с дорогой. Постоянно выделяются частицы резины с размерами более 2 мкм. Растения и биологические организмы производят пыльцу и вирусы. Метеориты, которые врезаются в стратосферу, выделяют частицы Fe, Ti и Al при разогревании в результате трения при входе в атмосферу.

6.9. Мониторинг выбросов твердых диспергированных веществ

6.9.1. Отбор проб большого объема. Перед анализом находящиеся в воздухе частицы должны быть выделены из образца воздуха. В методе отбора проб большого объема, который описан в Кодексе федеральных норм, измеряется масса общего количества суспендированного вещества в окружающем воздухе и затем сравнивается с основными и второстепенными национальными стандартами качества окружающего воздуха на содержание взвешенных частиц. Устройство сбора проб воздуха доставляется к исследуемому месту (рис. 6.23). Оно включает воздушный насос, который в течение 24 часов прокачивает определенное количество окружающего воздуха через фильтр. Скорость потока воздуха и геометрия воздухозаборника обеспечивают сбор частиц с размерами от 25 до 50 мкм в зависимости от скорости и направления ветра. Используемый фильтр должен иметь эффективность сбора частиц с размерами 0,3 мкм и более, превышающую 99%.

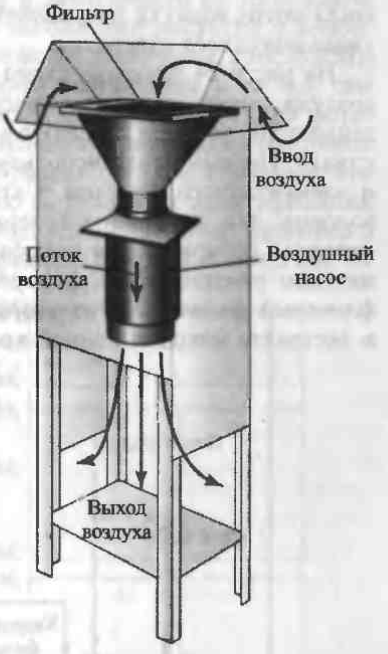


Рис. 6.23. Устройство сбора проб воздуха большого объема.

Фильтр взвешивают до и после использования и определяют вес собранных частиц. Общий объем пропущенного через фильтр воздуха, приведенный к стандартным условиям (25°C и 760 мм рт. ст.), определяют из значения измеренной скорости и общей длительности сбора частиц. Концентрацию взвешенных частиц в окружающем воздухе находят как отношение массы собранных частиц к объему пропущенного воздуха. Данный метод предназначен для определения концентрации взвешенных частиц в воздухе при их размере в интервале от 2 до 750 мкг/м^3.

6.9.2. Деление частиц по размерам. В 1997 году Агентство по защите окружающей среды предложило новые национальные стандарты качества окружающе-

го воздуха на содержание взвешенных частиц. Помимо пересмотра предыдущего стандарта на содержание взвешенных частиц с размером 10 мкм и менее (PM_{10}) был введен новый стандарт на содержание мелких частиц с аэродинамическим диаметром менее 2,5 мкм ($PM_{2,5}$). Чтобы установить корреляции между высокими концентрациями $PM_{2,5}$, особенно таких частиц, которые образуются в атмосфере в результате химических реакций и процессов конденсации, необходимо определять не только массу частиц в определенном объеме воздуха, но и химический состав частиц.

Множество устройств позволяют разделять частицы по размерам и затем измерять количество каждой собранной фракции. Несколько фильтров, которые эффективно отделяют более мелкие частицы, можно соединить в стопку фильтров. Взвешивание частиц, собранных каждым фильтром, позволит проанализировать количества частиц в каждом интервале размеров. Циклонные сепараторы, в которых под действием центробежной силы частицы разделяются по массам, использовались для разделения частиц более 2,5 мкм. Импакторы являются простыми устройствами, в которых газ с большой скоростью движется по направлению к сборной тарелке. Газовый поток резко изменяет свое направление, что заставляет частицы $PM_{2,5}$ осаждаться на сборной тарелке. Каскад импакторов разделяет частицы по размерам, когда поток воздуха направляется на серию сборных тарелок через последовательно уменьшающиеся отверстия.

На рис. 6.24 показана схема устройства сбора проб окружающего воздуха. Поток воздуха проходит через селективный к размеру ввод и далее на два циклонных сепаратора, которые отделяют частицы более 2,5 мкм. Далее поток разделяется в три канала. Первый канал используется для оценки концентрации частиц органического и элементарного углерода в атмосфере. В нем используется фильтр из кварцевого волокна, так как он не содержит углерода. Во втором канале диспергированный материал собирается на тефлоновом фильтре для определения металлов и их массы методом рентгеновской флуоресценции. В третьем канале также используется тефлоновый фильтр. Но из этого фильтра затем содержимое экстрагируется водой и в экстракте методом ионной хроматографии определяются сульфаты и нитраты. Ис-

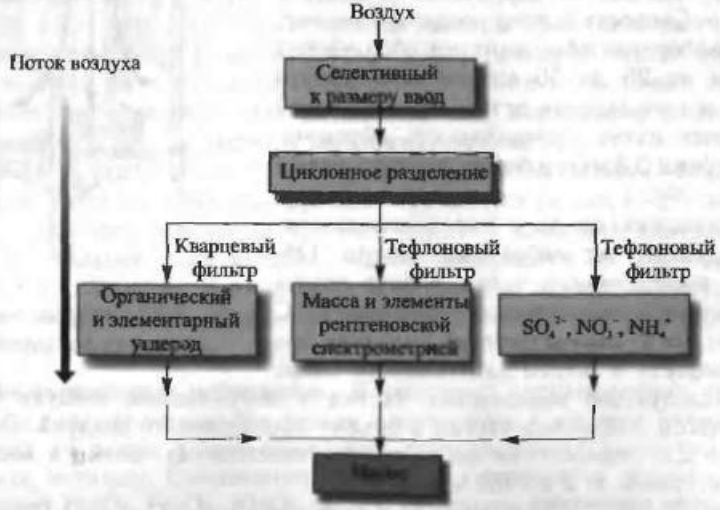


Рис. 6.24. Устройство сбора проб окружающего воздуха, в котором взвешенные частицы разделяются по размерам для последующего химического анализа.

пользование тефлонового фильтра определяется тем, что в нем самом не содержатся анализируемые элементы. Ионная хроматография детально описывается в главе 9.

6.9.3. Рентгено-флуоресцентная спектрометрия. Рентгено-флуоресцентная спектрометрия основана на детектировании рентгеновского излучения анализируемого образца. Рентгено-флуоресцентная спектрометрия является двухступенчатым процессом, в котором вначале сфокусированный пучок рентгеновского излучения направляется на образец (рис. 6.25). Падающий рентгеновский луч ударяет во внутреннюю электронную оболочку атома и выбивает электрон подобно тому, как шар, летящий после удара кием, выбивает другой шар. Самая низкая по энергии электронная оболочка называется «K»-оболочкой. Следующая оболочка называется «L»-оболочкой и следующая — «M»-оболочкой. Вакансия, возникающая в результате излучения электрона, заполняется электроном со внешней оболочки, который перемещается, чтобы заполнить вакансию в более низкой по энергии электронной оболочке (рис. 6.25). Из-за того, что электрон на внешней электронной оболочке обладает большей энергией, когда он падает на более низкий уровень, он выделяет избыточную энергию в виде фотона электромагнитного излучения. Энергия флуоресцентного фотона равна разнице между двумя электронными уровнями. Энергии фотонов обозначаются как K, L и M-рентгеновское излучение в зависимости от того, какой энергетический уровень заполняется. Например, при заполнении вакансии в K-оболочке электроном с L-уровня испускается K-рентгеновское излучение (рис. 6.25б). Так как разница в энергиях двух электронных уровней всегда одна и та же, сам элемент можно идентифицировать, измерив энергию испускаемого фотона (или фотонов, если выделяются более одного электрона). Интенсивность излучаемых фотонов прямо пропорциональна концентрации элемента в образце, который испускает эти фотоны. Рентгеновский спектрометр измеряет энергию фотонов для идентификации присутствующего элемента и их интенсивность для нахождения количества данного элемента в образце. Так как в данном методе измеряются разницы в энергиях от

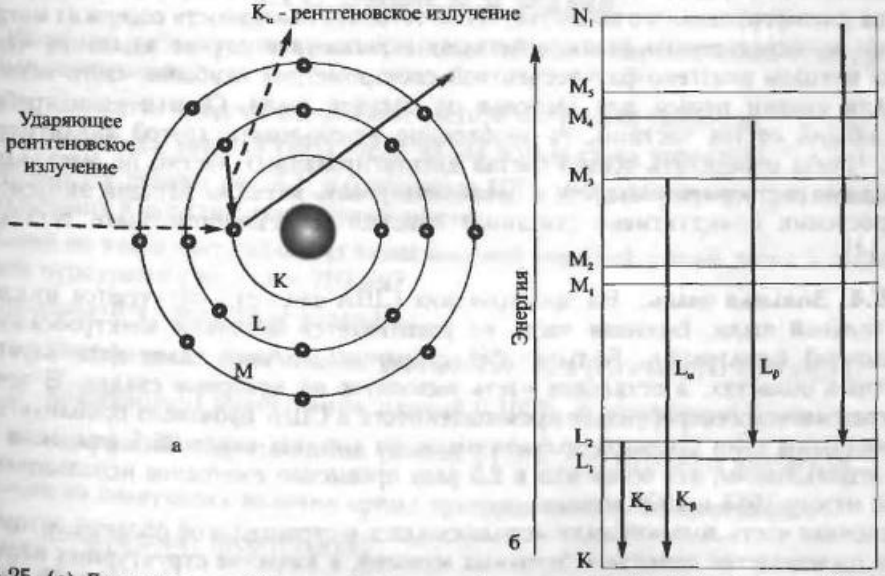


Рис. 6.25. (а) Двухступенчатый процесс рентгено-флуоресцентной спектрометрии. (б) Энергия (или длина волны) испускаемого фотона определяется разностью энергий между двумя энергетическими уровнями.

внутренней электронной оболочки, то метод нечувствителен к тому, как данный элемент связан. Электроны оболочки, участвующей в образовании химических связей, в процессе рентгеновского излучения не участвуют. Метод рентгено-флуоресцентной спектрометрии позволяет определять не все элементы, а только те, которые больше бериллия, а определять элементы с низкими атомными номерами ($Z < 11$, Na) трудно.

Схема рентгено-флуоресцентного спектрометра показана на рис. 6.26. В рентгеновской трубке получается рентгеновское излучение, которое направляется на поверхность образца. В результате столкновения рентгеновских лучей с поверхностью испускаются фотоны. Испускаемые из образца фотоны регистрируются под углом 90° к направлению пучка падающего рентгеновского излучения. Детектор для анализа различающегося по энергиям рентгено-флуоресцентного излучения принимает одновременно все фотоны. Каждый фотон ударяет в силиконовую пластину, обработанную литием, и генерирует электрический импульс, пропорциональный энергии фотона. Высота импульса пропорциональна энергии фотона. Концентрация элемента определяется в результате подсчета импульсов.

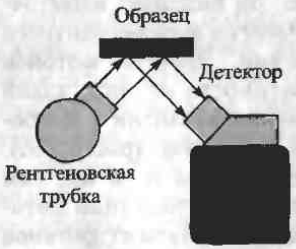


Рис. 6.26. Рентгено-флуоресцентный спектрометр с дисперсией энергии.

Рентгено-флуоресцентный спектрометр (см. рис. 6.26) очень чувствителен. Он позволяет определять переходные металлы на уровне ppm. Более легкие элементы ($Z < 19$) имеют более высокий уровень определения в интервале от 10 ppm до 100 ppm. Рентгено-флуоресцентная спектрометрия рассматривается как метод определения общего количества. Источник рентгеновского излучения нельзя хорошо сфокусировать в узкий пучок и поэтому он бомбардирует всю поверхность образца.

Рентгено-флуоресцентная спектрометрия является поверхностным методом. Она предоставляет сведения об элементах на поверхности образца диспергированного вещества. Из-за того, что поверхность содержит металлы, которые непосредственно взаимодействуют с легкими в случае вдыхания частиц, анализ методом рентгено-флуоресцентной спектрометрии наиболее часто используется для оценки рисков для здоровья от зольной пыли. Однако если требуется знать общий состав частицы, то необходимо использовать другой аналитический метод. Чтобы определить общий состав диспергированных частиц по металлам, их необходимо растворить в кислоте и проанализировать металлы методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (описывается более детально в главе 14).

6.9.4. Зольная пыль. На предприятиях США ежегодно образуются миллионы тонн зольной пыли. Большая часть ее улавливается методами электроосаждения и мешочной фильтрации. Больше 35% собранной зольной пыли используется в различных областях, а остальная часть вывозится на мусорные свалки. В течение 2001 года электрогенерирующая промышленность в США произвела приблизительно 71,2 миллиона тонн угольной зольной пыли, из которых около 25,1 миллиона тонн были использованы, что более чем в 2,5 раза превысило ежегодное использование в период между 1985 и 1995 годами.

Основная часть зольной пыли использовалась в строительной области, в том числе при производстве цемента и бетонных изделий, в качестве структурных наполнителей, и при изготовлении насыпей, для стабилизации почв и утилизируемого мусора, а также в качестве минерального наполнителя асфальтовых дорожных покрытий. Продукты на основе зольной пыли применяют в качестве добавки или замены порт-

ландцементу, в качестве основного компонента бетона, что снижает расход исходных материалов при его изготовлении и усиливает прочность. Промышленные эксперты оценивают, что использование 1 тонны зольной пыли в бетоне устраняет 1 тонну CO_2, который был бы выброшен при производстве цемента.

Закон о контроле над загрязнением воздуха от 1990 года предписывает энергопроизводствам снижать выбросы оксидов азота, что усложняет использование зольной пыли в товарных бетонных смесях, наибольшей области использования зольной пыли. Энергопроизводства часто ограничивают расход кислорода в процессах горения для снижения выбросов оксидов азота. К сожалению, при таком способе снижения выбросов оксидов азота в зольной пыли остается несгоревший углерод и это делает зольную пыль непригодной для использования в бетоне, если только не провести ее дополнительную обработку.

6.10. Дополнительные источники информации

Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. Atmospheric Chemistry and Global Change. New York: Oxford University Press, 1999.

Rubinson K. A., Rubinson J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

Skoog D. A., Holler E. J., Nieman T. Principles of Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders, 1998.

Settle F. Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Upper Saddle River. NJ: Prentice Hall, 1997.

6.11. Вопросы и задачи

1. Объясните разницу между измерениями in situ и дистанционно-чувствительным измерением.
2. Как изменится энергия света, если частота излучения удвоится?
3. Как изменится энергия света, если длина волны света удвоится?
4. Используя данные рис. 6.1, расположите ИК-, микроволновое и рентгеновское излучения в порядке уменьшения энергии.
5. Какой из видов света обладает более высокой энергией: синий свет с $\lambda = 450$ нм или пурпурный свет с $\lambda = 750$ нм?
6. Преобразуйте следующие величины:
   а. Коэффициент пропускания, равный 22,6%, в оптическую плотность;
   б. Коэффициент пропускания, равный 0,102%, в оптическую плотность;
   в. Коэффициент пропускания, равный 31,3%, в оптическую плотность.
7. Какая из следующих величин прямо пропорциональна концентрации:
   а. Коэффициент пропускания;
   б. Молярный коэффициент поглощения;
   в. Оптическая плотность.

8. Какова размерность молярного коэффициента поглощения, если длина оптического пути выражена в сантиметрах, а концентрация выражена в следующих единицах:
   а. ppm;
   б. ppb;
   в. мкг/м^3.
9. Преобразуйте следующие величины:
   а. Оптическую плотность, равную 0,055, в коэффициент пропускания;
   б. Оптическую плотность, равную 0,245, в коэффициент пропускания;
   в. Оптическую плотность, равную 0,020, в коэффициент пропускания.
10. Какой цвет имеют следующие растворы:
    а. Раствор А, который имеет максимум поглощения света при 550 нм;
    б. Раствор Б, который имеет максимум поглощения света при 450 нм.
11. Образец атмосферного газа помещен в ячейку длиной 10 см и проведено измерение поглощения света. Будет ли коэффициент пропускания света в этом случае в 10 раз больше, чем коэффициент пропускания того же газа в ячейке длиной 1 см? Какова разница в оптической плотности в этих двух случаях?
12. Является ли электромагнитное излучение солнца монохроматическим?
13. На рис. 6.3 показан УФ-спектр поглощения озона. На какую длину волны должен быть настроен УФ-спектрометр, чтобы чувствительность поглощения O_3 была максимальной? Оцените, насколько менее чувствительным будет метод, если проводить измерения не при оптимальной длине волны, а при 280 нм.
14. На рис. 6.3 показан УФ-спектр поглощения озона.
    а. Какова размерность молярного коэффициента поглощения ε, если концентрация O_3 выражена в ppm, а длина оптического пути в метрах?
    б. Какова размерность молярного коэффициента поглощения ε, если концентрация O_3 выражена в мг/м^3, а длина оптического пути в сантиметрах?
15. Дополните следующую таблицу:

A	T %	ε	b	c, M	c, ppm
0,420			1,0	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	
	46%		1,0	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	
		$3{,}5 \cdot 10^3$	2,0		3,35
	49%		1,0		6,75

16. Объясните, что означают следующие термины, которые используются в методах дистанционного измерения:
    а. Надир;
    б. Поглощение;
    в. Направление горизонта;
    г. Рассеивание.
17. Оцените, где в ИК-области поглощают следующие молекулы:
    а. NO;
    б. HCl;
    в. OH^-.

18. Объясните некоторые возможности метода молекулярной спектроскопии следовых количеств веществ в атмосфере:
    а. В какой части электромагнитного спектра проводятся измерения?
    б. На каких высотах ведутся исследования газов?
    в. Каков предел определения?
    г. Излучение какого источника используется?
    д. В какое время дня проводятся измерения?
19. Объясните некоторые возможности ИК-анализатора стратосферы в направлении горизонта:
    а. Измеряется эмиссия или поглощение?
    б. В какой части электромагнитного спектра работает?
    в. Что означает, что измерения проводятся в направлении горизонта?
    г. Где размещается?
20. Объясните некоторые возможности спектрометра для построения карты общего содержания озона:
    а. В какой части электромагнитного спектра работает?
    б. Что измеряется?
    в. Какой вид спектроскопии используется: поглощение, эмиссия или обратное рассеивание?
21. Объясните некоторые возможности системы детектирования и классификации света:
    а. Какие источники света используются?
    б. Какой детектор применяют?
    в. Для чего используется дифференциальный абсорбционный вариант? В чем он состоит?
    г. Какие две основные области применения?
22. Укажите три основных загрязняющих вещества в выхлопных газах. Почему требуется определять их содержания?
23. Какой детектор применяется для определения углеводородов в выхлопных газах?
    а. Изобразите схему устройства данного детектора.
    б. Напишите уравнения трех основных реакций в водородном пламени.
    в. Почему CO_2 не мешает определять углеводороды?
24. Дает ли метод определения углеводородов в выхлопных газах одинаковые результаты в случаях использования обычного бензина и бензина с добавками спиртов? Поясните ответ.
25. Будет ли содержание углеводородов в выхлопных газах автомобиля, работающего на высококачественном бензине, выше, чем у автомобиля, работающего на обычном бензине? Поясните ответ.
26. Что используется для калибровки пламенно-ионизационного детектора при измерении углеводородов?

27. Какой детектор используется при определении оксидов азота в автомобильных выхлопных газах?
    а. Изобразите схему устройства данного детектора.
    б. Какой реакционный газ используется?
    в. Что такое хемилюминесценция?
    г. Почему CO_2 не мешает определять оксиды азота?
28. При определении оксидов азота методом хемилюминесценции:
    а. Какой реагент добавляется в анализируемый поток перед измерением?
    б. Напишите уравнения происходящих при этом реакций.
29. При определении оксидов азота методом хемилюминесценции:
    а. Каким образом различаются NO и NO_2?
    б. Каким образом определяется общее содержание оксидов азота?
30. Каким образом детектор в методе хемилюминесценции отличает сигнал оксидов азота от постороннего света, который может попадать в систему?
31. Какой детектор используется при определении CO в автомобильных выхлопных газах?
    а. Изобразите схему устройства данного детектора.
    б. Почему в этом случае не применяется дисперсионный ИК-спектрометр?
    в. Почему в этом случае CO_2 не мешает определению CO?
32. Поясните принцип работы недисперсионного ИК-анализатора:
    а. Какой источник излучения используется?
    б. Какой детектор применяется?
    в. Что находится в ячейке сравнения?
33. Каким образом с помощью недисперсионного ИК-анализатора определяют CO, если детектором является диафрагма?
34. Является ли сигнал недисперсионного ИК-анализатора линейным? Поясните.
35. Как в недисперсионном ИК-анализаторе связаны между собой длина оптического пути и время анализа автомобильных выхлопных газов?
36. Как в системе обращения с образцами автомобильных выхлопных газов осуществляется их разбавление?
    а. Зачем газы разбавляются?
    б. Изменяется ли скорость газов из выхлопной трубы?
    в. Изменяется ли температура выхлопных газов?
37. Перечислите шесть исходных критериев американских стандартов качества окружающего воздуха.
38. Перечислите действующие основные федеральные стандарты США качества воздуха.
39. Для параросанилинового спектрофотометрического метода определения SO_2 поясните следующее:
    а. Какой реагент является ключевым?

$$HgCl_4^{2-} + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow Hg(SO_3)_2^{2-} + 4H^+ + 4Cl^-.$$

б. Почему SO_2 связывают в дисульфитмеркуратный комплекс?

в. Переведите значение концентрации SO_2 в дымовом газе, равной 1,5 мкг/м^3, в единицы ppmv.

40. В дымовом газе измерена концентрация SO_2. Воздух объемом 500 мл при стандартных температуре и давлении пропустили через 1,0 л 0,05 М раствора тетрахлормеркурата калия. При последующем анализе аликвоты объемом 1,0 л при 548 нм была найдена концентрация п-росанилин-метилсульфокислоты, равная $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ М. Какова была концентрация SO_2 в дымовом газе?

41. Перечислите следующее:

а. Диспергированые твердые вещества в выхлопных газах бензиновых двигателей;

б. Диспергированые твердые вещества в выхлопных газах дизельных двигателей;

в. Диспергированые твердые вещества, образующиеся при горении угля.

42. Для бурого угля, антрацита и битуминизированного угля перечислите следующее:

а. Процентное содержание углерода;

б. Процентное содержание влаги;

в. Процентное содержание серы;

г. Процентное содержание золы, образующейся при горении.

43. Какая часть золы, образующейся в угольных паровых котлах, превращается в зольную пыль?

а. Что такое шлак?

б. Какой диаметр частиц зольной пыли?

в. Почему при горении угля выделяется SO_2?

44. Поясните следующее:

а. Промышленные источники диспергированных веществ;

б. Источники диспергированных веществ на транспорте;

в. Какие из металлов выделяются в атмосферу в больших количествах?

45. Станция измерения общего количества суспендированного вещества в окружающем воздухе была построена вблизи платного моста в заливе Делавэр. В течение напряженного летнего дня отбирался воздух со скоростью 1 л/мин. Вес фильтра перед помещением в устройство сбора воздуха составлял 75,34 г. В конце 24-часового периода прокачки воздуха вес фильтра составил 75,68 г. Каково было общее количество суспендированного вещества в окружающем воздухе?

46. Поясните следующие устройства для сбора взвешенных диспергированных веществ:

а. Циклонный сепаратор;

б. Импактор;

в. Каскадный импактор.

47. Один из типов каскадного импактора разделяет взвешенные диспергированные вещества на три фракции. Опишите каждую фракцию и фильтр для ее сбора.

48. Что такое рентгеновская флуоресценция?
    а. Что такое рентгеновская флуоресценция, применяемая для анализа взвешенных частиц?
    б. Можно ли методом рентгеновской флуоресценции измерять общий состав частиц?
    в. Почему в первую очередь используют рентгеновскую флуоресценцию, а не метод эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой?
49. Изобразите схему рентгено-флуоресцентного спектрометра.
    а. Что используется для получения облучающего пучка?
    б. Почему измерение рентгеновского излучения проводят под углом 90° к падающему лучу?
    в. Что из себя представляет детектор?
    г. Можно ли использовать рентгено-флуоресцентную спектрометрию для определения углерода во взвешенных частицах?
50. Поясните процесс получения ренгеновского излучения при рентгено-флуоресцентном анализе.
    а. Почему рентгено-флуоресцентным методом не анализируют легкие элементы?
    б. Будет ли сигнал от $PbCO_3$ в рентгено-флуоресцентном методе отличаться от сигнала PbO?
    в. Можно ли рентгено-флуоресцентным методом определять элементы на уровне ppb?
51. Каким образом утилизируют огромные количества зольной пыли, образующиеся каждый год на электрогенерирующих предприятиях?

Глава 7

ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ

Вода является наиболее ценным ресурсом в мире; без воды не было бы жизни на Земле. Мы используем воду в доме и на отдыхе; без воды не могут обходиться сельское хозяйство и промышленность. Хотя общее количество воды на Земле неизменно и не может увеличиться, существует опасность, что ее запасы иссякнут. Вода находится в постоянном кругообороте и пополняется за счет дождей. Поэтому на Земле в целом имеется более чем достаточное количество пресной воды для обеспечения потребностей всех жителей. Однако из-за неравномерного распределения дождей и интенсивного использования воды в некоторых районах многие регионы в США и в других частях мира испытывают большой недостаток воды.

Вода во всех ее формах — лед, жидкая вода и пар — очень хорошо всем знакома, но обладает многими необычными свойствами. Например, исключительная способность воды сохранять тепло изменяет климат на Земле, а способность льда плавать на поверхности воды позволяет живущим в воде существам выживать в зимнее время.

Вода — исключительный растворитель, способный растворять широкий круг ионных и полярных веществ. Поэтому вода является эффективной средой для доставки питательных веществ растениям и животным, а также хорошей средой для переноса токсичных и других загрязняющих веществ.

В этой главе рассматриваются составы природных вод, распределение воды на Земле и то, каким образом происходит ее кругооборот. Анализируется зависимость от структуры воды ее исключительных свойств и их роль для жизни на Земле. Обсуждается, как используются запасы воды и как было бы лучше организовать ее использование и сохранение. Наконец, рассматриваются проблемы загрязнения воды и источники загрязнения, влияние загрязняющих веществ на здоровье людей и окружающую среду, шаги, которые необходимо сделать для сохранения качества воды.

7.1. Распределение воды на Земле

Вода на Земле среди всех веществ имеется в наибольших количествах, покрывая приблизительно три четверти поверхности планеты. Хотя общее количество воды на Земле огромно, лишь небольшая ее часть является пресной и большая часть пресной воды непригодна для использования людьми. Свыше 97% общего количества воды в мире находится в океанах, она слишком солена и непригодна для питья, орошения и большинства видов промышленного и домашнего использования. Из оставшихся 3% приблизительно 2% находится в виде ледников и ледяных полярных шапок.

Остальная часть в основном расположена под землей (грунтовая вода) и достать значительную ее часть слишком трудно или слишком дорого. Озера и реки, которые являются основными источниками питьевой воды в мире, содержат менее 0,01% от общего количества воды на Земле (рис. 7.1).

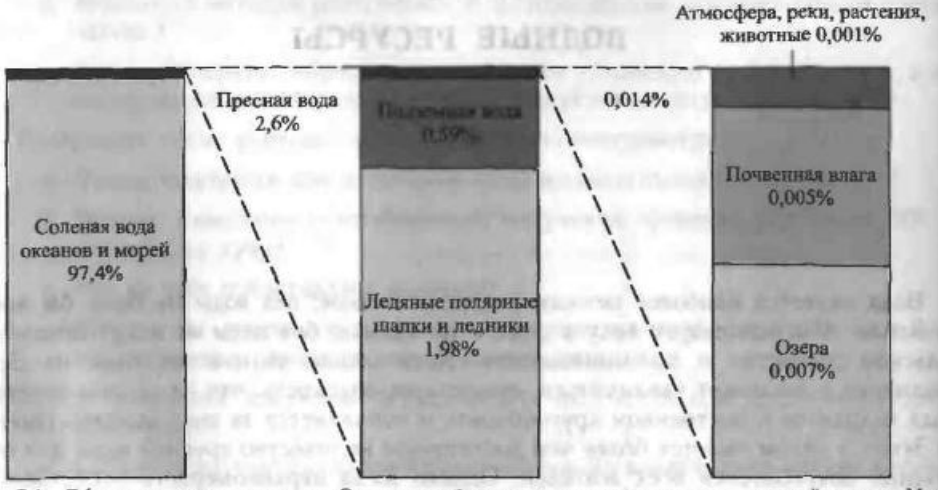


Рис. 7.1. Бóльшая часть воды на Земле пребывает в океанах в виде соленой воды. Менее 3% воды является пресной и большинство пресной воды находится в виде льда ледников и полярных ледяных шапок. Потребности людей в пресной воде в количестве 0,6% от общего количества воды на земле обеспечиваются подземной водой и водой озер и рек. Взято из: D. Speidel and A. Agnew, «The World Water Budget», in D. Speidel et al., eds. Perspectives on Water Uses and Abuses (New York: Oxford University Press, 1988), p. 28.

Таблица 7.1. Содержания воды в различных организмах и в пище.

	Массовый процент
Организмы	
Морские беспозвоночные	97
Человеческий плод (1 месяц)	93
Рыба	82
Взрослый человек	70
Пища	
Брокколи	90
Молоко	88
Яблоки	85
Виноград	80
Яйца	75
Картофель	75
Мясо	73
Сыр	35

Таблица 7.2. Основные компоненты морской воды.

Ион	Концентрация (ppm)
Хлорид, Cl^-	19000
Натрий, Na^+	10600
Сульфат, SO_4^{2-}	2600
Магний, Mg^{2+}	1300
Кальций, Ca^{2+}	400
Калий, K^+	380
Бикарбонат, HCO_3^-	140
Бромид, Br^-	65
Другие вещества	34
Общее содержание	34519

Как видно из данных табл. 7.1, вода является главным компонентом всех живых организмов, составляя 70% массы тела взрослого человека и от 50% до 90% массы всех растений и животных. Вода попадает в наши тела с теми жидкостями, которые мы пьем, и с той пищей, которую мы едим. Она выходит с мочой, фекалиями, потом и выдыхаемым воздухом. Без воды люди могут выжить всего лишь несколько дней.

7.2. Состав природных вод

Все природные воды представляют собой растворы с различными концентрациями растворенных веществ. Вода, содержащая до 0,1% (1000 частей на миллион [ppm]) растворенных твердых веществ, обычно называется пресной водой. Однако такая вода не всегда пригодна для питья. Здравоохранением в США рекомендуется содержание растворенных твердых веществ в питьевых водах, не превышающее 0,05% (500 ppm). Концентрация растворенных твердых веществ в морской воде составляет приблизительно 3,5% (35000 ppm). Вода называется солоноватой, когда по содержанию растворенных твердых веществ находится между пресной и морской водами.

Ионы, содержащиеся в морской воде с концентрациями 1 ppm и более, указаны в табл. 7.2. По крайней мере еще 50 элементов содержатся в более низких концентрациях. Высокая концентрация солей в морской воде вызвана в основном постоянным испарением воды с поверхности океанов.

Концентрация ионов в пресной воде родников, рек и озер намного ниже, чем в морской воде, и распределение ионов в ней также совсем иное (табл. 7.3). В мор-

Таблица 7.3. Сравнение концентраций основных ионов в пресной и морской воде (% от суммарной концентрации ионов).

Ион	Пресная вода	Морская вода
HCO_3^-	41,0	0,2
Ca^{2+}	16,0	0,9
Mg^{2+}	14,0	4,9
Na^+	11,0	41,0
Cl^-	8,5	49,0

ской воде ионом с наибольшей концентрацией является натрий (Na^+), а анионом с наибольшей концентрацией — хлорид (Cl^-). С другой стороны, в пресной воде преобладающими катионами являются кальций (Ca^{2+}) и магний (Mg^{2+}), а преобладающим анионом — бикарбонат (HCO_3^-). В пресную воду ионы попадают в результате вымывания из минералов и почвы. Основным источником ионов Na^+ и Cl^- в реках, особенно вблизи морских побережий, является соль, попадающая в атмосферу с водяной пылью из океанов и затем осаждающаяся в почву и смываемая в реки.

7.3. Кругооборот воды: рециркуляция и очистка

Имеющаяся на Земле вода постоянно очищается и возвращается в процессе кругооборота воды (рис. 7.2). В результате процессов испарения, конденсации и осаждения с участием солнечной энергии и силы земного притяжения происходит непрерывное перераспределение воды между океанами, сушей, воздухом и живыми организмами. Тепло Солнца нагревает поверхность земли, заставляя громадные количества воды испаряться из океанов. На суше водяной пар попадает в атмосферу в результате испарения (транспирации) из растений через поры на поверхности листьев. Дополнительное количество воды испаряется из озер, рек и влажной почвы.

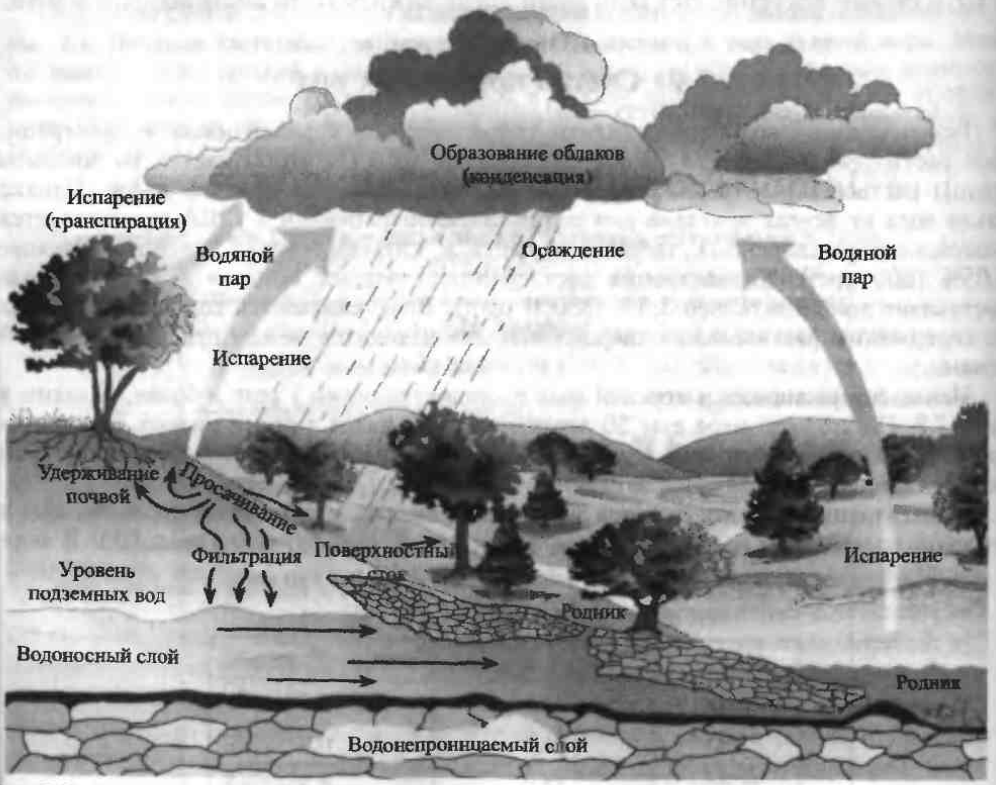


Рис. 7.2. Кругооборот воды, в котором вода на земле непрерывно возвращается. За счет энергии Солнца процессы испарения, конденсации и осаждения перераспределяют воду между океанами, сушей, атмосферой и живыми организмами. Взято из: B.J. Nebel, The Way the World Works, 3rd ed. (Engewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990).

В процессе испарения вода очищается. Растворенные вещества остаются в океанах, почве и растениях, а очищенная вода переходит в атмосферу. Когда вода, испаряясь, поднимается вверх, она охлаждается и конденсируется в мелкие капли, образующие облака. Преобладающие ветры переносят влажный воздух и облака над поверхностью Земли. Если влажный воздух охлаждается в достаточной степени, то капли воды или кристаллы льда выпадают на землю в виде осадков (дождя, града, снега). Осадки, выпадающие в чистом воздухе, также чистые и содержат только растворенные атмосферные газы и следовые количества растворенных солей. Некоторая часть осадков оказывается в ледниках, но бóльшая их часть проникает в почву или стекает по склонам в ближайшие ручьи и озера и постепенно совершает свой путь через реки и заболоченные территории в океаны.

Осадки, проникающие в почву, поглощаются корнями растений или просачиваются в глубь грунта, пока на пути не встретится непроницаемый слой, останавливающий это движение. Вода собирается в пористом грунте выше этого слоя, формируя запас воды, называемый водоносным слоем (рис. 7.2). Подземная вода обычно очень чистая из-за того, что пористый грунт действует как фильтр и задерживает взвешенные частицы и бактерии. Подземная вода пополняется значительно медленнее, чем на поверхности земли. Она течет медленно (со скоростью 15 м в год) через водоносный слой, пока не достигнет поверхности, где она или выходит в виде родника или распространяется по сравнительно большой площади. Родники и другие выходы воды питают озера, ручьи, реки, и, наконец, океаны.

7.4. Уникальные свойства воды

Вода является единственным чистым веществом на земле в жидком состоянии, обладающим многими необычными и даже уникальными свойствами. Если бы она вела себя так же, как другие химические соединения с подобными молекулярным весом и структурой, то жизнь на Земле не существовала бы. Причина большинства выдающихся свойств воды — водородные связи. Хотя водородные связи намного слабее, чем ионные и ковалентные, они оказывают чрезвычайно сильное влияние на физические свойства воды в жидком и твердом состояниях.

7.4.1. Молекулы воды и водородные связи. Молекула воды может образовывать четыре водородные связи (рис. 7.3). Атом кислорода в молекуле может присоединяться к двум атомам водорода другой молекулы благодаря тому, что он имеет две неподеленные пары электронов. Эти связи являются направленными, что означает, что они могут образоваться только тогда, когда молекулы ориентированы относительно друг друга определенным образом.

В жидком состоянии молекулы находятся в непрерывном движении, а водородные связи все время образуются и разрываются. Расположения молекул являются случайными и не все водородные связи образуются. В твердом состоянии (лед) молекулярное движение минимально, а молекулы ориентированы таким образом, что образуется максимальное число водородных связей. Это выражается в образовании организованной, прочной, трехмерной решетчатой структуры (рис. 7.4а). Размеры «дырок» в решетке определяются углом связей в молекуле воды и с этим связано то, как близко могут располагаться молекулы воды. Во льду молекулы воды располагаются не так близко друг к другу, как в жидкой воде. Поэтому лед обладает меньшей плотностью, чем вода, и плавает в ней. От порядка расположения атомов во льду зависит симметрия кристаллов льда в снежинках (рис. 7.4б).

7.4.2. Точки кипения и плавления. По сравнению с водородными соединениями других элементов группы VIA (16) периодической системы (H_2S, H_2Se и H_2Te)

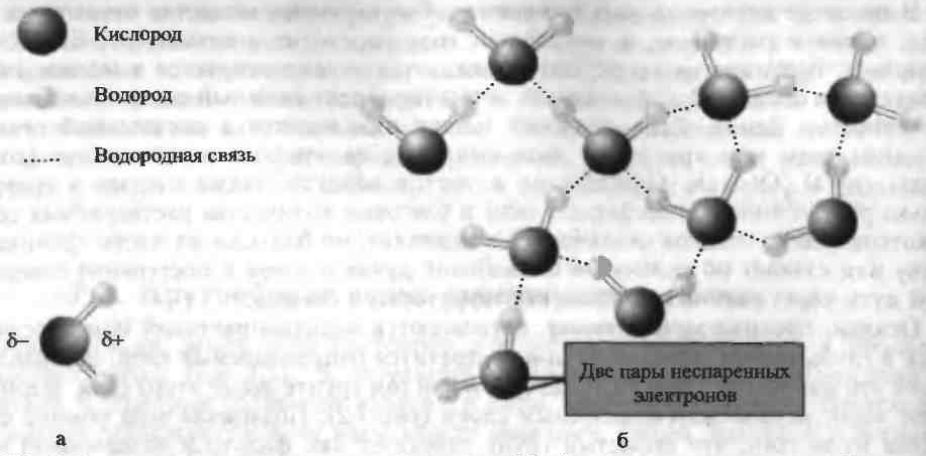


Рис. 7.3. Образование водородных связей в воде. (а) Молекула воды — нелинейная и полярная. Из-за того, что кислород более электроотрицателен, чем водород, кислород имеет частично отрицательный заряд ($\delta-$), а два атома водорода имеют частично положительные заряды ($\delta+$). (б) Атомы кислорода с небольшими отрицательными зарядами притягиваются к атомам водорода с небольшими положительными зарядами и образуются водородные связи между расположенными рядом молекулами воды. Каждый атом кислорода содержит две пары неподеленных электронов и способен присоединяться к двум атомам водорода. Таким образом, каждая молекула воды может образовывать четыре водородные связи.

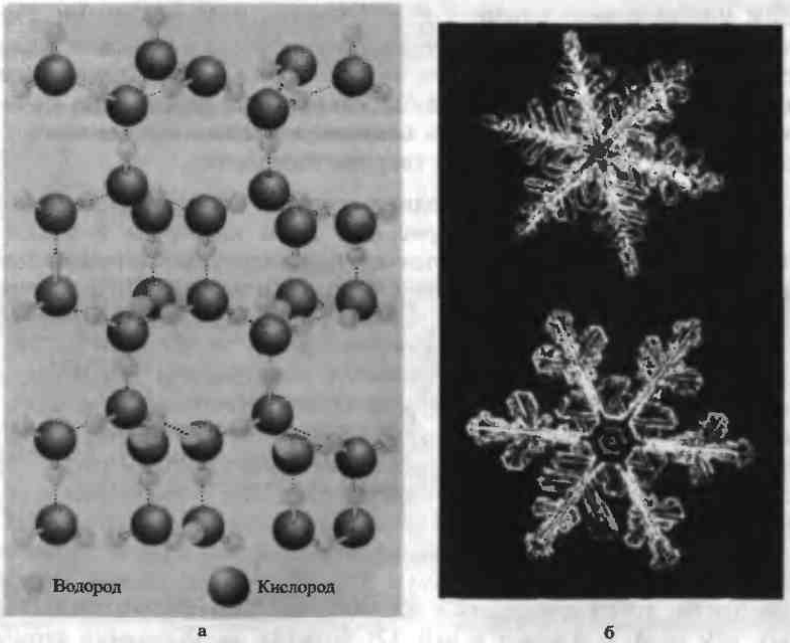


Рис. 7.4. (а) Хорошо организованная трехмерная структура льда, в которой каждая молекула воды присоединена водородной связью к четырем другим молекулам воды. (б) Высокоорганизованное расположение молекул воды во льду определяет сложную гексагональную форму снежинок.

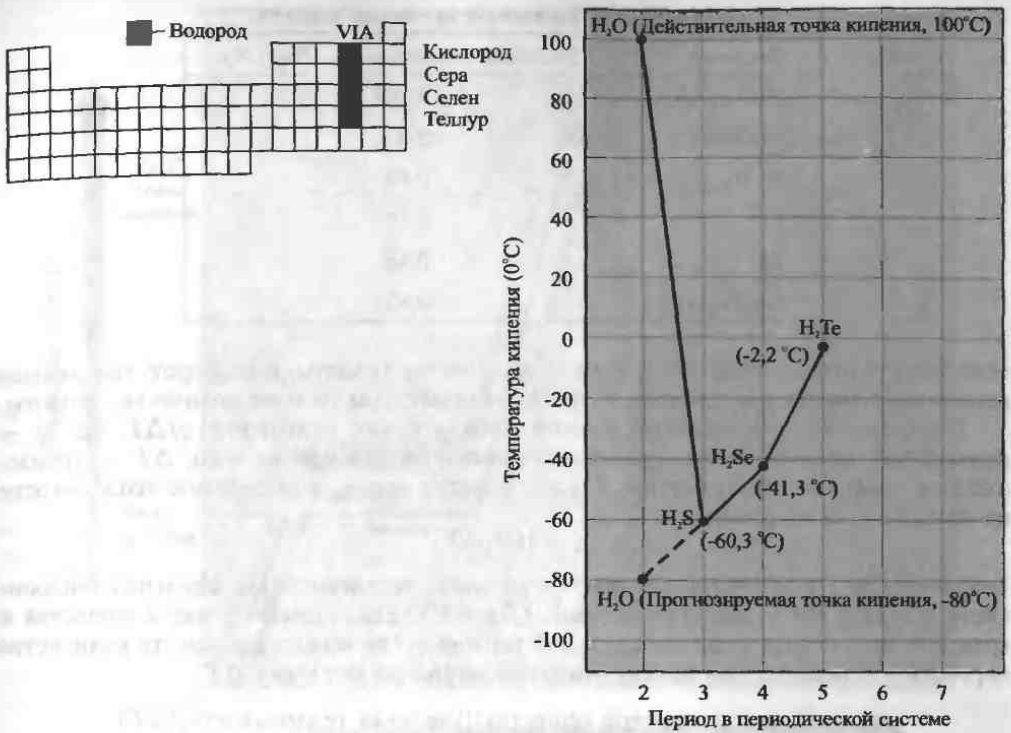


Рис. 7.5. За исключением воды точки кипения водородных соединений элементов группы VIA (16) закономерно повышаются при переходе в группе сверху вниз. Неожиданно высокая температура кипения воды связана с водородными связями, которые образуются ее молекулами и не образуются в сколь-нибудь значительной степени в случае H_2S, H_2Se и H_2Te.

вода (H_2O) имеет неожиданно высокую точку кипения (рис. 7.5). Обычно температуры кипения серии соединений элементов одной и той же группы систематически повышаются с увеличением молекулярной массы. Это имеет место для H_2S, H_2Se и H_2Te. Из-за водородных связей между молекулами воды для нее температура кипения неожиданно высокая. Молекулы других водородных соединений элементов группы VIA не образуют сколь-нибудь прочные водородные связи. Когда вода превращается в пар, требуется дополнительная энергия в форме теплоты для разрыва водородных связей. Соответственно температура ее кипения оказывается выше, чем можно было бы ожидать. Если бы вода кипела при предсказываемой температуре −80°C (−112°F), то при обычных температурах на Земле она была бы газообразной и жизнь в том виде, какой мы ее знаем, была бы невозможна.

Вода также имеет исключительно высокую точку плавления из-за того, что для разрыва водородных связей требуется большое количество тепловой энергии. Когда лед плавится, приблизительно 15% его водородных связей разрываются. Трехмерная кристаллическая структура разрушается и образуется жидкая вода.

7.4.3. Теплоемкость. Теплоемкость — это количество теплоты, которое необходимо для повышения температуры определенной массы вещества на 1°C. Чтобы нагреть 1 г жидкой воды на 1°C, требуется 1 калория теплоты. Вода имеет самую высокую теплоемкость среди всех жидких и твердых веществ. Из определения теплоемкости следует, что чем больше теплоемкость вещества, тем меньше повысится

Таблица 7.4. Теплоемкости чистых веществ.

Вещество	Удельная теплоемкость (Дж/г·К)
H_2O (жид.)	4,184
H_2O (газ.)	2,03
Al (тв.)	0,89
C	0,71
Fe	0,45
$CaCO_3$ (тв.)	0,85

температура при поглощении заданного количества теплоты, и наоборот, тем меньше понизится температура при выделении этим веществом того же количества теплоты.

Теплоемкость (C) вещества можно выразить как отношение $q/\Delta T$, где q — суммарный тепловой поток в рассматриваемый объект или из него, ΔT — произошедшее изменение температуры. Тепловой поток равен произведению теплоемкости на изменение температуры:

$$q = (C)(\Delta T).$$

Теплоемкость 1 г вещества называется удельной теплоемкостью. Удельная теплоемкость выражается в джоулях/грамм·К (Дж/г·К). Если известна масса вещества в граммах, то с использованием удельной теплоемкости можно рассчитать количество переносимой теплоты при изменении температуры на величину ΔT:

$$q = (\text{количество граммов вещества})(\text{удельная теплоемкость})(\Delta T).$$

Удельные теплоемкости некоторых веществ приведены в табл. 7.4. Вода имеет одно из самых больших значений удельной теплоемкости среди известных веществ. Так, это значение в пять раз больше значения для алюминия и приблизительно в девять раз — для железа. Это означает, что 4,184 Дж теплоты повысит температуру 1 г алюминия приблизительно на 5 градусов и 1 г железа более чем на 9 градусов. Однако температура 1 г воды этим количеством теплоты будет повышена только на 1 градус. Высокая теплоемкость воды позволяет нашему телу значительно легче поддерживать постоянную температуру около 37°С. Тело человека на 70% состоит из воды и благодаря ее высокой теплоемкости оно может поглощать и выделять значительные количества теплоты с небольшим влиянием на температуру.

Высокая теплоемкость воды очень важна для климата Земли. Океаны способны поглощать большие количества теплоты без значительного повышения температуры. Океаны поглощают теплоту Солнца в теплые дни, в первую очередь летом, и выделяют зимой. Если бы не было воды, поглощающей и выделяющей теплоту, то температура на Земле колебалась бы столь же сильно, как и на не содержащих воду Луне и Меркурии, изменяясь на сотни градусов в течение суток.

7.4.4. Теплота плавления и испарения. Теплота плавления — это количество теплоты, которое требуется, чтобы перевести 1 г твердого вещества в жидкое состояние при его температуре плавления. Такое же количество теплоты выделяется, когда 1 г этого вещества в жидком состоянии переходит в твердое. Теплота испарения — это количество теплоты, которое требуется, чтобы перевести 1 г жидкости в пар при ее температуре кипения. Такое же количество теплоты выделяется, когда 1 г этого же пара переходит в жидкое состояние.

В течение процесса плавления тепловая энергия поглощается, но температура системы твердое вещество—жидкость не увеличивается выше точки плавления, пока

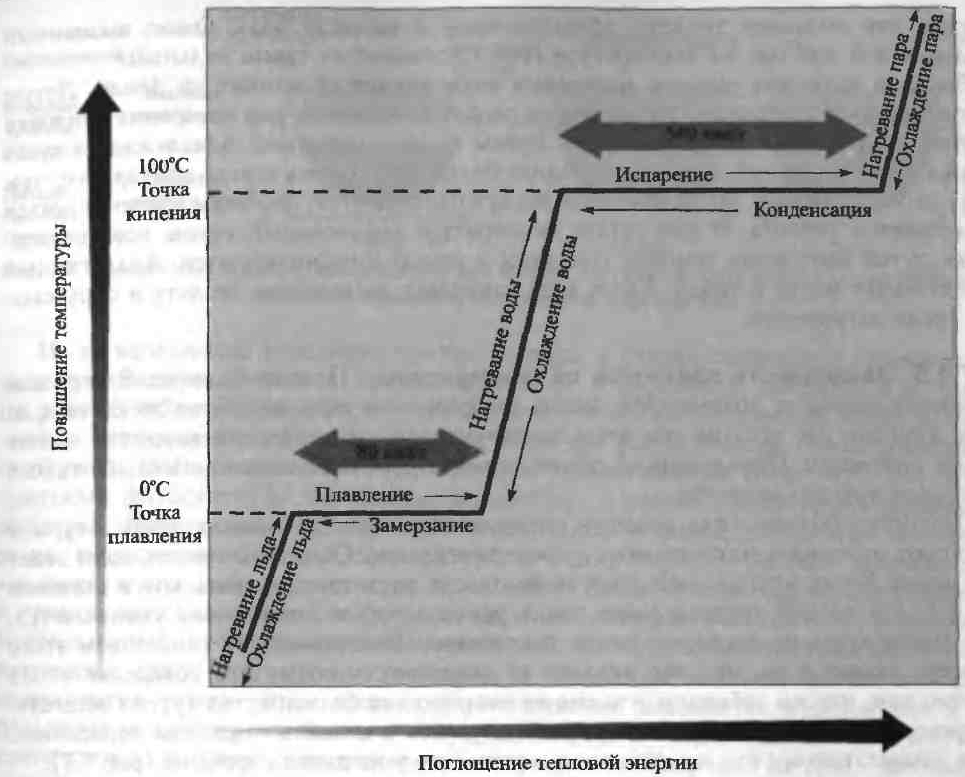


Рис. 7.6. Изменения агрегатного состояния воды при нагревании и охлаждении. Температура не изменяется при плавлении, испарении, конденсации или замерзании до завершения процесса. В процессах плавления и испарения воды поглощается 80 и 540 кал/г теплоты соответственно. В процессах конденсации и замерзании выделяется 540 и 80 кал/г соответственно.

не завершится плавление. В течение обратного процесса замерзания тепловая энергия выделяется в окружающее пространство, но температура не понижается, пока не замерзнет вся жидкость. Точно так же не происходит изменения температуры вещества при испарении и конденсации, пока каждый из этих процессов не завершится. Изменения температуры при последовательном переходе воды из твердого состояния в жидкое и далее в газообразное и в обратном направлении показаны на диаграмме представленной на рис. 7.6.

Так как теплота плавления и испарения связаны с теплоемкостью, то не удивительно, что значения этих величин для воды больше, чем практически для всех других веществ. Причина этого опять же связана с водородными связями. При плавлении льда и испарении воды должны быть разорваны водородные связи и для этого требуется затратить значительные количества энергии в форме теплоты.

Тот факт, что для испарения небольшого количества воды требуется большое количество теплоты, имеет важные последствия. Это означает, что испарение небольшого количества воды (выделение пота) из кожи способно эффективно охлаждать тело человека. Таким образом, потеря воды телом, которая могла бы нарушить внутренний жидкостный баланс, поддерживается минимальной.

Всякий человек, на руку которого случайно попадала струя пара из кипящего чайника, знает, сколь болезненным в этом случае может оказаться ожог. Конден

сируясь, пар выделяет теплоту, обжигая кожу и вызывая боль. Ожог, вызванный жидкой водой при той же температуре (100°С), бывает не таким сильным.

Высокая величина теплоты испарения воды влияет на климат на Земле. Летом вода испаряется с поверхности океанов и озер. Необходимая для испарения тепловая энергия поглощается из окружающей среды и, как следствие, близлежащая суша охлаждается. В жаркий день земля вблизи большого водоема всегда прохладнее, чем вдали от воды. Ночью, когда влажный воздух охлаждается, пар воды конденсируется и выделяется теплота. В результате температура окружающей среды повышается. Таким путем изменения температуры днем и ночью минимизируются. Аналогичный эффект имеет место и зимой. Когда вода замерзает, выделяется теплота и окружающая среда нагревается.

7.4.5. Зависимость плотности от температуры. Плотность определяется как отношение массы к объему. Мы часто говорим, что одно вещество тяжелее или легче другого. То, что мы при этом подразумеваем, означает, что вещества имеют разные плотности. Определенный объем вещества весит больше или меньше такого же объема другого вещества.

Плотности большинства веществ увеличиваются при понижении температуры и достигают максимального значения в точке замерзания. Однако плотность воды ведет себя иначе. Когда вода охлаждается, ее плотность достигает максимального значения при 4°С (на четыре градуса выше точки замерзания) и затем вновь уменьшается, пока температура не достигнет точки замерзания. Благоприятным следствием этого свойства является то, что лед плавает на поверхности воды. Это поведение столь знакомо нам, что мы забываем, что оно не типично для большинства других веществ. Например, если кусок твердого парафина опустить в емкость с жидким парафином, то он утонет, потому что его плотность выше, чем у жидкого парафина (рис. 7.7).

Необычное поведение льда — результат образования открытой кристаллической структуры молекул воды, связанных водородными связями, при замерзании (рис. 7.4). Как отмечалось выше, молекулы воды более удалены друг от друга в твердой фазе, чем в жидкой. В результате, когда вода начинает замерзать, число молекул воды в единице объема (и плотность) уменьшается.

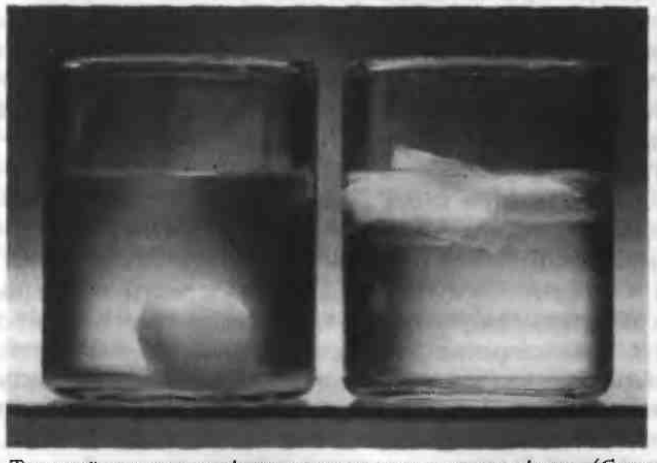


Рис. 7.7. (Слева) Твердый кусок парафина тонет в жидком парафине. (Справа) Кубики льда плавают в воде. Такое поведение воды является исключительным, так как большинство веществ ведет себя подобно парафину.

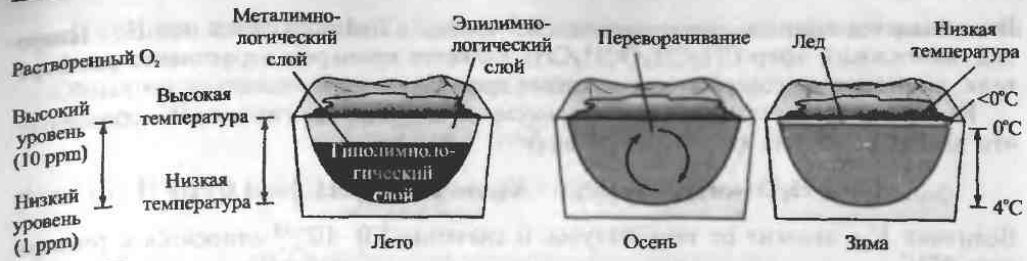


Рис. 7.8. Изменения температуры воздуха над озером заставляет слои воды в озере перемешиваться в процессе, называемом переворотом.

Из-за необычного поведения плотности воды в озерах происходят сезонные изменения. В течение лета в озерах образуется трехслойный профиль. Как видно из рис. 7.8, вблизи поверхности располагается эпилимнологический слой, средняя часть — это металимнологический слой и на дне располагается гиполимнологический слой. В эпилимнологическом слое при проникновении солнечного излучения протекает фотосинтез в синезеленых водорослях, в результате которого выделяется кислород. Гиполимнологический слой относительно темный, но богатый питательными веществами. При разложении органических веществ на дне потребляется кислород и его запас в этом слое истощается. Когда теплый сезон заканчивается и происходит охлаждение, поверхность воды (эпилимнологический слой) становится более плотным, чем гиполимнологический слой. Поэтому поверхностный слой тонет, перенося с собой растворенный кислород, а глубинный гиполимнологический слой поднимается наверх. Этот процесс перемешивания называется переворотом и он повышает химическую и биологическую активность в озере. Вода эпилимнологического слоя с высоким содержанием растворенного кислорода (10 ppm) доставляет кислород для живых существ на дне озера. Напротив, вода гиполимнологического слоя, в котором содержание кислорода истощилось, поднимается на поверхность, где она приходит в контакт с атмосферным газом и при этом восполняется запас растворенного кислорода.

Тот факт, что лед имеет меньшую плотность, чем вода, имеет важные последствия для жизни в воде. Когда температура воздуха зимой падает ниже точки замерзания воды, она на поверхности озер и прудов начинает замерзать. Образуется слой льда, который плавает на поверхности воды. Лед на поверхности действует как изолирующий слой, уменьшающий потери тепла из расположенной ниже воды. В результате большинство озер и глубоких прудов никогда не замерзают глубже нескольких десятков сантиметров. Поэтому рыбы и другие водные организмы способны пережить зиму в воде подо льдом. Если бы вода вела себя подобно большинству других жидкостей, то лед при его образовании тонул бы на дно, и озера и пруды замерзали в направлении от дна вверх. Даже глубокие озера полностью промерзали бы зимой и водные виды жизни погибали бы.

Необычное поведение воды при замерзании имеет и другие последствия для окружающей среды. Когда замерзает вода в трещинах камней, она расширяется и сила такого расширения столь велика, что камни могут раскалываться. Это является важным фактором разрушения.

7.4.6. Кислотно-основные свойства. В воде происходит ее самоионизация, называемая автопротолизом, в котором вода выступает и как кислота, и как основание:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-;$$

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-.$$

Вода является протонным растворителем, так как в ней образуется ион H^+. Напротив, диэтиловый эфир $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ является примером апротонного растворителя, в котором не содержатся кислотные протоны.

Константа автопротолиза воды обозначается как K_W, где символ «W» обозначает, что данная константа характеризует воду:

$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad K_W = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}.$$

Величина K_W зависит от температуры, и значение $1{,}0 \cdot 10^{-14}$ относится к температуре 25°C.

Кислотно-основные взаимодействия в воде включают отщепление или присоединение H^+. Многие вещества в воде ведут себя как кислоты, отщепляя H^+. Вода может вести себя и как кислота, и как основание.

7.4.7. Диоксид углерода в воде. Диоксид углерода (CO_2) в воде образует наиболее важную слабую кислоту. Диоксид углерода растворен практически во всех природных водах. Самая большая доля CO_2 в природных водах возникает в результате разложения органических материалов бактериями. Атмосферный CO_2 также растворяется в водах. Концентрация CO_2 в атмосфере, приблизительно равная 370 ppm, или 0,037%, варьируется в зависимости от времени года, и на нее все сильнее влияют антропогенные факторы.

Количество растворенного в воде газа можно рассчитать по закону Генри, согласно которому растворимость газа в жидкости пропорциональна парциальному давлению газа, контактирующего с жидкостью:

$$[CO_2\ (\text{водн.})] = K_{CO_2} P_{CO_2},$$

где $[CO_2\ (\text{водн.})]$ — молярная концентрация CO_2 в воде; $K_{CO_2} = 3{,}38 \times \times 10^{-2}$ моль/атм·л — постоянная Генри для CO_2 (25°C); P_{CO_2} — парциальное давление CO_2 (25°C).

Чтобы рассчитать P_{CO_2}, необходимо знать парциальное давление воды при 25°C. В книге *The Handbook of Chemistry and Physics* приведено значение $P_{H_2O} = 0{,}0313$ атм. В воздухе содержание CO_2 составляет 370 ppm (0,037%):

$$P_{CO_2} = (1{,}00 - 0{,}0313 \text{ атм})(0{,}00037) = 3{,}58 \cdot 10^{-4} \text{ атм}.$$

Концентрацию CO_2, растворенного в воде, рассчитываем следующим образом:

$$[CO_2\ (\text{водн.})] = (3{,}38 \cdot 10^{-2} \text{ моль/атм} \cdot \text{л})(3{,}58 \cdot 10^{-4} \text{ атм}) = 1{,}18 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Когда CO_2 растворяется в воде, образуется ион HCO_3^-:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H+][HCO_3^-]}{[CO_2\ (\text{водн.})]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}; \quad pK_{a1} = 6{,}35.$$

Ион HCO_3^- может действовать как кислота, отщепляя протон:

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}; \quad pK_{a2} = 10{,}33.$$

Чтобы рассчитать концентрации различных анионов, образующихся при растворении CO_2 в воде, следует использовать значения констант диссоциации и значение их

общей концентрации (в главе 2, пример 2.3, таким путем был проведен расчет для фосфатных ионов).

Общая концентрация всех карбонатов равна:

$$T = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}].$$

Долю (α) каждого вида ионов можно выразить через величины pH и K_a.

$$\alpha CO_2 = \frac{[CO_2]}{T} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha HCO_3^- = \frac{[HCO_3^-]}{T} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha CO_3^{2-} = \frac{[CO_3^{2-}]}{T} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+] + [H^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

Для расчета доли каждого аниона требуется знать только величину pH. На рис. 7.9 показано распределение карбонатных ионов в зависимости от pH. Из этих данных вытекает следующее:

- При pH в интервале от 6,5 до 10 в растворе преобладает бикарбонатный ион HCO_3^-.
- При pH $= K_{a1}$ доли CO_2 и HCO_3^- в растворе равны.
- При pH $= K_{a2}$ доли CO_3^{2-} и HCO_3^- в растворе равны.
- При низких величинах pH (менее 5,5) в растворе преобладает CO_2.
- При высоких величинах pH (более 10,5) в растворе преобладает CO_3^{2-}.

Если принять, что концентрация CO_2 в атмосфере равна 370 ppm, то можно рассчитать pH дождевой воды при равновесии воздухом атмосферы:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2\ (\text{водн.})]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7} \qquad pK_{a1} = 6{,}35.$$

В этой реакции на один образовавшийся ион HCO_3^- приходится один ион H^+ ($[H^+] = [HCO_3^-]$):

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{[CO_2\ (\text{водн.})]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}.$$

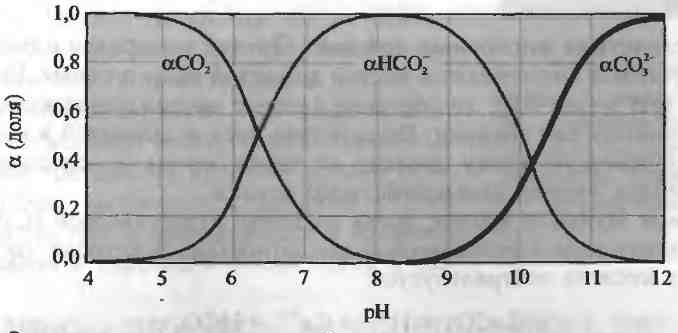


Рис. 7.9. Зависимости содержании карбонатных компонентов в растворе от pH.

Подставляя рассчитанную выше концентрацию CO_2, получаем

$$K_{a1} = \frac{[H^+]^2}{[CO_2\ (\text{водн.})]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7} = \frac{[H^+]^2}{(1{,}18 \cdot 10^{-5}\ \text{моль/л})}$$

$$(4{,}45 \cdot 10^{-7})(1{,}18 \cdot 10^{-5}\ \text{моль/л}) = [H^+]^2$$

$$5{,}25 \cdot 10^{-12} = [H^+]^2$$

$$2{,}29 \cdot 10^{-6} = [H^+]$$

$$5{,}64 = \text{pH}.$$

Таким образом, кислотно-основное равновесие при растворении CO_2 в воде объясняет, почему чистая дождевая вода имеет pH, равное 5,64, а не 7,0.

7.4.8. Щелочность. Щелочность — это способность воды поглощать H^+ до достижения величины pH, равной 4,5, при полной нейтрализации иона карбоната (CO_3^{2-}). Обычно щелочность определяется концентрациями OH^-, CO_3^{2-} и HCO_3^- в воде. Из-за того, что эти ионы обладают буферными свойствами и представляют собой источник неорганического углерода, щелочность природных вод является мерой их способности поддерживать жизнь в воде.

$$\text{Щелочность} = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-].$$

Когда образец воды с pH более 4,5 оттитровывается кислотой до значения pH, равного 4,5, все ионы OH^-, CO_3^{2-} и HCO_3^- нейтрализуются. Конечную точку титрования при pH 4,5 можно определить pH-метром со стеклянным электродом, чувствительным к ионам H^+. Щелочность обычно выражают в миллимолях ионов H^+, необходимых для того, чтобы довести величину pH в 1 л воды до значения 4,5. Метод, который используется для определения щелочности природных вод, обсуждается в главе 9.

Щелочность природных вод обычно равна 1 ммоль/л. Вклады отдельных ионов зависят от pH воды.

7.5. Кислотные дожди

Кислотные дожди представляют серьезную опасность для окружающей среды. Как говорилось выше, в природе чистая дождевая вода слегка кислая с pH, равным 5,6. Дождевая вода с pH менее 5,6 характеризуется как кислотный дождь. В последние годы среднее значение pH дождей во многих частях северо-востока Северной Америки упало ниже 4,6 (рис. 7.10), и был даже зафиксирован дождь с pH, равным 2,9.

7.5.1. Последствия кислотных дождей. Эрозия минералов в большой степени вызвана естественной кислотностью чистой дождевой воды и почвы. Если дождь еще более кислый (pH менее 5,6), то обычный процесс эрозии ускоряется и происходят также другие химические реакции. Воздействие чистой дождевой воды и кислотных дождей на окружающую среду зависит от типов почвы и основания под ней, с которыми в первую очередь взаимодействуют осадки.

В нормальном процессе эрозии, когда на почву известняковой ($CaCO_3$) природы выпадает дождевая вода с естественной кислотностью, некоторая часть известняка растворяется, а кислота нейтрализуется:

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-.$$

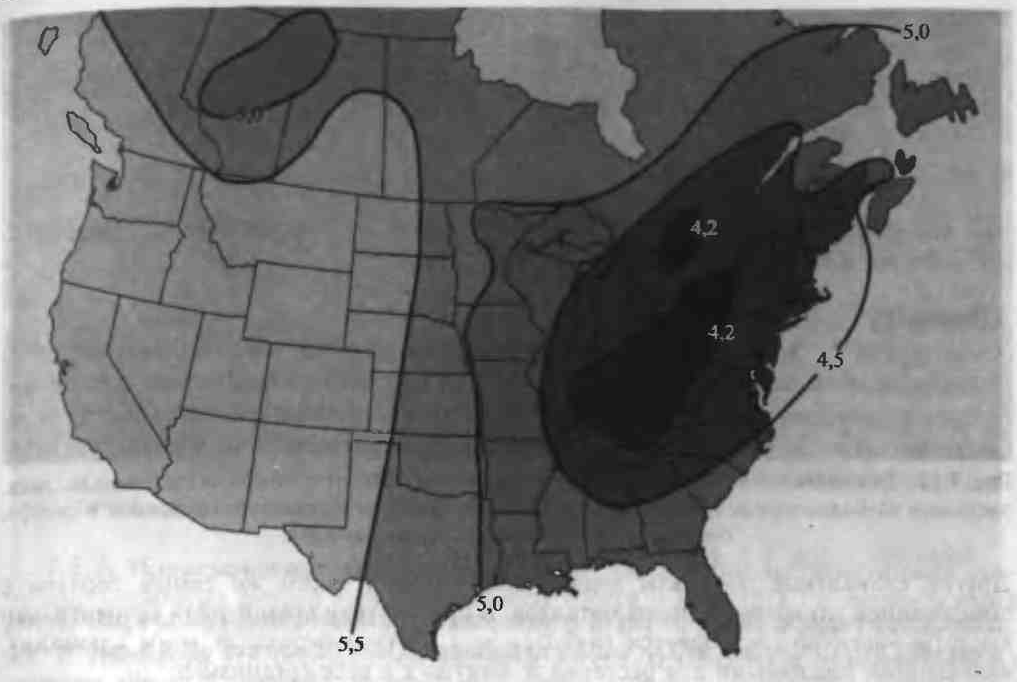


Рис. 7.10. Среднее значение pH осадков в Соединенных Штатах Америки и Канаде. Во многих частях Северной Америки, особенно на северо-востоке, осадки чрезвычайно кислые (pH менее 5,6).

Хотя эта реакция протекает очень медленно, за тысячи лет растворились огромные количества минералов. Протяженные Карлсбадские пещеры в штате Нью-Мексико и многие другие пещеры образовались таким путем (рис. 7.11).

Когда кислотный дождь выпадает в регионах, в которых распространен известняк, таких как Средний Запад и район Великих озер в США и Канаде, кислота нейтрализуется в соответствии с приведенной выше реакцией, и неблагоприятные воздействия минимизируются. Однако во многих частях США и Канады подстилающими породами являются гранит и базальт вулканического происхождения, состоящие из силикатных минералов, таких как полевой шпат, обладающий минимальной химической активностью. При нормальном протекании процесса эрозии полевой шпат частично растворяется дождями с естественной кислотностью и превращается в каолинит (глинозем) и кварц с переходом ионов калия в раствор:

Рис. 7.11. Эти пещеры образовались в результате медленного, в течение тысяч лет, растворения подземных отложений известняка дождями с естественной кислотностью.

$$\underset{\text{полевой шпат}}{2KAlSi_3O_8} + \underset{\text{дождевая вода}}{2H^+ + H_2O} \rightarrow \underset{\text{каолинит (глинозем)}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2} + \underset{\text{ионы калия}}{2K^+}.$$

Рис. 7.12. Во многих местах на востоке Соединенных Штатов Америки пострадали леса, растущие на больших высотах, и деревья умирают. Такие повреждения связывают в первую очередь с выпадением кислотных дождей.

Другие силикатные минералы подвергаются эрозии таким же самым образом с образованием глинозема и ионов металлов. В присутствии повышенной концентрации кислоты частично растворяется глинозем и в раствор переходят ионы алюминия, являющиеся токсичными для растений и живущих в воде организмов:

$$\underset{\text{глинозем}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4} + \underset{\text{кислота}}{6H^+} \rightarrow \underset{\text{ионы алюминия}}{2Al^{3+}} + \underset{\text{кварц}}{2SiO_2} + \underset{\text{вода}}{5H_2O}.$$

С 1950-х годов озера во многих частях мира становятся все более кислыми и популяция рыбы сокращается. Лосось больше не попадается в реках канадской провинции Новая Шотландия. Рыба исчезла из многих озер восточной Канады и Скандинавии. Когда pH воды оказывается меньше 5,5, вымирают многие ценные виды рыб, такие как форель и окунь. При pH около 5,0 немного рыбы любого вида выживает. При pH около 4,5 озера становятся практически безжизненными. Воздействие на живые организмы и растения в воде оказывают как кислотность, так и присутствие токсичных ионов металлов, в частности ионов Al^{3+}. Ионы осаждаются в виде геля при взаимодействии с менее кислыми жабрами рыб и препятствуют нормальному потреблению кислорода из воды. В результате рыбы постепенно умирают от недостатка кислорода.

С 1980-х годов во многих лесах на востоке США и в части Европы, включая германский Черный лес, сильно пострадали деревья (рис. 7.12). Кислотные дожди наносят такой стресс деревьям, что они становятся беззащитными перед болезнями, насекомыми и низкими температурами. Необходимые питательные вещества, такие как ионы K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}, вымываются кислотой из почвы, часто замещаясь токсичными ионами Al^{3+}. Ненормально кислые почвы повреждают корневые волоски и убивают полезные микроорганизмы. Кислотные дожди могут повреждать поверхностную структуру листьев и иголок хвойных растений, приводя к их засыханию и опаданию.

Строительные материалы, такие как известняк и мрамор, которые состоят из $CaCO_3$, легко подвергаются эрозии. Как показано на рис. 7.13, многие старые статуи в Европе, в частности на исторических соборах, в последние 50 лет подверглись быстрой и сильной эрозии. Такую быструю их эрозию связывают с кислотными дождями.

Рис. 7.13. Кислотные дожди вызвали эрозию многих монументов из известняка и мрамора.

7.5.2. Происхождение кислотных дождей. Основными антропогенными причинами кислотных дождей являются выбросы диоксида серы (SO_2) и диоксида азота (NO_2) электростанциями, сжигающими уголь и нефть, и оксидов азота автомобилями. В атмосфере эти оксиды превращаются в серную (H_2SO_4) и азотную (HNO_3) кислоты, которые накапливаются в каплях воды в облаках и выпадают на землю в виде дождей (рис. 7.14). Так как эти кислоты также могут содержаться в тумане, снеге и мелких взвешенных частицах, то этот вид загрязнения более правильно называть осаждением кислот.

Вред озерам и лесам на северо-востоке США и Канады обычно связывают с выбросами загрязняющих веществ в индустриальных центрах Среднего Запада, которые переносятся преобладающими в этом направлении ветрами. Однако последние исследования дают основания полагать, что естественный процесс формирования почвы может быть важным фактором, ведущим к подкислению озер и почвы. Известно, что изменения в использовании земель, такие, как те, что произошли в северо-восточной части США и в Скандинавии, подкисляют почвы. Следовательно, уменьшение промышленных выбросов, приводящих к образованию кислот, может оказаться не столь эффективным для сохранения озер и лесов, как ожидается.

7.6. Кислые шахтные воды

Кислота, которая выделяется в шахтах некоторых типов, может вызывать локальное увеличение кислотности почв, источников и рек. Кислые шахтные воды в первую очередь ассоциируют с разработкой угольных отложений, содержащих минерал пирит (FeS_2). Когда разрабатывают подземные месторождения угля с высоким содержанием пирита, уголь оказывается в контакте с водой и атмосферой. Пирит взаимодействует с кислородом и водой, и образуется кислота в соответствии со следующими уравнениями реакций:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+.$$

Рис. 7.14. Основными источниками осаждения кислот являются выбросы электростанций, сжигающих уголь и нефть, и автомобилей. Оксиды серы и азота взаимодействуют с парами воды в атмосфере с образованием H_2SO_4 и HNO_3. Кислоты накапливаются в облаках и выпадают на землю с дождем и снегом, приводя ко многим неблагоприятным явлениям. Взято из: B. J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 3rd ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990).

Дождевая вода, просачиваясь через отходы с большим содержанием серы, остающиеся в районе разработок, также образует кислоту. Хотя и не повсеместно, кислые стоки из мест разработок в близлежащие источники могут оказывать очень вредное действие и в некоторых случаях приводить к гибели рыб.

Стоки кислот из мест разработок в настоящее время ограничиваются и в местах наиболее крупных разработок перед сбросом в естественные водные системы кислота нейтрализуется известью. Многие заброшенные разработки были засыпаны, чтобы предотвратить образование кислоты при доступе воды и кислорода. Однако такие меры не всегда эффективны и в некоторых местах кислые шахтные воды по-прежнему представляют большую проблему.

7.7. Использование воды и ее дефицит

С увеличением количества людей в мире чрезвычайно выросла потребность в воде. Уровень водоносного слоя понижается на всех континентах и многие регионы, в том числе в США, испытывают серьезный недостаток воды. В некоторых странах недостаток воды угрожает производству питания. Загрязнение воды увеличивает эту проблему из-за того, что уменьшается доля питьевой воды.

Существуют два источника пригодной для использования воды: (1) поверхностная вода в озерах и реках и (2) подземная вода из скважин, пробуренных до водоносных горизонтов (рис. 7.2). В настоящее время рентабельно поднимать только ту подземную воду, которая располагается на глубине до 1000 м ниже земной поверхности.

В мире 70% воды, забираемой из рек, озер и водоносных слоев, используется для полива и 20% используется в промышленности. В США промышленность потребляет много большую долю воды, приблизительно 60%, на полив расходуется 30% и для домашнего и муниципального использования — оставшиеся 10%. Вода необходима при перегонке нефти, производстве стали и получении бумаги. Но основным потребителем воды в США является производство электрической энергии, где огромные количества воды применяют для охлаждения. На электростанциях вода рециркулирует и используется повторно. Напротив, вода для орошения, на долю которой приходится 70% от всего объема поднимаемых подземных вод, потребляется без рециркуляции и ее количество необходимо все время возобновлять.

Рис. 7.15. Обширный огаллалский водоносный горизонт лежит под Великой равниной, простираясь от Южной Дакоты до Техаса. Он образовался более 2 миллионов лет назад в результате таяния ледников. В наше время воду выкачивают из этого слоя много быстрее, чем она туда поступает.

Засушливые равнинные штаты зависят от воды обширного огаллалского водоносного горизонта, используя ее для орошения свыше 10 миллионов акров пахотных земель (рис. 7.15). Хотя этот горизонт и является огромным, скорость подъема воды сильно зависит от скорости подпитки горизонта, которая чрезвычайно мала из-за малого уровня осадков. Было оценено, что при нынешнем уровне забора воды этот водоносный горизонт будет опустошен в районе 2020 года.

Рис. 7.16. Избыточный отбор подземной воды вызвал обрушение грунта, в результате которого в Зимнем парке в штате Флорида образовался этот провал.

Если выкачивать избыточное количество воды из подземного водоносного горизонта, то почва над ним может обрушиться с образованием большого провала (рис. 7.16). Истощение запасов воды в водоносном горизонте вблизи морского побережья может привести к тому, что морская вода попадет в водоносный горизонт и вода в нем станет непригодной для использования. Регионы США, где истощились запасы подземных вод, показаны на рис. 7.17.

Питьевая вода для внутреннего использования, получаемая в равных пропорциях из поверхностных и подземных источников, составляет лишь около 10% от общего

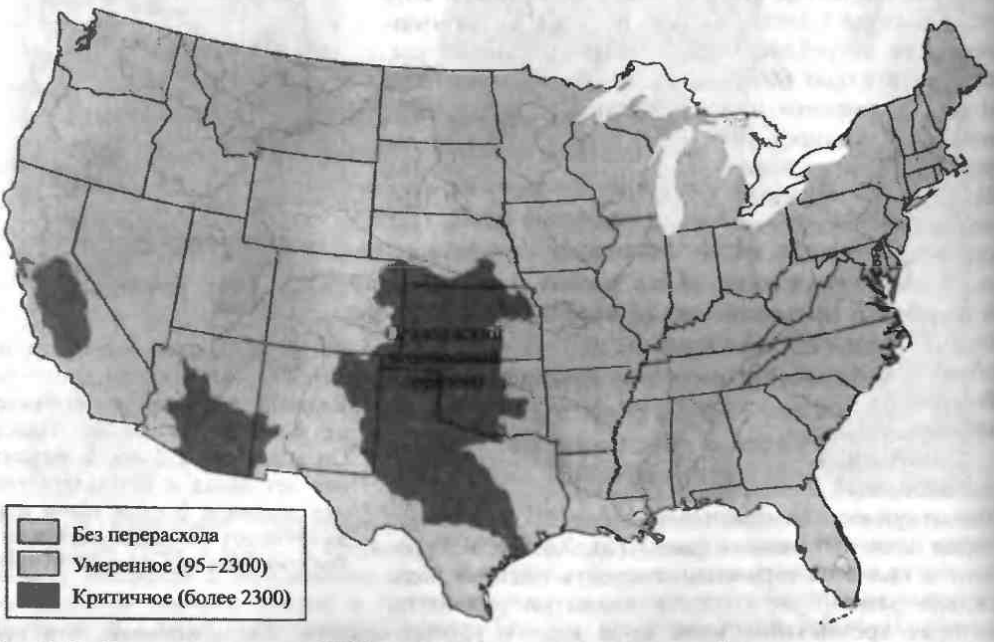


Рис. 7.17. Во многих частях США подземную воду выкачивают быстрее, чем скорость ее накопления. Эта карта показывает перерасход подземной воды в миллионах литров в день.

Таблица 7.5. Среднее суточное потребление воды на одного человека в США.

Использование	Потребление (л)
Туалеты	136
Ванная	105
Стирка	50
Питье и приготовление пищи	46
Мытье посуды	27
Прочее использование	46
Всего	410

количества воды, используемой в США. Хотя человеку для питья требуется лишь немногим более двух литров воды в день, среднее суточное потребление воды на одного человека в США составляет более 400 литров, распределение которых по целям использования показано в табл. 7.5. Это количество приблизительно в три раза превышает среднемировое суточное потребление в расчете на одного человека и в 20 раз превышает среднее потребление в менее развитых странах. В некоторых засушливых районах на западе США миллионы литров воды ежедневно используются для полива полей для игры в гольф и среднее суточное потребление на одного человека там приближается к 1800 литрам.

Такое расточительное использование воды привело к серьезному кризису. Хотя мы не можем увеличить количество воды на Земле, мы можем предпринять действия, направленные на более эффективное использование имеющегося количества.

7.8. Использование водных ресурсов и их сохранение

7.8.1. Транспортировка воды. Ограниченные запасы воды в каком-либо регионе можно увеличить путем отвода туда воды из реки или путем строительства дамб на реках для сбора воды в большие резервуары, обслуживающие эти регионы. Однако такие действия имеют и отрицательные стороны. В результате строительства дамб теряются сельскохозяйственные земли и гибнут дикие животные, ниже дамбы в реке падает уровень воды. К примеру, река Колорадо из-за отбора воды 10 основными дамбами и многими отводами часто пересыхает на своем пути к океану.

Отводы воды из рек часто приводят к серьезным столкновениям между жителями соседних регионов, претендующих на потребление одной и той же воды. Было много споров из-за распределения воды из реки Колорадо, питающей семь штатов и являющейся основным источником воды для засушливого юго-запада США. В течение многих лет штат Калифорния мог отбирать больше своей квоты из-за того, что менее населенные штаты не выбирали свои доли воды. Теперь, когда население штатов Аризона и Невада возросло, эти штаты заявили права на свои полные доли. Столкнувшись с недостатком воды, Калифорния должна принимать решение, как лучше распределять ее между потребностями городов и сельского хозяйства.

По всему миру многие страны, которые зависят от потоков воды с территорий других стран, сталкиваются с такими же проблемами, в некоторых случаях приводящими к столкновениям. Египет, полностью зависящий от воды реки Нил, обеспокоен водозабором, планируемым Эфиопией, которая контролирует верхнее течение Нила. В Турции дамбы на реках Тигр и Евфрат значительно уменьшат течение воды в Сирию и Ирак. Засушливый Ближний Восток полностью зависит от воды реки

Иордан и многие полагают, что следующая война в этом регионе может вспыхнуть не из-за нефти, а из-за воды, замены которой не существует.

7.8.2. Сбережение. Чтобы избежать серьезного недостатка воды, необходимо ее сбережение. Фермеры могли бы существенно снизить потребление воды, выстилая ирригационные каналы пластиковыми материалами, позволяющими устранить просачивание воды, и углубляя трубы и ирригационные устройства под землю. Используемый обычно метод распыления воды над землей (например, с помощью газонных разбрызгивателей) неэффективен из-за того, что много воды испаряется до того, как она впитывается в почву и проникает к корням растений.

В наиболее индустриализованных странах существенного сокращения расхода воды можно достигнуть в доме. До 1992 года в США обычный туалет при каждом смыве превращал 19 литров питьевой воды в сточную воду. Федеральным законом 1992 года предписано продавать только сберегающие воду модели туалетов, в которых на каждый смыв расходуется только 7,3 литра воды. Избыточный расход воды (почти 40 литров в минуту) в душе с душевой насадкой старой конструкции также был снижен при переходе на сберегающие воду душевые насадки (11 литров в минуту).

Воду также можно сэкономить, если возвращать в оборот сливную воду из кухонных раковин и труб стиральных машин и использовать ее для смыва туалетов и полива газонов (рис. 7.18). Другая идея состоит в том, чтобы в системах городского водоснабжения использовать два вида воды: воду питьевого качества и воду, которая не соответствует стандартам питьевой воды, но при этом не содержит бактерий и пригодна для многих других целей в домах.

В США и многих других странах в настоящее время существует немного стимулов для сбережения воды из-за того, что она очень дешевая. Фермеры были бы более расположены использовать эффективные ирригационные методы, если бы их правительства не субсидировали их в такой значительной степени. Если бы цены на воду были выше, то жители засушливых западных штатов в США возможно заменили бы свои зеленые поля для гольфа и газоны на более выносливые пустынные растения.

7.8.3. Получение питьевой воды из сточных вод. В наиболее урбанизированных районах развитых стран сточные воды из домов, бизнес-центров и промышленных предприятий по канализационным трубам собираются на станциях обработки воды. После обработки эта вода сбрасывается в реки, моря и океаны. Воду можно было бы сберегать — и при этом экономить средства, если очищенную воду со станций очистки воды повторно использовать в коммунальном водоснабжении. Хотя эта идея не слишком привлекательна для большинства людей, технологически возможно получать воду питьевого качества из сточных вод (обработка сточных вод обсуждается в главе 8).

7.8.4. Обессоливание. Одним из путей увеличить запасы пресной воды является использование процессов обессоливания, процессов удаления солей из морской воды и солоноватых вод. Хотя технологии обессоливания существуют, они очень дороги из-за того, что потребляют большие количества энергии. Соответственно такие процессы используются только в тех районах, где нет других источников пресной воды. Другой проблемой, связанной с процессами обессоливания, помимо высокой стоимости, является образование гор соли. Если соли возвращать в океан вблизи побережья, то повышенное содержание соли может привести к тяжелым последствиям для дикой природы прибрежных районов.

Наиболее часто используемыми методами превращения соленой воды в пресную являются дистилляция и обратный осмос. При дистилляции соленая вода нагревается

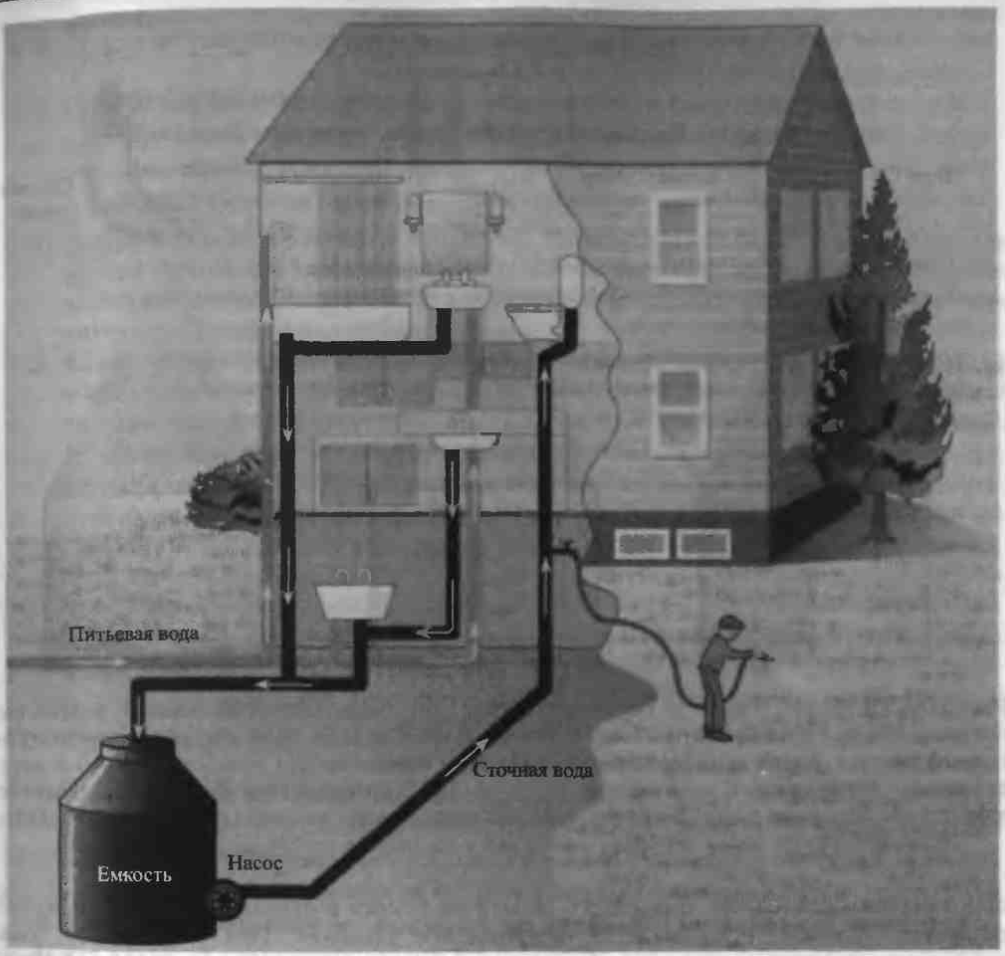


Рис. 7.18. Воду в домах можно экономить, если сточную воду из раковин и ванных собирать в емкость и затем использовать для смыва туалетов, мытья машин и других целей, где не требуется вода питьевого качества.

для испарения воды, пар конденсируется и превращается в чистую воду, а соли остаются в дистилляторе. Так как наиболее высокая потребность в воде имеется в жарких, засушливых районах, где много солнечного света, то затраты энергии можно снизить за счет использования солнечной энергии для нагревания соленой воды.

Процесс осмоса иллюстрируется на рис. 7.19а и 7.19б. Два отделения разделены полупроницаемой мембраной, содержащей мельчайшие поры, через которые могут проходить молекулы воды и не могут проходить большие по размеру ионы и молекулы. Когда по одну сторону мембраны помещается чистая вода, а по другую сторону соленая (рис. 7.19а), в процессе осмоса молекулы воды проходят через мембрану из отделения, содержащего чистую воду, в отделение с соленой водой. Уровень жидкости в отделении с соленой водой повышается до достижения равновесной высоты (когда перемещения молекул воды из одного отделения в другое и обратно не становятся одинаковыми) (рис. 7.19б). Давление, которое необходимо приложить в отделении с соленой водой, чтобы предотвратить процесс осмоса, называется

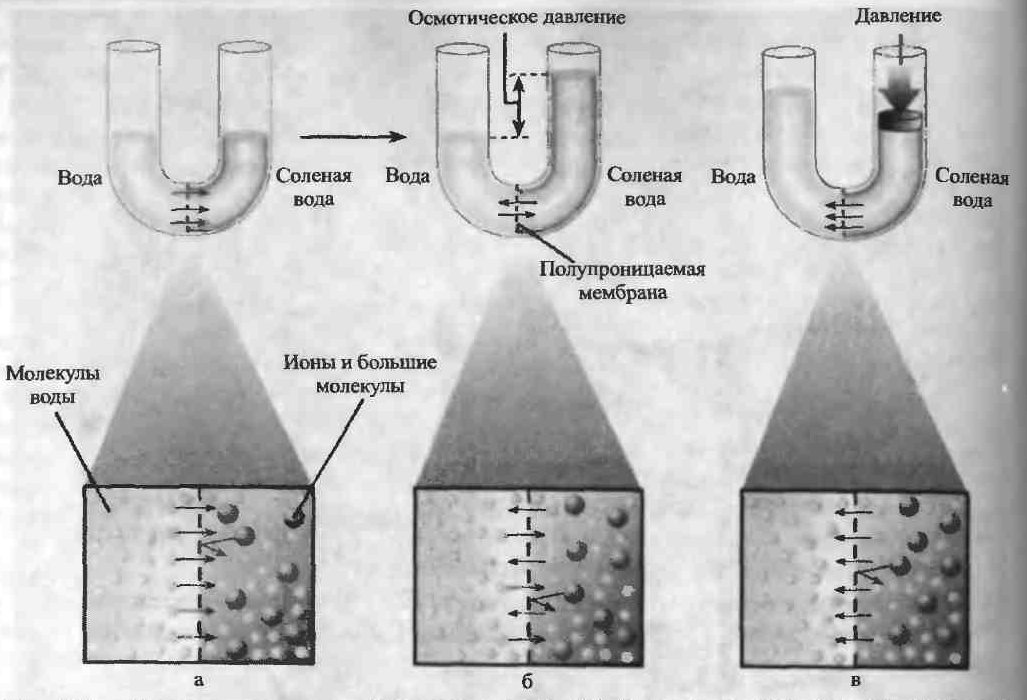


Рис. 7.19. Процессы осмоса и обратного осмоса. (а) Вода и солевой раствор разделены полупроницаемой мембраной. В процессе осмоса молекулы воды переходят через мембрану в солевой раствор, повышая уровень жидкости в этом отделении. (б) Разность уровней в двух отделениях характеризует осмотическое давление. (в) В процессе обратного осмоса давление в отделении с солевым раствором, превышающее осмотическое давление, заставляет молекулы воды переходить через мембрану из солевого раствора в отделение с чистой водой.

осмотическим давлением. В процессе обратного осмоса в отделении с соленой водой создается давление, превышающее осмотическое давление. При этом чистая вода переходит из отделения с соленой водой в отделение с чистой водой (рис. 7.19в). Установки обратного осмоса являются основным источником пресной воды в таких засушливых районах как Израиль, Саудовская Аравия и средиземноморский остров Мальта, где имеется слишком мало пресной воды.

7.9. Дополнительные источники информации

Pinet P. R. Invitation to Oceanography, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2003.

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2000.

Jacobson M. Z. Atmospheric Pollution. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 2002.

McKinney M. L., Schoch R. M. Environmental Science Systems and Solutions, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2003.

Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

7.10. Вопросы и задачи

1. Объясните, почему:
   а. При комнатной температуре вода жидкая;
   б. Лед плавает в жидкой воде;
   в. Вода кипит при столь высокой температуре.
2. Дайте определение теплоты испарения. Почему вблизи берега прохладнее, чем вдали? Лучше или хуже охлаждает тело человека вода, которая имеет большее значение теплоты испарения, чем какая-либо другая жидкость с меньшим значением теплоты испарения?
3. Какой процент от общего количества воды на Земле приходится на морскую воду? Перечислите четыре элемента с наиболее высокими содержаниями в морской воде. Какое приблизительное значение концентрации (в единицах ppm) растворенных твердых веществ в морской воде?
4. Для морской воды укажите следующее:
   а. Какие анионы имеют наибольшие концентрации? Укажите эти концентрации в единицах ppm.
   б. Какие катионы имеют наибольшие концентрации? Укажите эти концентрации в единицах ppm.
5. Какое количество растворенных твердых веществ содержит каждый из следующих видов вод:
   а. Солоноватая вода;
   б. Пресная вода;
   в. Питьевая вода.
6. Какой катион содержится в наибольшей концентрации в следующих видах вод:
   а. Морская вода;
   б. Жесткая вода.
7. Какой анион содержится в наибольшей концентрации в пресной воде?
8. На какой из следующих стадий кругооборота воды она очищается:
   а. Конденсация;
   б. Осаждение;
   в. Испарение;
   г. Транспирация.
9. Как вы полагаете, если бы молекула воды была линейной, а не изогнутой, то был бы лед менее плотным, чем вода, или нет? Поясните.
10. При какой температуре плотность воды становится максимальной? Какое значение это свойство имеет для жизни в пруду?
11. Почему температура кипения воды настолько выше температуры кипения H_2S, H_2Se и H_2Te? Почему согласно положению кислорода в периодической системе для воды следовало ожидать более низкую температуру кипения, чем у всех этих веществ?
12. Дайте определения следующих величин:
    а. Удельная теплоемкость;
    б. Теплоемкость;
    в. Джоуль.

13. Рассчитайте следующие величины:
    а. Удельную теплоемкость воды;
    б. Теплоемкость 348 граммов воды;
    в. Количество килоджоулей, необходимых для нагревания 2,0 граммов воды от 25°С до 35°С.
14. Удельная теплоемкость свинца равна 0,129 Дж/г·К. Сколько килоджоулей теплоты необходимо для нагревания 380 граммов свинца от 22°С до 37°С? Сравните это количество с количеством теплоты, необходимым для нагревания такого же количества воды в том же температурном интервале.
15. Удельная теплоемкость свинца равна 0,129 Дж/г·К.
    а. Сравните это значение с удельными теплоемкостями других металлов.
    б. Сравните это значение с удельной теплоемкостью воды.
    в. Какое вещество лучше использовать для охлаждения двигателя автомобиля: воду, свинец или углерод?
16. Что будет, если всю воду в озере объемом 1 миллион литров заменить на этанол? Утром температура равна 25°С и она быстро повышается до 35°С. Насколько меньше тепла сможет поглотить озеро, заполненное этанолом, по сравнению с озером, заполненным водой? Удельная теплоемкость этанола равна 2,46 Дж/г·К.
17. Дайте определение следующим величинам:
    а. Теплота плавления;
    б. Теплота испарения.
18. При какой температуре плотность воды максимальная? Почему твердая вода имеет меньшую плотность, чем жидкая? В каком состоянии большинство материалов имеют бóльшую плотность, в твердом или жидком?
19. В каком из следующих слоев самая высокая и самая низкая концентрация растворенного кислорода и в каком из этих слоев протекает процесс фотосинтеза?
    а. Эпилимнологический слой;
    б. Металимнологический слой;
    в. Гиполимнологический слой.
20. Опишите сезонный процесс переворота воды в озере.
21. Что означает термин «автопротолиз»? Напишите реакцию автопротолиза и константу равновесия этой реакции.
22. С помощью реакции автопротолиза покажите, что pH чистой воды должно быть равно 7.
23. Какие из следующих растворителей являются протонными:
    а. Этиловый спирт, CH_3CH_2OH;
    б. Вода, H_2O;
    в. Диэтиловый эфир, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$;
    г. Ацетонитрил, CH_3CN.
24. Предположим, что концентрация парникового газа CO_2 в атмосфере продолжает повышаться до значения 500 ppm. Какое влияние окажет такое повышение на величину pH дождевой воды? Насколько повысится или понизится величина pH?

25. Какие карбонатные компоненты будут преимущественно содержаться в природных водах при следующих значениях pH:
    а. Больше 11;
    б. Меньше 5;
    в. Равном 6,35;
    г. Равном 10,33.
26. В воздухе содержится 21% кислорода. Рассчитайте молярную концентрацию растворенного кислорода в воде озера, насыщенной воздухом. Какое значение этой концентрации в единицах ppm. Константа Генри для кислорода равна $1{,}28 \cdot 10^{-3}$ моль/атм·л.
27. Вода с щелочностью 1,5 ммоль/л имеет значение pH, равное 8,0. Рассчитайте концентрации $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ и $[OH^-]$.
28. Вода с щелочностью 2,5 ммоль/л имеет значение pH, равное 7,0. Рассчитайте концентрации $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ и $[OH^-]$.
29. Напишите реакции, показывающие, каким образом происходит эрозия известняка.
30. Какое значение pH имеет чистая дождевая вода? Почему дождевая вода кислая? Приведите уравнения, поясняющие ответ.
31. Укажите два природных источника серной кислоты.
32. Опишите с использованием химических уравнений происходящие в природе процессы кислотной эрозии следующих минералов:
    а. Известняк;
    б. Полевой шпат.
33. Объясните, что такое кислотный дождь.
    а. Как кислотные дожди влияют на деревья и другие растения?
    б. При каком значении pH озеро становится безжизненным?
34. Почему кислотные дожди создают более серьезные проблемы в озерах на востоке Северной Америки, чем в Великих Озерах? Приведите уравнения, поясняющие ответ.
35. Объясните образование кислых шахтных вод? Приведите уравнение реакции, показывающей образование кислоты в этом случае.
36. Какие меры были предприняты для устранения кислых шахтных вод? Оказались ли эти методы успешными?
37. Опишите происходящие в природе процессы, которые пополняют запасы пресной воды.
38. При какой глубине залегания подземных вод они считаются доступными?
39. Каким образом средняя температура на Земле может влиять на кругооборот воды?
40. Было выдвинуто предложение за счет отвода воды из Великих Озер повысить уровень воды в реке Миссисипи. Укажите возможные пользу и проблемы, которые необходимо учесть, прежде чем начать переброску воды.
41. В течение какого времени вода преодолевает в подземном водоносном слое расстояние 15 м?
42. Объясните, почему проваливается земля, когда иссякает запас подземной воды. Поднимется ли земля до прежнего уровня, если прекратить откачку воды?
43. Для обеспечения потребностей многих городов, таких как Вашингтон, питьевую воду забирают из ближайших рек. Большая часть воды затем возвращается в реки в виде обработанных сточных вод. Влияет ли это на кругооборот воды в этом районе? Как это влияет на качество воды?

44. Города Сан-Диего и Вашингтон необходимую воду получают из реки Колорадо, расположенной в нескольких сотнях километров от них. Из реки до городов вода течет по открытым акведукам. Влияет ли это на качество воды?
45. Откуда поступает вода, используемая в вашем районе? Какие альтернативные источники имеются в вашем районе?
46. Предположим, что вы владелец дома и у вас есть ограниченное количество (1) воды из вашей ванной, (2) хорошей воды и (3) дождевой воды, собранной с крыши. Вам необходимо готовить пищу, купать вашу маленькую собаку, мыть машину и поливать огород. Какую воду вы будете использовать для каждой из этих целей?
47. Перечислите пять способов сохранения воды. Как вы полагаете, нужно ли повысить цену на воду, чтобы способствовать сохранению воды?
48. Во время войны в Персидском заливе установки для обессоливания воды в Саудовской Аравии и в других странах Ближнего Востока были загрязнены сырой нефтью, выброшенной Ираком. Опишите указанные ниже процессы обессоливания. По вашему мнению, будет ли нефть мешать этим процессам:

    а. Дистилляция;

    б. Обратный осмос.

49. Два отделения разделены полупроницаемой мембраной. В одном из этих отделений находится чистая вода, а в другом соленая. В каком направлении будет протекать процесс?
50. Чем обратный осмос отличается от осмоса? Объясните, как обратный осмос используется для очистки воды.

Глава 8

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДЫ И ОЧИСТКА

Нечистоты, выбрасываемые людьми, оказались первой проблемой загрязнения. В древние времена люди селились возле источников воды и поэтому поселения разрастались возле озер, вдоль рек и в районах с доступными источниками воды. Часто люди использовали для питья воду из той же реки, в которую сбрасывали нечистоты, в которой мылись сами и стирали одежду. В результате часто болели, так как питьевая вода оказывалась загрязненной болезнетворными микроорганизмами, возникающими от нечистот людей и животных.

Во время индустриальной революции в XIX веке города в Соединенных Штатах Америки и в Европе росли с огромной скоростью. Отходы всех видов, включая огромные количества лошадиного навоза, оказывались на улицах, в открытых стоках и в ближайших реках. В больших городах были распространены эпидемии болезней, возникновение которых связано с грязной водой, таких как холера, тиф и дизентерия.

В начале XX века была установлена связь болезней с канализационными микроорганизмами и в большинстве стран стали создаваться запасы чистой воды. В результате в этих странах количество болезней, вызываемых грязной водой, было эффективно снижено. Однако такие заболевания до сих пор распространены в менее развитых странах, где системы утилизации отходов отсутствуют или неадекватны. В индустриальных странах основной угрозой запасам воды стали загрязнения опасными химическими веществами.

8.1. Типы загрязняющих веществ в воде

Загрязнители воды можно разделить на следующие широкие группы: (1) вещества, вызывающие болезни, (2) отходы, поглощающие кислород, (3) питательные вещества растений, (4) взвешенные твердые частицы и осадки, (5) растворенные твердые вещества, (6) тепловое загрязнение (теплота), (7) токсичные материалы, (8) радиоактивные вещества, (9) нефтепродукты и (10) кислоты. В этой главе будет рассказано о загрязняющих веществах первых шести типов, их воздействии на окружающую среду и тех шагах, которые можно предпринять для снижения их вредного воздействия. Токсичные материалы рассматриваются в главах 14, 15 и 16. Радиоактивные вещества — в главе 11, а загрязнение нефтепродуктами — в главе 10.

8.1.1. Точечные и нелокализованные источники загрязняющих веществ в воде. Загрязняющие вещества попадают в водные пути из точечных и нелокализованных источников (рис. 8.1). К точечным источникам относят станции обработки сточных вод, заводы, электростанции, шахты и морские нефтяные буровые установки. Другими словами, эти источники выбрасывают загрязняющие вещества в опре-

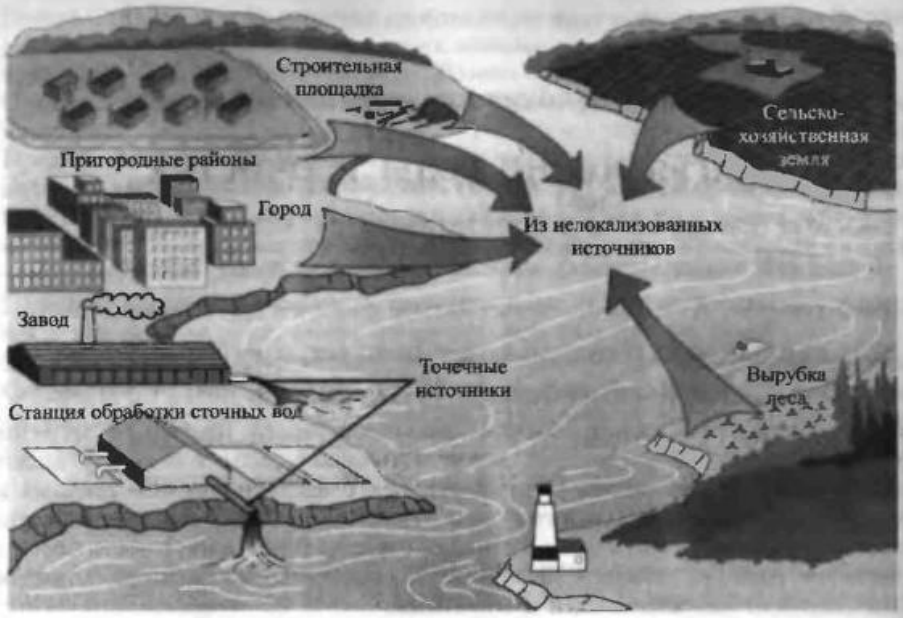


Рис. 8.1. Точечные и нелокализованные источники загрязняющих веществ в воде.

деленных местах, обычно через трубы. Нелокализованные источники распределяют загрязняющие вещества на обширной площади через стоки. К таким источникам относят города и строительные площадки, площади для откорма скота, обработанные земли, площади, на которых полностью вырублены леса. Выбросы загрязняющих веществ из нелокализованных источников обычно более разбавленные, чем в случае точечных, но их труднее выявить и сократить.

8.2. Вещества, вызывающие болезни

Вспышки заболеваний, иногда выше эпидемического уровня, могут происходить, если человеческие нечистоты, загрязненные патогенными микроорганизмами (вызывающими болезни), попадают в водные источники. Болезни, передаваемые через загрязненную воду (при питье или купании), — холера, тиф, дизентерия, инфекционный гепатит и полиомиелит. По данным Организации Объединенных Наций, в развивающихся странах с ограниченными водными ресурсами ежегодно из-за употребления в пищу воды, загрязненной патогенными микроорганизмами, умирают 10 миллионов человек, в том числе половина из них — дети.

Выявление загрязнения воды микроорганизмами основано на определении колибактерий. Эти бактерии естественным образом обитают в кишечном тракте человека и в среднем человек ежедневно выбрасывает с испражнениями миллиарды этих бактерий. Бактерии этого вида безвредны и не вызывают болезней, но их присутствие в воде указывает на фекальные загрязнения. Если колибактерии в воде не обнаруживаются, это означает, что фекальные загрязнения отсутствуют, а значит, отсутствуют патогены. Микробиологические тесты, используемые для определения бактериального загрязнения воды, описываются в главе 9.

8.3. Отходы, поглощающие кислород

Животные и растения, живущие в водном ареале, зависят от кислорода, растворенного в воде из окружающей среды. Кислород не очень хорошо растворяется в воде и его растворимость зависит от температуры и высоты над уровнем моря. Как показано на рис. 8.2, растворимость кислорода в воде уменьшается с повышением температуры и увеличением высоты. При 20°C на уровне моря предельная концентрация кислорода в воде (вода, содержащая максимальное количество кислорода, которое только может раствориться) равна приблизительно 9 частей на миллион (9 ppm), в то время как растворимость при 30°C на высоте 2000 метров составляет только 6 ppm.

Равновесную концентрацию газа в воде можно рассчитать из закона Генри. Для растворенного кислорода закон Генри можно записать в следующем виде:

$$[O_2] = K_Г P_{O_2},$$

где $K_Г = 1{,}28 \cdot 10^{-3}$ моль/л·атм — постоянная Генри для кислорода (при 25° C); равновесная концентрация кислорода в воде (моль/л).

Постоянная Генри изменяется с температурой; ее значения можно найти в химических справочниках. Однако перед тем, как использовать это уравнение, необходимо сделать поправку на парциальное давление воды, вычитая его из общего давления газа. При 25°C парциальное давление воды равно 0,0313 атм (эта величина также зависит от температуры и ее значения можно найти в справочниках). Так как кислород составляет 20,95% от объема воздуха, то можно рассчитать парциальное давление кислорода:

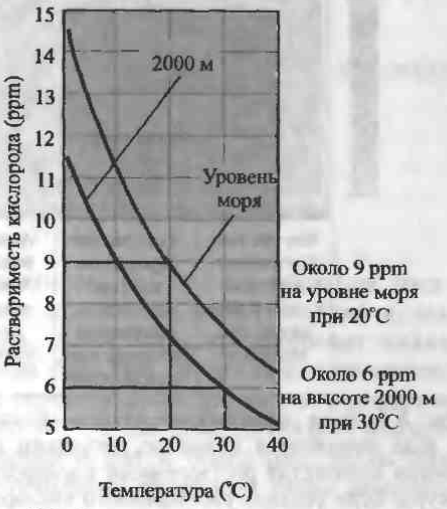


Рис. 8.2. Растворимость кислорода в воде при различных температурах и на разной высоте над уровнем моря. Растворимость уменьшается при повышении температуры и увеличении высоты над уровнем моря.

$$P_{O_2} = (1 \text{ атм} - 0{,}0313 \text{ атм})(0{,}2095) = 0{,}203 \text{ атм}.$$

Подставляя это значение в уравнение Генри, находим

$$[O_2] = K_Г P_{O_2} = (1{,}28 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{атм})(0{,}203 \text{ атм}) = 2{,}60 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Молекулярная масса кислорода равна 32 г/моль. С учетом этого значения находим концентрацию растворенного кислорода в воде:

$$[O_2] = (2{,}60 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})(32 \text{ г/моль}) = 8{,}3 \text{ мг/л} = 8{,}3 \text{ ppm}.$$

Растворенный кислород в озерах и реках быстро истощается, если в воду с отходами попадает органический материал. Типичными примерами таких отходов, называемых отходами, поглощающими кислород, являются фекалии людей и животных, промышленные отходы предприятий по изготовлению бумаги, кожевенных предприятий и пищевых производств. Стоки со скотобоен и предприятий по переработке мяса — концентрированные отходы, поглощающие кислород.

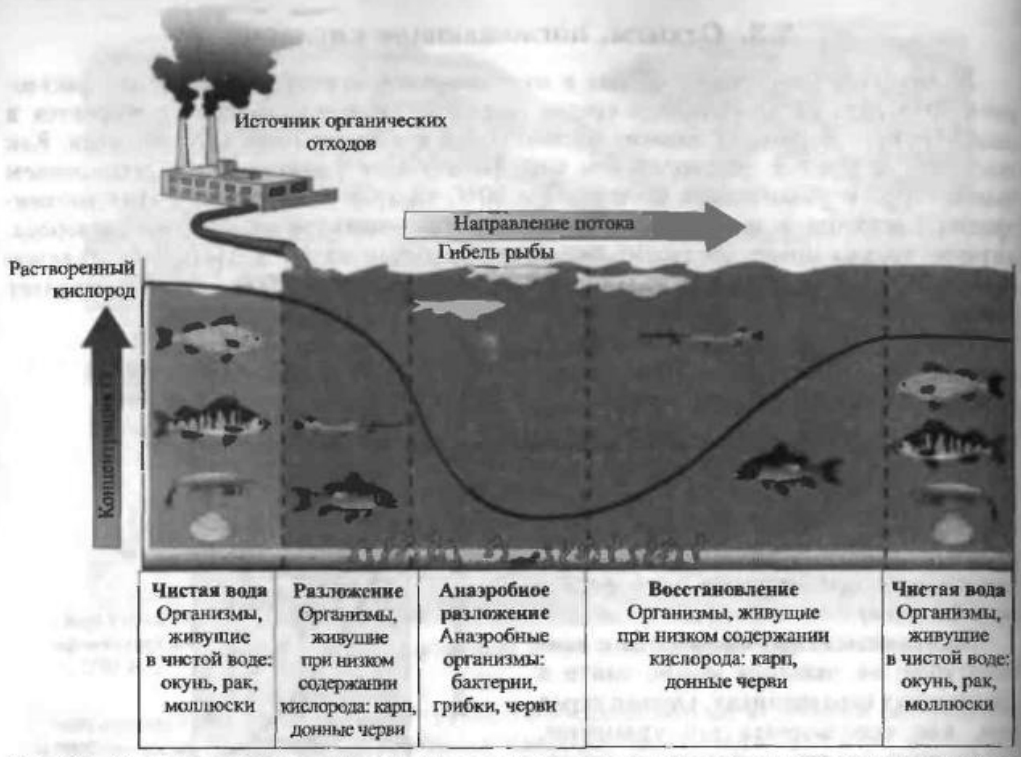


Рис. 8.3. Если органические отходы сбрасываются в воду, уровень растворенного кислорода в воде понижается и водные организмы начинают погибать. Первыми страдают от уменьшения количества растворенного кислорода раки, моллюски и промысловая рыба, такая как окунь. Если уровень растворенного кислорода продолжает понижаться, то исчезают аэробные бактерии и погибают такие рыбы, как карп. Затем аэробные бактерии начинают процесс разложения. Когда сброс загрязняющих веществ прекращается, река восстанавливается.

Органические детриты в водных экосистемах обычно разлагаются аэробными (потребляющими кислород) организмами, преимущественно бактериями и грибками. Если в воде содержится избыточное количество органических отходов, аэробные организмы размножаются и растворенный кислород потребляется быстрее, чем поступает из атмосферы. Если уровень растворенного кислорода в воде понижается ниже 5 ppm, то рыба, в частности промысловая, начинает погибать (рис. 8.3). Если концентрация растворенного кислорода падает еще ниже, то не способны выживать беспозвоночные и аэробные бактерии.

Биологическое потребление кислорода — это способность органического материала в образце воды потреблять растворенный кислород. При экспериментальном определении биологического потребления кислорода в разбавленный раствор или образец воды добавляют гетеротрофные микроорганизмы, насыщают образец кислородом, выдерживают в течение 5 дней и затем измеряют потребление кислорода в нем. Биологическое потребление кислорода находят как разницу между исходным и конечным потреблением кислорода. Количество кислорода (мг/л), использованное в этом эксперименте, и есть величина биологического потребления кислорода в разбавленном образце. Биологическое потребление кислорода незагрязненной поверхностной водой в США должно быть на уровне 0,7 мг/л, в то время как для загрязнен-

ной поверхностной воды этот показатель составляет 5 мг/л, а для муниципальных канализационных вод — 50 мг/л (50 ppm).

Другой тест для измерения загрязненности природных вод — химическое потребление кислорода. Этот тест является более быстрым, чем предыдущий, и в нем измеряется концентрация органического вещества, которое может окисляться подкисленным раствором бихромата калия при 100°C. Ниже записана простая реакция окисления органического загрязняющего вещества, представленного эмпирической формулой CH_2O:

$$3CH_2O + 16H_3O^+ + 2Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 27H_2O.$$

Полуреакция окисления бихромата показывает, что в ней происходит перенос шести электронов:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Если бы тот же образец окислялся молекулярным кислородом, то реакцию окисления следовало бы записать таким образом:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O,$$

а полуреакцию окисления — в следующем виде:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O.$$

Количество молей кислорода O_2, которое поглотилось бы тем же образцом органического вещества, было бы в 1,5 раза больше количества молей бихромата, так как O_2 присоединяет только четыре электрона. Из-за того, что бихромат калия является очень сильным окислителем, он иногда окисляет органическое вещество, которое в поверхностной воде очень быстро не окислялось бы. Из-за этого значение химического потребления кислорода для одного и того же вещества часто больше показателя биологического потребления кислорода в два и более раз. Тесты для определения биологического и химического потреблений кислорода более детально описаны в главе 9.

При полном отсутствии растворенного кислорода разложение органических остатков продолжается, однако осуществляется анаэробными (не потребляющими кислород) бактериями. В этой стадии вода начинает неприятно пахнуть из-за того, что происходят иные процессы разложения (табл. 8.1). Многие конечные продукты анаэробного разложения, в том числе сероводород, аммиак, амины и фосфорные соединения, имеют неприятный запах.

В реках вода ниже по течению восстанавливается довольно быстро после того, как прекращается сброс органических отходов, в частности в том случае, если река течет свободно и быстро. Органические материалы разбавляются и вода вновь насы-

Таблица 8.1. Конечные продукты разложения органических соединений при аэробных и анаэробных условиях.

Элемент в органическом соединении	Конечные продукты разложения	
	Аэробные условия	Анаэробные условия
Углерод (C)	CO_2	CH_4
Азот (N)	NO_3^-	NH_3 и амины
Сера (S)	SO_4^{2-}	H_2S
Фосфор (P)	PO_4^{3-}	PH_3 и другие фосфорные соединения

щается кислородом, когда оказывается на поверхности. Озерам, в которых течение воды очень слабое, для восстановления требуется гораздо больше времени.

8.4. Питательные вещества растений

Для правильного роста водным растениям требуются азот (в виде нитратов) и фосфор (в виде фосфатов). Этих компонентов обычно мало в основной массе воды, и это ограничивает рост растений. Рост контролируется определенными веществами, которые наименее доступны. Обычно контролирующими питательными компонентами являются азот или фосфор. Однако, если количество азота или фосфора в воде повышается, то происходит избыточный рост и водоросли резко разрастаются.

В результате этого явления, которое называется эвтрофикацией, образуется плотный ком плавающих растений. Водные протоки забиваются, и винты судов запутываются. Стоимость удаления нежелательной растительности неприемлемая. Ковер или ком синезеленых водорослей, появляющийся на поверхности, выделяет вещества с неприятным запахом. Вода становится мутной, и когда-то привлекательные места отдыха становятся загрязненными. При разложении растений и водорослей потребляется кислород, растворенный в воде, приводя к явлениям, описанным в предыдущем разделе. Следствия эвтрофикации наиболее сильно проявляются в водохранилищах, озерах и в устьях рек, везде, где течение воды очень слабое или отсутствует совсем.

Основной причиной эвтрофикации являются домашние стоки, состоящие в основном из нечистот и фосфорсодержащих моющих средств. В США в 20 штатах запрещено или ограничено использование фосфатов в моющих средствах. Другими причинами являются отходы животных с мест их откорма, стоки с сельскохозяйственных земель, в которые вносились нитратные и фосфатные удобрения, стоки промышленных предприятий и из мест добычи фосфатов.

Избыточные количества питательных веществ в ручьях и реках часто оказываются смешанными с отложениями (обсуждается в следующем разделе). Когда эти отложения с высоким содержанием питательных веществ попадают в океан, они вызывают эвтрофикацию. Возникающий в результате бурный рост водорослей приводит к образованию токсичных веществ, которые убивают жизнь в воде. Поэтому многие прибрежные районы, включая значительную область Мексиканского залива, в настоящее время представляют собой мертвые зоны. Отходы прибрежных рыбоводческих хозяйств вносят свой вклад в эту проблему. Бурный рост водорослей (часто называемый красным приливом из-за того, что многие водоросли имеют красный цвет) происходит естественным путем, и это явление было известно с библейских времен, но теперь оно происходит с возрастающими частотой и силой.

8.4.1. Предотвращение эвтрофикации (зарастания водоемов водорослями). Действия по контролю эвтрофикации были сосредоточены на ограничении выбросов фосфорсодержащих стоков в основном из точечных источников: станций обработки сточных вод, промышленных предприятий, использующих большие количества фосфорсодержащих моющих средств, и предприятий по добыче фосфатов. Азотсодержащие стоки сбрасываются в основном из нелокализованных источников: сельскохозяйственных земель, удобренных навозом или минеральными удобрениями, скотобоен и скотных дворов. Азот обычно присутствует в стоках в виде нитратов, соединений которые очень хорошо растворимы в воде и которые из-за этого трудно удалить. С другой стороны, фосфаты растворимы много хуже и их можно удалить осаждением перед сбросом сточных вод (обработка сточных вод обсуждается далее в этой главе).

Ограничение сброса фосфатов является эффективным способом контроля эвтрофикации. Без определенного количества фосфора избыточный рост растений

значительно сокращается даже в том случае, если нитраты по-прежнему имеются в избытке.

8.4.2. Анаэробное разложение органических материалов. Органические вещества, растворенные в воде, будут разлагаться, если имеются анаэробные бактерии. Стоячая болотная вода и вода на дне глубокого озера являются анаэробными. Бактерии вызывают протекание ферментативных реакций — реакций диспропорционирования, в которых некоторая часть органического углерода окисляется до CO_2, а некоторая часть — восстанавливается до CH_4:

$$2CH_2O \rightarrow CH_4 + CO_2.$$

Из-за того, что метан нерастворим в воде, он пузырями выбрасывается на поверхность. Поэтому часто метан называют «болотным газом». Чаще всего поверхность озер является аэробной, а донная часть глубоких озер — анаэробной.

8.4.3. Окислительно-восстановительные процессы в водных системах. В водных системах происходят многие важные окислительно-восстановительные реакции. Во многих случаях бактерии являются катализаторами реакций. Бактерии действуют как катализаторы в реакциях взаимодействия молекулярного кислорода с органическим материалом, восстановления железа (III) до железа (II), и окисления аммиака до иона нитрата.

Кислотно-основные взаимодействия также часто влияют на окислительно-восстановительные реакции в природных водах. Часто перенос электрона в окислительно-восстановительной реакции сопровождается переносом иона H^+. Активность иона водорода обычно выражают в общем случае в терминах кислотности или основности, и в частности через показатель pH. По аналогии с этим полезно иметь аналогичный показатель, который выражает окисляющую и восстанавливающую способность природных вод. Для описания окислительно-восстановительных потенциалов природных вод используют активность электрона (e). Вода с высокой электронной активностью, такая как вода на дне глубокого озера (в анаэробных условиях), рассматривается как восстанавливающая. С другой стороны, вода с низкой электронной активностью, такая как хлорированная питьевая вода, рассматривается как окисляющая.

По аналогии с величиной pH мерой электронной активности в водных растворах является отрицательный логарифм электронной активности a_e, который обозначают pE. (Обе величины pH и pE определяются через активности, но при низких концентрациях активности и концентрации взаимозаменяемы.)

$$pE = -\log a_e.$$

В природных водах показатель pE варьируется от −12 до 25. Большая отрицательная величина pE указывает, что в растворе имеется много электронов, доступных для осуществления реакции восстановления. С другой стороны, положительная величина pE указывает на низкую электронную активность, что способствует протеканию окисления.

8.4.4. Электронная активность и величина pE. Чтобы определить величину pE, необходимо найти стандартный восстановительный потенциал ($E°$) интересующей полуреакции. Стандартные восстановительные потенциалы большинства окислительно-восстановительных полуреакций уже определены и значения $E°$ для них приведены в приложении В. Величина $E°$ измеряется экспериментально посредством соединения интересующего электрохимического электрода или полуэлемента со стандартным водородным электродом. Концентрации всех компонентов интересующего

электрода принимаются равными единице. Возникающий при этом потенциал равен E°. Для реакции восстановления железа (III) до железа (II) в воде

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}, \quad E^\circ = +0{,}77 \text{ вольт},$$

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]a_e}.$$

$$\frac{1}{a_e} = \frac{K_{\text{равн.}}[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

где a_e — активность электрона.

В результате логарифмирования обеих частей получается следующее соотношение:

$$pE = -\log a_e = \log K_{\text{равн.}} + \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]},$$

так как $\Delta G^\circ = -2{,}303RT \log K_{\text{равн.}}$, то $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, где E° — стандартный восстановительный потенциал рассматриваемой полуреакции; R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К); T — температура (К); n — число электронов, переносимых в полуреакции; F — постоянная Фарадея ($9{,}648 \cdot 10^4$ Кулон/моль).

$$\log K_{\text{равн.}} = \frac{nFE^\circ}{2{,}303RT}.$$

Подставляя значение $T = 298$ К, получаем наиболее удобную форму этого уравнения:

$$\log K_{\text{равн.}} = \frac{nE^\circ}{0.0591}$$

$$pE = \frac{nE^\circ}{0{,}0591} + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

Для рассматриваемой полуреакции при стандартных условиях, когда $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1$

$$pE = \frac{(1)0{,}77}{0{,}0591} + \log \frac{1}{1} = 13{,}0.$$

Если $[Fe^{2+}] = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ и $[Fe^{3+}] = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ (нестандартные условия), то

$$pE = \frac{nE^\circ}{0{,}0591} + \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$pE = \frac{(1)0{,}77}{0{,}0591} + \log \frac{1{,}0 \cdot 10^{-3}}{1{,}0 \cdot 10^{-5}} = 15.$$

При увеличении концентрации Fe^{3+}, величина pE становится более положительной (13–15) и это указывает на низкую электронную активность, то есть на условия, способствующие окислению.

В общем случае для реакции

$$aA + ne^- \leftrightarrow bB,$$

где A и B — окисленная и восстановленная формы, соотношение концентраций компонентов реакции Q определяется следующим образом:

$$Q = \frac{[B]^b}{[A]^a}.$$

Таблица 8.2. Значения pE° для важных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природных водах (при 25°C).

Реакция	pE°	pE° (W)*
(1) $1/4O_2$ (газ) $+ H^+(W) + e^- \leftrightarrow H_2O$	+20,75	+13,75
(2) $1/5NO_3^- + 6/5H^+ + e^- \leftrightarrow 1/10N_2 + 3/5H_2O$	+21,05	+12,65
(3) $1/2MnO_2 + 1/2HCO_3^-(10^{-3}) + 3/2H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/2MnCO_3$ (тв.) $+ H_2O$	—	+8,5**
(4) $1/2NO_3^- + H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/2NO_2^- + 1/2H_2O$	+14,15	+7,15
(5) $1/8NO_3^- + 5/4H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/8NH_4^+ + 3/8H_2O$	+14,90	+6,15
(6) $1/6NO_2^- + 4/3H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/6NH_4^+ + 1/3H_2O$	+15,14	+5,82
(7) $1/2CH_3OH + H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/2CH_4$ (газ) $+ 1/2H_2O$	+9,88	+2,88
(8) $1/4CH_2O + H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/4CH_4$ (газ) $+ 1/4H_2O$	+6,94	−0,06
(9) FeOOH (газ) $+ HCO_3^-(10^{-3}) + 2H^+(W) + e^- \leftrightarrow FeCO_3$ (тв.) $+ 2H_2O$	—	−1,67**
(10) $1/2CH_2O + H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/2CH_3OH$	+3,99	−3,01
(11) $1/6SO_4^{2-} + 4/3H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/6S$ (тв.) $+ 2/3H_2O$	+6,03	−3,30
(12) $1/8SO_4^{2-} + 5/4H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/8H_2S$ (газ) $+ 1/2H_2O$	+5,75	−3,50
(13) $1/8SO_4^{2-} + 5/4H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/8H_2S$ (газ) $+ 1/2H_2O$	+4,13	−3,75
(14) $1/2S + H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/2H_2S$	+2,89	−4,11
(15) $1/8CO_2 + H^+ + e^- \leftrightarrow 1/8CH_4 + 1/4H_2O$	+2,87	−4,13
(16) $1/6N_2 + 4/3H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/3NH_4^+$	+4,68	−4,65
(17) $H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/2H_2$ (газ)	0,00	−7,00
(18) $1/4CO_2$ (газ) $+ H^+(W) + e^- \leftrightarrow 1/4CH_2O + 1/4H_2O$	−1,20	−8,20

* (W) обозначает $a_{H^+} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ M и $pE°(W) = pE°$ при $a_{H^+} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ M.

** Эти данные соответствуют $a_{H^+} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$ M и поэтому величина $pE°(W)$ не совсем точная; эти данные более точно соответствуют типичным условиям в водной системе, чем величина pE°.

Взято из: Stumm W. W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1970, p. 318. Воспроизведено с разрешения John Wiley & Sons, Inc.

В общем виде запишем следующее уравнение:

$$pE = pE° - \frac{1}{n}\log Q.$$

В табл. 8.2 приведены значения E° для важных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в природных водах.

8.4.5. Измерение pE. Чтобы измерить величину pE в окружающей среде, чувствительный электрод должен быть инертным и на нем должен возникать потенциал в ответ на протекание окислительно-восстановительной реакции в образце, находящемся в равновесии. Часто в качестве чувствительного электрода используют платиновый электрод малого размера, присоединенный к каломельному электроду в качестве электрода сравнения. Как показано на рис. 8.4, чувствительный платиновый

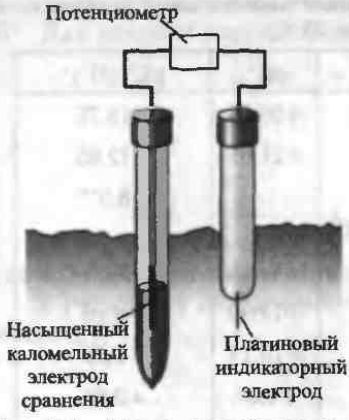


Рис. 8.4. Схема устройства для измерения pE в воде или в осадке.

электрод и каломельный электрод сравнения подключаются к потенциометру (pH-метру), измеряющему возникающий на двух полуэлементах потенциал.

Если в полевых условиях измеряется образец промышленной сточной воды с использованием устройства, показанного на рис. 8.4, и при этом получается величина потенциала, равная 750 мВ, то можно найти величину pE. Определение величины E° окислительно-восстановительной реакции включает измерение потенциала полуэлемента относительно стандартного водородного электрода. По определению потенциал стандартного водородного электрода равен 0,0 вольт. Так как потенциал каломельного электрода равен +0,242 В, то потенциал, измеренный в образце, может быть найден в соответствии со следующим уравнением:

$$E \text{ (относительно стандартного водородного электрода)} = E_{\text{экспер.}} - E_{\text{калом.}}$$

$$E \text{ (относительно стандартного водородного электрода)} = 0{,}750\,\text{В} + 0{,}242\,\text{В} = 0{,}992\,\text{В}.$$

Таким образом, величину pE находим следующим образом:

$$pE = \frac{0{,}992}{0{,}0591} = 16{,}79.$$

Это значение показывает, что сточная вода способствует протеканию реакции окисления.

Часто измерение pE в образце осложняется тем, что в нем могут присутствовать несколько компонентов различных окислительно-восстановительных реакций. Потенциалы таких образцов не постоянные и смещаются в область все более высоких значений. Хотя измерить точную величину pE может оказаться невозможно, с помощью этих электродов можно измерить приблизительное значение pE, которое будет характеризовать образец.

8.5. Взвешенные твердые частицы и осадки

Из-за естественной эрозии минералов и почв во всех водах содержатся нерастворяющиеся частицы, называемые осадками. Мелкие частицы глины остаются во взвешенном состоянии в воде месяцами. Более грубые частицы, такие как песок и ил, осаждаются достаточно быстро.

Многие виды деятельности людей способствуют образованию осадков. Например, при расчистке площадей для строительства, полной вырубке леса, добыче минералов открытым способом, чрезмерном выпасе скота и пахоте разрушается поверхностный почвенный слой и это способствует ускоренной эрозии почвы. Наибольшая потеря почвы происходит на склонах. По оценкам, строительные площадки дают в десять раз больше осадков на единицу площади, чем сельскохозяйственные земли, в 200 раз больше, чем луга и в 2000 раз больше, чем ненарушенный лес.

Повышенное количество осадков в ручьях, реках и озерах может создавать много проблем. Взвешенные частицы делают воду мутной, уменьшают проникновение света и замедляют скорость фотосинтеза. В результате осаждения взвешенные частицы могут засыпать живущие на дне организмы и нерестилища рыб, разрушая естествен-

ную среду обитания в воде. Воздействие взвешенных частиц может быть особенно разрушительным в устьях рек, где они впадают в моря, и в заливах — в тех районах, которые особенно важны как места размножения рыб и моллюсков и как места кормления птиц и других видов дикой природы.

Осадки вызывают проблемы, забивая ирригационные каналы, создавая помехи в заливах и озерах. Когда в мутную воду попадают токсичные вещества, такие как металлы и пестициды, они прилипают к взвешенным частицам и накапливаются в осадках. При последующих изменениях в воде, например при повышении кислотности, токсичные вещества могут вновь выделяться. В чистой воде с малым содержанием взвешенных частиц токсичные вещества создают меньше проблем, так как они остаются в растворенном виде и постепенно разбавляются до незначительных концентраций.

8.6. Растворенные твердые вещества

Пресная вода всегда содержит некоторые количества растворенных твердых веществ. Ионы в растворе необходимы для нормального роста большинства форм живых организмов, однако при концентрациях выше определенных уровней они становятся опасными и могут убивать пресноводных рыб и другие организмы. Пресная вода с ненормально высокой концентрацией растворенных ионных твердых веществ называется минерализованной водой. При содержании в воде свыше 500 ppm таких солей американское здравоохранение не рекомендует использовать ее для питья. Соли в воде сами по себе могут быть не токсичными, но при этом они рассматриваются как загрязняющие вещества, если присутствуют в достаточно высоких концентрациях, которые переводят воду в разряд непригодной для нормального использования.

Главной причиной повышенного солесодержания природных вод является ирригация. По всему миру значительное увеличение производства питания было достигнуто за счет ирригации когда-то засушливых земель. Но такая практика может приводить к серьезным проблемам.

Поливные сельскохозяйственные земли расположены в регионах с редкими дождями и жарким засушливым климатом. Соответственно скорость испарения воды из почвы высокая и имеется тенденция к накоплению солей в поверхностном слое почвы. Поверхностный сток и подземный дренаж переносят растворенные соли в водоемы.

Из-за низкого уровня дождей в районах поливных земель удаление избыточных солей из почвы возможно только при дальнейшей ирригации. Часто ирригационная вода возвращается в оборот и в ней от цикла к циклу повышается уровень солености. По оценкам, от 25% до 30% поливных земель в США засолены и тысячи акров утратили плодородные свойства. Особенно чувствительны к увеличению солености бобовые культуры, морковь и лук. Капуста, брокколи и томаты переносят засоление лучше.

Другими причинами увеличения солесодержания в природных водах являются выбросы промышленных предприятий и станций обработки муниципальных сточных вод, а также дренажные воды удобренных сельскохозяйственных земель и городских районов. Соль, посыпаемая на дороги против гололеда в регионах с суровыми зимами, может быть еще одним таким фактором.

При естественном протекании процессов эрозии растворившиеся твердые вещества все время попадают в реки на их пути к морю. Поэтому в устьях рек их содержание в воде всегда выше, чем вблизи истоков. По оценкам, в США во многих реках, в том числе в реке Колорадо, примерно половина от общего содержания растворенных веществ связана с деятельностью людей.

8.7. Тепловое загрязнение

Другой вид загрязнения воды, связанный с теплотой, называется тепловым загрязнением. Электростанции и многие другие предприятия используют огромные объемы воды из рек и озер в процессах охлаждения. Во время работы электростанции производят огромные количества сбросной теплоты, отводимой циркулирующим потоком воды. Температура воды при этом может повышаться на 10–20°С. Если нагретая вода возвращается непосредственно в водные пути, температура воды в этих местах повышается.

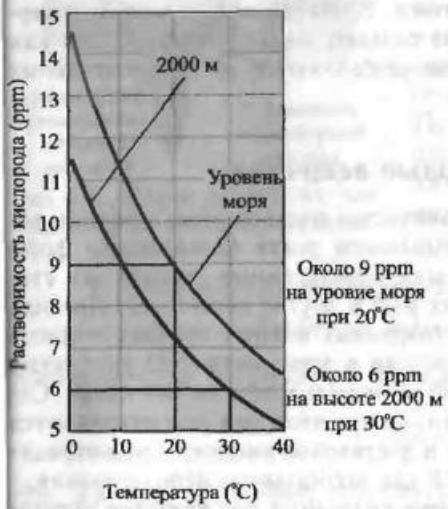


Рис. 8.5. Растворимость кислорода в воде при различных температурах и на разной высоте над уровнем моря. Растворимость уменьшается при повышении температуры и увеличении высоты над уровнем моря.

Повышение температуры воды может неблагоприятно сказываться на жизненных процессах в воде в результате повышения температуры организмов. Повышенная температура тела может оказаться губительной для некоторых видов рыб, в частности промысловых. Теплая вода также увеличивает скорость дыхания, что приводит к возрастанию потребления кислорода. В то же самое время, из-за того, что растворимость кислорода в воде уменьшается при повышении температуры (рис. 8.5), содержание кислорода в воде тоже уменьшается. Рыба и другие живущие в воде организмы могут погибнуть из-за недостатка кислорода, если не из-за самого воздействия повышенной температуры. Жизненные циклы многих живущих в воде видов зависят от температуры. Например, число дней, необходимое для выведения мальков форели из икринок, зависит от температуры, а многие виды рыбы мигрируют и нерестятся, ориентируясь на небольшие изменения температуры. Любые необычные изменения температуры воды нарушают нормальное протекание этих процессов.

Предотвратить тепловое загрязнение возможно несколькими путями. Нагретую воду можно собирать в охлаждающих водоемах или разбрызгивать в охлаждающих башнях, где она будет охлаждаться из-за испарения. Более эффективным, но и более дорогим, является процесс охлаждения в сухих башнях, где перенос тепла от нагретой воды к окружающему воздуху осуществляется при ее циркуляции по трубам.

8.8. Загрязнение подземных вод

До сих пор рассматривалось загрязнение поверхностных вод — озер, рек и ручьев. Еще большую озабоченность вызывает загрязнение подземных вод. Из-за того, что подземная вода течет и обновляется очень медленно, загрязняющие вещества не разбавляются и не вымываются, как это происходит даже в медленно текущих реках. Вместо этого загрязняющие вещества остаются в воде очень длительное время. Обычно подземная вода имеет такое высокое качество, что соответствует стандартам питьевой воды без дополнительной очистки и обработки и непосредственно из-под земли подается в дома. Однако в ряде штатов, в том числе в штатах Нью-Джерси

и Флорида, прежде чистые подземные воды были значительно загрязнены опасными веществами и сотни источников пришлось закрыть.

Основные источники опасных материалов, загрязняющих подземные воды, — мусорные свалки, где из промышленного металлического лома в результате процессов коррозии вымываются опасные химические вещества. В прошлом многие промышленные предприятия утилизировали опасные отходы — часто нелегально — безо всяких опасений и без учета последствий. Химические отходы, образующиеся при производстве красок, металлов, текстиля, удобрений, пестицидов, пластмасс и продуктов переработки нефти, часто отвозили в открытые свалки или закапывали в землю. Проблемы очистки таких свалок обсуждаются в главе 18. Другими типами загрязнений подземных вод являются пестициды и удобрения из сельскохозяйственных земель, стоки из септиков и протечки из канализационных труб, утечки бензина из хранилищ заправочных станций.

При просачивании опасных химических реагентов из мест свалок и других источников через почву некоторые вещества задерживаются при фильтрации и мигрируют лишь на небольшие расстояния. Однако хорошо растворимые вещества, такие как нитраты, не отфильтровываются и могут проникать глубоко под землю из септиков, с пастбищ и из удобренных земель. Употребление очень разбавленных растворов нитратов может приводить к выкидышам у крупного рогатого скота и к метогемоглобинемии у младенцев. В желудочно-кишечном тракте людей микроорганизмы превращают ионы нитратов в ионы нитритов. Эти ионы окисляют железо в гемоглобине от состояния Fe(II) до состояния Fe(III) с образованием неправильного гемоглобина, называемого гемиглобином. Из-за того, что гемиглобин не способен присоединять кислород, возникает дефицит кислорода в крови.

8.9. Обработка сточных вод

В неочищенных сточных водах 99% занимает вода. Вода попадает в сточные воды в основном из туалетов смывного типа, душа и ванных, кухонных сливов, прачечных, автомобильных моек и ливневой канализации. В США стоки обычно очищают при первичной и вторичной обработке. Лишь немногие станции обработки муниципальных сточных вод в настоящее время применяют и третичную обработку, процесс, созданный для контроля потенциально опасных веществ, которые не удаляются в первых двух стадиях.

8.9.1. Предварительная обработка. При первичной обработке (рис. 8.6) вначале стоки пропускаются через решетку, чтобы отделить большие куски обломков, таких как палки, камни, тряпки и пластиковые емкости, попавшие через ливневую канализацию. Далее сточные воды попадают в отстойник, где их скорость замедляется настолько, что крупный песок и гравий оседает на дно. Этот осадок затем собирается и утилизируется на свалках. После того, как вода попадает в отстойник, ее скорость снова становится малой, так что взвешенные твердые частицы, на долю которых приходится приблизительно 30% от общего количества органических веществ, осаждаются в виде необработанного канализационного ила. Все маслянистые материалы всплывают на поверхность и сливаются.

Для ускорения процесса осаждения часто добавляют гидроксид кальция и сульфат алюминия. Эти два реагента вступают в реакции с образованием желеобразного осадка гидроксида алюминия, который очень медленно осаждается, захватывая взвешенные частицы и бактерии:

$$3Ca(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4.$$

Рис. 8.6. Основные стадии процесса обработки канализационных вод. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 6th ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1998).

Ранее необработанный канализационный ил сжигали, захоранивали на свалках и сбрасывали в море. В настоящее время его часто компостируют, то есть перерабатывают с образованием так называемого компоста — твердого материала биологического происхождения, аналогичного гумусу, с высоким содержанием питательных веществ и не содержащего бактерий, который используется в качестве удобрения. Однако имеется опасение, что при первичной обработке не удаляются токсичные металлы и не разрушающиеся биологическим путем опасные реагенты. Эти загряз-

няющие вещества попадают в сточные воды, если содержащие металлы продукты, пестициды и другие опасные соединения просто так сбрасываются в дренаж.

В 1972 году, когда был утвержден закон о контроле над загрязнением воды, третья часть всех станций обработки сточных вод в США после предварительной обработки хлорировала сточные воды, чтобы уничтожить патогены, и затем просто сбрасывала в водные пути без какой-либо дальнейшей обработки. Такая практика создавала проблемы, потому что сбрасываемые воды по-прежнему содержали большие количества органических веществ, которые часто приводили к снижению содержания кислорода в этих водных путях и вызывали разрастание водорослей. В настоящее время в США бóльшая часть сточных вод проходит стадии предварительной и вторичной обработки, и в результате значительно улучшилось качество воды во многих водных путях, которые когда-то были сильно загрязнены.

8.9.2. Вторичная обработка. Вторичная обработка (рис. 8.6) представляет собой биологический процесс, основанный на функционировании аэробных бактерий и других питающихся детритами организмов, в котором разлагаются почти все поглощающие кислород отходы, оставшиеся в сточной воде после предварительной очистки. В наиболее часто используемых методах смесь организмов — называемая активированным осадком — добавляется к сточной воде после предварительной очистки. Воздух или кислород по трубам интенсивно пропускают через сточную воду при ее медленном движении через аэротенк. В этой среде с высоким содержанием кислорода биологические организмы перерабатывают органические материалы и разлагают их до диоксида углерода и воды. После оседания в осадительной емкости организмы вместе с остатками неразложившегося материала возвращаются в аэротенк.

Большинство станций обработки сточных вод после вторичной обработки хлорируют воду и сбрасывают ее в водные пути. Хотя при первичной и вторичной обработке удаляется приблизительно 90% исходного органического материала, большое количество других веществ (в том числе фосфатов) удаляется значительно хуже. Кроме того, в результате дезинфекции хлорированием могут появляться другие опасные химические вещества.

8.9.3. Дезинфекция хлором. Газообразный хлор (Cl_2) взаимодействует с водой с образованием хлорноватистой кислоты, являющейся сильным окисляющим агентом:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-.$$

Хлорноватистая кислота убивает болезнетворные бактерии, разрушает некоторые (но не все) вирусы и обесцвечивает воду. Дезинфекция газообразным хлором является относительно дешевой и почти полностью устраняет опасность заражения через коммунальное водоснабжение. Однако хлор может вызывать много различных проблем для окружающей среды. Он очень токсичен и всегда существует опасность случайного выброса из емкостей при транспортировке или на самих станциях. Кроме того, даже при низкой концентрации в воде хлор токсичен для рыбы. Возможно самым серьезным является то, что хлор взаимодействует с оставшимися органическими и неорганическими веществами в воде с образованием побочных продуктов, называемых побочными продуктами дезинфекции, которые включают хлороформ ($CHCl_3$), бромдихлорметан ($CHBrCl_2$), дибромхлорметан ($CHBr_2Cl$) и бромоформ ($CHBr_3$). Предполагают, что эти вещества вызывают выкидыши, врожденные патологии и рак. Бромсодержащие соединения образуются в результате взаимодействия хлора с ионами бромида, присутствующими в воде. Опасность от побочных продуктов дезинфекции снижается, когда для удаления органических веществ применяют третичную обработку.

Альтернативой использованию хлора для дезинфекции являются хлорамин, диоксид хлора, озон и ультрафиолетовое излучение. Первоначально хлорамин использовали для улучшения параметров запаха и вкуса, но скоро было признано, что хлорамины более устойчивы, чем свободный хлор, и они более эффективны для уничтожения бактерий в биослое на внутренних поверхностях водопроводных труб. Поэтому хлорамины регулярно использовали для дезинфекции в 1930-х и 1940-х годах. Однако из-за недостатка аммиака во время Второй мировой войны использование хлораминирования уменьшилось. В последние годы из-за опасности со стороны хлорсодержащей органики вновь возникла заинтересованность в хлораминах, так как они при дезинфекции образуют очень мало побочных продуктов.

Хлорамины образуются при взаимодействии водного раствора хлора (то есть HOCl) с аммиаком. Образующаяся смесь может содержать монохлорамин (NH_2Cl), дихлорамин ($NHCl_2$) или трихлорамин (NCl_3). Когда хлор диспергируется в воде, быстро происходит гидролиз в соответствии со следующей реакцией:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-.$$

Константа равновесия этой реакции при 25°C равна $K_{\text{равн.}} = 3{,}94 \cdot 10^4$. В разбавленных растворах при pH более 3 реакция протекает достаточно полно. Хлорноватистая кислота (HOCl) является слабой кислотой, диссоциация которой протекает следующим образом:

$$HOCl \leftrightarrow OCl^- + H^+, \quad pK_a = 7{,}6.$$

Соотношение HOCl и OCl^- зависит от pH. Оба эти компонента реакции являются сильными окислителями, способными взаимодействовать со многими веществами, содержащимися в воде. В водных растворах с pH в интервале от 7,0 до 8,5 HOCl быстро взаимодействует с аммиаком с образованием неорганических хлораминов в серии конкурирующих реакций. В упрощенном виде эти реакции можно записать следующим образом:

$$NH_3 + HOCl \rightarrow \underset{\text{монохлорамин}}{NH_2Cl} + H_2O$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightarrow \underset{\text{дихлорамин}}{NHCl_2} + H_2O$$

$$NHCl_2 + HOCl \rightarrow \underset{\text{трихлорамин}}{NCl_3} + H_2O.$$

Эти и ряд других конкурирующих реакций в первую очередь зависят от pH и в большой степени от соотношения хлора и аммонийного азота (Cl:N). Также играют роль температура и время взаимодействия. Преимущественно образуется монохлорамин при весовом соотношении Cl:N менее 5 : 1. При соотношении Cl:N большем 7,6 : 1 присутствуют свободный хлор и трихлорамин.

Сильным окисляющим агентом, эффективным для уничтожения бактерий, является озон (O_3), который при использовании для обработки воды превращается в кислород. Озон получают непосредственно на месте использования в результате пропускания кислорода или воздуха через электрический разряд. Дезинфекция озоном, которая является достаточно дорогой, широко применяется в Европе и меньше в США. К сожалению, озон также образует побочные продукты, которые могут представлять угрозу для здоровья.

Обработка УФ-излучением — относительно новый метод дезинфекции, эффективный для уничтожения микроорганизмов. Этот метод все больше используют в США в качестве альтернативы хлорированию. Источником УФ-излучения являются ртутные дуговые лампы низкого давления.

На большинстве станций обработки сточных вод уровень побочных продуктов дезинфекции можно поддерживать ниже разрешенного законом о контроле над загрязнением воды, регулируя количество используемого хлора и улучшая процесс осаждения. Там, где это не удается, необходимо применять третичную обработку.

8.9.4. Третичная обработка. При третичной обработке (рис. 8.6) побочные продукты дезинфекции удаляются в процессе пропускания хлорированной воды через гранулированный древесный уголь, активированный термообработкой. Побочные продукты дезинфекции и другие органические вещества поглощаются частицами угля и таким образом удаляются из воды. Такой способ является эффективным, но дорогим. Если необходимо, можно использовать обратный осмос для удаления оставшихся растворенных органических и неорганических веществ, включая токсичные ионы металлов.

Избыток фосфатов удаляют одним из двух способов. Один из них включает добавление сульфата алюминия или извести (CaO), в результате чего происходит осаждение фосфата в виде нерастворимых фосфатов алюминия или кальция:

$$3PO_4^{3-} + Al^{3+} + 3Ca^{2+} \rightarrow AlPO_4 + Ca_3(PO_4)_2.$$

Второй метод аналогичен применению активированного осадка в ходе вторичной обработки. Микроорганизмы, которые сорбируют фосфаты, добавляют, а затем удаляют вместе с фосфатами. При этом также удаляются некоторые из оставшихся органических материалов. Так как рост водорослей в пресной воде лимитируется фосфором, то этот элемент особенно тщательно контролируется на станциях обработки сточных вод. Однако для роста водорослей также очень важен и азот, а когда этот элемент находится в аммонийной форме, то может происходить взаимодействие с кислородом и снижаться уровень растворенного кислорода в воде после станции обработки воды. Во многих районах в настоящее время введено требование удаления нитратов на станциях обработки сточных вод.

В отличие от фосфора азот осадить нельзя. Если азот находится в форме аммонийного иона (NH_4^+), можно повысить pH воды добавлением гидроксида кальция, в результате чего NH_4^+ превратится в аммиак (NH_3). Далее вода пропускается в отпарную колонну, в которой стекает вниз по устройству, похожему на стиральную доску. В ней вода насыщается кислородом и одновременно из нее удаляется в атмосферу газообразный аммиак. Другой метод удаления NH_4^+ заключается в пропускании воды через катионообменную смолу, которая сорбирует NH_4^+.

Хлорирование также способствует удалению NH_4^+, так как ион аммония взаимодействует с образованием монохлорамина, дихлорамина и трихлорамина. Как было сказано выше, хлорноватистая кислота является хлорирующим агентом:

$$NH_4^+ \text{ (водн.)} + HOCl \text{ (водн.)} \rightarrow NH_2Cl \text{ (водн.)} + H_3O^+ \text{ (водн.)}$$

$$NH_2Cl \text{ (водн.)} + HOCl \text{ (водн.)} \rightarrow NHCl_2 \text{ (водн.)} + H_2O$$

$$NHCl_2 \text{ (водн.)} + HOCl \text{ (водн.)} \rightarrow NCl_3 \text{ (водн.)} + H_2O.$$

После обработки хлором поток пропускается через угольный фильтр для удаления хлораминов. Из-за того, что третичная обработка дорогая, она применяется не на всех станциях обработки сточных вод.

Менее дорогим способом удаления фосфора и азота может быть использование биологической обработки. Азот может быть удален из сточной воды при помощи вначале нитрифицирующих бактерий, а затем денитрифицирующих бактерий.

Поток вначале направляется в первую камеру с аэробной атмосферой, в которой имеются бактерии Nitrosomonas nitrobacter, которые способствуют микробиологической нитрификации. Здесь аммоний превращается в нитрат:

$$NH_4^+ \text{ (водн.)} + 2O_2 \text{ (водн.)} + H_2O \rightarrow NO_3^- \text{ (водн.)} + 2H_3O^+ \text{ (водн.)}.$$

Затем поток направляется во вторую камеру с анаэробной атмосферой, в которой имеются бактерии Achromobacter или Pseudomonas, которые способствуют микробиологической денитрификации. Эти бактерии осуществляют реакцию восстановления, в которой углеводы, присутствующие в потоке, действуют как доноры электронов и превращают растворенный нитрат в газообразный азот:

$$4NO_3^- \text{ (водн.)} + 5\{CH_2O\} \rightarrow 2N_2 \text{ (газ)} + 4HCO_3^- \text{ (водн.)} + CO_2 \text{ (водн.)} + 3H_2O.$$

Образующийся N_2 выделяется в атмосферу.

К сожалению, для удаления одного или обоих компонентов (P и/или N) должны быть созданы специальные производственные мощности. Одним из главных недостатков биологической системы является большая площадь, необходимая для размещения реакционных камер. Кроме того, необходимы несколько больших емкостей для содержания биологических систем, чтобы они в любой момент были готовы для переноса в реакционные камеры.

8.10. Регулирование качества воды

В течение 1960-х годов Конгресс США утвердил несколько различных законов, которые постепенно расширили федеральную ответственность за обеспечение качества воды. Многие из этих законов оказались неэффективными и их повсеместно игнорировали, так что качество воды в США продолжало ухудшаться. Увеличивающаяся осведомленность по вопросам состояния окружающей среды привела к утверждению в начале 1970-х годов двух важных федеральных законов — Закона о контроле над загрязнением воды и Закона о контроле над качеством питьевой воды, которые оказались намного более эффективными, чем предыдущие законы.

8.10.1. Реки и озера. К 1970-м годам многие реки и озера в США стали такими загрязненными, что оказались непригодными для отдыха людей, и часто стало небезопасно есть пойманную в них рыбу. В некоторых районах возник недостаток безопасной питьевой воды. С того времени качество воды резко улучшилось в результате действия двух федеральных законов — прежде всего Закона о контроле над загрязнением воды от 1972 года и поправок к нему от 1977 и 1978 годов. По этому закону было сделано следующее: (1) обеспечено наблюдение за его выполнением со стороны Агентства по защите окружающей среды и применение строгих наказаний, (2) создана система выявления новых точечных источников загрязнения, (3) введены стандарты качества воды для сбрасываемых сточных вод, (4) установлены стандарты на предварительную обработку промышленных отходов перед их сбросом, и (5) созданы федеральные фонды для строительства станций обработки сточных вод.

Хотя все пять пунктов Закона о контроле над загрязнением воды были важными, особенно эффективными оказались действия по финансированию новых станций обработки стоков и принудительные меры со стороны Агентства по защите окружающей среды. До того как был введен этот закон, многие районы не могли позволить себе обработку сточных вод и часто сбрасывали необработанные стоки в водные источники, невзирая на местные и федеральные законы. Помимо этого, Агентство по защите окружающей среды было уполномочено (1) устанавливать специальные критерии качества воды, которым надлежало следовать, (2) осуществлять монито-

ринг поверхностных вод на предмет их соответствия критериям и (3) наказывать нарушителей. Агентство по защите окружающей среды установило предельно допустимые содержания для 130 основных загрязняющих веществ, по которым должен осуществляться обычный мониторинг.

8.10.2. Питьевая вода. Закон о контроле качества питьевой воды от 1974 года и поправки от 1986 года были направлены на улучшение качества питьевой воды. По этому закону были установлены более строгие стандарты, которые стали применяться к более чем 60 тысячам систем коммунального водоснабжения.

Законом было установлено, чтобы во всех населенных пунктах источники питьевой воды регулярно проверялись на наличие в них токсичных веществ, включая определенные побочные продукты дезинфекции, чтобы обеспечить соответствие стандартам Агентства по защите окружающей среды на питьевую воду. По закону о контроле над качеством питьевой воды были выделены две категории стандартов. Основные устанавливают предельные уровни содержания загрязняющих веществ, влияющих на здоровье людей. Второстепенные стандарты основаны на других критериях. Они улучшают запах, цвет и другие качества воды. Так как второстепенные стандарты прямо не затрагивают загрязняющие вещества, опасные для жизни, то их исполнение не подкрепляется законным принуждением. Другой второстепенный стандарт касается жесткости питьевой воды. В главе 9 представлено обсуждение жесткости и способов ее измерения.

Агентство по защите окружающей среды активно принуждало к исполнению основных стандартов. Загрязняющие вещества, допустимые концентрации которых ограничиваются основными стандартами, разбиты на четыре главные категории: неорганические вещества, органические вещества, радиоактивные материалы и микробы (патогены). В табл. 8.3 приведены значения предельно допустимых концентраций (ПДК) по некоторым неорганическим химическим веществам. Предельно

Таблица 8.3. Предельно допустимые концентрации некоторых неорганических веществ.

Элемент или вещество	Влияние на здоровье	ПДК (мг/л)
Мышьяк	Токсическое действие на кожные покровы и нервную систему	0,10
Барий	Действует на кровеносную систему	2,0
Кадмий	Действует на почки	0,005
Хром	Аллергический дерматит	0,1
Фтор	Повреждения костей	4,0
Свинец	Нарушения центральной и периферической нервных систем; нарушения работы почек; очень токсичен для младенцев и беременных женщин	0,015
Ртуть	Нарушения центральной нервной системы; нарушения работы почек	0,002
Нитраты и нитриты	Метагемоглобинемия — дефицит кислорода в крови	10,0/1,0
Селен	Нарушения в желудочно-кишечном тракте	0,05
Таллий	Нарушения работы печени и почек	0,002

Источник: Агентство по защите окружающей среды, 2002.

допустимые концентрации — это наибольшие концентрации, которые допустимы по стандартам Агентства по защите окружающей среды. Аналогичные перечни ПДК имеются для органических веществ, радиоактивных материалов и микробов, которые обсуждаются в следующих главах. Эти перечни легко можно найти на интернет-странице американского Агентства по защите окружающей среды по адресу www.epa.gov, набрав в поисковой строке буквы MCL, означающие maximum contaminant levels — предельно допустимые концентрации.

Ежегодные опросы, проводимые организацией Гэллапа, показывают, что приблизительно две трети взрослого населения США озабочены качеством питьевой воды. Это привело к быстрому увеличению объемов (1) обработки воды в месте ее потребления и (2) использования бутилированной воды. Обработка воды в месте использования подразумевает ее очистку прямо в доме обычно в угольных фильтрах.

Использование бутилированной воды в США удвоилось с 1984 года. Некоторые люди покупают бутилированную воду из-за более хорошего вкуса, запаха и цвета по сравнению с водой из под крана. Другие покупают ее потому, что считают более полезной. Но это не всегда верно. Из более чем 700 марок продаваемой бутилированной воды приблизительно 80% не являются полностью натуральными, а 25%–30% компаний, выпускающих бутилированную воду, используют воду из системы коммунального водоснабжения. Обнаружение бензола в бутилированной воде одной из марок в 1990 году заставило покупателей осознать, что бутилированная вода не обязательно лучше воды из коммунального водоснабжения.

Однако использование обработки воды в месте ее использования и бутилированной воды никак не устраняют опасности вдыхания побочных продуктов дезинфекции при приеме душа. В 1998 году из-за возрастающей озабоченности проблемами здоровья Агентство по защите окружающей среды снизило на 20% предельно допустимый уровень для определенных побочных продуктов дезинфекции в питьевой воде.

8.11. Дополнительные источники информации

Pinet P.R. Invitation to Oceanography, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2003.

Hemond H.F., Fechner-Levy E.J. Chemical Fate and Transport in the Environment, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2000.

Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D., editors. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

McKinney M.L., Schoch R.M. Invironmental Science Systems and Solutions, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2003.

Интернет-страница американского Агенства по защите окружающей среды: www.epa.gov

8.12. Вопросы и задачи

1. Что означают точечные и нелокализованные источники загрязнений? Приведите примеры.
2. Перечислите восемь путей загрязнения воды.
3. Объясните кратко, каким образом в основном происходило загрязнение воды в XIX веке в США и в Европе?

4. Назовите три вида заболеваний, вызываемых загрязнениями, создаваемыми отходами людей. Распространены ли эти заболевания в США в настоящее время? Поясните.
5. Что такое патогены? Объясните, какой тест обычно используется для определения патогенов в воде.
6. Как влияют на растворимость кислорода в воде следующие параметры:
   а. Повышение температуры воды;
   б. Понижение давления при увеличении высоты над уровнем моря.
7. Используя закон Генри, рассчитайте концентрацию CO_2 в воде при 25°C. Примите при этом, что вода находится в равновесии с воздухом, в котором содержание CO_2 составляет 250 ppm. Постоянная Генри для CO_2 при 25°C $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ моль/л·атм. Выразите результат в единицах молярности и ppm.
8. Используя закон Генри, рассчитайте концентрацию CO_2 в дождевой воде при 25°C. Примите при этом, что вода находится в равновесии с воздухом, в котором содержание CO_2 составляет 350 ppm. Постоянная Генри для CO_2 при 25°C $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ моль/л·атм. Выразите результат в единицах молярности и ppm.
9. Рассчитайте концентрацию SO_2 в дождевой воде при 25°C при равновесии с загрязненным воздухом, в котором содержание SO_2 составляет 5,0 ppm. Постоянная Генри для SO_2 при 5°C $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ моль/л·атм. Выразите результат в единицах молярности и ppm.
10. Рассчитайте концентрацию NO в дождевой воде при 25°C при равновесии с загрязненным воздухом, в котором содержание NO составляет 10,0 ppm. Постоянная Генри для NO при 25°C $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·атм. Выразите результат в единицах молярности и ppm.
11. Что такое отходы, поглощающие кислород? Назовите типичные источники.
12. Почему для определения патогенов в питьевой воде используют колибактерии?
13. Какие конечные продукты образуются при разложении органических материалов, содержащих углерод, серу и азот, при следующих условиях:
    а. Аэробные условия;
    б. Анаэробные условия.
14. а. Мерой какого типа загрязнения воды является биологическое потребление кислорода?
    б. Опишите, как провести тест на биологическое потребление кислорода в образце воды.
    в. Для образца воды из озера, на котором вы отдыхали во время отпуска, измерение биологического потребления кислорода дало значение 6 мг/л. Является ли это озеро загрязненным? Если да, то какого рода загрязнение присутствует?
15. а. Мерой какого типа загрязнения воды является химическое потребление кислорода?
    б. Опишите, как провести тест на химическое потребление кислорода в образце воды.
    в. Показатель химического потребления кислорода в воде в два раза превышает биологическое потребление кислорода. Дайте пояснение этому факту.
16. Сравните, как протекают процессы восстановления озера и реки после сбросов органических материалов.

17. Что такое эвтрофикация? Чем она вызывается? Какой потребительский товар был основной причиной возникновения эвтрофикации до того, как были введены ограничения на его сбросы?
18. Объясните, к чему приводит эвтрофикация в устье реки.
19. Объясните, какие виды деятельности людей приводят к процессам эрозии и выпадению осадков в водные пути. Перечислите способы использования земли в порядке усиления процессов эрозии.
20. а. Дайте определение величины pE.
    б. В каких пределах варьируется величина pE в природных водах?
    в. Для образца воды из озера получено значение pE = 10,5. Способствует ли вода из данного озера протеканию процессов окисления?
    г. Для образца воды из другого озера получено значение pE = −10,5. Способствует ли вода из данного озера протеканию процессов окисления?
21. На каких глубинах в озере следует ожидать обнаружения высокой и низкой электронной активности?
22. Определите величину pE пресной воды, в которой содержатся ионы S^{2-} с концентрацией $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ моль. Способствует ли вода из данного озера протеканию процесса окисления или восстановления?

$$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}, \quad pE^\circ = -8{,}47.$$

23. Определите величину pE сточной воды, в которой содержатся ионы Cd^{2+} с концентрацией $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ моль. Способствует ли данная вода протеканию процесса окисления или восстановления?

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd, \quad pE^\circ = -6{,}81.$$

24. Определите величину pE сточной воды, в которой содержатся H_3AsO_4 с концентрацией $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль и H_3AsO_3 с концентрацией $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ моль. Способствует ли данная вода протеканию процесса окисления или восстановления?

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3AsO_3 + H_2O, \quad pE^\circ = 9{,}73.$$

25. Образец промышленной сточной воды был проанализирован с использованием аппаратуры, показанной на рис. 8.4, и было получено значение, равное 550 мВ. Определите значение pE сточной воды и объясните, способствует ли данная вода протеканию процесса окисления или восстановления.
26. Образец промышленной сточной воды был проанализирован с использованием аппаратуры, показанной на рис. 8.4, и было получено значение, равное −350 мВ. Определите значение pE сточной воды и объясните, способствует ли данная вода протеканию процесса окисления или восстановления.
27. Образец промышленной сточной воды был проанализирован с использованием аппаратуры, показанной на рис. 8.4, и было получено значение, равное 350 мВ. Определите значение pE сточной воды. Затем данная вода прошла некоторую обработку, в ходе которой из нее были удалены некоторые загрязняющие вещества. Для обработанной воды было получено значение, равное −200 мВ. Определите pE обработанной воды и объясните, оказался ли процесс очистки успешным.
28. Почему электродная система, показанная на рис. 8.4, дает нестабильное показание?
29. Укажите предельный уровень содержания растворенных ионных веществ (в единицах ppm) в питьевой воде, который рекомендуется американским здравоохранением.

30. Укажите две причины повышенного содержания солей в природных водах, помимо ирригации.
31. Рассматриваются ли соли, присутствующие в соленой воде, как токсичные компоненты?
32. Какое влияние оказывает увеличение осадков в реках на живые организмы в воде? К каким экономическим последствиям приводит увеличение осадков?
33. Для ирригации сельскохозяйственной земли используется вода из реки. Объясните, каким образом это может привести к увеличению содержания солей в речной воде.
34. Объясните, каким образом тепловое загрязнение природных вод оказывает вредное воздействие на рыбу. Как тепловое загрязнение влияет на скорость метаболических процессов и воспроизводство водных организмов?
35. На диаграмме, изображающей движение потоков, поясните следующие виды обработки сточных вод:
    а. Первичную обработку;
    б. Вторичную обработку;
    в. Третичную обработку.
36. Газообразный хлор применяют для дезинфекции питьевой воды.
    а. Какое активное химическое соединение образуется при взаимодействии хлора с водой?
    б. Какую опасность для здоровья представляет хлорирование воды?
    в. Какой альтернативный способ дезинфекции применяют в Европе?
37. Нарисуйте структуры трех побочных продуктов дезинфекции воды.
    а. Образуются ли побочные продукты дезинфекции при обработке воды хлором?
    б. Каким образом получаются побочные продукты дезинфекции, содержащие бром?
    в. Какие медицинские проблемы, как предполагают, создают побочные продукты дезинфекции?
    г. Как можно снизить уровни содержания побочных продуктов дезинфекции на станциях обработки сточных вод?
38. Что удаляется на станции обработки воды при первичной обработке сточных вод?
39. Что делают с необработанным канализационным илом, образующимся на станциях обработки при первичной обработке сточных вод?
40. Что удаляется на станции обработки воды при вторичной обработке сточных вод?
41. Что удаляется на станции обработки воды при третичной обработке сточных вод?
42. Опишите два способа удаления фосфатов при третичной обработке сточных вод.
43. Опишите два способа удаления нитратов при третичной обработке сточных вод.
44. Почему нитраты сложнее удалить при третичной обработке сточных вод, чем фосфаты?
45. Как возможно удалять нитраты при биологической обработке сточных вод?

46. Запишите следующие реакции, протекающие при биологической обработке сточной воды, содержащей NH_4:
    а. Реакцию нитрификации;
    б. Реакцию денитрификации.
47. Какие правительственные положения привели к значительному улучшению качества воды в озерах и реках?
48. На достижение каких пяти целей был направлен американский Закон о контроле над загрязнением воды? Какая из них рассматривается как наиболее важная?
49. Какое правительственное распоряжение улучшило качество питьевой воды?
50. Дайте определения следующих положений американского Закона о контроле над качеством питьевой воды:
    а. Основные стандарты;
    б. Второстепенные стандарты.
51. Что такое предельно допустимые концентрации, введенные по американскому закону о контроле над загрязнением питьевой воды?
52. На интернет-странице американского Агентства по защите окружающей среды найдите значения предельно допустимых концентраций для следующих загрязнителей:
    а. Мышьяк;
    б. Кадмий;
    в. Свинец;
    г. Бензол;
    д. Полихлорпроизводные бифенилы.

Глава 9

АНАЛИЗ ВОДЫ И СТОЧНЫХ ВОД

Связь между заболеваниями и микроорганизмами, присутствующими в сточных водах, была установлена в 1880-х годах. После этого в структуре химического отделения Американской ассоциации развития науки был организован специальный комитет, целью которого было создание «более единых и эффективных методов анализа воды». В 1895 году этот комитет опубликовал доклад под названием «Методы определения содержания солей в воде и представления результатов».

В 1895 году члены Американской ассоциацией здравоохранения признали необходимость стандартных методов бактериологической проверки качества воды и создали комитет, целью которого стала разработка методов изучения бактерий в воде. В 1905 году этот комитет опубликовал первое издание Стандартных методов исследования воды и сточных вод (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater). С того времени было опубликовано несколько расширенных и переработанных изданий, последнее 20-е издание было опубликовано в 2001 году.

В издании «Стандартные методы исследования воды и сточных вод» представляются стандартные методы, проверенные и подтвержденные совместными исследованиями. Один и тот же образец отправляется в несколько лабораторий, в которых для подтверждения воспроизводимости результатов предлагаемым аналитическим методом проводится анализ многими специалистами. После того, как экспертный комитет рассмотрит результаты всех принимавших участие в проверке лабораторий и установит, что результаты аналитических измерений не зависят от лаборатории, метод признается стандартным.

Агентство по защите окружающей среды также публикует методики анализов. Некоторые из этих методов для анализа воды включают описанные ранее стандартные методы. Методы Агентства по защите окружающей среды формулируются для конкретных задач. Например, методы для анализа питьевой воды не должны применяться для анализа опасных сточных вод. Всем методам анализа присваиваются номера, которые позволяют их классифицировать. Например, методы с номерами 1600, 1613, 1622 и 1623 используются для определения бактериального загрязнения воды, а методы с номерами 601–613, 624, 625, 1624 и 1625 — для определения определенных органических загрязняющих веществ в воде. Чтобы найти метод для конкретного анализируемого вещества и/или матрицы (того, в чем содержится данное анализируемое вещество — вода, твердые отходы и так далее), необходимо войти на интернет-страницу Агентства по защите окружающей среды (www.epa.gov). Лаборатории, которые применяют эти методы для анализа образцов питьевой воды, должны быть аттестованы Агентством по защите окружающей среды или его подразделениями в данном штате. После сертификации лаборатории должны

использовать стандартные образцы и утвержденные методы, а также периодически проходить внешние проверки.

9.1. Методы отбора проб

Одним из наиболее важных этапов анализа объектов окружающей среды является получение типичной пробы. Ошибки при получении представительных проб объектов окружающей среды часто значительно превышают погрешности других аналитических операций.

Отбор проб и анализ проводят для многих различных типов воды: поверхностные воды, такие как вода из рек, озер и вода поверхностных стоков; подземная вода и родниковая вода; питьевая вода; минерализованная вода; вода из атмосферы, такая как туман, снег и роса; промышленная вода. Способы отбора проб зависят от типа воды. В общем случае пробы могут отбираться с поверхности рек или озер и с определенной глубины, или из различных мест системы коммунального водоснабжения. Важно, чтобы частота и длительность отбора были достаточными для получения типичных и воспроизводимых проб. Отдельные пробы отбираются в определенный момент и в конкретном месте. В некоторых случаях могут быть необходимы смешанные пробы, в которых объединены отдельные пробы, отобранные через определенные интервалы времени. Обычно усреднение результатов, полученных для большого количества отдельных проб, должно давать ту же информацию, что и смешанная проба.

При некоторых измерениях для получения надежных результатов необходимо проводить немедленный анализ прямо на месте отбора пробы, так как ее состав может измениться до того, как она будет доставлена в лабораторию. Значение pH пробы может измениться через несколько минут после отбора. Могут быть потеряны растворенные газы, такие как диоксид углерода, сероводород или кислород, а такие газы, как диоксид углерода и кислород могут поглотиться пробой из атмосферы. В некоторых случаях в результате реакции с определенными реагентами газы могут быть связаны и тогда анализ можно завершить в лаборатории.

Контейнеры для отбора проб воды должны быть чистыми и сами не должны вносить загрязнения или абсорбировать анализируемые вещества. Для хранения проб со следовыми количествами анализируемых веществ идеальными являются тефлоновые контейнеры. Как правило, для биологического и химического анализов должны отбираться отдельные пробы, так как в этих случаях способы отбора проб и их хранения различаются. Для максимальной точности пробы после их отбора необходимо анализировать как можно скорее.

Наиболее часто пробы хранят охлажденными при 4°C. Замораживание не рекомендуется из-за того, что при этом могут происходить физические изменения, такие как образование осадков или выделение газов, что видоизменяет пробу. Инструкции по специальным методам хранения, применяемым при определении отдельных анализируемых веществ, включены в издание «Стандартные методы исследования воды и сточных вод».

9.2. Типы загрязняющих веществ в воде

В главе 8 было сказано, что загрязнители воды можно подразделить на следующие широкие группы: (1) болезнетворные вещества, (2) потребляющие кислород отходы, (3) питательные вещества растений, (4) взвешенные твердые вещества и осадки, (5) растворенные твердые вещества, (6) токсичные вещества, (7) теплота

(тепловое загрязнение), (8) радиоактивные вещества, (9) нефть и (10) кислоты. В данной главе рассматриваются методы, используемые при анализе болезнетворных веществ, потребляющих кислород отходов, питательных веществ растений, взвешенных твердых веществ и осадков, растворенных твердых веществ, радиоактивных веществ и кислот. Методы, используемые при определении токсичных неорганических веществ, описываются в главе 14, а методы, применяемые при определении токсичных органических веществ и нефти, — в главе 15.

9.3. Болезнетворные вещества

Вспышки заболеваний, часто эпидемиологических уровней, могут происходить, если в водные источники попадают человеческие нечистоты, инфицированные патогенами. Когда загрязненная вода употребляется для питья, или люди купаются в такой воде, или употребляют зараженные продукты, переносятся такие заболевания, как холера, брюшной тиф, дизентерия, инфекционный гепатит и полиомиелит.

Из-за того, что было бы практически невозможно тестировать воду на содержание каждого возможного патогена из широкого их разнообразия, контроль микробиологического качества воды в основном основан на определении индикаторных микроорганизмов. При решении всех задач по контролю качества воды одного-единственного универсального индикаторного организма быть не может. Каждый пригодный индикатор из их широкого круга имеет свои преимущества и недостатки и достаточно сложно выбрать подходящий индикатор или их комбинацию, пригодные для конкретной задачи контроля качества воды.

Для контроля загрязнения воды микроорганизмами используют подсчет коли-формы бактерий. Коли-форма бактерий (*Escherichia coli*) (рис. 9.1) живет естественным

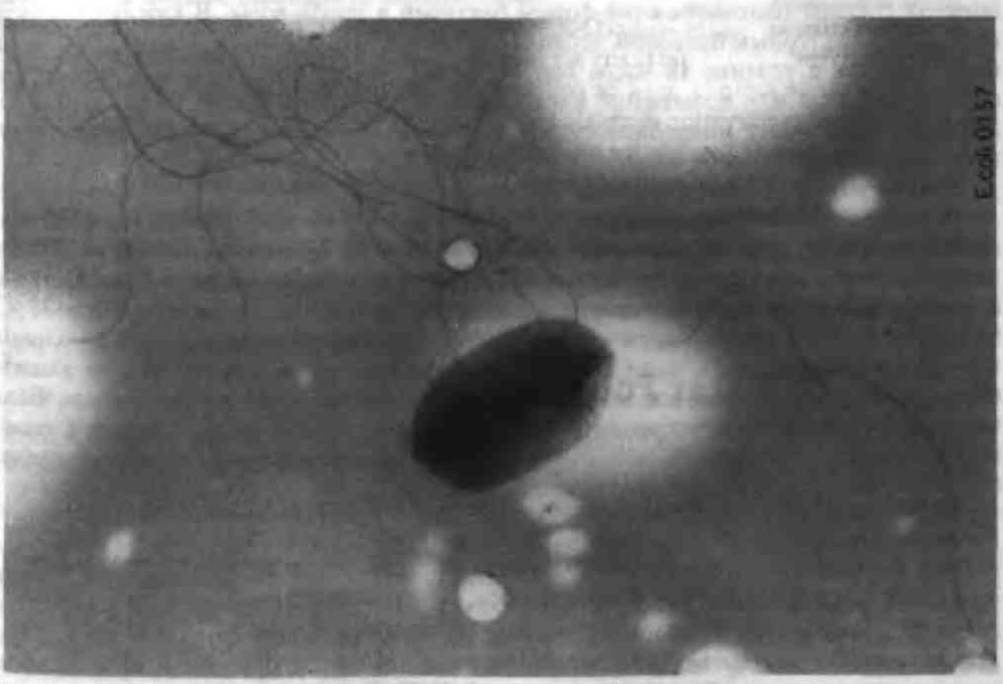


Рис. 9.1. *E. coli* являются очень распространенными симбиотическими организмами в кишечнике человека.

образом в желудочно-кишечном тракте человека. В среднем человеком ежедневно с экскрементами выделяются миллиарды бактерий. Термин «коли-форма бактерий» относится к не совсем точно определенной группе грамотрицательных бактерий, которая имеет долгую истории в оценке качества воды. Коли-форма бактерий безвредна и не вызывает болезней, но их присутствие в воде указывает на загрязнение фекалиями. Если же этих бактерий нет, то это означает, что нет и такого загрязнения и можно считать, что патогенные организмы отсутствуют. Эти бактерии, которые можно определять простым и недорогим способом, в основном используются для проверки общего санитарного качества обработанной и дезинфицированной питьевой воды.

В США качество воды в системе коммунального водоснабжения регулируется Агентством по защите окружающей среды. Положениями Агентства предприятиям коммунального водоснабжения предписано ежемесячно проверять не менее определенного числа проб на содержание коли-форм бактерий. Максимальное число организмов коли-формы, которое допускается в 100 мл питевой воды, называется максимальным уровнем загрязнения.

9.3.1. Микробиологическое определение колибактерий. Для контроля коли-форм используют метод ферментации многих проб или более чувствительный метод мембранной фильтрации. Оба эти метода изложены в сборнике «Стандартные методы исследования воды и сточных вод».

Метод ферментации многих проб.

В методе ферментации многих проб результаты анализа одинаковых проб при одинаковых разбавлениях представляются как наиболее вероятное число присутствующих организмов. Данное число, основанное на соотношении вероятности, является оценкой средней плотности коли-формы бактерий в пробе воды. В каждую из пяти пробирок с лактозным бульоном добавляется 10 мл пробы питьевой воды. Пробирки инкубируются в течение 48 часов при 35°С. Индикатор присутствия коли-форм — образование газа или повышение кислотности в пробирках. Такой метод позволяет квалифицированному микробиологу оценить наиболее вероятное число присутствующих организмов в пробе воды.

Метод мембранной фильтрации.

В методе мембранной фильтрации относительно большое количество (200 мл) пробы питьевой воды пропускают через стерильный мембранный фильтр. После этого мембрану осторожно вынимают из держателя и помещают в чашку Петри с агаром (питательная среда), которую инкубируют в течение 24 часов при 35–37°С. С использованием стереоскопического микроскопа подсчитывается число колоний коли-формы, выросших в чашке. Пределом, установленным Агентством по защите окружающей среды, является четыре колонии на 100 мл анализируемой воды. Если число выросших колоний превышает это значение, то эта проба считается положительной по коли-форме и необходимо предпринимать действия, направленные на снижение загрязнения протестированной воды.

Орто-нитрофенил-β-D-галактопиранозидный тест.

Ферментный анализ позволяет наиболее быстро выявить бактерии коли-формы. В коли-форме содержится фермент β-D-галактозидаза, которая гидролизует хромогенные субстраты, такие как орто-нитрофенил-β-D-галактопиранозид. В результате гидролиза выделяется хромоген и окраска жидкой среды становится желтой. Продаются наборы для проведения такого теста. Среда с прибавленной пробой воды помещается в водяную баню с температурой 35°С. Если через 30 минут появляется желтая окраска, то проба воды является положительной по коли-форме.

9.4. Стоки, поглощающие кислород

Растворенный кислород является жизненно важным в природных водах. Он может быстро расходоваться при окислении органического материала. Кроме того, кислород в воде может расходоваться при биоокислении растворенного аммония (NH_4^+) или при химическом окислении таких компонентов, как Fe^{2+} или SO_3^{2-}. Существуют аналитические методы, которые позволяют измерять непосредственно растворенный кислород, или содержание органики в воде, или кислород, необходимый для биохимического разложения органического материала микроорганизмами.

9.4.1. Растворенный кислород. Хотя концентрацию растворенного кислорода в воде можно измерять титрованием или спектрофотометрически, наиболее удобно использовать кислородный сенсор. В кислородном сенсоре Кларка (рис. 9.2) имеется тонкая, заменяемая тефлоновая мембрана, натянутая на кончик устройства. Мембрана позволяет диффундировать растворенному кислороду, но она не проницаема для присутствующих в растворе ионов. Амперметром измеряется ток при постоянстве потенциала. Катодом является платиновый диск, а анодом серебряное кольцо, помещенное в раствор KCl. В сенсоре протекают следующие реакции.

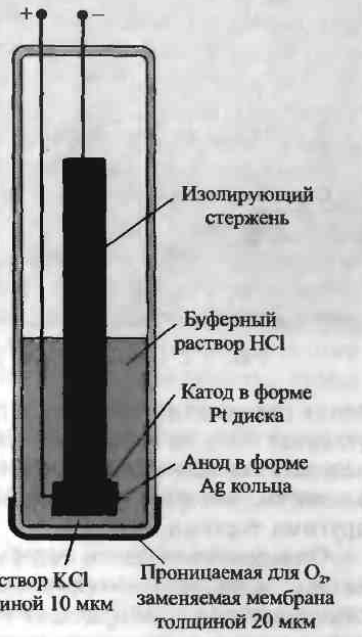


Рис. 9.2. Кислородный сенсор Кларка.

На катоде (Pt):

$$\frac{1}{2}O_2\ (\text{газ}) + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-\ (\text{водн.}).$$

На аноде (Ag):

$$2Cl^-\ (\text{водн.}) + 2Ag\ (\text{тв.}) \rightarrow 2AgCl\ (\text{тв.}) + 2e^-.$$

Реакция в целом записывается следующим образом:

$$\frac{1}{2}O_2\ (\text{газ}) + H_2O\ (\text{жидк.}) + 2Ag\ (\text{тв.}) + 2Cl^-\ (\text{водн.}) \rightarrow 2AgCl\ (\text{тв.}) + 2OH^-\ (\text{водн.}).$$

Когда кислородный сенсор погружается в воду, кислород диффундирует через мембрану в слой KCl (водн.), контактирующий с платиновым диском. Происходят два диффузионных процесса: один через мембрану и второй через раствор KCl. Стационарный ток определяется скоростью переноса кислорода через мембрану. Эта скорость прямо пропорциональна концентрации растворенного кислорода в растворе.

9.4.2. Общее содержание органического углерода. Органический углерод в воде может представлять сложную смесь разнообразных органических соединений в различных степенях окисления. Рис. 9.3 показывает, что биологическое потребление кислорода уменьшается по мере удаления от точки сброса стоков. Органические соединения, которые могут дальше окислиться в ходе биологических или химических процессов, можно определить с помощью микробиологических тестов для измерения биологического или химического потребления кислорода. Но лучше всего для опреде-

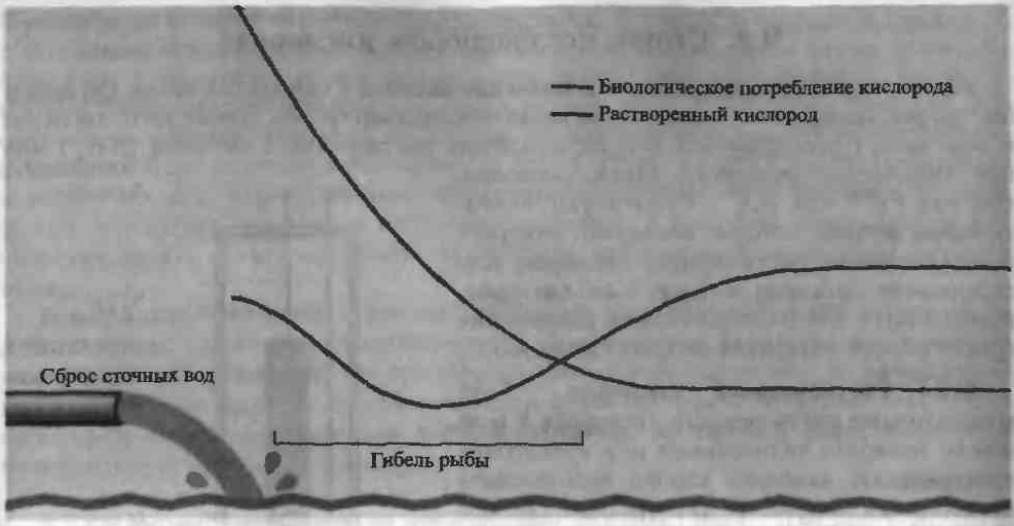


Рис. 9.3. Биологическое потребление кислорода ниже точки сброса стоков.

ления содержания органики в пробе воды измерять общее содержание органического углерода. Эта величина не зависит от степени окисления органики в воде и на результат ее измерения не влияют другие элементы, такие как азот и неорганические элементы, которые могут оказывать влияние на измерение потребления кислорода другими тестами.

Определение общего содержания органического углерода в пробе воды основано на окислении органических молекул. Для окисления органического углерода в диоксид углерода в приборах для измерения общего содержания органического углерода используются много различных методов, основанных на воздействии теплоты и кислорода, ультрафиолетового излучения или химических окислителей (обсуждаются в главе 8). Образующийся диоксид углерода CO_2 можно измерить непосредственно с помощью недисперсионного ИК-анализатора (описан в главе 6), или восстановить до метана и затем измерить с помощью пламенно-ионизационного детектора, или определить титрованием. Коммерческие приборы для измерения общего содержания органического углерода с термическим окислением имеют пределы обнаружения от 4 до 50 частей на миллиард (ppb) (4–50 мкг/л). На приборе с недисперсионным ИК-детектором можно проанализировать 20 мкл пробы воды менее чем за 5 минут.

Биологическое потребление кислорода.

Биологическое потребление кислорода определяют как количество O_2, необходимое для биологического разложения органического материала микроорганизмами. В стандартном микробиологическом методе определения биологического потребления кислорода закрытый контейнер с водой инкубируют в темноте в течение 5 дней при 20°С. Контейнер должен быть заполнен полностью, так чтобы в нем сверху не оставалось воздуха. Если присутствуют микробы, то они в ходе процессов метаболизма усваивают органические соединения, содержащиеся в пробе, и при этом потребляют растворенный в пробе кислород. Если окисляемого органического материала нет, то кислород не расходуется. Количество растворенного кислорода в растворе измеряют до и после инкубации. Разница полученных значений дает величину биологического потребления кислорода.

9.4.3. Колориметрические методы. Различные химические соединения поглощают электромагнитное излучение при различных длинах волн. Соотношение между

концентрацией поглощаемых молекул и оптической плотностью описывается законом Бэра (глава 6):

$$A = \epsilon bc.$$

Оптическая плотность является безразмерной величиной и поэтому все постоянные и переменные величины в правой части уравнения должны иметь взаимно сокращающиеся размерности. Концентрацию вещества можно выражать в единицах моль/л, количество частей на миллион (ppm), ppb или мг/м^3. Для жидких проб длину оптического пути обычно делают равной 1 см. В случаях видимой и УФ-спектроскопии жидкую пробу обычно помещают в ячейку, называемую кюветой, с плоскими торцами из плавленного кварца. Стеклянные кюветы можно использовать при измерениях в видимой области, но в УФ-спектроскопии их применять нельзя, так как стекло поглощает УФ-излучение. Наиболее распространены кюветы с длиной оптического пути, равной 1 см, они продаются в наборах для пробы и сравнения. Величина ϵ называется молярным коэффициентом поглощения или коэффициентом экстинкции и является характеристикой молекулы, которая показывает, какая часть света с определенной длиной волны поглощается. Величину ϵ можно выражать через различные единицы. В зависимости от того, каким образом выражены концентрация и длина оптического пути, величина ϵ должна иметь такую размерность, чтобы произведение ϵbc было безразмерным.

При проведении большинства химических анализов важно также приготовить пустую пробу, в которую введены все реагенты, но анализируемая проба заменена на дистиллированную воду. Поглощение излучения данной пробой затем надо вычесть из величины поглощения анализируемой пробой.

Серию стандартов обычно готовят теми же процедурами, которые используются для анализируемой пробы. Поглощение излучения анализируемой пробой должно попадать в область, перекрываемую стандартными растворами. Если анализируемая проба и стандартные растворы приготовлены и измерены одинаковым образом, то неизвестную концентрацию можно рассчитать, применив для калибровки метод наименьших квадратов. Такой расчет обычно выполняют с использованием программы табличных вычислений, такой как программа Excel.

9.4.4. УФ-видимый спектрометр. На рис. 6.2 (глава 6) показана схема однолучевого спектрофотометра. Световое излучение лампы с помощью монохроматора разлагается на полосы с узкими диапазонами длин волн, монохроматический свет пропускается через пробу и затем измеряется детектором. При измерении поглощения света необходимо быть уверенным, что в пробе поглощает только анализируемое вещество. Для этого необходимо приготовить пробу сравнения или пустую пробу, в которой содержатся растворитель и все реагенты, которые введены и в анализируемую пробу. Однолучевой прибор недорогой, но он может быть неудобен из-за того, что измеряемую пробу и пробу сравнения надо поочередно помещать на пути светового пучка. Пробу сравнения необходимо измерять каждый раз, когда изменяется длина волны спектрофотометра.

Более удобным, но и более дорогим, является двухлучевой спектрометр. В данном приборе с помощью вращающегося зеркала (прерыватель) свет лампы поочередно пропускается через измеряемую кювету и кювету сравнения. Когда свет проходит через измеряемую кювету, детектором измеряется плотность потока излучения P. Когда прерыватель направляет поток света через кювету сравнения, детектор измеряет плотность потока излучения P_0. Прерыватель меняет направление пучка несколько раз в секунду, и прибор автоматически сравнивает величины P и P_0, давая показания оптической плотности и коэффициента пропускания. Прибор автоматически вводит

Рис. 9.4. Интенсивности излучения дейтериевой и ртутной ламп.

поправки на любые изменения интенсивности света лампы и работы детектора, которые происходят со временем.

В спектрометре, работающем в УФ- и видимой областях, используется ртутная лампа в качестве недорогого источника видимого света. Ртутная лампа дает излучение в области от 320 нм до 2500 нм. Она перекрывает видимую область света, но для получения УФ-излучения требуется использовать дейтериевую лампу. На рис. 9.4 показаны интенсивности излучения этих двух типов ламп в зависимости от длины волны. Обычно в спектрометре, работающем в УФ- и видимой областях, смену источника излучения делают в области 300–350 нм.

9.5. Питательные вещества растений

Для правильного роста растениям требуются азот (в виде нитратов) и фосфор (в виде фосфатов). В большинстве природных вод их содержится очень мало, и это сдерживает неограниченный рост растений. Однако если в воду попадают азот и фосфор из других источников, происходит избыточный рост растений и интенсивно разрастаются водоросли.

9.5.1. Спектрофотометрическое определение фосфора. Существует стандартный метод измерения концентрации фосфата в природных водах. Фосфат в водной среде взаимодействует с молибдатом аммония при кислых условиях с образованием фосфорномолибденовой кислоты. Когда в раствор добавляется ванадий, образуется ванадийфосфорномолибденовая кислота желтого цвета. Метод построен таким образом, что интенсивность желтой окраски прямо пропорциональна концентрации фосфата.

Таблица 9.1. Чувствительность метода по фосфату в зависимости от длины волны.

Чувствительность по фосфору (ppm, мг/л)	λ, нм
1,0–5,0	400
2,0–10	420
4,0–18	470

Источник: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Washington, D.C.: American Public Health Association, 2004).

Длина волны, при которой проводится измерение с использованием закона Бэра, зависит от уровня измеряемой концентрации. В области длин волн от 400 нм до 490 нм интенсивность поглощения ванадийфосфорномолибденовой кислоты изменяется в 10 раз. Чувствительность метода по фосфату показана в табл. 9.1.

После того, как длина волны выбрана, для построения калибровочной кривой готовятся четыре стандартных раствора с известными концентрациями фосфата и измеряется поглощение света каждым из них. Калибровочная кривая имеет линейную зависимость (рис. 9.5) и показывает выполнение закона Бэра. Проба измеряемого раствора готовится таким же образом и так же измеряется поглощение света. По калибровочной кривой интерполяцией находится неизвестная концентрация.

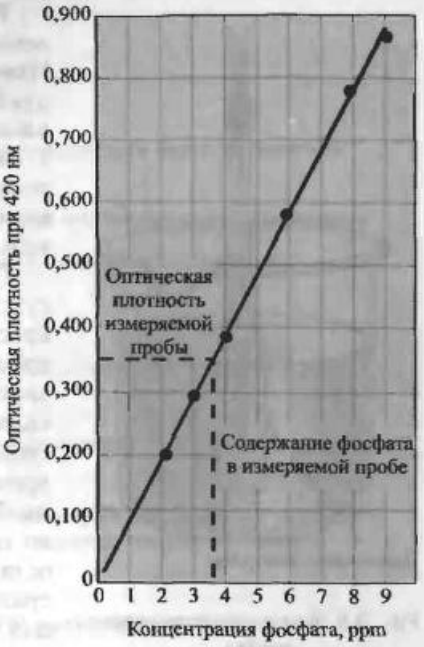


Рис. 9.5. Калибровочная зависимость оптической плотности от концентрации фосфата.

9.5.2. Спектрофотометрическое определение азота. Концентрации нитрата в пробах воды также можно определять спектрофотометрически. В начале нитрат в растворе восстанавливается до нитрита, который далее взаимодействует с сульфаниламидом и связывается с N-(1-нафтил)-этилендиамином с образованием сильноокрашенного азосоединения, поглощающего при 540 нм. На образование азосоединения требуется 10 мин с момента добавления водной пробы к реагентам и перемешивания. Аналитик должен обязательно подождать 10 минут и дать возможность реакции пройти до конца. В противном случае полученная концентрация нитрата окажется заниженной. Данный колориметрический метод позволяет определять концентрации NO_3^- в растворе в интервале от 5 до 1000 мкг/л (ppb).

9.6. Растворенные твердые вещества

В пресной воде всегда содержится некоторое количество растворенных твердых веществ. Ионы в растворе (табл. 7.3) необходимы для нормального роста большинства живых форм. Но если их концентрации выше определенных уровней, тогда они становятся вредными и могут убивать пресноводных рыб и другие организмы.

9.6.1. Кондуктометрические измерения. Наиболее простым способом определения общего количества растворенных твердых веществ, общего количества ионизированных веществ или содержания солей (г/кг) является кондуктометрический метод. Ионный раствор проводит электрический ток вследствие движения ионов в растворе. Если в раствор погрузить два электрода, то они будут измерять его сопротивление. Но сопротивление зависит от размера электродов и расстояния между ними. Чтобы стандартизировать измерения, используют ячейку с объемом раствора между двумя электродами, равным 1 $см^3$, площадью каждого электрода 1 $см^2$ и с расстоянием между ними 1 см.

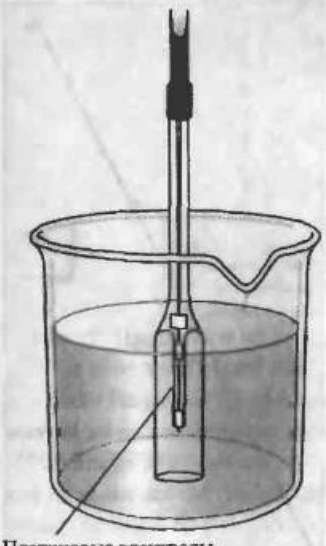


Рис. 9.6. Кондуктометрическая ячейка.

Проводимость обратно пропорциональна сопротивлению и выражается в $Ом^{-1}$ или в сименсах (См). Измерения обычно проводят с использованием кондуктометрической ячейки (рис. 9.6) с платиновыми электродами, расстояние между которыми составляет 1 см. Результаты измерений представляются в микросименсах на сантиметр (мкСм/см) или в миллисименсах на метр (мСм/м). Сименс является единицей международной системы единиц (СИ).

Проводимость пробы воды зависит от вида присутствующих ионов и их концентрации. Все ионы, присутствующие в растворе, принимают участие в процессе проводимости, но не все ионы проводят электрический ток одинаково эффективно. Ион H^+, являющийся наиболее подвижным катионом в растворе, приблизительно в пять раз более эффективно проводит ток, чем остальные катионы. А анион OH^-, наиболее подвижный анион в растворе, приблизительно в три раза более эффективно проводит ток, чем остальные анионы. Проводимость зависит от концентрации ионов в растворе. При увеличении концентрации электролита проводимость увеличивается, потому что становится больше ионов, способных проводить ток. Проводимость также изменяется с температурой. Обычно измерения проводят при 25°C.

При анализе проб, связанных с проблемами охраны окружающей среды, проводимость пробы часто сравнивается с известным стандартом. Например, геохимики измеряют содержание солей в пробе с пробой стандартной морской воды (35 г/кг).

9.6.2. Электрохимические сенсоры. Имеется несколько полезных методов анализа воды с использованием электрохимических сенсоров. В этих методах проводятся потенциометрические измерения на основе зависимости потенциала измерительного электрода от логарифма концентрации определяемого вещества.

Стеклянный электрод для измерения pH.

Стеклянный электрод, используемый для измерения pH, является наиболее распространенным ионоселективным электродом. На рис. 9.7 показан типичный pH-селективный комбинированный электрод, в котором на самом деле одновременно объединены и индикаторный электрод, и электрод сравнения. Стеклянный шарик внизу электрода является его pH-селективной частью.

Отклик стеклянного электрода описывается уравнением Нернста:

$$E = \text{const} + (0{,}059)\log [H^+],$$

где E — измеренная величина потенциала. Эта величина зависит от концентрации иона водорода $[H^+]$. Потенциал идеального pH-селективного электрода изменяется на 59 мВ при изменении величины pH на единицу. Перед использованием pH-селективный электрод необходимо калибровать. Значения pH стандартных растворов для калибровки должны быть больше и меньше величины pH измеряемой пробы.

Ионоселективный электрод для измерения Ca^{2+}.

Электрод, селективный к ионам Ca^{2+}, является жидкостным ионоселективным электродом. В нем используется подвижный переносчик ионов Ca^{2+} через мембрану,

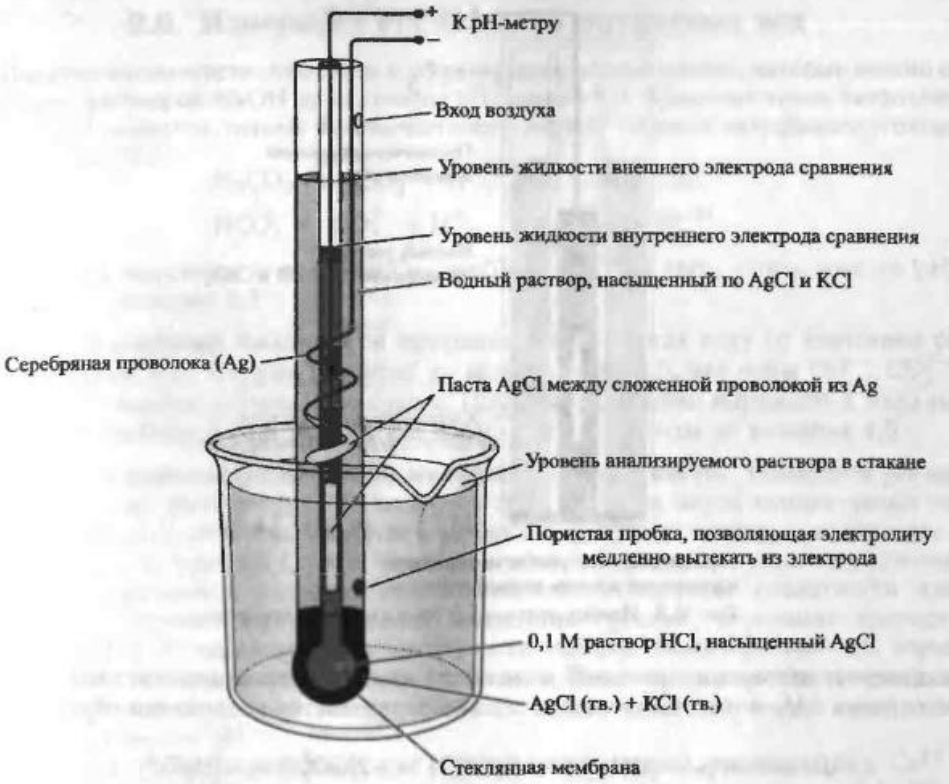


Рис. 9.7. Схема комбинированного стеклянного электрода.

импрегнированную раствором переносчика. Схема ионоселективного кальциевого электрода показана на рис. 9.8.

Переносчиком ионов Ca^{2+} в кальциевом электроде является кальций-дидецилфосфат, растворенный в диоктилфенилфосфонате. Анион дидецилфосфата связывает ионы и переносит их через мембрану.

$$[(C_{10}H_{21}O)_2PO_2]_2\,Ca \rightarrow \underset{\text{дидецилфосфат}}{2(C_{10}H_{21}O)_2PO_2^-} + Ca^{2+}.$$

Раствор переносчика ионов Ca^{2+} находится в объеме вокруг внутреннего хлорсеребряного электрода. Потенциал на границе между мембраной и анализируемым раствором определяется равновесием с ионообменником в мембране. Отклик электрода описывается уравнением:

$$E = \text{const} + \frac{(0{,}059)\log[Ca^{2+}]}{2}.$$

Из-за того, что измеряемый ион Ca^{2+} является двухзарядным, в знаменателе коэффициента перед логарифмом стоит цифра 2.

9.7. Щелочность

В главе 7 термин «щелочность» использовался для описания способности воды нейтрализовать кислоты. Щелочность учитывает компоненты природных вод, яв-

Рис. 9.8. Ионоселективный кальциевый электрод.

ляющиеся акцепторами протонов, и является очень важным индикатором степени кислотности озер и рек. Щелочность обычно определяется следующим образом:

$$\text{Щелочность} = [OH^-] + \underbrace{[HCO_3^-]}_{\text{акцептор протонов}} + 2[CO_3^{2-}] - \underbrace{[H_3O^+]}_{\text{донор протонов}}.$$

Типичные значения щелочности природных вод варьируются от 50 мкМ до 2000 мкМ.

Другой показатель качества природной воды — ее способность нейтрализовать кислоту СНК. Показателем этого свойства является величина, равная

$$\text{СНК} = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \underbrace{[B(OH)_4^-]}_{\text{все акцепторы протонов}} + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2-}] +$$

$$+ [HS^-] + [\text{ПОМ}^-] - \underbrace{[H_3O^+]}_{\text{все доноры протонов}} - 3[Al^{3+}],$$

где $[\text{ПОМ}^-]$ — природный органический материал, способный присоединять протон. (Для некоторых загрязненных природных вод общее количество акцепторов протонов и доноров протонов может быть больше, чем представленная здесь сумма.)

Способность природной воды нейтрализовать кислоту определяется присутствующими в ней анионами кислот, содержащих кремний, фосфор, серу и бор, величины pK_a (K_a — константа диссоциации) которых лежат в интервале pH природных вод. В приложении Б приведены значения констант диссоциации таких кислот. В большинстве случаев вклад таких анионов в нейтрализацию минимален из-за того, что их концентрации слишком низкие. Для большинства природных вод, не содержащих загрязняющие вещества, щелочность равна способности нейтрализовать кислоту. Это означает, что в них содержатся только обладающие буферными свойствами карбонатные и гидроксильные ионы.

9.8. Измерение кислотности природных вод

Понятие кислотности относится к общему содержанию кислот, которые можно оттитровать раствором NaOH до величины pH, равной 8,3. Конечная точка титрования при pH 8,3 является точкой эквивалентности первой ступени титрования угольной кислоты H_2CO_3:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+; \quad K_{a1} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+; \quad K_{a2} = 4{,}69 \cdot 10^{-11}.$$

Кислотность выражают в мг/л $CaCO_3$, необходимых для того, чтобы довести pH в 1 л воды до значения 8,3.

9.8.1. Измерение щелочности природных вод. Когда воду со значением pH, превышающим 4,5, титруют кислотой до величины pH 4,5, все ионы OH^-, CO_3^{2-} и HCO_3^- оказываются нейтрализованными. Щелочность обычно выражают в миллимолях H^+, необходимых для того, чтобы довести pH в 1 л воды до значения 4,5.

9.8.2. Сравнение кислотности, щелочности и жесткости. Измерение pH природных вод дает фактор интенсивности, который является мерой концентрации кислоты или щелочи, способных вступать в реакции. С другой стороны, щелочность — фактор емкости, который служит мерой способности природной воды поддерживать протекание реакции с кислотой или основанием. Увеличение кислотности озера можно рассматривать как гигантский медленный процесс титрования природной воды кислотой. В зависимости от щелочности водоема характеризуют как хорошо буферированные, промежуточные или кислотные. Высокая щелочность означает, что водоем буферирован и может поглотить большое количество ионов H^+, прежде чем начнется изменение pH.

Жесткость воды определяют как сумму концентраций растворенных Ca^{2+} и Mg^{2+} и обычно выражают через эквивалентное количество миллиграммов $CaCO_3$ в 1 литре раствора. Если суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} равна 1 мМ, то жесткость выражается как 100 мг $CaCO_3$ в 1 литре раствора, так как молекулярная масса $CaCO_3$ равна 100. Если количество $CaCO_3$ в 1 литре раствора превышает 270 мг, то воду называют жесткой.

Понятия щелочности и жесткости являются важными факторами, характеризующими воды, используемые для ирригации. Превышение щелочности над жесткостью называют остаточным карбонатом натрия. Вода, в которой концентрация остаточного карбоната натрия больше 2,5 ммоль/л, для ирригации непригодна. При концентрации остаточного карбоната натрия в интервале от 1,25 до 2,5 ммоль/л вода ограниченно пригодна для ирригации, а идеальна вода с концентрацией остаточного карбоната натрия менее 1,25 ммоль/л.

9.9. Ионная хроматография

Для определения качества воды и установления необходимости ее специальной обработки часто требуется анализировать такие анионы, как бромид, хлорид, фторид, нитрат, фосфат и сульфат. Как уже говорилось, существуют методы индивидуального определения каждого отдельного иона, но только ионная хроматография является инструментальным методом для одновременного определения всех этих ионов.

9.9.1. Ионный обмен. Ионная хроматография — высокоэффективный вариант разделения ионообменной хроматографией. В ионообменной хроматографии проба, содержащая анионы, пропускается через ионообменную смолу. Ионообменные смолы

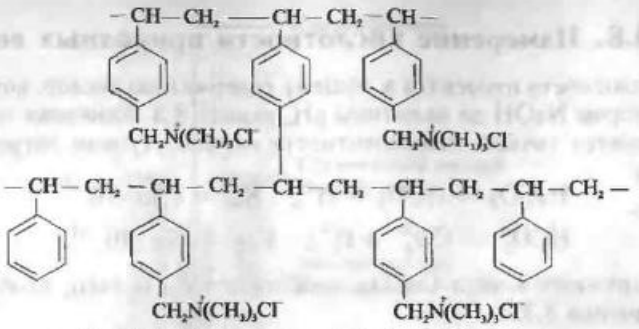


Рис. 9.9. Структура анионообменной смолы.

представляют собой полистирольные шарики, в результате специальной обработки которых к поверхности зерен присоединены ионообменные группы. К поверхности анионообменных смол присоединены четвертичные аммонийные катионы. На рис. 9.9 показана структура типичной анионообменной смолы. Противоионом в структуре на рис. 9.9 является ион Cl^-, а про анионообменную смолу в этом случае говорят, что она находится в хлоридной форме.

Все анионы в образце смолы присоединены к четвертичным аммонийным катионам на поверхности зерен. Каждый анион конкурирует со всеми остальными анионами в пробе за эти фиксированные катионы. Такая конкуренция составляет основу метода разделения. Каждый анион характеризуется коэффициентом селективности, который для реакции ионного обмена

$$R{-}N(CH_3)_3^+Cl^- + NO_3^- \rightarrow R{-}N(CH_3)_3^+NO_3^- + Cl^-$$

(здесь символом R обозначена полимерная матрица ионита) определяется следующим образом:

$$K = \frac{[R{-}N(CH_3)_3^+NO_3^-][Cl^-]}{[R{-}N(CH_3)_3^+Cl^-][NO_3^-]}.$$

Относительные величины коэффициентов селективности были определены экспериментально (некоторые из этих данных приведены в табл. 9.2). Чем больше коэффициент селективности, тем более эффективно ион присоединяется к ионообменным группам в смоле и тем более прочно данный ион удерживается смолой. Ион NO_3^- будет удерживаться более прочно, чем ион Cl^-, но не так прочно, как ион I^-.

Таблица 9.2. Относительные коэффициенты селективности анионообменной смолы с четвертичными аммонийными фиксированными группами.

Анион	Относительная селективность
F^-	0,09
OH^-	0,09
Cl^-	1,0
Br^-	2,8
NO_3^-	3,8
I^-	8,7
Источник: Rohm and Haas Co.	

Обычно порядок элюирования анионов из ионообменной смолы совпадает с порядком увеличения коэффициентов селективности. Используя такую информацию, можно провести разделение анионов пробы.

Ионообменная смола упаковывается в пластиковую трубку, которая способна выдерживать давление 140 кг/см^2. На концах трубки имеются фитинги для подключения к прибору. Это устройство в целом называется разделительной колонкой (рис. 9.10), длина которой обычно от 5 до 30 см, а диаметр от 1 до 2 мм.

Ионный хроматограф.

Ионный хроматограф состоит из насоса, способного прокачивать раствор с постоянной скоростью (от 0,1 до 10 мл/мин) и сравнительно высоким давлением (более 70 кг/см^2), крана ввода пробы, разделительной колонки, так называемого подавителя и кондуктометрического детектора. На рис. 9.11 показан коммерческий ионный хроматограф. Общим для всех анионов является то, что они имеют отрицательные заряды. Поэтому для их детектирования можно использовать сравнительно простой и недорогой кондуктометрический детектор.

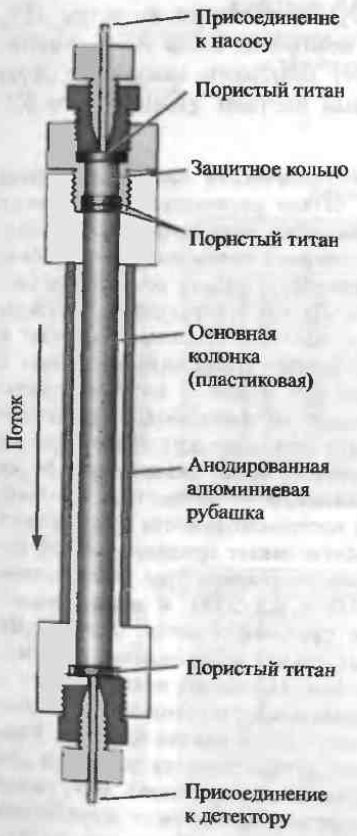


Рис. 9.10. Разделительная колонка для ионной хроматографии. Любезно предоставлено Upchurch Scientific, Oak Harbor, WA.

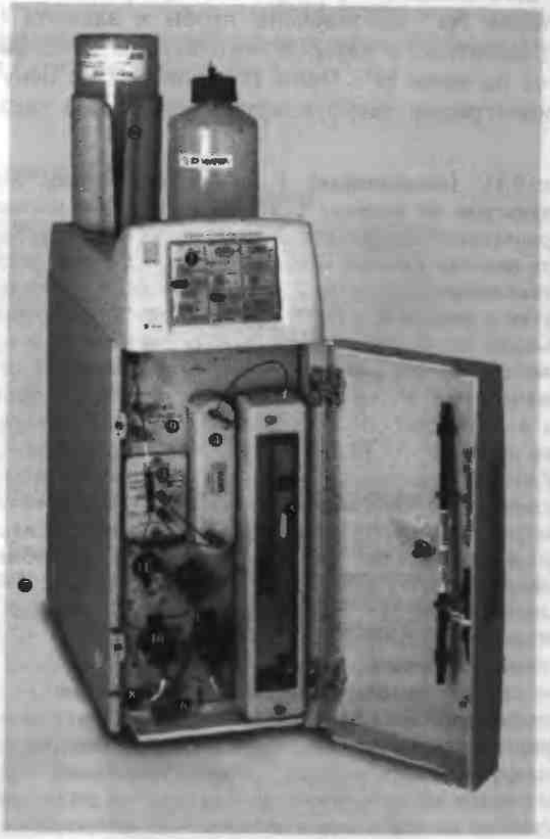


Рис. 9.11. Коммерческий ионный хроматограф ICS–2000. Любезно предоставлено Dionex Corporation, Sunnyvale, CA.

9.9.2. Разделение и детектирование анионов в ионной хроматографии. Проба воды, содержащей низкие концентрации NaF, NaCl и Na_2SO_4, вводится в ионный хроматограф с ионообменной разделительной колонкой в CO_3^{2-} форме. Через колонку с постоянной скоростью прокачивается разбавленный водный раствор Na_2CO_3. Ион CO_3^{2-} пропускается потому, что этот ион в данном случае является «двигающим ионом», который конкурирует с ионами пробы F^-, Cl^- и SO_4^{2-} за обменные места на смоле и перемещает их по колонке. При движении ионов F^-, Cl^- и SO_4^{2-} по колонке они все время присоединяются к различным обменным местам. Затем каждый ион вытесняется ионом CO_3^{2-}, пока они не выйдут на конце разделительной колонки в виде узких полос, как показано в верхней части рис. 9.12. В этом месте проанализировать анионы пробы с помощью кондуктометрического детектора нелегко, так как прокачиваемый через колонку раствор Na_2CO_3 сам имеет высокую фоновую электропроводность, которая мешает детектированию анионов пробы. Ионы Na^+ не взаимодействует с анионообменной смолой, поэтому не удерживаются ею и быстро проходят через колонку.

Для снижения фоновой электропроводности раствор поступает в подавитель, в котором Na^+ противоионы пробы и элюента (Na_2CO_3) заменяются на ионы H^+. В подавителе, в котором используется ионообменная мембрана, ионы Na^+ заменяются на ионы H^+. Ионы H^+, которые по одну сторону мембраны имеют высокую концентрацию, диффундируют через нее в разбавленный раствор. Ионы Na^+ и K^+

Рис. 9.11. (обозначения). 1 — передняя панель. Жидкокристаллическая панель сенсорной клавиатуры на моделях ICS-1500 и ICS-2000 обеспечивает четкое распознавание основных управляющих параметров; 2 — источник элюента. Концентрацию элюента можно легко изменить нажатием мыши. Получение элюента в этом устройстве снижает потенциальные ошибки, возникающие при ручном приготовлении, и улучшает повседневную работу операторов (доступен в модели ICS-2000); 3 — кондуктометрическая ячейка. Легкая в обращении, с низким объемом термостатированная ячейка дает высокую чувствительность и стабильно работает в условиях нестабильной температуры окружающей среды. Цифровое управление позволяет в динамическом автоматическом режиме в одном цикле определять микро- и макрокомпоненты; 4 — подавитель. Все технологии подавления фирмы Dionex обеспечивают соответствие всем прикладным задачам. Безреагентное подавление устраняет необходимость приготовления кислотных и щелочных растворов для регенерации и обеспечивает более низкий шум, более высокую чувствительность и меньшее техническое обслуживание; 5 — нагреватель колонки. Контроль температуры колонки обеспечивает стабильность и воспроизводимость при решении определенных задач. Низкодисперсионный теплообменник обеспечивает предварительное нагревание элюента до колонки и гарантирует заданное значение ее температуры. Нагреватель колонки является стандартным элементом моделей ICS-1500 и ICS-2000, и может дополнительно поставляться для модели ICS-1000; 6 — детектор протечек и лоток. Встроенный оптический детектор протечек и лоток обеспечивают быстрый отклик и перекрытие системы; 7 — система подключения к USB-поддерживаемым устройствам. Позволяет подключиться к дополнительному USB-поддерживаемому оборудованию с мгновенным распознанием и конфигурированием, обеспечивающим простое и быстрое использование; 8 — клапан элюента. Контролируемый электроникой клапан обеспечивает перекрывание потока элюента до насоса для облегчения обслуживания; 9 — вакуумная дегазация (дополнительная поставка). Вакуумная дегазация потока элюента обеспечивает воспроизводимость и защиту элюентов от загрязнения и разложения. Управление операцией дегазирования может быть автоматизировано вплоть до обнаружения, когда требуется дегазация; 10 — насос. Устройство двухпоршневого насоса обеспечивает низкий дрейф скорости и отсутствие пульсаций элюента, и как следствие — устойчивость линии и низкие уровни определения. Использование полимерных материалов устраняет загрязнение металлами и коррозию; 11 — инжектор. Малый объем задержки, PEEK, электрически активируемый клапан обеспечивает надежность и воспроизводимость.

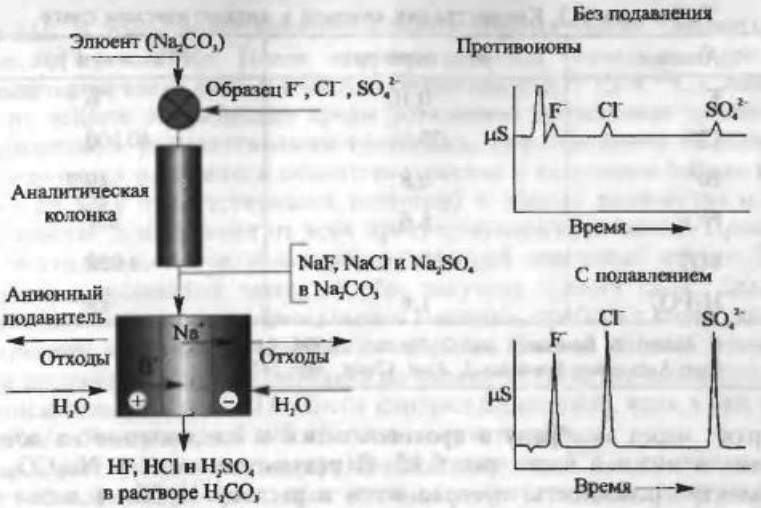


Рис. 9.12. Процесс разделения и детектирования в ионной хроматографии. Любезно предоставлено Dionex Corporation, Sunnyvale, CA.

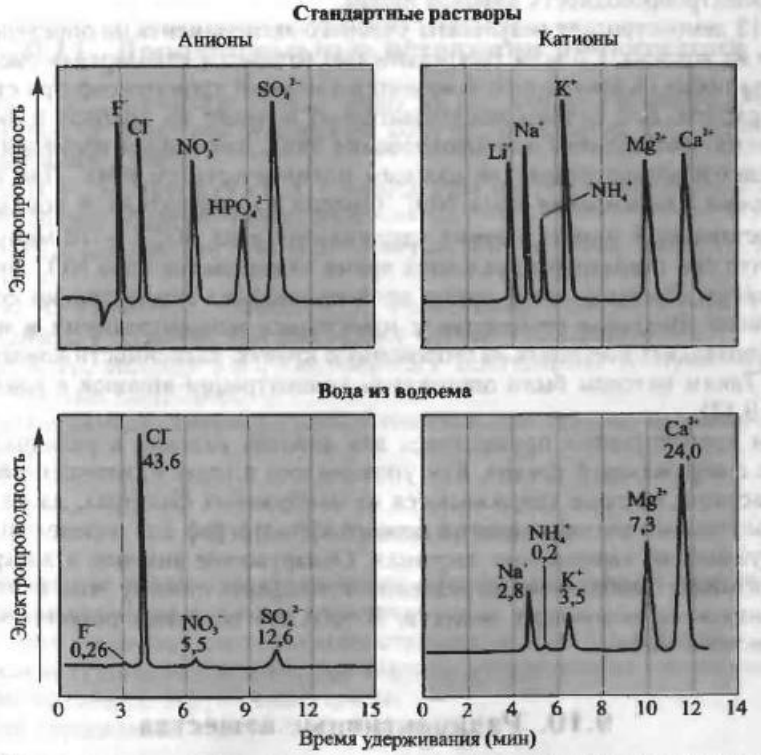


Рис. 9.13. Ионная хроматография воды из водоема. Концентрации ионов на нижней хроматограмме указаны в единицах ppm (мкг/мл). Взято из: K Sinniah and K. Piers, 2000. Ion Chromatography analysis of ions in pond waters. J. Chem. Ed. 78: 358.

Таблица 9.3. Концентрация анионов в антарктическом снеге.

Анион	Минимум ppb	Максимум ppb
F^-	0,10	6,2
Cl^-	25	40 100
Br^-	0,8	49,2
NO_3^-	8,6	354
SO_4^{2-}	10,6	4 020
$H_2PO_4^-$	1,8	49

R. Udisti, S. Bewllandi and G. Piccardi, 1994. Analysis of snow from Antarctica. Fresinius J. Anal. Chem. 349: 289.

диффундируют через мембрану в противоположном направлении из потока пробы, как показано в нижней части рис. 9.12. В результате раствор Na_2CO_3, имеющий высокую электропроводность, превращается в раствор H_2CO_3 (слабая кислота) с низкой электропроводностью, а анионы пробы превращаются в HF, HCl и H_2SO_4, имеющие высокую электропроводность. Сильные кислоты ионизируются с образованием ионов H^+, которые характеризуются наибольшей подвижностью среди всех катионов. Подавитель понижает фоновую электропроводность и одновременно увеличивает электропроводность анионов пробы.

Рис. 9.13 демонстрирует результаты учебного эксперимента по определению анионов в воде из водоема. Со всей тщательностью готовится стандартная смесь анионов с концентрациями на уровне ppm и вводится в ионный хроматограф при стандартных условиях работы. Все анионы последовательно выходят из прибора в виде кривых Гаусса. Время, необходимое для элюирования пика, называется временем удерживания и является характерным для каждого индивидуального иона. При проведении анализа время удерживания иона NO_3^- (выхода из подавителя и попадания в детектор) составляет 6 минут, а время удерживания иона SO_4^{2-} — 10 минут. Следует ожидать, что при стандартных условиях время элюирования иона NO_3^- пробы также будет 6 минут. Площадь пика прямо пропорциональна концентрации соответствующего аниона. Введение стандартов с известными концентрациями и нахождение площадей позволяет построить калибровочную кривую зависимости концентрации от площади. Таким методом были определены концентрации анионов в анализируемой воде (рис. 9.13).

Ионная хроматография применялась для анализа анионов в различных пробах, связанных с окружающей средой. Как упоминалось в главе 6, взвешенные в воздухе твердые частицы, которые удерживаются на мембранных фильтрах, далее вымывают водой и полученный раствор вводят в ионный хроматограф для определения анионов, присутствующих во взвешенных частицах. Обнаружение анионов в антарктическом снеге показывает глобальное загрязнение атмосферы, потому что в этом районе нет источников загрязняющих веществ. В табл. 9.3 показаны результаты изучения антарктического снега.

9.10. Радиоактивные вещества

Уран, торий и радий являются природными радиоактивными элементами, излучающими α-, β- и γ-частицы. В результате их радиоактивного распада образуются радиоактивные радон и торий, которые приводят к радиоактивности некоторых

подземных вод. В природе встречаются и такие радиоактивные элементы, как ^{40}K, ^{87}Rb, ^{147}Sm, ^{176}Lu и ^{187}Re. После создания ядерных реакторов были получены большие количества таких радиоактивных элементов, как ^{137}Cs и ^{60}Co. Американское Агентство по защите окружающей среды установило допустимые уровни загрязнения вод природными радиоактивными изотопами. Радиоактивное загрязнение воды обычно определяется измерением общего количества β-излучения (общее количество β-излучения от всех присутствующих изотопов) и общего количества α-излучения (общее количество α-излучения от всех присутствующих изотопов). Провести такое измерение значительно легче, чем измерить каждый отдельный изотоп. Изучаемую воду испаряют в маленькой чашке, чтобы получить тонкий слой. Далее данную чашку помещают внутрь пропорционального счетчика, прибора с очень тонким окошком, отделяющим компоненты прибора от образца. Тонкое окошко позволяет α- и β-частицам проникать в прибор, который по своему устройству аналогичен счетчику Гейгера, описываемому в главе 11. Пробу считают безопасной, если в ней содержатся менее 50 пКи/л β-излучателей и 5 пКи/л α-излучателей.

Если радиоизотоп является γ-излучателем, таким как ^{137}Cs, то можно определить непосредственно концентрацию, подсчитав на γ-спектрометре излучение большой пробы жидкости (4 л). Спектрометр γ-излучения имеет многократные твердофазные детекторы, способные измерять γ-излучения различных длин волн. Это позволяет определять изотоп с данным γ-излучением. Этим методом можно идентифицировать ряд радиоизотопов в одной и той же пробе без их предварительного разделения.

9.11. Дополнительные источники информации

Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D., editors. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2000.

Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

Skoog D. A., Holler E. J., Nieman T. A. Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, 1998.

Rubison K. A., Rubison J. F., Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

Интернет-страница американского Агентства по защите окружающей среды: www.epa.gov

9.12. Вопросы и задачи

1. Назовите две различные организации, обладающие правом утверждать аналитические методики для воды и сточных вод.
2. Опишите процедуру сертификации стандартного метода анализа.
3. На какие группы разбиты методы анализа, утвержденные американским Агентством по защите окружающей среды.
4. Дайте определения следующим понятиям:
   а. Анализируемое вещество;
   б. Матрица.

5. Что означает «получение репрезентативного образца»?
   а. Что такое отдельная проба?
   б. Что такое смешанная проба?
   в. Что такое анализируемое вещество?
6. Какой способ сохранения пробы является наиболее распространенным?
7. Какой тип загрязнения воды определяют путем подсчета колибактерий?
   а. Являются ли колибактерии болезнетворными?
   б. Что такое предельная допустимая концентрация, устанавливаемая Агентством по защите окружающей среды?
   в. Как следует обрабатывать воду, содержащую патогены?
8. Опишите метод ферментации многих проб, используемый для определения колибактерий.
9. Опишите метод мембранной фильтрации, используемый для определения колибактерий.
10. Опишите орто-нитрофенил-β-D-галактопиранозидный тест, используемый для определения колибактерий.
11. Изобразите схему кислородного сенсора Кларка и назовите составляющие его части. Запишите уравнения протекающих в нем реакций:
    а. На катоде;
    б. На аноде;
    в. Реакцию в целом.
12. Какой параметр качества воды определяется в результате измерения общего содержания органического углерода?
    а. Как измеряется общее содержание органического углерода?
    б. Как могут различаться результаты определения общего содержания органического углерода и биологического потребления кислорода?
    в. Какие детекторы используются в приборе для определения общего содержания органического углерода? Как они работают?
13. Объясните, как измерить биологическое потребление кислорода?
14. Расположите в порядке увеличения энергии рентгеновское, ИК- и УФ-излучения, видимый свет и микроволновое излучение.
15. Переведите следующие величины оптической плотности (А) в процентные значения коэффициента пропускания (% Т):
    а. 0,065;
    б. 0,320;
    в. 0,425.
16. Переведите следующие величины коэффициента пропускания в значения оптической плотности (А):
    а. 22,6%;
    б. 31,4%;
    в. 0,102%.

17. Дополните следующую таблицу:

A	T %	ε	b	c, M	c, ppm
0,420			1,0	$1,25 \cdot 10^{-4}$	
	46%		1,0	$8,2 \cdot 10^{-5}$	
		$3,5 \cdot 10^{3}$	2,0		3,35
	49%		1,0		6,75

18. Раствор с концентрацией антрацена 4,5 ppm имеет коэффициент пропускания, равный 0,360, в кювете с оптической длиной 1 см при 280 нм. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения ε. Укажите размерность этой величины.
19. Дефицит иода может приводить к заболеванию, называемому зобом, причиной которого является увеличение размера щитовидной железы. Предположим, что вы проводите полевые измерения концентрации иодида (I^-) в подземной воде. Измерение включает следующие процедуры:
    а. Окисление I^- в пробе до I_2 пероксимоносульфатом калия;
    б. Добавление красителя кристаллического лейко-фиолетового, взаимодействующего с I_2 с образованием фиолетовой окраски с поглощением света при 590 нм.

    Получены следующие результаты:
    а. При 590 нм для стандартного $3,5 \cdot 10^{-6}$ M раствора I^- оптическая плотность равна 0,240.
    б. Оптическая плотность образца подземной воды в Пакистане равна 0,140. Какова концентрация I^- в воде?
20. Окрашенное вещество Z имеет максимум поглощения света при 350 нм. Раствор вещества Z с концентрацией 2 мг/л в кювете с длиной оптического пути 1 см имеет оптическую плотность, равную 0,850. Молекулярная масса вещества Z равна 148.
    а. Рассчитайте поглощение света при 350 нм веществом Z.
    б. Раствор вещества Z имеет оптическую плотность 0,450. Какова концентрация вещества Z в данной пробе в единицах ppm?
21. Недиссоциированная форма слабой кислоты HA не поглощает излучение в видимой области. Когда данная кислота диссоциирует, сопряженное основание A^- сильно поглощает свет с длиной волны 510 нм. При измерении оптической плотности раствора с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-4}$ M HA в различных буферных растворах при 510 нм были получены следующие результаты:

pH	Оптическая плотность
2,0	0,00
3,0	0,00
4,0	0,00
5,0	0,025
6,0	0,180
7,0	0,480
8,0	0,570
9,0	0,595
10,0	0,595
11,0	0,595
12,0	0,595

Какова приблизительная величина pK_a кислоты HA?

22. Изобразите схему однолучевого спектрометра, работающего в УФ- и видимой областях.
    а. Какая лампа используется при работе в видимой области?
    б. Какая лампа используется при работе в УФ-области?
    в. Можно ли использовать стеклянные кюветы при измерениях в УФ-области и в видимой области?
23. Изобразите схему двухлучевого спектрометра, работающего в УФ- и видимой областях.
    а. Для чего предназначен прерыватель?
    б. Каким образом прибор корректирует изменения интенсивности источника света?
24. Опишите спектрофотометрический метод, используемый для определения фосфора в пробах воды, содержащих питательные вещества растений.
25. а. Раствор фосфата с концентрацией $3{,}42 \cdot 10^{-5}$ М после взаимодействия с молибдатом аммония в присутствии ванадия имеет максимальную оптическую плотность, равную 0,434, при 420 нм в кювете с длиной оптического пути 1 см. Найдите молярный коэффициент поглощения ванадомолибдофосфорной кислоты.
    б. Аликвоту подземной воды объемом 10 мл, взятую вблизи фермы, смешали с молибдатом аммония в присутствии ванадия и разбавили до конечного объема 250,0 мл. Оптическая плотность в 1 см кювете при 420 нм составила 0,780. Найдите концентрацию фосфата в этой пробе.
26. Изобразите схему ионного хроматографа.
    а. Каким образом в прибор вводится проба?
    б. Опишите ионообменную смолу, используемую при разделении анионов.
    в. Какой детектор используется в ионном хроматографе и почему?
27. В каком порядке будут выходить анионы I^-, F^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-} из колонки со смолой с четвертичными аммониевыми фиксированными ионами?
28. Объясните назначение подавителя при разделении анионов в ионном хроматографе.
29. Предположим, что стандартный раствор содержит все пять анионов с концентрациями 50 ppm каждый. Используя данные рис. 9.13, из хроматограммы оцените концентрации ионов Cl^-, F^-, NO_3^- и SO_4^{2-} в пробе воды из водоема. Оцените погрешности такого определения.
30. Опишите наиболее простой способ измерения количества растворенных твердых веществ, общего количества ионизированных растворенных твердых веществ и содержания солей.
31. Дайте определение следующим понятиям:
    а. Удельное сопротивление;
    б. Электропроводность.
32. Электропроводность раствора равна 200 мСм/м. Переведите эту величину в мкСм/см.
33. Какой катион является наиболее подвижным в растворе? Во сколько раз более эффективно проводит ток этот катион по сравнению с другими катионами?
34. Какой анион является наиболее подвижным в растворе? Во сколько раз более эффективно проводит ток этот анион по сравнению с другими анионами?

35. Как измеряют содержание солей в природных водах?
36. Опишите устройство pH-селективного электрода.
37. Опишите устройство электрода, селективного к ионам кальция.
38. Электрод, селективный к ионам Ca^{2+}, откалибровали по стандартному раствору Ca^{2+} с концентрацией $1{,}00 \cdot 10^{-6}$. Измеренное значение потенциала составило -54 мВ.
    а. Постройте калибровочную зависимость.
    б. Проба подземной воды из области с высоким содержанием извести дала значение потенциала $+16$ мВ. Рассчитайте концентрацию иона Ca^{2+} в единицах ppm.
    в. Другая проба подземной воды дала значение потенциала -38 мВ. Рассчитайте концентрацию иона Ca^{2+} в единицах ppm для данного образца.
39. Опишите, как прокалибровать pH-селективный электрод перед измерением pH дождевой воды.
40. Чувствительность кальциевого электрода к ионам Ca^{2+} в 50 раз выше его чувствительности к ионам Mg^{2+} и в 1000 раз выше чувствительности к ионам Na^{+}. Предположим, что необходимо измерить концентрацию Ca^{2+} на уровне 1 ppm в пробе природной воды.
    а. Какая концентрация Mg^{2+} будет приводить к 3% погрешности при определении ионов Ca^{2+}?
    б. Какая концентрация Na^{+} будет приводить к 2% погрешности при определении ионов Ca^{2+}?
41. Дайте определение следующим понятиям, применяемым для природных вод:
    а. Щелочность;
    б. Способность нейтрализовать кислоту;
    в. Кислотность;
    г. Жесткость.
42. Почему измеренное значение pH является интенсивным фактором, а измеренное значение щелочности является фактором емкости?
43. Что такое природный органический материал, способный присоединять протон?
    а. Как много участков, способных присоединять протон, обычно содержится в органическом материале природных вод?
    б. Что является типичным природным органическим материалом, способным присоединять протон?
44. С использованием уравнений покажите, чем щелочность отличается от pH.
45. Какие величины pK_a имеют следующие ионы?
    а. $B(OH)_4^-$;
    б. HPO_4^{2-};
    в. HS^-.
46. Отобраны две пробы воды.
    В пробе 1: pH = 8,8 и $[HCO_3^-] = 0{,}01$ М.
    В пробе 2: pH = 7,0 и $[HCO_3^-] = 0{,}00$ М.
    а. Сравните щелочность этих двух проб.
    б. Какая из этих проб взята из озера с хорошими буферными условиями?

47. Величина pH в морской воде приблизительно равна 8. В морской воде $[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 2$ мМ. Какова щелочность морской воды? Обладает ли она хорошими буферными условиями?
48. Жесткость воды можно определить катионным вариантом ионной хроматографии. Опишите вариант ионной хроматографии для проведения такого измерения. При этом укажите следующее:
    а. Какие катионы вы собираетесь измерять и с какими уровнями концентраций?
    б. Какую ионообменную смолу следует использовать в разделительной колонке?
    в. Опишите работу подавляющего устройства и напишите соответствующие химические реакции.
    г. Какой детектор следует использовать?
49. Какой способ детектирования применяется для радиоактивных веществ, которые могут присутствовать в воде?
50. Опишите следующие приборы, которые используются для определения радиоизотопов в воде:
    а. γ-спектрометр;
    б. Пропорциональный счетчик.

Глава 10

ИСКОПАЕМЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВА: НАШИ ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Энергия существует в различных формах, включая солнечную, тепловую, электрическую и химическую энергии, и постоянно превращается из одной формы в другую. Например, когда животные совершают бег, в их телах химическая энергия, запасенная в углеводах, трансформируется в механическую, необходимую для сокращения мышц. На электростанции при сгорании угля образуется тепловая энергия, которая используется для превращения воды в пар. Пар вращает турбину, и механическая энергия вращающейся турбины производит электричество (электрическую энергию).

Согласно второму закону термодинамики в этом и других видах превращения энергии некоторое ее количество теряется. Например, когда вы едете в автомобиле, лишь приблизительно 10% химической энергии бензина превращается в механическую энергию движения. При этом 90% энергии превращается в теплоту, которая теряется в окружающем пространстве.

Всем формам жизни и всем сообществам необходимы постоянные источники энергии. Чем более развито сообщество в промышленном и технологическом отношении, тем больше требуется энергии. В настоящее время США и другие развитые страны получают бóльшую часть необходимой энергии за счет ископаемых видов топлива: угля, нефти и природного газа. Ископаемые виды топлива представляют собой остатки растений, животных и микроорганизмов, которые жили миллионы лет назад, были погребены и превратились в три вида топлива. Таким образом, энергетически современные сообщества почти полностью зависят от фотосинтеза, происходившего миллиарды лет назад. Ископаемые виды топлива, как и все живущие и когда-то жившие организмы, состоят из углеродных соединений. Большинство этих соединений являются углеводородами, которые содержат только углерод и водород. Различие в свойствах трех видов ископаемого топлива связано в первую очередь с различием состава углеводородов. Нефть, природный газ и уголь — превосходные виды топлива благодаря тому, что при их горении некоторая часть энергии углеводородных связей выделяется в виде интенсивной тепловой энергии, способной совершать полезную работу.

В данной главе рассматриваются источники энергии и обсуждается, почему ископаемые виды топлива являются столь хорошими источниками энергии. Рассказано об образовании, добыче, составе и использовании каждого из трех ископаемых видов топлива, а также о последствиях такого использования.

10.1. Использование энергии: общий исторический обзор

В человеческой истории по мере того, как сообщество развивалось, потребность в энергии возрастала. В первобытном обществе люди полагались на собственную работу, чтобы обеспечивать эту потребность. Они добывали пищу, охотясь на животных и собирая дикорастущие растения. С открытием огня теплоту, получаемую при сгорании дерева, стали применять для обогрева жилищ и приготовления пищи.

По мере развития цивилизации были одомашнены лошади и ослы и их стали использовать для обеспечения энергией в сельском хозяйстве, в транспортных целях и в других видах деятельности. Для совершения других видов работы стали потреблять энергию воды и ветра. В I веке до нашей эры у египтян были водяные колеса для размалывания зерна. В средние века в Европе были распространены ветряные мельницы, обеспечивавшие энергию для размалывания зерна и перекачки воды.

В первой четверти XIX века основными источниками энергии, помимо мускульной энергии людей и животных, были огонь, ветряные мельницы, водяные колеса (которые могли использоваться на лесопилках, текстильных фабриках и других небольших производствах). Большой рост потребления энергии произошел с изобретением паровой машины в конце XVIII века, в которой впервые тепловая энергия топлива превращалась непосредственно в полезную работу. Это стало началом индустриальной революции, периода, когда машины стали заменять труд людей и животных. В США преимущественно аграрная экономика преобразовалась в экономику, базировавшуюся на промышленном производстве. Благодаря тому, что паровые машины можно было располагать практически везде и обеспечивать беспрецедентными количествами энергии, доступность воды больше не диктовала, где можно было располагать производства. Паровые машины можно было поставить на колеса, и создание паровых локомотивов ознаменовало начало развития массового транспорта. Для работы новых машин потребовались огромные количества топлива. В течение 200 лет между 1725 годом и 1925 годом потребление энергии на душу населения в развитых странах увеличилось в 10 раз.

Изменение структуры потребления энергии в США с 1860 года показано на рис. 10.1. Первоначально в паровых машинах в качестве топлива применяли дрова — в том числе в паровых машинах на железнодорожных локомотивах и речных судах. Однако в 1830-х годах возник недостаток древесины и ее постепенно заменил уголь. В 1910 году уголь был источником 70% энергии, используемой в США. До конца XIX века нефть не стала основным источником энергии. Нефть впервые была открыта в США вблизи города Титусвилла в штате Пенсильвания в 1859 году и на Ближнем Востоке в Иране в 1908 году. В течение первых 60 лет после открытия в США нефть использовалась только при производстве керосина для освещения и обогрева.

Расширение использования нефти как основного источника энергии сопровождалось усовершенствованием двигателя внутреннего сгорания и расширением автомобильной промышленности. В транспорте нефть имеет громадное преимущество перед углем: бензиновые двигатели во много раз меньше и легче, чем паровые машины, работающие на угле.

Угольный газ, который часто сопутствует нефти, не применяли в качестве топлива до тех пор, пока не были созданы экономичные способы его транспортировки от источника до потребителя. В начале XX века 90% газа, сопутствующего нефти, просто бесполезно сжигали в факелах на месте источника. К 1945 году по территории США была проложена сеть трубопроводов, связывающая газовые месторождения, расположенные в основном на Среднем Западе, со штатами Среднего Востока и Северного Востока, где имелась наибольшая потребность в газе для обогрева.

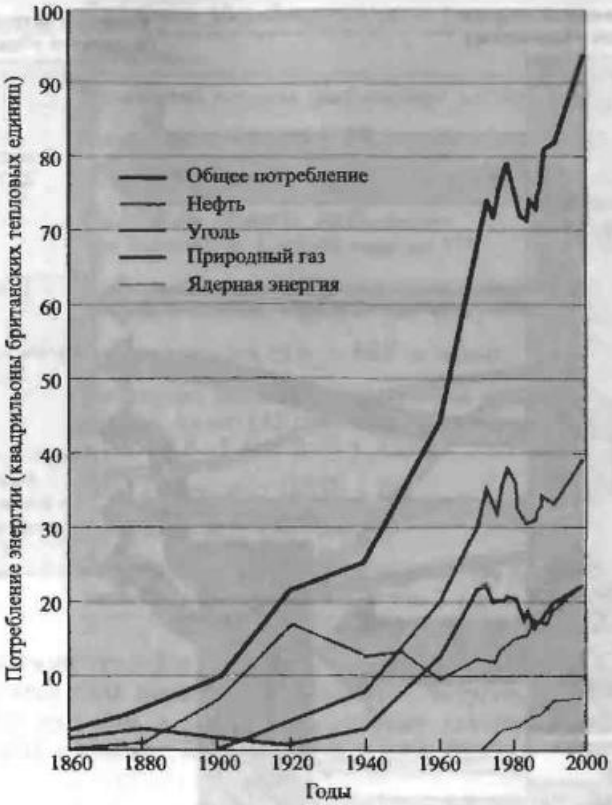


Рис. 10.1. Доли различных источников энергии в общем потреблении энергии в США. До 1880 года основным источником энергии была древесина, но затем резко стало увеличиваться использование угля. В течение первых трех четвертей XX века возросло потребление нефти одновременно с возрастанием числа автомобилей на дорогах США. Одновременно увеличивалось использование природного газа для обогрева жилищ. Короткий период снижения потребления топлива в 1970-х годах произошел в результате недостатка нефти, созданного основными странами-производителями нефти. На долю ядерной энергии по-прежнему приходится небольшая доля от общего количества потребляемой энергии. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 6th ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1998).

10.1.1. Использование энергии в наше время. В развитых странах мира энергия используется в следующих основных целях: (1) транспорт, (2) промышленные производства, (3) обогрев и охлаждение зданий, (4) производство электроэнергии. На рис. 10.2 суммированы основные источники и области потребления энергии.

Транспорт, включающий дорожные средства передвижения, поезда, суда и самолеты, потребляет приблизительно 26% всей энергии, вырабатываемой в США. Энергия на транспорте получается в основном за счет бензина и дизельного топлива, производимых из сырой нефти. Огромные количества требуются при производстве товаров, необходимых американцам для обеспечения высокого уровня жизни. Потребление энергии промышленными предприятиями, производящими эти товары, составляет приблизительно четвертую часть от общего потребления энергии в США. На обогрев и охлаждение жилищ и других зданий расходуется еще 13%. В промышленности энергия применяется приблизительно в равных долях из нефти, газа и электричества. Для обогрева и охлаждения зданий в основном используется при-

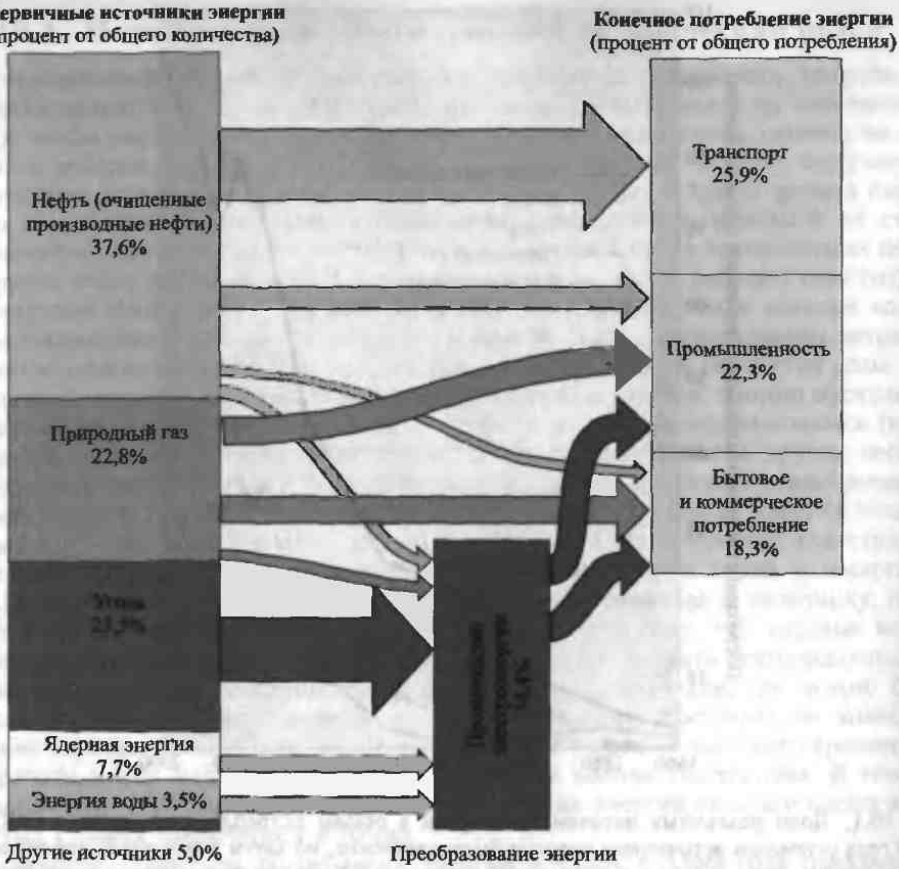


Рис. 10.2. Использование основных источников энергии в США. Транспорт практически полностью зависит от производных нефти. Уголь используется почти исключительно для производства электричества. Природный газ применяется приблизительно в равных долях для коммерческого и бытового обогрева и для промышленных целей.

родный газ и электричество. Свыше трети всего количества энергии, потребляемой в США, расходуется для производства электричества. Электричество, в отличие от ископаемого топлива, ядерной энергии и энергии воды, является не первичным источником энергии. Оно называется вторичным источником, потому что производится из первичного.

Рис. 10.2 показывает, что ископаемые виды топлива — нефть, природный газ и уголь — покрывают почти всю потребность в энергии в США. На долю ядерной, солнечной энергии, энергии воды и других менее распространенных источников приходится небольшая доля потребления энергии в США.

10.2. Энергия и мощность

Важно понимать различие между понятиями энергии и мощности. Энергия является способностью совершать работу и измеряется в таких величинах, как калории,

Таблица 10.1. Энергетические термины.

Термины	Значение
Калория (кал)	Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г воды на 1°C
Килокалория (ккал)	Одна тысяча калорий (1000 · 1 кал)
Джоуль (Дж)	Джоуль является стандартной единицей энергии: 4,18 Дж = 1 кал
Британская тепловая единица (BTU)	Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 фунта воды на 1°F
Квадрильон (Quad)	Один квадрильон (1000 триллионов) британских тепловых единиц: 1 quad = 10^{15} BTU
Лошадиная сила	Одна лошадиная сила = 4562 кг·м/мин.
Ватт (Вт)	Количество энергии при протекании электрического тока силой 1 Ампер (А) при разности потенциалов в один вольт (В): 1 Вт = 1 В · 1 А; 1 Вт = 1 Дж/сек
Киловатт (кВт)	Одна тысяча ватт (1000 · 1 Вт)
Мегаватт (МВт)	1 миллион ватт или 1000 кВт
Киловатт-час (кВт·ч)	Количество электрической энергии при протекании электрического тока мощностью 1 кВт в течение 1 часа

Джоули и британские тепловые единицы. Мощность — мера скорости, с которой используется энергия. Она выражается в единицах энергии, отнесенной ко времени, в калориях в секунду или в Джоулях в секунду (ваттах). Единицы, в которых измеряются энергия и мощность, поясняются в табл. 10.1.

10.3. Энергия, получаемая из топлива

Топливом называют вещества, которые сгорают в воздухе с выделением значительных количеств тепловой энергии. Процесс горения (или сгорания) является экзотермическим процессом окисления. Большинство материалов на земле — например, каменистые минералы и минеральные компоненты почвы, вода — находится уже в окисленных формах. Они не могут гореть и не могут использоваться в качестве источников тепловой энергии.

Что делает нефть, природный газ и уголь превосходными видами топлива? Ответ на этот вопрос лежит в их химическом строении. Ископаемые виды топлива состоят из углеводородов, которые окисляются при сгорании в достаточном количестве воздуха с образованием диоксида углерода и воды. Химические связи разрываются и образуются новые связи. В результате этого энергия выделяется в виде теплоты.

Уравнения реакции при сгорании метана (CH_4 — основной компонент природного газа) и октана (C_8H_{18} — компонент бензина) записываются в следующем виде:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{теплота};$$

$$2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O + \text{теплота}.$$

Когда эти углеводороды сгорают в воздухе, их углеводородные связи разрываются, так же как и связи между атомами в молекулах кислорода. Между атомами углерода и кислорода, а также между атомами водорода и кислорода образуются новые связи и получаются молекулы CO_2 и H_2O. В этих реакциях выделяется теплота, потому что энергия, высвобождающаяся при образовании новых связей в молекулах диоксида

Таблица 10.2. Средние значения энергий связей.

Тип связи	Энергия связи (ккал/моль)
C–H	99
C–C	83
C=C	147
C–O	85
C=O	173
C=O в CO_2	192
C–Cl	78
H–H	104
H–Cl	103
O–O	35
O–O в O_2	118
O–H	111
Cl–Cl	58

углерода и воды, больше энергии, необходимой для разрыва связей в молекулах углеводородов и кислорода. (Если бы энергия образования новых связей была меньше разрыва старых связей, тогда теплота поглощалась бы и реакция была бы эндотермической.)

Количество энергии, необходимое для разрыва 1 моля определенных связей, называется энергией связи. В табл. 10.2 приведены средние значения энергий связей в килокалориях, которые можно перевести в килоджоули, умножив значения на 4,18. Такие количества энергии выделяются при образовании связей между индивидуальными атомами.

Величины, приведенные в табл. 10.2, можно использовать для расчета тепловой энергии, выделяющейся при окислении 1 моля CH_4 до диоксида углерода и воды в соответствии с приведенной выше реакцией.

Так, при образовании новых связей выделяется больше энергии, чем поглощается энергии при разрыве связей в молекулах углеводорода и кислорода. Избыточная энергия (828 – 632 = 196 ккал) выделяется в виде теплоты. Так как при сгорании 1 моля CH_4 получается 196 ккал/моль теплоты, а молекулярная масса CH_4 составляет 16 г/моль, то тепловой эффект реакции равен приблизительно 12,25 ккал/г.

Таблица 10.3. Тепловые эффекты для некоторых видов топлива.

Топливо	Тепловой эффект (ккал/г)
Древесина (сосна)	4,3
Битуминизированный уголь	7,4
Антрацит	7,6
Сырая нефть	10,8
Бензин	11,5
Природный газ	11,7
Водород	33,9

Если сравнить теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 грамма CH_4, с приведенным в табл. 10.3 значением 11,7 ккал/моль для природного газа, можно заметить различие. Как будет показано далее, природный газ не является чистым CH_4, и примеси других компонентов понижают количество выделяющейся теплоты.

Эти расчеты объясняют ценность ископаемых видов топлива как источников энергии. При их горении разрываются многочисленные связи углерод–водород и образуются диоксид углерода и вода. При этом выделяется сравнительно большое количество энергии. Выходы энергии (тепловые эффекты) различных распространенных видов топлива приведены в табл. 10.3.

Пример 10.1.

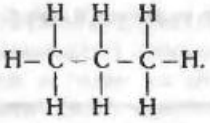
Сколько энергии выделяется при сгорании 1 моля пропана (C_3H_8)?

Решение.

1. Запишем уравнение химической реакции:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O.$$

2. Нарисуем структурную формулу углеводорода C_3H_8 и определим типы и числа разрываемых связей:



Видно, что разрываются 8 C–H связей, 2 C–C связи и 5 O–O связей.

3. Используя данные табл. 10.2, найдем энергию каждой связи и рассчитаем общее количество энергии для разрыва всех связей:

Связь	Энергия связи (ккал)	Число разрываемых связей	Энергия данного типа связей, отнесенная к молю углеводорода (ккал)
C–H	99	8	$8 \cdot 99 = 792$
C–C	83	2	$2 \cdot 83 = 166$
O–O	118	5	$5 \cdot 118 = 590$

Общее количество энергии для разрыва связей равно 1548 ккал.

4. Аналогично найдем энергию, выделяемую при образовании новых связей:

Связь	Энергия связи (ккал)	Число связей	Энергия данного типа связей, отнесенная к молю углеводорода (ккал)
C=O	192	6	$6 \cdot 192 = 1152$
O–H	111	8	$8 \cdot 111 = 888$

Общее количество энергии, освобождаемое при образовании новых связей, 2040 ккал.

5. Найдем разницу между расходуемой и выделяемой энергиями:

$$(2040 - 1548) = 492 \text{ ккал/моль}.$$

Таким образом, при сгорании 1 моля пропана (C_3H_8) выделяется 492 ккал/моль энергии. Учитывая молекулярную массу пропана, равную 44 г/моль, находим значение выделяемой энергии в расчете на 1 грамм пропана, равное 11,18 ккал/г. Если сравнить это значение со значением для метана (CH_4), равным 12,25 ккал/моль, то можно увидеть, что в случае пропана величина несколько меньше. Таким образом, чем больше отношение H/C, тем больше количество выделяющейся энергии.

Нефть представляет собой смесь преимущественно насыщенных углеводородов. Расчет для процесса сгорания нефти упрощается, если его представлять как реакцию между структурной метиленовой группой $-CH_2-$ и кислородом. При такой записи разрывается одна связь C–C в расчете на одну группу $-CH_2-$:

$$2(-CH_2-) + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O.$$

Таким образом, в соответствии с такой записью химической реакции при сгорании нефти выделяется 292 ккал/моль или 10,4 ккал/г энергии. При увеличении длины углеводорода соотношение H/C уменьшается.

Пример 10.2.

Какое количество энергии выделяется при сгорании 1 моля этана (C_2H_6)?

Ответ.
344 ккал/моль.

10.4. Нефть

10.4.1. Образование нефтяных месторождений. Нефть, вероятно, образовалась из микроскопических морских организмов, живших когда-то в огромном количестве в неглубоких прибрежных водах. Когда организмы умирали, их остатки скапливались в донных отложениях, в которых кислорода было недостаточно для окисления органического материала. Через миллионы лет органический материал оказался погребенным под отложениями. В некоторых местах моря высохли и образовалась новая поверхность суши. Погребенный органический материал подвергся действию высоких температур и давления. В результате химических реакций некоторая часть органического материала превратилась в жидкие (сырая нефть) и газообразные углеводороды (природный газ).

Основываясь на представлениях об истории земли, геологи способны выявлять основные геологические признаки, указывающие на присутствие больших скоплений нефти (рис. 10.3). Также они оценивают размер нефтеносного образования, его расположение и другие факторы, которые определяют экономическую осуществимость добычи нефти.

Нефть и природный газ обычно находятся вместе. Они встречаются в пористых, проницаемых грунтах, называемых коллекторной породой. Порода рассматривается как пористая, если она, как губка, содержит открытые пространства в структуре, в которых могут скапливаться газы и жидкости. Порода оказывается проницаемой, если пространства связаны между собой таким образом, что газы, вода и нефть способны мигрировать по порам. Пористость коллекторной породы, которая обычно представляет собой песчаник или известняк, варьируется от 10% до 30%. Обычно половина пористого пространства занята водой.

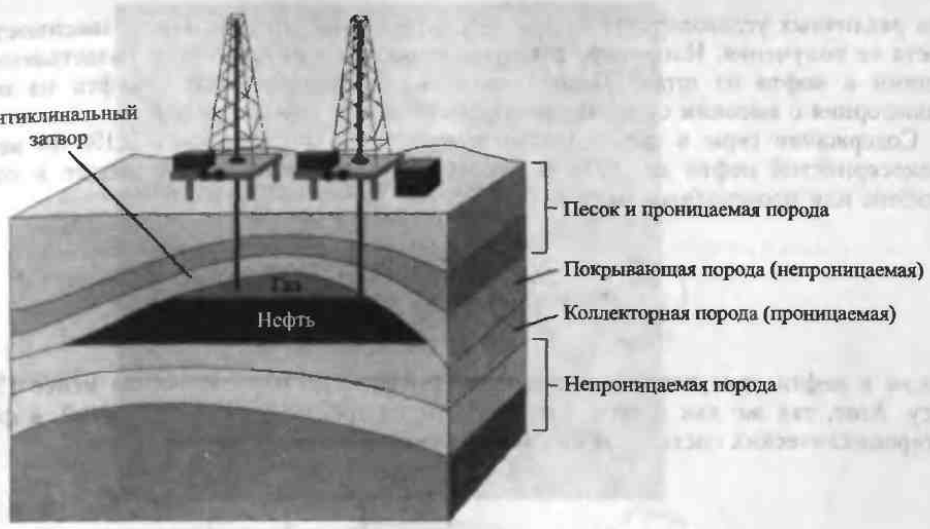


Рис. 10.3. Геологические особенности нефтяных и газовых месторождений: в результате складчатости геологических слоев и разрывов в них нефть и газ оказываются запертыми под куполом непроницаемой породы.

Чтобы нефть накопилась в достаточном количестве, поверх коллекторной породы должен быть слой непроницаемой каменистой породы (известной как покрывающая порода), препятствующий жидкостям и газам из нефтеносного слоя подниматься вверх. Также должны быть складки или сдвиги каменистых слоев, чтобы образовался купол или антиклинальный затвор, под которым удерживаются нефть и природный газ. Этот затвор, который может простираться на многие километры, препятствует боковому движению жидкостей и газов в коллекторной породе и способствует их накоплению. Со временем жидкости и газы в коллекторной породе разделились в соответствии с их плотностями. Из-за того, что нефть и природный газ имеют меньшие плотности, чем вода, они располагаются поверх воды и накапливаются прямо под антиклинальным затвором. При этом газ располагается поверх нефти (рис. 10.3).

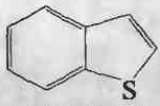
Нефть нелегко извлечь из месторождения, потому что она диспергирована в порах коллекторной породы и ее необходимо вытеснить оттуда. Нефть и газ находятся под давлением. Бурение в коллекторную породу дает выход давлению и сырая нефть выталкивается по буровой скважине. Если давление достаточно высокое, то нефть фонтанирует. По мере выхода нефти давление постепенно понижается и скорость потока снижается. Обычно нефтяное месторождение перестает быть продуктивным после извлечения уже примерно третьей части имеющейся в нем нефти. Это означает, что на один баррель полученной нефти под землей остаются еще два барреля нефти. Еще треть нефти можно получить, восстановив пластовое давление в месторождении. Для восстановления давления бурятся дополнительные скважины, и по ним в коллекторную породу закачивается вода, пар или газ, такой как диоксид углерода или азот, чтобы заставить подняться дополнительное количество нефти. Восстановление пластового давления является дорогостоящим. Является ли оно оправданным, зависит в первую очередь от цены на нефть.

10.4.2. Состав нефти. Сырая нефть представляет собой сложную смесь из тысяч органических соединений. Большинство из этих соединений — углеводороды, такие как алканы, циклоалканы, алкены и ароматические углеводороды. Соотноше-

ния различных углеводородов в образце сырой нефти варьируются в зависимости от места ее получения. Например, доля углеводородов с линейными и разветвленными цепями в нефти из штата Пенсильвания намного выше, чем в нефти из штата Калифорния с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Содержание серы в сырой нефти изменяется в интервале от 0,1% по весу в низкосернистой нефти до 3,7% в высокосернистой нефти. Сера входит в состав тиофена или производных тиофена:

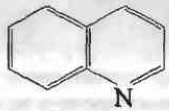
Тиофен



2,3-Бензотиофен

Также в нефти присутствуют азотные соединения, но их содержание менее 1% по весу. Азот, так же как и сера, входит в состав органических соединений, в форме гетероциклических систем, таких как тиазол и хинолин:

Тиазол



Хинолин

10.4.3. Перегонка нефти. Сырая нефть в том виде, в котором она получается, имеет немного применений. Для последующего использования она должна быть разделена на фракции фракционной дистилляцией на нефтеперегонном производстве (рис. 10.4). Фракционная дистилляция — это процесс разделения углеводородов в соответствии с их температурами кипения.

На рис. 10.4 показаны основные части дистилляционной колонны. Колонна может иметь высоту до 30 метров. В нижней части колонны сырая нефть нагревается приблизительно до 500°С и большинство углеводородов испаряются. Смесь горячих паров поднимается по разделительной колонне, отдельные компоненты этой смеси конденсируются и накапливаются на различных уровнях. Вверх по колонне температура понижается. Более легколетучие фракции с низкими температурами кипения конденсируются в верхней части колонны. Высококипящие, менее летучие фракции конденсируются в нижней части. Все не сконденсировавшиеся газы выводятся сверху колонны. Все остаточные, неиспарившиеся углеводороды, собираются внизу колонны и направляются в колонну вакуумной дистилляции, где они испаряются при пониженном давлении для дальнейшего разделения. В таком процессе получается полный набор углеводородов, необходимых для последующего использования. Свойства и области использования основных фракций процесса разделения нефти перечислены в табл. 10.4.

Относительное количество каждой фракции, получаемой фракционной перегонкой, зависит от состава исходной сырой нефти и редко соответствует потребностям покупателей. До появления автомобилей наиболее востребованной была фракция керосина, который использовался для обогрева и освещения. В настоящее время наиболее необходима более легколетучая фракция, известная как бензин прямой перегонки, который используется в качестве автомобильного топлива (табл. 10.4).

Чтобы удовлетворить возрастающие потребности в бензине, необходимо превращать более высококипящие фракции в бензин в процессе крекинга. Более высококипящие фракции содержат длинноцепочечные углеводороды, потребность в которых невелика. При нагревании под давлением в отсутствии воздуха длинноцепочечные

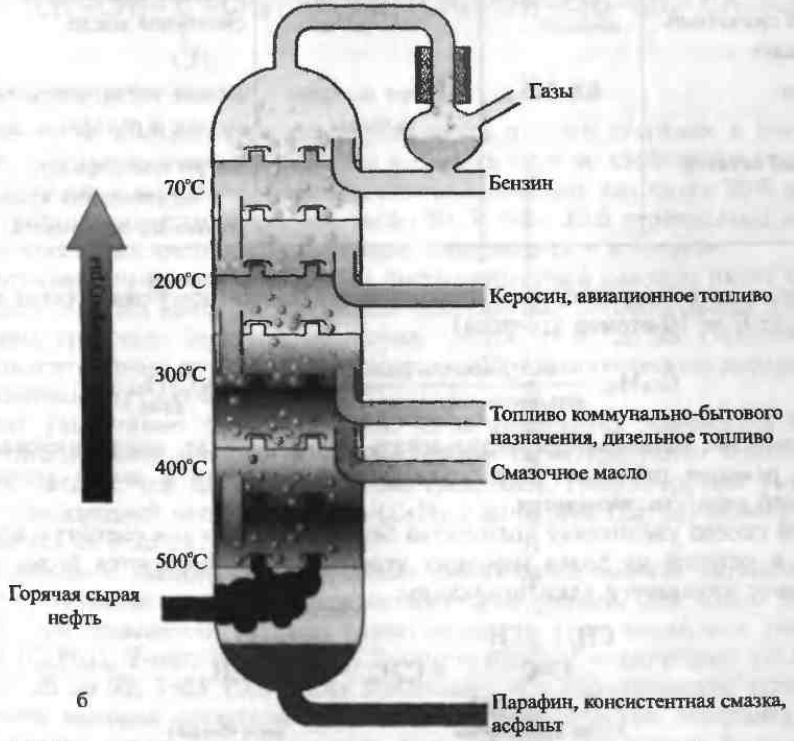


Рис. 10.4. (а) Дистилляционная колонна на перегонном производстве. (б) Сырая нефть нагревается внизу дистилляционной колонны и большая часть углеводородных составляющих испаряется. В колонне температура понижается с увеличением высоты. Высококипящие компоненты или фракции конденсируются в нижней части колонны. Низко кипящие компоненты (в том числе бензиновая фракция) конденсируются вверху колонны. Сконденсированные фракции выводятся на различных уровнях по высоте колонны.

Таблица 10.4. Типичные нефтяные фракции.

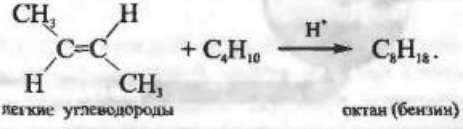
Фракция	Температура кипения (°C)	Состав	Использование
Газ	До 20	Алканы от CH_4 до C_4H_{10}	Синтез других производных углерода; топливо
Петролейный эфир	20-70	C_5H_{12}, C_6H_{14}	Растворитель; добавка к бензину при использовании в условиях холодной погоды
Бензин	70-180	Алканы от C_6H_{14} до $C_{10}H_{22}$	Топливо для бензиновых двигателей
Керосин	180-230	$C_{11}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$	Топливо для реактивных двигателей
Легкий газойль	230-305	От $C_{13}H_{28}$ до $C_{17}H_{36}$	Топливо для печей и дизельных двигателей
Тяжелый газойль и легкий смазочный дистиллят	305-405	От $C_{18}H_{38}$ до $C_{25}H_{52}$	Топливо для электростанций; смазочное масло
Смазки	405-515	Более высокие алканы	Вязкие масла, консистентные смазки и парафины; вазелин
Твердый остаток			Битум или асфальт для изготовления кровли и дорожных материалов

некоторые из которых относятся к необходимому бензиновому ряду (такие молекулы содержат от 6 до 10 атомов углерода):

$$C_{14}H_{30} \xrightarrow[\text{катализатор, отсутствие воздуха}]{400^\circ C - 600^\circ C \text{ и давление}} \underset{\text{алкан}}{C_7H_{16}} + \underset{\text{алкен}}{C_7H_{14}}.$$

Если в качестве катализатора использовать алюмосиликат, импрегнированный калием, то реакция протекает при более низком давлении и выход углеводородов бензинового ряда увеличивается.

Другой способ увеличения количества бензиновой фракции состоит в проведении реакции, в которой из более коротких углеводородов образуются более длинные. Этот процесс называется алкилированием:

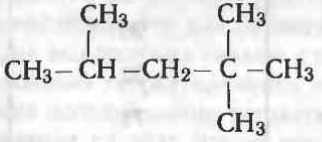


С помощью реакций крекинга и алкилирования доля бензиновой фракции, получаемой из сырой нефти, может быть увеличена с приблизительно 20% до 40–45%.

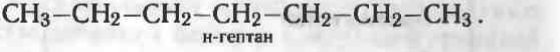
Чтобы удовлетворить возрастание потребности в топливе для обогрева в зимние месяцы, нефтеперегонное производство может быть переключено на обратный процесс, в ходе которого меньшие по размеру углеводороды соединяются с образованием больших.

10.4.4. Октановое число. Прямоточный бензин состоит в основном из линейных цепей углеводородов и обладает ограниченными свойствами в качестве автомобильного топлива. Высокое содержание линейных цепей углеводородов приводит к тому, что топливо загорается до того, как свеча зажигания воспламенит его. При таком преждевременном воспламенении слышен стук и это приводит к потере мощности двигателя и к его постепенному разрушению. Тенденция бензина вызывать стук оценивается в соответствии с относительной шкалой, известной как октановое число.

Октановое число было введено в 1927 году, когда по отдельности было протестировано большое количество линейных и разветвленных углеводородов бензинового ряда при работе стандартного двигателя. Было найдено, что наилучшим топливом является разветвленный углеводород 2,2,4-триметилпентан, который сгорает без стука. Для этого углеводорода было задано октановое число, равное 100. Напротив, линейный углеводород н-гептан вызывал значительный стук и для него было задано число 0.



2,2,4-триметилпентан (изооктан)



н-гептан

Октановое число обычного бензина определяется при его сгорании в стандартном двигателе путем сравнения его свойства вызывать стук со свойствами стандартных смесей изооктана и н-гептана. Бензину, который работает как смесь 90% изооктана и 10% н-гептана, задается октановое число 90. В табл. 10.5 перечислены октановые числа для некоторых чистых углеводородов, содержащихся в бензине.

Прямоточная бензиновая фракция из дистилляционной колонны имеет октановое число между 50 и 55, слишком низкое для современных автомобильных двигателей, для которых требуется бензин с октановым числом от 87 до 93. Октановое число можно повысить тремя путями: (1) крекингом, (2) каталитическим реформингом и (3) добавлением улучшающих добавок.

Крекинг увеличивает октановое число из-за увеличения содержания более коротких углеводородов, которые в общем случае характеризуются более высоким октановым числом, чем длинноцепочечные (рис. 10.5). Например, при уменьшении длины углеводородной цепи от гептана (C_7H_{16}) до бутана (C_4H_{10}) октановое число увеличивается от 0 до 94.

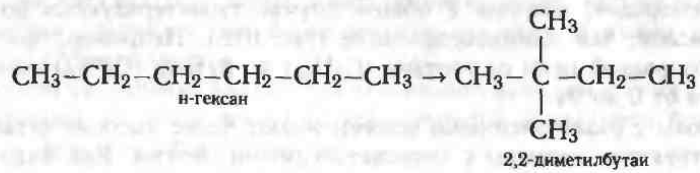
Углеводороды с разветвленными цепями имеют более высокие октановые числа, чем соответствующие изомеры с неразветвленными цепями. Как видно из данных табл. 10.5, при повышении степени разветвленности трех изомерных гексанов — н-гексана (C_6H_{14}), 2-метилпентана и 2,2-диметилбутана — октановое число увеличивается с 25 до 92. Табл. 10.5 также показывает, что ароматические углеводороды имеют более высокие октановые числа, чем неароматические. Например, бензол, толуол и ксилол имеют октановые числа, большие 100. Эти данные были получены сравнением топлива с образцами, содержащими изооктан (октановое число 100) и известные количества октановой улучшающей добавки. При получении октанового числа используют переводную таблицу.

Следовательно, если можно увеличить содержание разветвленных и ароматических углеводородов, то октановое число повысится. Такое улучшение октанового числа достигается в процессе каталитического реформинга, процесса, в котором пары углеводородов прямоточного бензина нагреваются в присутствии подходящего

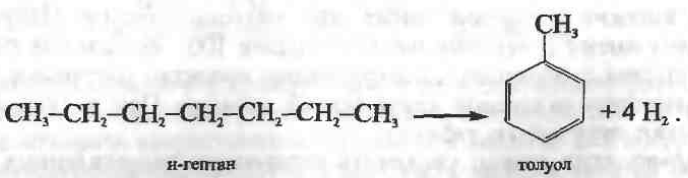
Таблица 10.5. Октановые числа отдельных углеводородов.

Название	Формула	Октановое число
Линейные и разветвленные углеводороды		
н-бутан	C_4H_{10}	94
н-пентан	C_5H_{12}	62
2-метилбутан		94
н-гексан	C_6H_{14}	25
2-метилпентан		73
2,2-диметилбутан		92
н-гептан	C_7H_{16}	0
2-метилгексан		42
2,3-диметилпентан		90
2-метилгептан	C_8H_{18}	22
2,3-дметилгексан		71
2,2,4-триметилпентан (изооктан)		100
Ароматические углеводороды		
Бензол		106
Толуол		118
о-ксилол		107
п-ксилол		116

катализатора, такого как платина. При этом н-гексан, к примеру, превращается в 2,2-диметилбутан:

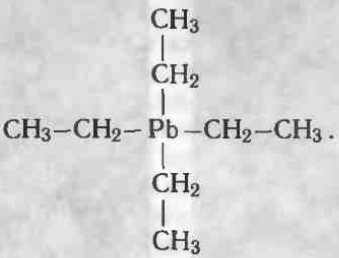


Также н-гептан можно превратить в толуол при нагревании гептана при температурах от 500°C до 600°C при высоком давлении в присутствии $Re-Pt-Al_2O_3$ катализатора:



Октановое число бензина также можно повысить, добавляя специальные добавки или средства повышения октанового числа. До 1975 года такой наиболее широко

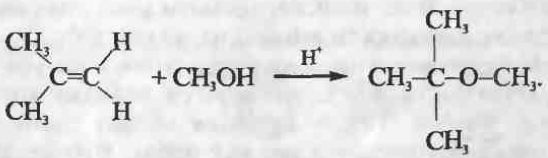
используемой добавкой был тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$, который был одновременно дешевым и эффективным:



тетраэтилсвинец

В результате добавления всего лишь 0,1% тетраэтилсвинца октановое число бензина увеличивается на 10–15 пунктов. Однако свинец является токсичным элементом. Признание опасности для здоровья, связанной с его выбросом в атмосферу с автомобильными выхлопными газами, привело к обязательному постепенному прекращению использования тетраэтилсвинца в качестве добавки к бензину. Следующей причиной снижения использования тетраэтилсвинца было узаконенное в 1975 году требование установления на всех новых автомобилях каталитических дожигателей выхлопных газов, снижающих выброс загрязняющих веществ. В автомобилях с каталитическими дожигателями можно использовать только бензин без свинцовых добавок, потому что свинец дезактивирует катализатор.

Вместо тетраэтилсвинца в качестве средств повышения октанового числа применяют метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метанол и этанол, которые сами характеризуются высокими октановыми числами (табл. 10.6). Наиболее распространенным средством повышения октанового числа является метил-трет-бутиловый эфир, который получается при реакции между метанолом и изобутеном в присутствии кислотного катализатора:



Метил-трет-бутиловый эфир получают там, где производится изобутен в реакции каталитического крекинга. Однако после того, как метил-трет-бутиловый эфир был обнаружен в водных источниках, американское Агентство по защите окружающей среды приняло во внимание его возможное влияние на здоровье и рекомендовало снизить его использование.

Таблица 10.6. Октановые числа добавок к бензину.

Вещество	Октановое число
Метанол	107
Этанол	109
Метил-трет-бутиловый эфир	116
Этил-трет-бутиловый эфир	118

Рис. 10.5. Нефть можно извлекать (а) из нефтеносных сланцев, осадочных пород с высокими содержаниями углеводородного материала, называемого керогеном, и (б) из битуминозных песков, представляющих собой смесь песчаника и черного, высокосернистого смоляного вещества, называемого битумом.

Метанол и этанол, которые сами могут использоваться в качестве топлива, добавляются к бензину в количестве до 10%. Такие смеси называются бензоспиртом. Использование метанола в качестве альтернативного топлива рассматривается в главе 12.

10.4.5. Нефтеносные сланцы и битуминозные пески. В основном неиспользованным источником нефти являются нефтеносные сланцы (рис. 10.5а), распространенная осадочная порода, содержащая твердый органический материал, называемый керогеном. Этот материал состоит в основном из тяжелых углеводородов с добавками небольших количеств серо-, азот- и кислородсодержащих соединений. Нефтеносные сланцы находятся вблизи поверхности земли и их можно добывать таким же образом, как уголь. Когда нефтеносные сланцы перемалываются и нагреваются в отсутствии воздуха при температурах 450–500°С, образуется тяжелая коричневая жидкость, называемая сланцевой смолой. После удаления из нее серо- и азотсодержащих примесей ее можно перерабатывать так же, как нефть. При фракционной перегонке сланцевой смолы получаются в основном высокомолекулярные углеводороды, из которых затем в процессе крекинга можно получить необходимые углеводороды бензинового ряда.

В США имеются обширные отложения нефтеносных сланцев, в основном в штатах Юта и Вайоминг. Существующие технологии позволяют разрабатывать данный источник, но при этом прежде необходимо решить некоторые экологические и экономические проблемы. Например, при разработке нефтеносных сланцев получаются очень большие количества отработанной породы. Так как эта порода имеет щелочную среду и в ней недостаточно питательных веществ, то мало какие растения будут расти на ней. Кроме того, для получения одного объема сланцевой смолы требуется 2–4 объема воды. Если цена нефти относительно низкая, тогда разработка нефтеносных сланцев для получения топлива не является экономически оправданной.

Другой потенциальный источник нефти — битуминозный песок, который состоит в основном из песчаника, смешанного с черной смолой, называемой битумом (рис. 10.5б). В битуминозном песке количество битума обычно не превышает 15%

по весу. В США имеются большие его отложения, в частности в штате Юта, но наибольшие найденные запасы имеются в северной части канадской провинции Альберта, где они располагаются ближе к поверхности, чем в США, и более доступны для разработки. Процесс разработки таких месторождений включает закачивание в битуминозные пески пара под давлением для перевода битума в жидкое состояние, чтобы он мог подняться на поверхность, где его далее собирают. После очистки нефть можно переработать обычным способом.

Получение нефти из битуминозных песков — дорогой процесс и для его осуществления требуются большие затраты энергии. Как и в случае с нефтеносными сланцами, будущее битуминозных песков как источника энергии будет определяться экологическими и экономическими аспектами. По мере исчерпания запасов нефти интерес к нефтеносным сланцам и битуминозным пескам без сомнения будет возрастать.

10.4.6. Нефтехимическая промышленность. Нефть является основным источником углеводородов, необходимых в качестве исходных веществ в синтезе органических соединений, которые используются при производстве пластмасс, синтетических волокон, синтетического каучука, пестицидов, фармацевтических препаратов и многих других потребительских товаров (рис. 10.6). Для этого в настоящее время расходуется приблизительно 10% переработанной нефти. Органические соединения, которые синтезируют из углеводородов нефти, называются нефтехимическими продуктами. Предполагается, что в будущем, когда запасы нефти значительно уменьшатся, большее количество органических соединений будут производить на основе синтез-газа, получаемого из угля в качестве исходного материала.

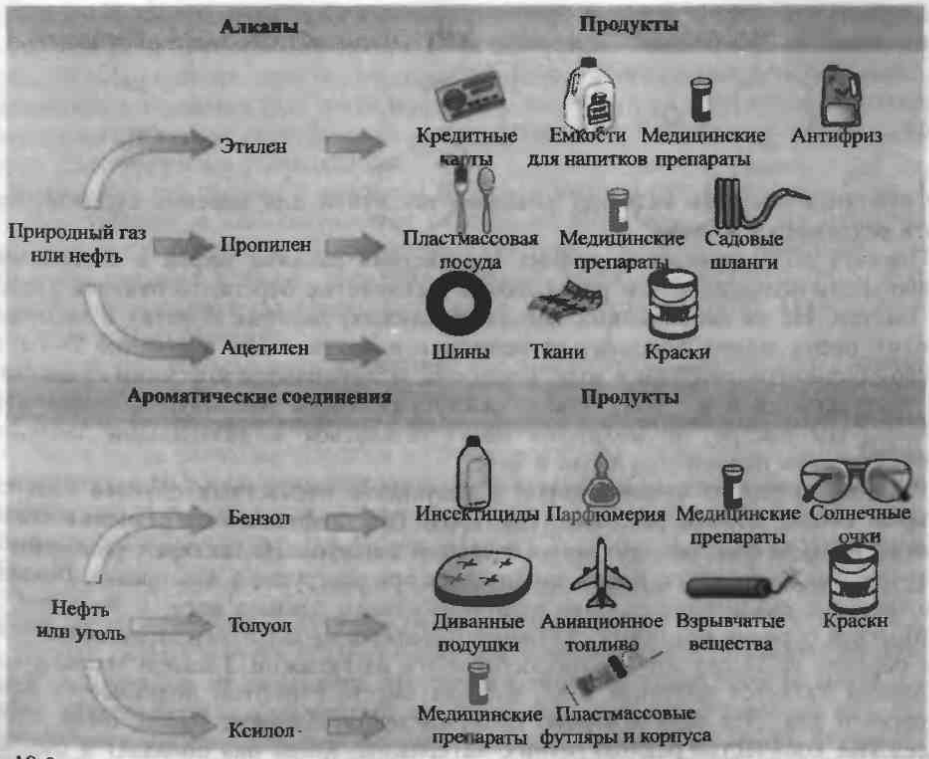


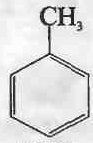
Рис. 10.6. Некоторые продукты, получаемые из химических веществ, произведенных из нефти.

10.4.7. Нефтяное загрязнение. Производство, транспортировка и использование нефти оказывает значительное влияние на окружающую среду. Самый ужасный разлив нефти в истории США произошел в марте 1989 года, когда супертанкер «Эксон Вальдез» сел на мель южнее нефтяного терминала в городе Вальдез на Аляске и произошел разлив 260000 баррелей сырой нефти в пролив Принца Уильяма Зунда. Более чем на 1000 миль побережье было загрязнено нефтью. Погибло более 10 тысяч морских птиц и по крайней мере 1000 морских выдр.

Когда сырая нефть разливается в океан, она диспергируется и изменяет многие физические и химические процессы. Почти все компоненты нефти менее плотные, чем вода, и не растворимы в ней. Они остаются на поверхности океана в виде слоя, который постепенно становится все более тонким, распространяясь по поверхности. Наиболее легкоиспаряющиеся компоненты слоя (приблизительно 25% нефти) испаряются в атмосферу. Менее летучие компоненты разбиваются волнами на мелкие капли, которые оказываются диспергированными в воде. Вблизи побережья капельки нефти адсорбируются на частичках взвешенного песка и ила и тонут. На океанской поверхности под действием ударов волн и ветра нефть взбивается в эмульсию нефти в воде. Постепенно бактерии и солнечный свет разрушают нефть, оказавшуюся на берегу, и нефть на океанской поверхности, но в холодной морской воде эти процессы протекают очень медленно. Небольшая доля нефти, которая тяжелее воды, тонет на дно, где может обволакивать и уничтожать придонные организмы.

В сырой нефти также содержатся ароматические углеводороды, в которых к бензольным кольцам присоединены одна или две метильные группы:

бензол



толуол

п-ксилол

Эта нефтяная фракция является наиболее токсичной для морских существ, когда нефть разливается в океан.

Оценить долговременный эффект воздействия разлива нефти в океане очень трудно. Если большие волны разбиваются о скалистые берега, то очистка происходит быстро. Но на защищенных песчаных пляжах, соляных болотах и приливных отмелях нефть может покрываться наносами и сохраняться в течение 2–3-х лет. Углеводороды нерастворимы в воде. Когда они заглатываются морскими существами, они растворяются в жировых тканях животных. Рыбы разлагают и выбрасывают углеводороды быстро, но моллюски могут оставаться загрязненными длительное время, сохраняя неприятные запах и вкус.

Разливы нефти из супертанкеров в результате несчастных случаев вызывают большой общественный резонанс. Но почти 70% нефтяного загрязнения океанов происходит из-за обычных, рутинных операций танкеров. На танкерах часто имеются протечки. Также зачастую нефть проливается при разгрузке и дозаправке. Большинство танкеров умышленно сливают нефтяные отходы прямо в море.

Морское бурение нефтяных скважин приводит к небольшому загрязнению, главным образом из-за случайных выбросов нефти из скважин. Главной экологической проблемой является попутная вода, которая вместе с нефтью поднимается наверх с морского дна. Эта вода древнего происхождения содержит барий, цинк, свинец и следовые количества радиоактивных материалов. Когда она попадает в океан, то уничтожает естественных обитателей в этом районе. Также озабоченность вызывает

глинистый буровой раствор, который используется в качестве смазочного материала в скважине. В нем содержатся лигнит, барий и другие вещества. После использования его обычно закачивают в море. Глина способна похоронить и уничтожить обитающие на дне организмы, которые составляют значительную часть морской пищевой цепи. Наиболее серьезные последствия работы морских буровых установок проявляются на побережье, где построенные сооружения для приема нефти разрушают заболоченные территории.

Моторные суда являются источником загрязнения нефтепродуктами вод в зонах отдыха. Многие суда с подвесными двухтактными двигателями работают на смеси масла и бензина и выбрасывают с выхлопными газами топливо, сгоревшее не полностью. Многие годы выбросы загрязняющих веществ моторными судами не регулировались. Но с 1998 года американское Агентство по защите окружающей среды ввело строгие ограничения для новых подвесных двигателей.

Значительной причиной загрязнения нефтепродуктами является неправильное удаление смазочного масла из картеров машин и автомобилей. Многие владельцы автомобилей при замене моторного масла сливают отработанное масло в ливневую канализацию и в другие места, откуда оно попадает в ручьи, реки и подземные воды. Немногие представляют себе, что всего лишь 1 литр масла может загрязнить 9 миллионов литров питьевой воды или образовать нефтяную пленку площадью около 0,7 гектара. Из-за этой опасности во многих местах созданы центры, куда можно принести отработанное моторное масло для переработки.

10.5. Природный газ

Геологические условия, необходимые для образования природного газа, аналогичны условиям образования нефти (рис. 10.3). Как было показано выше, нефть и газ часто находятся вместе, но природный газ обнаруживают и отдельно. При образовании природного газа часть исходного, погребенного органического материала превратилась в легкие газообразные углеводороды, а при образовании нефти образовались более тяжелые углеводороды.

Природный газ состоит в основном из CH_4 и небольшого количества C_2H_6, C_3H_8 и C_4H_{10}. Обычно в нем содержится от 60% до 80% CH_4, и состав изменяется в зависимости от источника. В природном газе также содержатся небольшие количества более высоких алканов, диоксида углерода, азота, сероводорода (H_2S) и гелия. Наибольшие производства природного газа в США есть в штатах Техас, Луизиана, Оклахома и Нью-Мексико.

Прежде чем использовать природный газ в качестве коммерческого топлива, его обрабатывают с целью удаления диоксида углерода, серных соединений, водяного пара и большинства углеводородов с молекулярной массой, превышающей молекулярную массу C_2H_6. Диоксид углерода в газе нежелателен из-за того, что он уменьшает теплоотдачу, а H_2S вызывает коррозию. Водяной пар может вызывать проблемы, если конденсируется в трубопроводах. После очистки природного газа в него добавляют смесь пропилмеркаптана ($CH_3CH_2CH_2SH$) и бутилмеркаптана ($CH_3CH_2CH_2CH_2SH$), имеющих отвратительный запах, в количестве несколько частей на миллион. Примесь этих веществ не снижает горючие свойства природного газа, но придает ему плохой запах, что облегчает определение утечек.

Пропан (C_3H_8) и бутан (C_4H_{10}) являются ценными сопутствующими продуктами. После извлечения из исходного природного газа эти газы превращаются в жидкость, известную как сжиженный нефтяной газ, который продается как топливо для обогрева. Другим важным побочным продуктом является гелий, который часто присутствует в исходном природном газе. Его используют для создания инертной

атмосферы при сварке. Так как он легче воздуха, то им заполняют аэростаты. После сжижения гелия (−269°C) его используют для охлаждения сверхпроводящих магнитов в приборах для магнитной резонансной томографии.

Природный газ нетоксичен и относительно безопасен, но многие ошибочно считают его опасным. Это недопонимание исходит к началу XX века, когда по трубам в дома подавался каменноугольный газ (обсуждается в следующем разделе) — токсичная смесь оксида углерода и водорода. Но естественно, если природный газ накапливается в замкнутом объеме, искра вызовет его воспламенение и взрыв.

Природный газ является относительно дешевым превосходным топливом и имеет много преимуществ перед углем и нефтью. Он горит чисто и не оставляет остатков, дает больше теплоты в расчете на единицу веса, чем любой другой вид обычного топлива (табл. 10.3). Он дает меньше диоксида углерода в расчете на единицу энергии, чем другие виды ископаемого топлива и обычно при его сгорании не образуются оксиды серы. Разветвленная система трубопроводов, во всех направлениях пересекающая территорию США и доставляющая газ непосредственно к потребителям, уменьшает потребности в устройствах для хранения.

10.6. Уголь

10.6.1. Образование угольных отложений. Триста миллионов лет назад, когда на Земле было намного теплее, чем сейчас, растения росли в огромных количествах в протяженных тропических болотах с пресной водой. Когда густая растительность умирала, некоторая часть растений погружалась под воду, прежде чем как обычно окислиться атмосферным кислородом. В отсутствие воздуха разложение протекало лишь в малой степени. Материал накапливался и оказывался погребенным под отложениями, опавшими листьями и другой растительностью. Со временем он был спрессован и превратился в коричневый органический материал, известный как торф. В некоторых районах из-за происходивших геологических изменений торф оказывался погребенным еще глубже. Увеличивающееся давление спрессовывало его в более твердый материал лигнит или бурый уголь.

Через тысячи лет более глубокое залегание и повышение температуры и давления превратили лигнит в различные степени битуминозного угля (известного также как мягкий уголь). В областях, где в результате деформации и подъема каменных пород образовывались горы, происходили дальнейшие изменения. Очень высокие давления и температуры, которые сопровождали эти геологические процессы, превратили битуминозный уголь в антрацит (или твердый уголь).

На каждом этапе перехода от торфа к антрациту протекали химические реакции. Выделялись легкоиспаряющиеся соединения, содержащие углерод, кислород и водород. Содержание воды в изменяющемся материале снижалось, а содержание углерода увеличивалось (табл. 10.7). В то же самое время материал становился твердым и блестящим. Качество угля как топлива увеличивается с повышением содержания углерода. В антраците содержание углерода составляет приблизительно 90%, и это наиболее ценный вид угля. Торф, строго говоря, не является углем и рассматривается как низкокачественное топливо из-за высокого содержания воды (90%) и низкого содержания углерода (5%). Однако в некоторых районах мира высушенный торф используется как топливо. Расположение основных месторождений угля в США показаны на рис. 10.7. Бóльшая часть антрацита уже разработана.

10.6.2. Состав угля. Уголь является сложной смесью органических соединений и в основном состоит из углерода, углеводородов и небольших количеств кислород-, азот- и серосодержащих соединений. По сравнению с нефтью в угле содержится зна-

Таблица 10.7. Характеристики различных типов угля.

Тип угля	Углерод (%)	Вода (%)	Тепловое качество
Торф	5	90	Очень низкое
Лигнит	30	40	Низкое
Полубитуминозный уголь, черный лигнит	40	9	Среднее
Битуминозный уголь	65	3	Высокое
Антрацит	90	3	Высокое
Показатели могут значительно варьироваться в зависимости от источника угля			

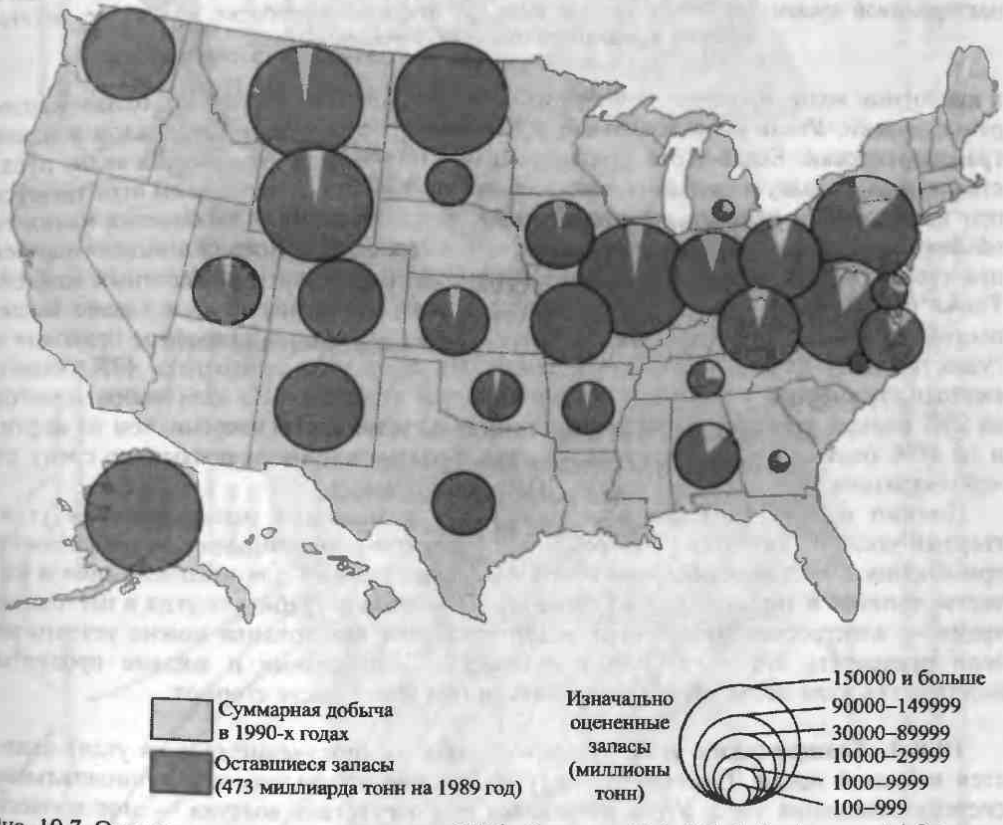


Рис. 10.7. Основные месторождения угля в США. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 6th ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1998).

чительно больше ароматических углеводородов, в том числе многих полициклических ароматических соединений и в результате этого — значительно меньше водорода. Состав угля зависит от его типа и расположения месторождения.

10.6.3. Проблемы, связанные с использованием угля. Бóльшая часть угля добывается из земли открытой разработкой, которая разоряет землю, если только не предпринимаются адекватные меры для ее исправления (рис. 10.8). И при открытой, и при подземной разработке образуются огромные количества пустой породы,

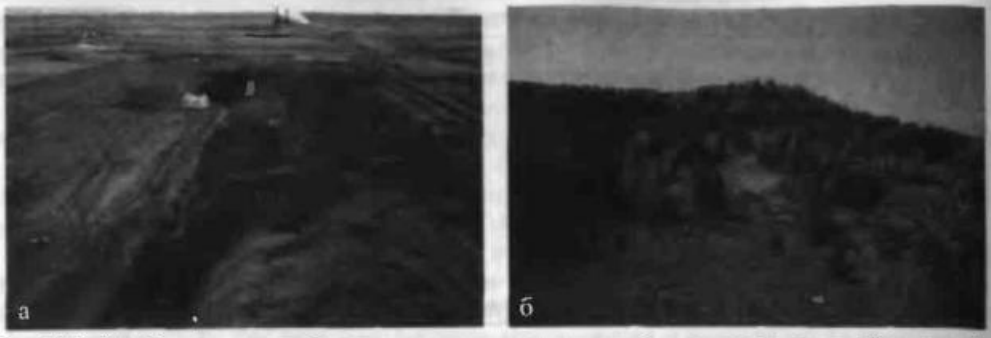


Рис. 10.8. (а) Открытая разработка угля может опустошать землю, оставляя ее обнаженной и подверженной эрозии. (б) Земля, разрушенная при открытой разработке, может быть восстановлена в результате посадки деревьев и травы.

а кислотные воды, просачивающиеся из отвалов, способны загрязнять близлежащие ручьи и реки. Уголь является грязным, громоздким и дорогим материалом в плане транспортировки. Когда уголь сгорает, образуются большие количества золы, представляющей большую проблему для утилизации. Некоторая часть золы используется при изготовлении цемента, некоторая часть — для засыпки и заполнения каких-то объемов и площадей. В угле всегда содержится сера, и диоксид серы, выделяющийся при сгорании угля, является основной причиной возникновения кислотных дождей. Также при горении угля образуется диоксид углерода и, как было показано выше, постоянно повышающаяся концентрация диоксида углерода в атмосфере приводит к существенному изменению климата земли. На долю угля приходится 43% общего ежегодного выброса углерода (в форме диоксида углерода). Из угля выбрасывается на 29% больше углерода в расчете на единицу произведенной энергии, чем из нефти, и на 80% больше, чем из природного газа. Воздействие на окружающую среду от использования угля показано на рис. 10.9.

Помимо проблем для окружающей среды, вызываемых использованием угля, твердый уголь не является универсальным топливом и не пригоден для ежедневного применения в системах обогрева домов и офисов, а также для использования в качестве топлива в автомобилях и самолетах. Основные потребители угля в настоящее время — электростанции. Многие недостатки угля как топлива можно устранить, если превратить его в газ или в жидкость. Газообразные и жидкие продукты переработки угля легче транспортировать, и они более чисто сгорают.

10.6.4. Газификация угля. Газификация угля (получение газа из угля) является не новой идеей. Еще в 1807 году в Лондоне использовалась муниципальная система освещения улиц. Уголь нагревался при отсутствии воздуха — этот процесс известен как пиролиз — и образовывался угольный газ, представлявший собой смесь углеводородов, водорода и монооксида углерода, которую можно было сжигать в системах освещения. В конце 1932 года такой газ стали производить из угля на востоке США для использования в домах, но после создания в 1940-м году системы трубопроводов его заменил более дешевый и безопасный природный газ. В США среди всех видов ископаемого топлива самые большие запасы угля. Возросшая зависимость от импортируемой нефти привела к возобновлению заинтересованности в процессах газификации угля и получения из него жидкого топлива.

На первом этапе современного процесса газификации угля размолотый нагретый уголь обрабатывается перегретым паром при высоких температуре (900°C) и дав-

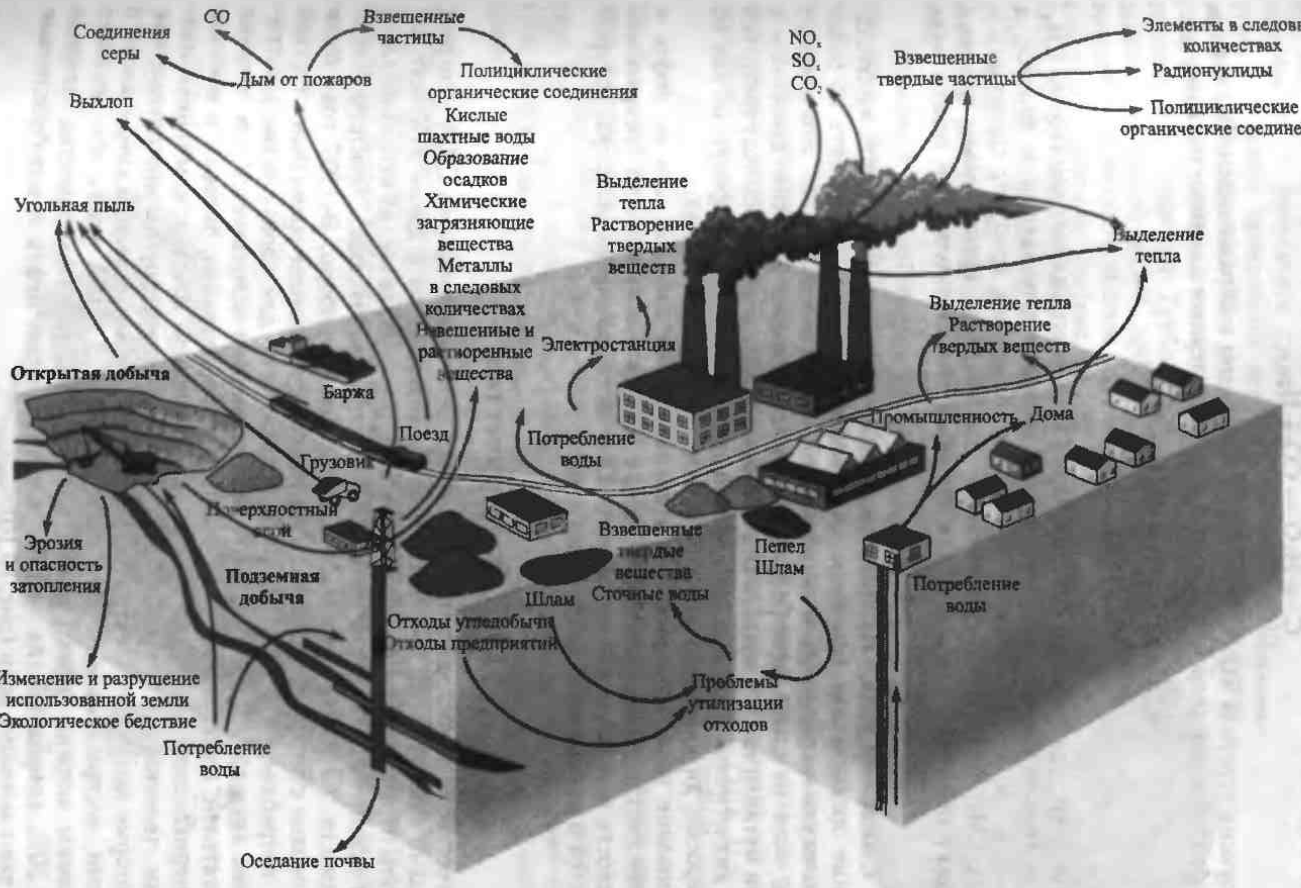


Рис. 10.9. Воздействие на окружающую среду в цикле добычи и использования угля. Аналогичные воздействия имеют место в циклах добычи и использования нефти и природного газа. Взято из: C. Hall, C. Cleveland, and R. Kaufman, Energy and Resource Quality (Niwot, CO: University Press of Colorado, 1986), p. 366. С разрешения издательства.

лении. В этой реакции, называемой паровым реформингом, образуются монооксид углерода и водород:

$$\underset{\text{уголь}}{C} + \underset{\text{пар}}{H_2O} \rightarrow CO + H_2.$$

Далее монооксид углерода взаимодействует с водородом с образованием CH_4 и воды с паром с образованием диоксида углерода и дополнительного количества водорода:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O.$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Подбираются такие условия, при которых образуется максимальное количество CH_4. Непрореагировавшие монооксид углерода и водород возвращаются в процесс, а соединения серы и другие примеси удаляются. Конечный продукт, состоящий в основном из CH_4, называется синтез-газом. Аналогичный сравнительно дешевый процесс может быть использован и для производства метанола, еще одного вида топлива.

10.6.5. Сжижение угля. Из угля можно получать похожую на нефть жидкость, если сложные органические молекулы, содержащиеся в угле, расщеплять на более короткие молекулы и если увеличить содержание водорода в молекулах. Этого можно достигнуть, если на смесь угля и водорода воздействовать высоким давлением в присутствии металлического катализатора. В результате дистилляции получающейся жидкости, аналогичной сырой нефти, можно получить такие же продукты, как из нефти — керосин, дизельное топливо, бензин и смазочные материалы.

Использование процесса сжижения угля зависит от мировых цен на нефть и степени зависимости США от импорта нефти. Следует помнить, что превращение угля в жидкость или газ никак не снижает количество диоксида углерода, который выбрасывается в атмосферу в процессах горения.

10.7. Электричество

Электричество — наиболее важный вторичный источник энергии в США — играет исключительно важную роль в современном обществе. Когда в конце XIX века начали работать первые электрогенерирующие станции, электричество использовалось только для освещения. Только в начале XX века, когда началась электрификация промышленности, на рынке появились электрические приборы. В 1907 году были выпущены первые стиральные машины и пылесосы. В настоящее время более третьей части всей потребляемой в США энергии используется для производства электричества. Более двух третей производимой электроэнергии используется для питания электродвигателей, которые жизненно важны в промышленном, бытовом и военном секторах американской экономики. Лифты, кондиционеры воздуха, коммуникационные системы, телевизоры, микроволновые печи, тостеры и другие многочисленные системы, которые зависят от электричества, стали обычным явлением американского образа жизни, воспринимаемым как необходимость. В США уголь обеспечивает более половины энергии, используемой для производства электричества, ядерная энергия — 20%, природный газ — 16%, а гидроэнергия, нефть и возобновляемые источники дают меньшие доли (рис. 10.10).

Для получения электричества необходимо, чтобы виток проволоки двигался в магнитном поле или магнитное поле двигалось внутри витка проволоки. В этих случаях в проволоке возникает электрический ток (рис. 10.11). В современных электрических генераторах происходит вращение витков проволоки внутри кольцево-

го магнита. Естественно, для осуществления такого движения требуется энергия. В США для получения этой энергии в основном используется уголь. Теплота, получаемая в результате сжигания угля, в бойлере превращает воду в пар высокого давления. Пар ударяется о лопатки турбины, которая присоединена к генератору. Турбина вращается, заставляя витки проволоки вращаться в магнитном поле, и генерируется электричество (рис. 10.12а). В результате прохождения пара через турбину он охлаждается, конденсируется обратно в воду и возвращается в бойлер для повторного использования.

Рис. 10.10. В 2000 году ископаемые виды топлива (нефть, природный газ и уголь) обеспечивали более 70% энергии, необходимой для производства электрической энергии в США. U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, 2000.

Производство электроэнергии не является эффективным процессом. Вследствие второго закона термодинамики энергия неизбежно теряется. Термодинамика определяет эффективность (коэффициент полезного действия) следующим образом:

$$E = 1 - (T_{\text{конд.}}/T_{\text{нагр.}}),$$

где $T_{\text{нагр.}}$ — температура нагревателя (бойлера), $T_{\text{конд.}}$ — температура конденсатора (обе температуры здесь в шкале Кельвина).

На современных угольных электростанциях температура бойлера достигает 550°C (823 K), а конденсатор охлаждается водой с температурой окружающей среды 25°C (298 K). В соответствии с приведенным уравнением коэффициент полезного действия равен:

$$E = 1 - (298/820) = 0{,}64.$$

Таким образом, максимальная теоретическая эффективность равна 64%. На самом деле на угольных электростанциях в среднем от 60% до 70% энергии, которая используется для получения пара, теряется в форме теплоты при охлаждении пара.

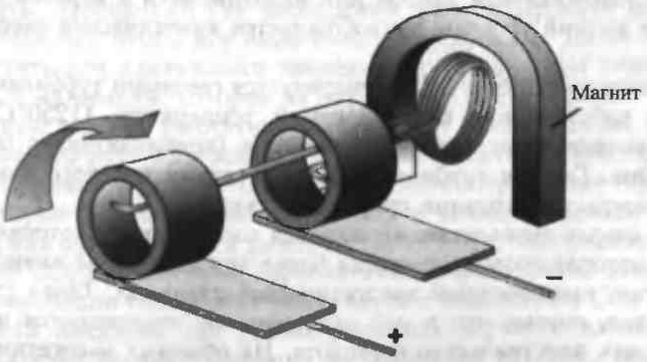


Рис. 10.11. В электрогенераторе при вращении витков проволоки в магнитом поле в ней возникает электрический ток. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 6th ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1998).

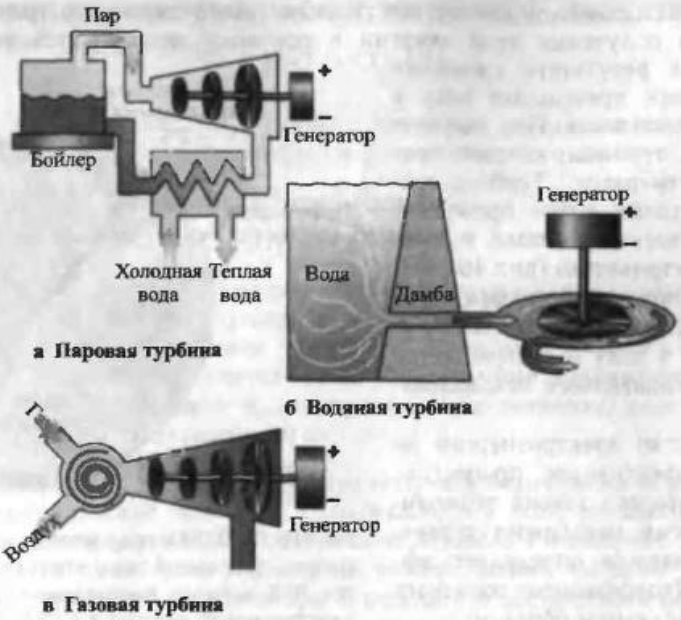


Рис. 10.12. (а) Для производства электричества можно использовать паровую турбину, (б) водяную турбину или (в) газовую турбину.

Только 30–40% энергии, получаемой при сжигании угля, превращается в электроэнергию. Теряющаяся теплота отводится при циркуляции через конденсатор больших количеств воды, которая обычно забирается из ближайшей реки или озера. В главе 8 обращалось внимание на то, что повышенная температура воды (тепловое загрязнение), возвращаемой в природный источник, способна оказывать вредное воздействие на рыбу и другие живущие в воде организмы.

Приблизительно 80% электроэнергии в США производится паровыми турбинами. Уголь является основным источником теплоты для производства водяного пара, но также используются нефть и ядерная энергия. Приблизительно 10% электроэнергии в США производится на гидроэлектростанциях (рис. 10.12б). В этом процессе после того, как вода, удерживаемая дамбой или находившаяся в верхней части водопада, падает на более низкий уровень, высвобождается кинетическая энергия для вращения турбины.

Еще 10% электроэнергии в США генерируется газовыми турбинами (рис. 10.12в), которые могут работать при более высокой температуре (1250°С), чем бойлер, и поэтому их коэффициент полезного действия (приблизительно 50%) выше, чем у паровых турбин. Газовая турбина вращается газами высокого давления, которые образуются в результате сгорания природного газа.

Существует старая технология, называемая согенерацией, которая находит новых сторонников и которая позволяет иногда более чем в два раза повысить количество полезной энергии, производимой энергетической станцией. Такая станция намного более эффективна, потому что в ней одновременно производится несколько видов энергии, таких как электричество и теплота. На обычных энергетических станциях пар, прошедший через турбину, является отходом и содержащаяся в нем теплота выбрасывается в окружающую среду. На станции, работающей по технологии согенерации, отработанный пар (или горячая вода) используется для некоторых других

целей, таких как обогрев зданий. Основная проблема таких станций в том, что чем дальше они располагаются от мест, где должна использоваться теплота, тем менее они эффективны. В идеальном случае станция должна быть расположена в самом населенном пункте, который она обслуживает. По этой причине относительно малые станции, работающие по технологии согенерации, потенциально более приемлемы для населенных пунктов и имеют бóльшую энергетическую эффективность, чем крупные. Энергетические станции часто строят вблизи химических предприятий, где отработанный пар используется для нагревания химических реакторов и работы предприятия.

С точки зрения потребителя электричество является очень чистой и удобной формой энергии. Но при его производстве создается много экологических проблем, связанных с исходным источником энергии. В США 59% энергии, используемой при производстве электричества, обеспечиваются углем, но его сжигание на электростанциях приводит к серьезным экологическим проблемам, обсуждавшимся выше. Так как потребность в электричестве возрастает, то мир становится все более зависящим от угля и ядерной энергии. Ядерная энергия и другие источники энергии, не связанные с ископаемым топливом, рассматриваются в главе 11.

10.7.1. Связывание CO_2. Отдельной величайшей проблемой, связанной с продолжающимся применением ископаемого топлива, является выброс CO_2 в атмосферу. Казалось бы, вместо борьбы за сокращение CO_2 можно было бы улавливать углекислый газ из дымовых газов и хранить в таких местах, откуда он не выделялся бы в атмосферу. Но до настоящего времени идея улавливания CO_2 всерьез не рассматривалась, так как стоимость осуществления такого варианта была бы недопустимо высокой. В настоящее время на Стейпнерском нефтяном месторождении в Северном море недалеко от побережья Норвегии ежедневно 20000 тонн CO_2 закачивается в поры слоя песчаника на глубину 1000 м ниже уровня моря. В Норвегии действует налог на выброс диоксида углерода, и владельцы этого месторождения решили, что извлечение CO_2 и закачка в глубокие слои песчаника менее дорогое мероприятие, чем выброс в атмосферу и уплата налога.

В США приблизительно третья часть выбросов CO_2 приходится на электростанции. На них было бы возможно удерживать CO_2, однако дымовые газы угольных электростанций разбавлены азотом и в них содержание CO_2 составляет 10–12 объемных процентов. Поэтому CO_2, выделяющийся в результате сжигания ископаемого топлива, было бы необходимо удалять из дымовых газов селективно и концентрировать. Углекислый газ необходимо концентрировать до содержания не менее 90% по объему, чтобы его было возможно сжижать. Далее выделенный CO_2 нужно разместить для длительного хранения или с помощью химических реакций преобразовать в материалы, которые не наносят вреда атмосфере.

В США министерство энергетики финансирует исследования, направленные на поиск эффективного пути выделения и концентрирования CO_2 из дымовых газов. В одном из таких проектов разрабатываются высокотемпературные газоразделительные мембраны, которые бы селективно пропускали и концентрировали CO_2, в то время как N_2 продолжал бы уноситься в дымовую трубу. В другом проекте рассматривается взаимодействие CO_2 с щелочными карбонатами с образованием бикарбонатов. Далее в процессе регенерации бикарбонат разлагается с выделением CO_2 и воды.

На рис. 10.13 показаны два рассматриваемых варианта длительного хранения CO_2. Привлекателен вариант хранения на океанской глубине, так как в условиях низкой температуры и высокого давления CO_2 сохранялся бы в жидком состоянии. На глубине более трех километров плотность жидкого CO_2 была бы больше плотности воды и он сохранялся бы на океанском дне. Однако есть опасение, что такой

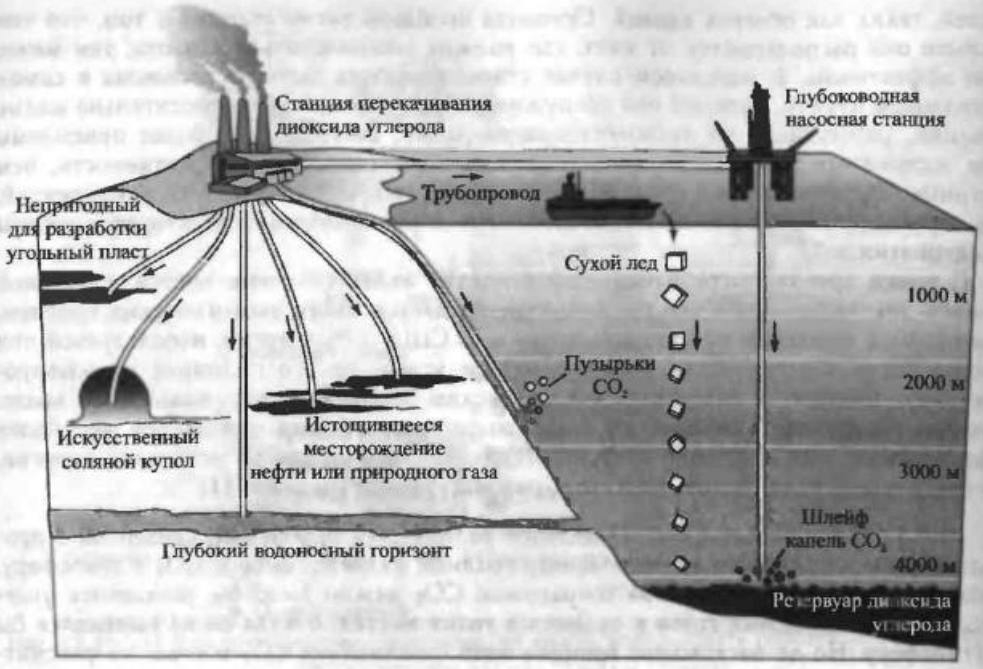


Рис. 10.13. Места хранения CO_2 под землей и глубоко в море. Взято из: H. Herzog, E. Baldur, and O. Kaarstad, 2000. Capturing greenhouse gases. Sci. Amer. Feb. 2000: 72–79.

резервуар с CO_2 может нанести вред морским формам жизни. Кроме того, известно, что CO_2 растворяется в воде с образованием бикарбоната. Другим вариантом является подземное хранение CO_2 в соляных куполах или других глубоких геологических образованиях.

В главе 1 указывалось, что эрозия является естественным процессом, в ходе которого CO_2 взаимодействует с минералами основного характера и превращается в твердый карбонат. Если бы было возможно ускорить эту чрезвычайно медленную реакцию, то образующийся при этом твердый карбонат можно было бы захоранивать.

Если сделать такие процессы экономически приемлемыми, то можно по-прежнему использовать ископаемые виды топлива до тех пор, пока они не будут исчерпаны, и при этом не увеличивать содержание CO_2 в атмосфере.

10.8. Дополнительные источники информации

McKinney M. L., Schoch R. M. Invironmental Science Systems and Solutions, 3rd ed. Sudbury, MA: Jones & Bartlett Publishers, 2003.

Brasseur G. P., Orlando J. J., Tyndall G. S. Atmospheric Chemistry and Global Change. New York: Oxford University Press, 1999.

Jacobson M. Z. Atmospheric Pollution. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002.

Bisio A., Boots S. The wiley Encyclopedia of Energy and the Environment. New York: John Wiley and Sons, 1996.

Aubrecht G. J. Energy. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2004.

10.9. Вопросы и задачи

1. Опишите два направления, в которых изменилось общество благодаря паровым машинам.
2. Что являлось основным источником энергии в США до открытия нефти?
3. Объясните различие между энергией и мощностью.
4. Как образовалась нефть?
5. Какие геологические особенности необходимы для того, чтобы нефть образовалась в количествах, достаточных для ее добычи из земли?
6. Какое еще вещество часто находят в коллекторной породе помимо нефти и природного газа? Какие проблемы создает это вещество?
7. Почему когда-то при производстве нефти попутный природный газ выбрасывали?
8. Приведите два свойства природного газа, которые делают его хорошим топливом.
9. Почему тепловой эффект сгорания сырой нефти выше, чем тепловые эффекты для угля и древесины?
10. Напишите полное уравнение химической реакции при сгорании бутана.
    а. Какое количества теплоты выделяется при сгорании 580 г бутана?
    б. Сколько граммов CO_2 образуется при сгорании 1060 г бутана?
11. Предположим, что природный газ состоит из CH_4, а газообразное топливо, используемое в устройстве для жарки мяса, состоит из C_3H_8.
    а. Рассчитайте и сравните количества энергии, выделяющиеся при сгорании 1000 граммов каждого из этих углеводородов.
    б. Рассчитайте и сравните количества энергии, выделяющиеся при сгорании этих углеводородов, в расчете на 1 моль образующегося CO_2.
    в. Какой из этих углеводородов наносит меньший вред атмосфере?
12. Рассчитайте количество энергии, выделяющейся при сгорании октана (бензина). Сравните эту величину с количеством энергии, выделяющейся при сгорании такого же количества этанола. Снизится ли пробег автомобиля, если в нем в качестве топлива будет использоваться этанол? Насколько меньше будет пробег?
13. Предположим, что дизельное топливо состоит из $C_{14}H_{30}$, а бензин состоит из октана.
    а. Сравните количества энергии, выделяющиеся при сгорании 1 грамма каждого вида топлива.
    б. Сравните оба топлива в плане использования в грузовиках.
    в. Почему во многих грузовиках используется дизельное топливо?
14. Почему сера, присутствующая в сырой нефти, вызывает проблемы?
    а. Сколько серы содержится в высокосернистой нефти?
    б. Сколько серы содержится в низкосернистой нефти?
    в. Находится ли сера, присутствующая в нефти, в элементарном состоянии или нет? Поясните.

15. а. Какое количество азота содержится в нефти?
    б. Изобразите химическое строение типичного азотсодержащего компонента.
    в. Вызывают ли какие-то проблемы азотсодержащие соединения для перегонного производства?
16. Объясните, что такое фракционная дистилляция.
    а. Какое физическое свойство характеризует слово «фракция»?
    б. Что такое асфальт?
    в. Какими физическими свойствами обладает бензиновая фракция?
    г. Какое различие между бензином и керосином?
17. Объясните следующие понятия:
    а. Прямоточный бензин;
    б. Октановое число гептана;
    в. Октановое число обычного бензина.
18. Объясните некоторые особенности протекания крекинга нефти.
    а. Напишите химическое уравнение крекинга $C_{16}H_{34}$.
    б. Какой катализатор используется при крекинге нефти?
    в. Почему реакции крекинга проводятся при отсутствии воздуха?
19. Опишите три метода увеличения доли бензина, получаемого из одного барреля сырой нефти.
20. Что означает каталитический реформинг?
21. Изобразите химическое строение всех углеводородных изомеров с формулой C_5H_{12}. Используя данные табл. 10.5, расположите их в порядке увеличения октанового числа.
22. Какой из углеводородов, толуол (C_7H_{18}) или гептан (C_7H_{16}), характеризуется большим значением октанового числа?
23. Укажите, какой из углеводородов в перечисленных ниже парах имеет большее октановое число:
    а. Пентан или октан?
    б. 2-метилпентан или 2,2-диметилбутан?
    в. Октан или 2-метилгептан?
24. Перечислите четыре соединения, которые используются в качестве средства повышения октанового числа.
25. Укажите две причины, почему было запрещено использовать тетраэтилсвинец в качестве добавки к бензину.
26. Что такое метил-трет-бутиловый эфир?
    а. Из чего он получается?
    б. Почему его использование сокращается?
27. Укажите два основных компонента бензоспирта и их концентрации.
28. Что такое фракция бензола, толуола и ксилола в сырой нефти? Нарисуйте химические формулы молекул, содержащихся в этой фракции.
29. Что такое нефтеносные сланцы? Какой органический материал содержится в них?
30. Какие проблемы возникают при извлечении нефти из нефтеносных сланцев?

31. Каким образом текущая цена на нефть влияет на производство нефти из нефтеносных сланцев?
32. Что такое битуминозные пески? Какой органический материал содержится в них?
33. Какая разница в химическом строении коммерческого природного газа и сырого природного газа?
34. Какое различие между битуминозным углем и антрацитом? Чем антрацит лучше как топливо?
35. Почему торф не является хорошим топливом?
36. Какие два метода добычи угля используются и какой из них используется более интенсивно? Какое воздействие оказывает каждый из этих методов на окружающую среду?
37. Охарактеризуйте две экологические проблемы, вызываемые добычей полезных ископаемых открытым методом.
38. Напишите уравнение химической реакции полного сгорания угля.
39. Почему уголь, который в 1930-е годы был основным видом топлива, использовавшимся для обогрева жилищ, не рассматривается подходящим для этих же целей топливом в 2000-х годах?
40. Почему процесс газификации угля рассматривается как способ его превращения в более удобный вид топлива для домашнего использования?
41. Для газификации топлива используется способ парового реформинга. Напишите уравнение химической реакции, исходные вещества и продукты.
42. Что такое синтез-газ? Как он образуется в процессе газификации угля? Является ли синтез-газ высокоэнергетическим топливом?
43. При производстве электроэнергии образуются значительные количества загрязняющих веществ. Перечислите виды топлива, которые используются при производстве электроэнергии. Укажите долю каждого вида топлива в производство электричества в США и укажите загрязняющие вещества, образующиеся при использовании каждого из этих видов топлива.
44. При производстве электроэнергии с использованием ископаемых видов топлива возникают две различные экологические проблемы. Что это за проблемы?
45. Какова эффективность (коэффициент полезного действия) электростанций, работающих на угле?
46. Какова максимальная эффективность (коэффициент полезного действия) газовой турбины, которая работает при температуре сгорания топлива 1250°C и температуре конденсатора 25°C?
47. Опишите связь между потребностью в ископаемых видах топлива и расширением следующих видов хозяйственной деятельности в США (укажите уменьшение или увеличение потребности и в каком виде топлива):

    а. Сельское хозяйство;

    б. Производство питания;

    в. Промышленное производство;

    г. Транспорт.

48. Опишите, каким образом в электрогенераторе образуется электричество.
49. Опишите, каким образом энергия, выделяющаяся при сжигании угля, используется для вращения турбины и производства электричества.
50. Почему электростанции часто располагаются вблизи больших водных источников?

51. Ежедневно в среднем 100 железнодорожных вагонов угля подаются на электростанцию, а в конце этого дня вывозятся 30 вагонов золы. Опишите, что происходит с содержимым этих вагонов.
52. Опишите, каким образом газовая турбина производит электричество.
53. Какая доля выбросов CO_2 в США обусловлена работой электростанций?
    а. Какая концентрация CO_2 в дымовых газах?
    б. Почему мы не осуществляем улавливание CO_2 до его попадания в атмосферу?
54. Перечислите два способа концентрирования CO_2 из дымовых газов и укажите, какова должна быть концентрация CO_2, чтобы процесс улавливания CO_2 стал практически осуществимым.
55. Перечислите четыре места, где можно было бы хранить извлекаемый CO_2. Перечислите достоинства и недостатки каждого из них.
56. Предложите химический процесс, в котором бы происходило улавливание CO_2 путем его превращения из газообразного состояние в твердое.

Глава 11

ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ

Взрыв первой атомной бомбы в 1945 году продемонстрировал громадную разрушительную энергию атомных ядер и опасность ядерного излучения. С окончанием холодной войны и распадом Советского Союза в 1992 году угроза ядерной войны уменьшилась, но осталось много других угроз. Радиоактивные отходы, которые образуются на предприятиях по производству ядерного оружия и ядерных электростанциях, угрожают окружающей среде. Безопасная утилизации этих отходов представляет большую проблему. Также имеется опасность, что катастрофа, подобная уже случившейся в Украине в 1986 году, произойдет на одной из ядерных электростанций в Восточной Европе.

11.1. Природа естественной радиоактивности

Эрнест Резерфорд обнаружил, что излучение природных радиоактивных материалов бывает трех типов. Он направлял пучок такого излучения между электрически заряженными пластинами на фотографическую пластинку (рис. 11.1) и обнаружил, что пучок излучения распадался на три части. Одна из частей радиоактивного излучения притягивалась к отрицательно заряженной пластине и, следовательно, сама имела положительный заряд. Вторая часть притягивалась к положительно заряженной пластине и, следовательно, сама имела отрицательный заряд. Третья часть радиоактивного излучения не отклонялась от первоначального направления

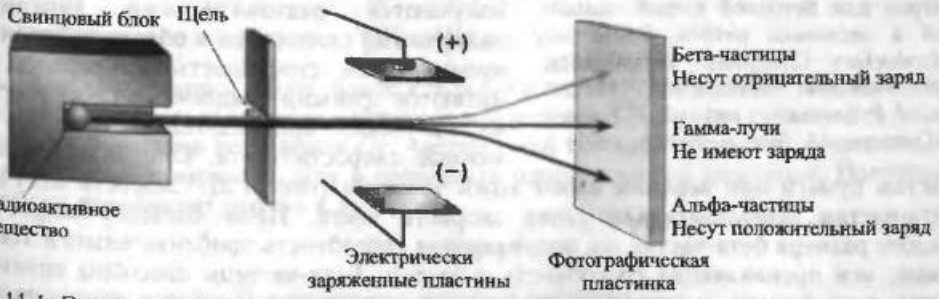


Рис. 11.1. В электрическом поле излучение из радиоактивного источника расщепляется на три части: α-частицы, β-частицы и γ-лучи. Положительно заряженные α-частицы притягиваются к отрицательно заряженной пластине. Отрицательно заряженные β-частицы притягиваются к положительно заряженной пластине, а γ-лучи, не имеющие заряда, не отклоняются от первоначального направления. Взято из Chemistry: The Central Science, 5th ed., Theodore L. Brown, Eugene LeMay and Bruce Bursten (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991).

и для нее можно было принять отсутствие заряда. Резерфорд назвал эти части радиоактивного излучения альфа- (α), бета- (β) и гамма- (γ) лучами в соответствии с тремя первыми буквами греческого алфавита. В дальнейшем потребовалось еще 30 лет для того, чтобы полностью охарактеризовать эти три вида радиации.

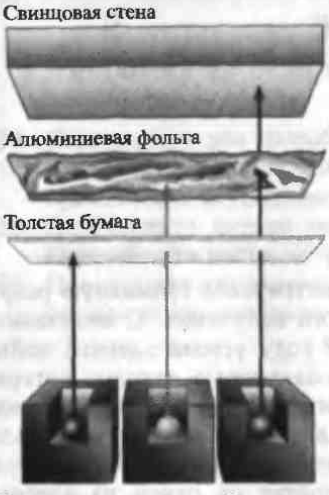


Рис. 11.2. Проникающая способность α-частиц, β-частиц и γ-лучей различается: α-частицы обладают наименьшей проникающей способностью и задерживаются толстым листом бумаги или верхним слоем кожи. Бета-частицы проходят через бумагу, но задерживаются алюминиевой фольгой или куском дерева. Гамма-лучи могут быть задержаны только свинцовой стеной толщиной в несколько сантиметров или бетонной стеной толщиной в несколько метров. Взято из: Introductory Chemistry: Investigating the Molecular Nature of Matter, by J. P. Sevenair and A. R. Burkett (Dubuque, IA: Wm. C. Brown, 1997).

Альфа-излучение состоит из частиц, каждая из которых образована двумя протонами и двумя нейтронами. Следовательно, альфа-частица имеет массу, равную 4 атомным единицам массы, и заряд, равный 2. Альфа-частица идентична ядру гелия (атом гелия без двух его электронов). Альфа-частицу обозначают символом ${}^{4}_{2}\alpha$ или ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$.

Бета-излучение также состоит из частиц. Бета-частица идентична электрону и, следовательно, имеет пренебрежимо малую массу и заряд, равный -1. Обычно бета-частицу обозначают символом ${}^{0}_{-1}\beta$ (или ${}^{0}_{-1}e$). Хотя бета-частица аналогична электрону, она не отрывается от электронного облака, окружающего ядро, как можно было бы ожидать. Она образуется из атомного ядра и затем излучается.

Гамма-излучение, в отличие от α- и β-излучений, образовано не частицами и, следовательно, не имеет массы. Подобно рентгеновскому излучению, гамма-лучи являются формой электромагнитного излучения с высокой энергией и очень короткими длинами волн. Гамма-излучение обычно обозначают символом ${}^{0}_{0}\gamma$. Все три типа радиации обладают достаточно высокой энергией, чтобы разрывать химические связи и разрушать живые организмы.

11.1.1. Проникающая способность и скорость радиации различных типов. Альфа-частицы, бета-частицы и гамма-лучи излучаются радиоактивными ядрами с различными скоростями и обладают различной проникающей способностью. Альфа-частицы являются самыми медленными, и скорость их излучения приблизительно в десять раз меньше скорости света. Они задерживаются листом бумаги или верхним слоем кожи человека (рис. 11.2). Скорость излучения бета-частиц приблизительно равна скорости света. Из-за большей скорости и малого размера бета-частиц их проникающая способность приблизительно в 100 раз выше, чем проникающая способность α-частиц. Бета-частицы способны проникать через лист бумаги и через несколько миллиметров кожи, но они задерживаются алюминиевой фольгой. Гамма-лучи выделяются ядрами со скоростью света, и они обладают еще большей проникающей способностью, чем рентгеновское излучение. Они легко проникают в тело человека и могут быть задержаны только несколькими сантиметрами свинца или бетоном толщиной в несколько метров. Свойства трех типов излучения суммированы в табл. 11.1.

Таблица 11.1. Свойства трех типов излучений радиоактивных элементов.

Название	Символ	Природа	Заряд	Масса	Скорость	Проникающая способность
α	${}_2^4\alpha$, ${}_2^4\mathrm{He}$	Ядра гелия	2+	4	1/10 скорости света	Низкая, задерживается бумагой
β	${}_{-1}^0\beta$	Электроны	1−	0	Близка к скорости света	Средняя, задерживается алюминиевой фольгой
γ	${}_0^0\gamma$	Электромагнитное излучение высокой энергии	0	0	Равна скорости света ($3 \cdot 10^{10}$ см/сек)	Высокая, задерживается несколькими сантиметрами свинца

11.1.2. Стабильность ядер. Ядра большинства встречающихся в природе элементов — но не всех — обладают высокой устойчивостью, несмотря на электростатические отталкивания положительно заряженных протонов. Такая стабильность является результатом действия мощных, хотя до сих пор и непонятных, сил, локализованных внутри каждого ядра, которые превышают отталкивание и сохраняют стабильность ядра. Если для всех стабильных ядер построить зависимость числа нейтронов (N) в ядре изотопа от числа протонов (Z), то окажется, что все они попадают в узкую полосу, называемую поясом стабильности (рис. 11.3). В случае малых атомных чисел в стабильных ядрах числа протонов и нейтронов одинаковые. При увеличении атомного номера стабильных ядер число нейтронов начинает превышать число протонов и для наиболее тяжелых стабильных ядер их соотношение становится равным приблизительно 1,5.

Ядра, которые лежат вне пояса стабильности, являются нестабильными и самопроизвольно излучают радиацию высокой энергии, чтобы достигнуть состояния с высокой стабильностью, или разрушаются с образованием ядер с более оптимальным соотношением нейтронов и протонов. Например, ядро, лежащее выше пояса стабильности, для того, чтобы стать более стабильным, должно или присоединить протоны, или потерять нейтроны. Изотоп $^{14}\mathrm{C}$, который лежит выше пояса стабильности, разрушается с выделением электрона, так как в этом процессе нейтрон превращается в протон:

$$ {}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e. $$

$$ {}_6^{14}\mathrm{C} \rightarrow {}_7^{14}\mathrm{N} + {}_{-1}^0e. $$

Ядра, располагающиеся ниже пояса стабильности, для достижения стабильности должны повысить соотношение нейтронов к протонам. Они могут сделать это или в результате излучения позитронов (${}_1^0e$, частиц с той же массой, что и у электрона, но с положительным зарядом), или в результате присоединения электрона. Излучение позитрона превращает протон в нейтрон:

$$ {}_6^{11}\mathrm{C} \rightarrow {}_5^{11}\mathrm{B} + {}_1^0e. $$

Присоединение электрона превращает протон в нейтрон:

$$ {}_4^7\mathrm{Be} + {}_{-1}^0e \rightarrow {}_3^7\mathrm{Li}. $$

Электрон захватывается с внутренней оболочки атома, в результате чего атом оказывается в электронно-возбужденном состоянии. Электрон с валентной орбитали быстро падает на вакантную орбиталь и при этом испускается рентгеновское излу-

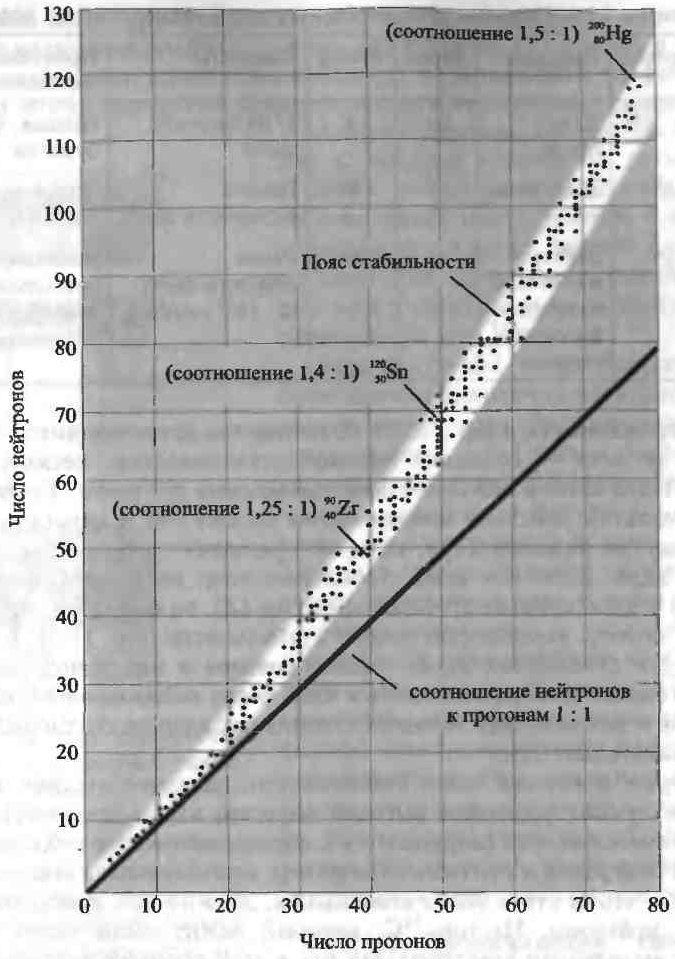


Рис. 11.3. Отношение числа нейтронов к числу протонов в стабильных ядрах. При увеличении атомного номера соотношение нейтронов и протонов в стабильных ядрах увеличивается. Стабильные ядра располагаются в области, называемой поясом стабильности. Большинство радиоактивных элементов располагаются вне этого пояса.

чение. Длина волны рентгеновского излучения соответствует энергии перехода и на основании этой величины можно идентифицировать изотоп:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \text{рентгеновское излучение.}$$

Ядра с атомными номерами более 83 не могут достигать стабильности в результате излучения электрона или позитрона, или в результате захвата электрона. Нестабильные изотопы называются радиоизотопами, так как они обладают свойством радиоактивности и превращаются в более стабильный изотоп, испуская α-, β- и γ-излучения. Приблизительно 25 встречающихся в природе элементов имеют один или более радиоизотопов.

11.1.3. Ядерные реакции. Когда радиоактивный изотоп элемента испускает α- или β-частицы, происходит ядерная реакция и ядро этого изотопа изменяется.

Например, элемент уран имеет несколько радиоактивных изотопов, включая $^{238}_{92}U$ (также записывают как уран-238), который самопроизвольно излучает α-частицы. В результате самопроизвольного излучения α-частиц из атома урана образуется совершенно другой элемент. Такая трансмутация урана в торий записывается как следующее уравнение ядерной реакции:

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\alpha.$$

Торий-234, основной продукт этой реакции, всегда находится в урановой руде. Этот изотоп тоже радиоактивный, но вместо α-частиц испускает β-частицы. Может показаться невероятным, что отрицательно заряженные β-частицы испускаются ядрами, образованными положительно заряженными протонами ($^{1}_{1}p$) и незаряженными нейтронами ($^{1}_{0}n$), но тем не менее это происходит. Общепринятое объяснение состоит в том, что нейтрон в ядре превращается в протон и β-частицу в соответствии со следующим уравнением:

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}\beta + \text{энергия}.$$

Ниже показана ядерная реакция испускания β-частицы из атома тория-234 с образованием другого элемента:

$$^{234}_{90}\mathrm{Th} \rightarrow {}^{234}_{91}\mathrm{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta.$$

После испускания α- или β-частиц ядра встречающихся в природе радиоизотопов попрежнему имеют избыточную энергию, которую они испускают в виде γ-излучения. Из-за волновой природы γ-излучения, не имеющего массы и заряда, разновидность элемента при этом не изменяется. Следовательно, гамма-излучение не включается в радиоактивные уравнения. Энергия γ-излучения зависит от реакции. Прибор, называемый γ-спектрометром, позволяет измерять величину энергии и определять разновидность изотопа, испускающего γ-излучение.

11.1.4. Ряды радиоактивного распада. Превращение одного элемента в другой в результате радиоактивного излучения называется радиоактивным распадом. Самопроизвольный распад урана-238 с образованием тория-234 и последующий распад тория-234 с образованием протактиния-234 являются первыми двумя ступенями ряда радиоактивного распада урана, который протекает через 14 ступеней до образующегося в конечном итоге стабильного изотопа свинца-206 (рис. 11.4). Особый интерес в этом ряду представляет радон-222 ($^{222}_{86}\mathrm{Rn}$), радиоактивный газ, который причисляется к наиболее потенциально опасному виду радиации в окружающей среде (обсуждается далее в данной главе).

Кроме ряда распада урана, существуют еще два других протекающих в природе ряда радиоактивного распада: ториевый ряд, который начинается с тория-232 и заканчивается свинцом-208, и актиниевый ряд, который начинается с урана-235 и заканчивается свинцом-207. Все встречающиеся в природе радиоактивные изотопы с высокими атомными числами принадлежат к этим трем рядам радиоактивного распада.

11.2. Период полураспада радиоактивных изотопов

Различные радиоизотопы — как встречающиеся в природе, так и получающиеся искусственно — распадаются с различной скоростью. Чем более нестабильными являются изотопы, тем быстрее они излучают α- или β-частицы и превращаются в другие элементы. Скорость, с которой распадается конкретный изотоп, выражается периодом полураспада, временем, которое необходимо для распада половины любого

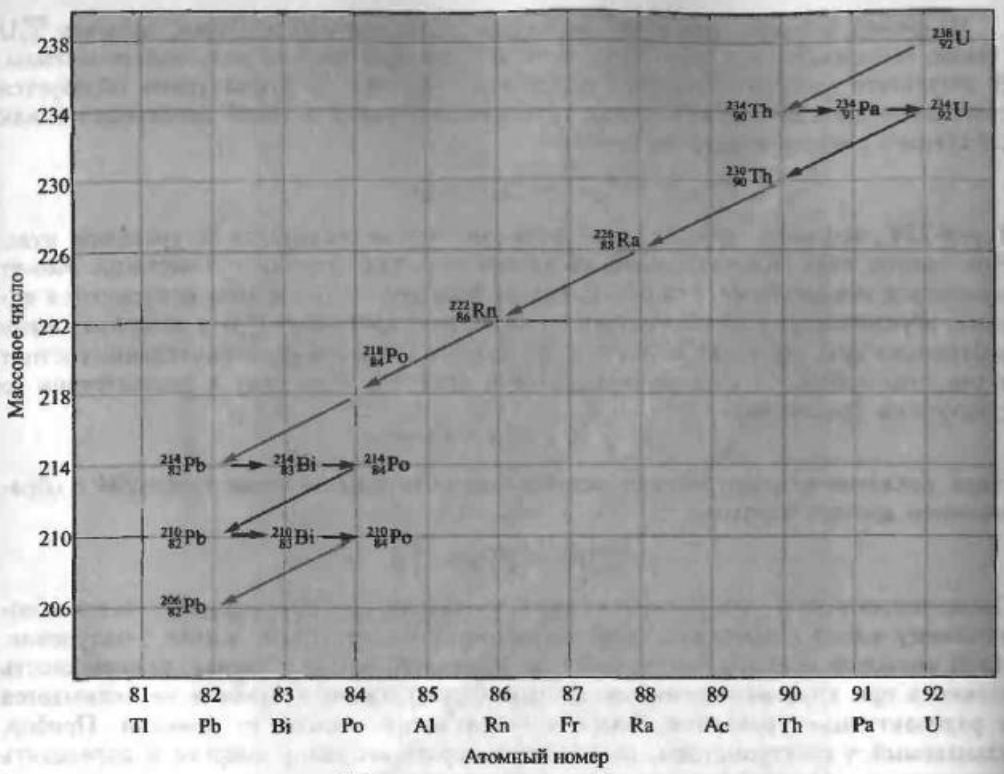


Рис. 11.4. Ряд распада урана: $^{238}_{92}U$ самопроизвольно распадается через последовательность стадий вплоть до образования стабильного изотопа $^{206}_{82}Pb$. При каждом испускании α-частицы массовое число уменьшается на 4, а атомное число уменьшается на два (более светлые стрелки). При каждом испускании β-частицы массовое число не изменяется, а атомное число увеличивается на 1 (более темные стрелки). Газообразный радон (Rn), из-за которого происходит бóльшая часть нашего каждодневного облучения, образуется в этом ряду в результате распада $^{226}_{88}Ra$. Взято из Chemistry: The Central Science, 5th ed., Theodore L. Brown, Eugene LeMay and Bruce Bursten (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991).

количества изотопа. Нельзя определить, когда распадется конкретное ядро, но за время, равное периоду полураспада, распадется половина всех ядер, содержавшихся в исходном образце.

Времена полураспада варьируются от миллиардных частей секунды до миллиардов лет. Например, период полураспада бора-9 составляет лишь $8 \cdot 10^{-19}$ секунды, период полураспада тория-234 составляет 24 дня, а период полураспада урана-238 составляет 4,5 миллиарда лет. Периоды полураспада ряда радиоизотопов приведены в табл. 11.2.

Можно построить кривую радиоактивного распада (рис. 11.5), которая показывает графически количество данного радиоизотопа, которое остается через определенное время. Предположим, что в начале имелось 16 г изотопа $^{32}_{15}P$ с периодом полураспада, равным 14 дням, и в результате распада с испусканием β-частиц образуется изотоп $^{32}_{16}S$. Через промежуток времени, равный периоду полураспада (14 дней), половина от исходных 16 г изотопа $^{32}_{15}P$ распадется и превратится в $^{32}_{16}S$. Следовательно, останется 8 г $^{32}_{15}P$ (и образуется 8 г изотопа $^{32}_{16}S$). К концу двух периодов полураспада (28 дней) распадется половина от 8 г изотопа $^{32}_{15}P$, оставшихся в конце первого

Таблица 11.2. Периоды полураспада радиоактивных изотопов.

Радиоактивный изотоп	Период полураспада
Кислород-13	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$ секунд
Бром-80	17,6 минут
Иод-132	2,4 часа
Технеций-99	6,0 часов
Радон-222	3,8 дня
Барий-140	12,8 дней
Водород-3 (тритий)	12,3 лет
Стронций-90	28,1 лет
Радий-226	1620 лет
Углерод-14	5730 лет
Плутоний-239	24400 лет
Бериллий-10	4,5 миллиона лет
Калий-40	1,3 миллиарда лет
Уран-238	4,5 миллиарда лет

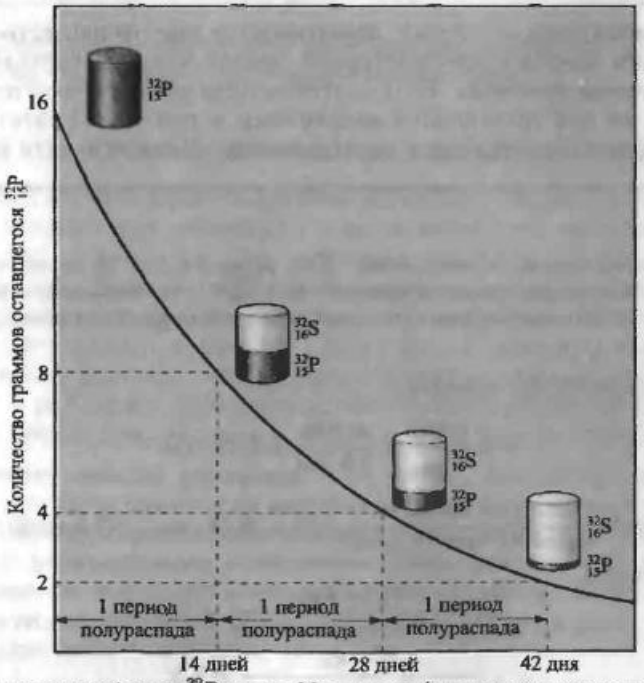


Рис. 11.5. Кривая распада образца $^{32}_{15}P$ весом 16 граммов (период полураспада равен 14 дням) с образованием $^{32}_{16}S$ и с излучением β-частиц. Через период времени, равный периоду полураспада, половина от исходных 16 граммов $^{32}_{15}P$ превратится в $^{32}_{16}S$ и останется 8 граммов исходного изотопа. Еще через 14 дней останется половина от 8 граммов. Через 42 дня (три периода полураспада) останется 2 грамма $^{32}_{15}P$ и так далее.

ериода полураспада, и останется 4 г изотопа $^{32}_{15}$P. К концу трех периодов полураспада 42 дня) останется 2 г и так далее. После шести периодов полураспада (84 дня) станется всего 0,25 г, а остальное количество образца будет представлять собой $^{32}_{16}$S. По прошествии времени, равного большому количеству периодов полураспада, станется лишь ничтожная часть исходного радиоизотопа.

Радиоактивный распад является примером процесса со скоростью первого порядка. Если в момент времени $t_0 = 0$ количество ядер изотопа равно N_0, а в момент ремени t количество равно N, тогда за время $\Delta t = t - t_0$ распалось $\Delta N = N - N_0$ дер.

$$\text{Скорость распада} = \frac{\Delta N}{\Delta t} = k.$$

Число ядер N, оставшихся через время t, может быть рассчитано из уравнения

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt.$$

тобы найти период полураспада $t_{1/2}$ (время, за которое распадется половина радиоктивных ядер в любом образце), подставим в предыдущее уравнение $N = N_0/2$:

$$\ln \frac{N_0}{N_0/2} = kt_{1/2};$$

$$kt_{1/2} = \ln 2;$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}.$$

Многие радиоизотопы в отходах, образующихся при производстве ядерного оруия и при работе ядерных электростанций, имеют большие периоды полураспада. то создает огромные проблемы. Если долгоживущие радиоизотопы попадают в окружающую среду, то они сохраняются многие годы и при этом существует опасность ого, что они будут накапливаться в пищевых сетях. Должно пройти по крайней мере

Пример 11.1.

Период полураспада изотопа радона $^{222}_{86}$Rn равен 3,8 дня. Если на сегодняшний день в вашем подвале содержится 45 г $^{222}_{86}$Rn, то сколько его останется через 8,5 дней (предположим, что происходит только радиоактивный распад)?

Решение.

Определим константу скорости k:

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{3{,}8 \text{ дня}} = 0{,}18 \text{ день}^{-1}$$

$$\ln \frac{N_0}{N} = \ln \frac{\text{исходная масса Rn}}{\text{масса Rn через 8 дней}} = kt = (0{,}18 \text{ день}^{-1})(8{,}5 \text{ дней}) = 1{,}5.$$

Следовательно,

$$\ln \frac{45 \text{ г Rn}}{\text{масса Rn через 8 дней}} = 1{,}5;$$

$$\frac{45 \text{ г Rn}}{\text{масса Rn через 8 дней}} = 4{,}5;$$

$$\text{масса Rn через 8 дней} = \frac{45 \text{ г Rn}}{4{,}5} = 10 \text{ г Rn}.$$

Таким образом, через 8,5 дней останется 10 г радона.

Пример 11.2.

На ядерной электростанции был удален кусок металлической трубы. Анализ показал, что в ней содержится 0,30 г изотопа ^{60}Co. Второй анализ был сделан через 1,4 года, и он показал, что осталось 0,25 г ^{60}Co. Определите период полураспада изотопа ^{60}Co. Сколько времени должно пройти, прежде чем содержание изотопа снизится до уровня, который не будет являться радиационно опасным?

Решение.

$$\ln \frac{\text{исходная масса Co}}{\text{масса Co через 1,4 года}} = \ln \frac{0{,}30\ \text{г}}{0{,}25\ \text{г}} = kt = k(1{,}4\ \text{года});$$

$$0{,}182 = k(1{,}4\ \text{года});$$

$$0{,}13\ \text{год}^{-1} = k.$$

Так как

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k},$$

то

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{0{,}13\ \text{год}^{-1}} = 5{,}3\ \text{года}.$$

Таким образом, содержание изотопа ^{60}Co перестанет рассматриваться радиационно опасным по крайне мере через 10 периодов полураспада, то есть через 53 года.

10 периодов полураспада, прежде чем радиоизотопы распадутся до такого уровня, что перестанут рассматриваться как радиационно опасные.

11.3. Опасное влияние радиации на людей

Когда в начале XX века была обнаружена радиация, ее опасность не осознавалась. Мария Кюри, многие годы работавшая с радиоактивными материалами, страдала анемией и умерла от лейкемии. Она, возможно, оказалась первой жертвой радиационного заражения. Другими жертвами радиационного заражения в первые годы были женщины, которые при производстве часов наносили на циферблаты радий, делающий их светящимися в темноте. Зачастую эти женщины время от времени облизывали кончики кисточек, чтобы получать тонкие точки, и часто у них развивался рак губ. В результате попадания радиоактивного материала внутрь у многих развивался рак костей или лейкемия и они умирали в раннем возрасте.

11.3.1. Почему опасна радиация? Радиация, излучаемая радиоизотопами, опасна потому, что из-за достаточно высокой энергии она выбивает из атомов электроны и при этом образуются положительно заряженные ионы. Поэтому радиацию часто называют ионизирующим излучением. Некоторые из этих ионов обладают высокой активностью, нарушают нормальную работу клеток, могут вызывать нарушения в генетическом материале ДНК и вызывать опасность рака. Более детально эти явления рассматриваются в главе 13.

11.3.2. Факторы, от которых зависит радиационное повреждение. Степень повреждения, вызываемого ионизирующим излучением, зависит от многих факторов, в том числе (1) от типа и проникающей способности радиации, (2) от локализации источника излучения (внутри или снаружи тела), (3) от того, какая ткань подверглась облучению, и (4) от длительности и частоты облучения.

Альфа-частицы из источника, расположенного вне тела, являются наименее опасным типом ионизирующего излучения, потому что α-частицы не способны проникать в тело через кожу. Однако если α-излучатель попадает внутрь, например, с загрязненной пищей или в результате вдыхания воздуха, содержащего газообразный радон, то повреждение внутренних тканей может быть тяжелым. Попав внутрь тела, α-частицы становятся более опасными, чем β-частицы или γ-излучение, так как они более эффективно образуют ионы в окружающих тканях. Они перемещаются по тканям лишь на небольшие расстояния и быстро отдают основную часть своей энергии в небольшом объеме. Напротив, β-частицы или γ-излучение перемещаются по тканям на бóльшие расстояния, чем α-частицы, и передают энергию большей области ткани. В результате в случае β-частицы или γ-излучения радиация в расчете на единицу площади и способность образовывать ионы оказываются меньшими. Чем выше проникающая способность конкретного источника радиации, тем меньше его ионизирующая способность.

В отличие от α-частиц β-частицы, способные проникать через внешний слой кожи и одежду, вызывают тяжелые ожоги и могут привести к раку кожи и катаракте. Внутри тела β-частицы менее разрушительны для отдельных клеток, чем α-частицы, но вне тела они более опасны. Гамма-излучение из-за высокой проникающей способности (рис. 11.2) вне тела человека более опасно, чем α- и β-частицы, но менее опасно внутри тела.

Четвертым типом ионизирующего излучения является рентгеновское излучение. По проникающей способности, а следовательно и способности вызывать повреждения тканей, оно находятся между β-частицами и γ-излучением.

Ткани тела сильно различаются по чувствительности к ионизирующему излучению. Очень уязвимы для радиации быстро делящиеся клетки. Такие клетки найдены в костном мозге, в выстилке кишечного тракта, в репродуктивных органах, в селезенке и в лимфатических железах. Особенно легко повреждаются эмбриональные ткани. Следовательно, если только нет вынужденных медицинских обстоятельств, беременная женщина должна избегать всех видов радиации, в том числе рентгеновского излучения. Раковые клетки, которые делятся очень быстро, разрушаются излучением более легко, чем здоровые. Этим объясняется успешное лечение некоторых видов рака облучением.

11.3.3. Определение радиации. Чтобы измерить радиоактивное облучение, необходимо иметь способ детектирования радиации. Наиболее распространенным прибор для детектирования и измерения радиоактивности — счетчик Гейгера (рис. 11.6), который представляет собой немного видоизмененную электронно-лучевую трубку. В металлическом цилиндре, который является катодом, содержится газообразный аргон. Вдоль оси цилиндра проходит проволока, которая служит анодом. Излучение радиоактивного источника, например, загрязненной почвы, проникает в цилиндр через окно из тонкой слюды. Внутри излучение вызывает ионизацию газообразного аргона. В результате ионизации между электродами протекают импульсы электрического тока, усиливаются и превращаются в серию щелчков, которые автоматически подсчитываются.

11.3.4. Единицы радиации. Ядерные распады измеряются в единицах Кюри (Ки); 1 Ки равен $3{,}7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду, и это очень опасная доза радиации. Естественный уровень радиации составляет всего лишь приблизительно два распада в секунду. Повреждение, вызванное радиацией, зависит не только от числа распадов в секунду, но и от энергии радиации и проникающей способности. Другая единица радиоактивности, рад, используется для измерения количества энергии, выделившейся в ткани (или в другой среде), когда на нее воздействует радиация. Однократное

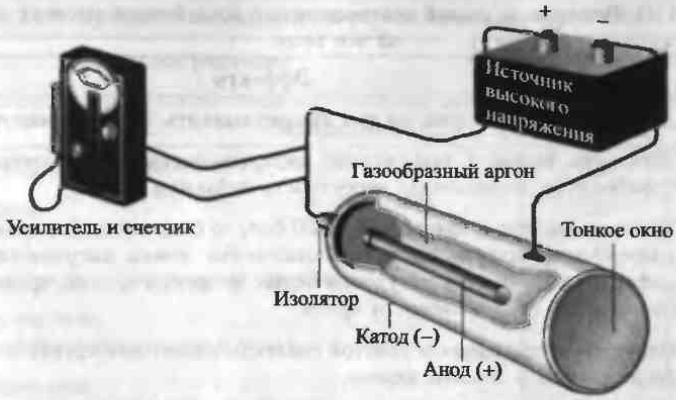


Рис. 11.6. В счетчике Гейгера металлический цилиндр, заполненный газообразным аргоном, является катодом. Металлическая проволока, проходящая внутри цилиндра, является анодом. Окно в цилиндре проницаемо для α-, β- и γ-радиации. Когда внутрь цилиндра проникает радиация, газ ионизируется и пробегают небольшие импульсы электрического тока между проволокой и металлическим цилиндром. Электрические импульсы усиливаются и подсчитываются. Количество импульсов в расчете на единицу времени является мерой количества радиации. Взято из: Chemistry: The Central Science, 5th ed., Theodore L. Brown, Eugene LeMay and Bruce Bursten (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991).

диагностическое рентгеновское облучение эквивалентно 1 раду. Единица рад заменяется новой международной единицей, называемой грей (1 грей равен 100 рад).

Более удобной единицей измерения дозы радиации является бэр (биологический эквивалент рентгена), который учитывает потенциальное повреждение живых тканей, вызываемое различными типами ионизирующего излучения. Для рентгеновского и гамма-излучений и β-частиц 1 рад практически эквивалентен 1 бэру, но для α-частиц из-за их более высокой ионизирующей способности 1 рад эквивалентен 10–20 бэрам. Новой международной единицей, заменяющей бэр, является сиверт (1 сиверт равен 100 бэрам).

11.3.5. Опасные уровни радиации. Ученые до сих пор не знают точно, какое количество радиации является опасным. Проводилось обследование людей, переживших бомбардировку японских городов Хиросима и Нагасаки во время Второй мировой войны, и людей, попавших под радиоактивные осадки после аварий на ядерных электростанциях, — в первую очередь тех, кто находился на Трехмильном острове около американского города Гаррисберг в штате Пенсильвания в 1979 году и в городе Чернобыле в 1986 году. Такие обследования выявили возможные влияния высоких доз радиации на все тело в течение короткого времени. Но до сих пор нет единого мнения о том, как данные по влиянию краткосрочных высоких доз радиации можно использовать для предсказания эффектов от низких доз. Краткое обобщение влияния высоких доз представлено в табл. 11.3.

Некоторые ученые полагают, что тело обладает способностью восстанавливать повреждения, вызванные радиацией, и много малых доз радиации за большой период времени не вызывает долговременных последствий. Другие полагают, что безопасной дозы радиации не может быть. Недавно в результате изучения людей, переживших взрывы атомных бомб в Японии, было найдено, что, хотя большое количество людей, оказавшихся в наибольшей близости от взрывов, умерли от рака, те, кто получил ограниченную дозу радиации, прожили дольше, чем оказавшиеся достаточно далеко от взрыва и избежавшие облучения. В другом исследовании было показано, что те

Таблица 11.3. Влияние на людей краткосрочного воздействия высоких доз радиации на все тело.

Доза (бэр)	Эффекты
< 50	Данные противоречивы, из них трудно выявить закономерность.
50–250	Усталость, тошнота, пониженное воспроизводство белых кровяных клеток и тромбоцитов; повышенная вероятность лейкемии.
250–500	Те же самые, что и при дозе 50–250 бэр, но более сильно выраженные; рвота, диарея, повреждение выстилки кишечника; очень высокая подверженность инфекциям из-за низкого уровня белых кровяных клеток; кровотечения из-за пониженной свертываемости крови.
500–1000	Нарушения сердечно-сосудистой системы, кишечного тракта и мозга; наступление смерти в течение недель.
1000–10000	Те же самые, что и при дозе 500–1000 бэр, но более сильно выраженные; коматозное состояние; при дозе 10000 бэр наступление смерти в течение нескольких часов.
100000	Немедленная смерть.

американские солдаты, которые принимали участие в испытаниях ядерного оружия в начале 1960-х годов, имеют не больше проблем со здоровьем, чем не участвовавшие в таких испытаниях. В настоящее время нет согласия по вопросу о том, что представляет собой «безопасная» ежегодная доза радиации.

11.4. Ежедневное радиационное облучение

В повседневной жизни невозможно избежать воздействия источников радиации. Радиация низкого уровня находится везде вокруг нас. Было оценено, что средняя доза облучения ионизирующей радиацией жителя США составляет приблизительно 360 миллибэр в год (мбэр/год). Наибольший вклад при этом (82%) приходится на природные источники. Оставшиеся 18% связаны с медицинскими процедурами, потребительскими товарами и профессиональной деятельностью (табл. 11.4). Медицинский персонал и другие люди, которые работают вблизи радиоактивных веществ, носят пленочные дозиметры, чувствительные к радиации. Любая радиация воздействует на пленку таким же образом, как свет воздействует на фотографическую пленку. Уровень потемнения пленки дает значение дозы, полученной данным человеком.

11.4.1. Природные источники радиации. Средний уровень дозы, получаемой от всех природных источников радиации, составляет приблизительно 300 мбэр/год. В настоящее время принято считать, что основным природным источником облучения является радон, газ, на долю которого в ежегодно получаемой дозе облучения приходится 200 миллибэр (табл. 11.4). Радон-222 (период полураспада 3,8 дня) — α-излучатель. Он является природным продуктом распада урана-238 (рис. 11.4) — радиоактивного изотопа урана, который встречается в большинстве почв и минералов в очень сильно различающихся концентрациях. Радон-222 — инертный газ без запаха и вкуса, который из почвы и минералов попадает в окружающие нас воду и воздух. Американское Агентство по защите окружающей среды провело национальное обследование домов на предмет содержания в них радона с целью выяснения мест, где существуют проблемы (рис. 11.7). В районах страны, где минералы и почва содержат высокие концентрации урана-238, радон может просачиваться в дома через подвалы.

Таблица 11.4. Средняя ежегодная доза радиации для жителей США (1990 год).

Источники радиации	Доза (мбэр)	Процент от общей дозы
Природные		
Газообразный радон	200	55
Космические лучи	27	8
Земная радиация (излучение минералов и почвы, кроме радона)	28	8
Источники внутри тела (природные радиоизотопы в пище и воде)	39	11
Общая природная доза	294	82
Искусственные		
Медицинские		
Рентгеновские лучи	39	11
Ядерная медицина	14	4
Потребительские товары (строительные материалы, вода)	10	3
Другие		
Профессиональные (шахтеры, работающие под землей, рентгенологи, работники ядерных предприятий)	< 1	< 0,03
Цикл ядерного горючего	< 1	< 0,03
Осаждение радиоактивных осадков в результате испытания ядерного оружия	< 1	< 0,03
Смешанные источники радиации	< 1	< 0,03
Общая доза искусственных источников	64	18
Общая доза природных и искусственных источников	358	100

Источник: Национальный Совет по радиационной защите и измерениям (NCRP87b), Washington DC: National Academy Press, 1990.

В хорошо изолированных домах содержание радона может достигать потенциально опасного уровня. Вдыхание газообразного радона способно повышать риск возникновения рака. Этот эффект обусловлен в меньшей степени самим радоном, чем продуктами его распада, являющимися α- и β-излучателями, которые при вдыхании газа задерживаются в дыхательных путях.

На долю космических лучей — формы коротковолнового электромагнитного излучения, достигающего поверхности земли из космоса, — приходится 8% естественной радиации, или средняя доза облучения 27 мбэр/год. Из-за того, что эта доза увеличивается с увеличением высоты над уровнем моря, жители города Денвера, расположенного на высоте более 1000 метров, получают из этого источника приблизительно на 50 миллибэр радиации в год больше, чем жители Нового Орлеана, расположенного на уровне моря.

Земное излучение из минералов и почвы вследствие содержащихся в них других радиоизотопов, помимо радона, составляет приблизительно 8% естественной радиации (28 мбэр/год). Встречающийся в природе изотоп углерод-14 и следы изотопов

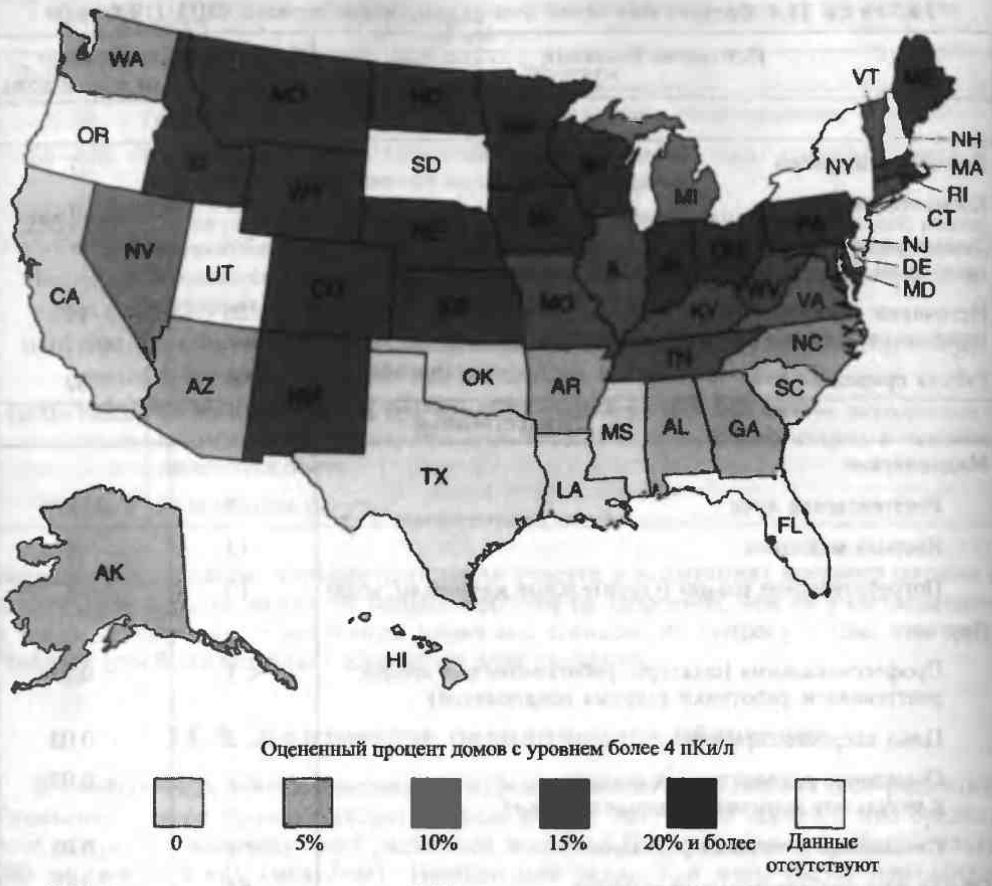


Рис. 11.7. Результаты проведенного в 1993 году американским Агентством по защите окружающей среды исследования облучения в жилых сооружениях, вызванного радоном. Уровень содержания радона менее 4 пКи/л считается средним и в этих случаях предпринимать какие-либо действия не рекомендуется. Если уровень значительно превышает 4 пКи/л, рекомендуется предпринять действия по снижению содержания радона (пКи/л — это пикокюри в литре воздуха). Взято из источников: www.epa.gov/iaq/radon

калий-40, торий-223 и уран-238 присутствуют в пище, воде и воздухе и попадают в тело через пищу и дыхание. На долю источников внутри тела приходится приблизительно 11% естественного облучения (39 мбэр/год).

11.4.2. Источники радиации, образующиеся в результате деятельности людей. Средняя ежегодная доза радиации в результате каждодневной деятельности людей составляет приблизительно 64 мбэр (табл. 11.4). Рентгеновская диагностика приводит к 39 мбэр/год, а другие медицинские процедуры и лечение добавляют 14 мбэр/год (вместе составляют 15% общей средней годовой дозы). Потребительские товары добавляют 10 мбэр/год.

Курильщики получают дополнительную дозу радиации из-за изотопа полония-210, природного α-излучателя, присутствующего в табаке. Шахтеры, работающие под землей, радиологи, рентгенологи, работники ядерных предприятий составляют группу риска получения более высокой дозы радиации, чем в среднем население США. В среднем дополнительная доза для таких работников составляет

менее 1 мбэр/год. Хотя в прошлом из районов проведения испытаний ядерного оружия на жителей с ветром переносились радиоактивные осадки, в настоящее время производство ядерного оружия и деятельность ядерных электростанций вместе добавляют пренебрежимо малое количество радиации. Но радиоактивные отходы от обоих видов деятельности представляют большую опасность.

11.5. Использование радиоизотопов

Хотя радиация представляет потенциальную опасность для здоровья, радиоизотопы применяют во многих областях, таких как археология, медицинская диагностика и лечение, сельское хозяйство, научные исследования и энергетика.

11.5.1. Датирование археологических и геологических событий. Для оценки возраста древних объектов можно использовать оригинальный и надежный метод, в котором используются времена полураспада определенных встречающихся в природе радиоизотопов, таких как углерод-14. Радиоизотоп распадается с определенной скоростью, которая характеризуется периодом полураспада, и превращается в другой изотоп. Измеряя относительные количества исходного и конечного изотопов в объекте, можно оценить его возраст.

Период полураспада урана-238, естественного компонента большинства горных пород, составляет 4,5 миллиарда лет. Он распадается с образованием стабильного изотопа свинца-206 и его можно использовать для датировки древних пород. В качестве примера предположим, что в горной породе, возраст которой необходимо установить, были найдены одинаковые содержания урана-238 и свинца-206. Это говорит о том, что возраст этой породы равен одному периоду полураспада урана (4,5 миллиарда лет). Это заключение основано на предположении, что скорость распада урана всегда была постоянной, и что в исходной породе свинец-206 не содержался и весь он образовался из урана-238.

На основе скорости распада изотопа урана-238 ученые установили возраст самых старых пород на Земле, составивший от 3-х до 3,5 миллиардов лет. Было найдено, что возраст метеоритов и пород на Луне составляет приблизительно 4,5 миллиарда лет. На основе этих данных геологи заключили, что планеты и Земля в том числе образовались от 4,5 до 5,0 миллиардов лет назад.

Для более точной датировки время полураспада используемого радиоизотопа должно быть близким к возрасту исследуемого объекта. Уран-238 подходит для датировки пород возрастом в несколько миллиардов лет. Но для установления возраста объектов в несколько тысяч лет больше подходит изотоп углерод-14, чей период полураспада составляет 5730 лет. Помимо урана-238 и углерода-14 для оценки возраста объектов используют и другие изотопы. Выбор изотопа зависит от природы и возраста исследуемого объекта.

Углерод-14 образуется в природе с довольно постоянной скоростью в верхних слоях атмосферы, когда нейтроны, выбитые космическим излучением из стабильных ядер, взаимодействуют с обычными ядрами азота:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}p.$$

Радиоактивный углерод-14 в атмосфере взаимодействует с кислородом с образованием радиоактивного диоксида углерода ($^{14}_{6}CO_2$). Радиоактивный диоксид углерода и обычный диоксид углерода ($^{12}_{6}CO_2$) поглощаются растениями в процессе фотосинтеза и далее животными через нормальные пищевые цепи и дыхание. Пока организм остается живым, отношение углерода-14 к углероду-12 в тканях остается постоянным, но когда организм умирает и прекращается включение в него диоксида углерода, соот-

Пример 11.3.

Было найдено, что образец горной породы содержит 13,2 мг ^{238}U и 3,42 мг ^{206}Pb. Если период полураспада $^{238}_{92}$U составляет $4{,}51 \cdot 10^9$ лет, то каков возраст этой породы?

Решение.

Необходимо оценить количество ^{238}U, содержавшегося в исходной породе во время ее образования. Это количество должно равняться сумме 13,2 мг и того количества, которое распалось с образованием ^{206}Pb. Количество распавшегося ^{238}U можно рассчитать, умножив имеющееся количество ^{206}Pb на отношение атомных масс урана и свинца:

$$(3{,}42 \text{ мг } ^{206}\text{Pb})\frac{(238 \text{ г моль}^{-1} \text{ U})}{(206 \text{ г моль}^{-1} \text{ Pb})} = 3{,}95 \text{ мг } ^{238}\text{U}.$$

Количество ^{238}U, содержавшегося в исходной породе во время ее образования, равно 13,2 мг + 3,95 мг = 17,2 мг

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt = \ln \frac{N_0}{N} = \frac{0{,}693}{t_{1/2}}t,$$

$$\ln \frac{17{,}2 \text{ мг}}{13{,}2 \text{ мг}} = \frac{0{,}693t}{4{,}51 \cdot 10^9 \text{ лет}},$$

$$t = 1{,}7 \cdot 10^9 \text{ лет}.$$

Изотоп $^{238}_{92}$U в горной породе образовался 1,7 миллиарда лет назад.

ношение начинает изменяться. Углерод-14 в тканях медленно исчезает в результате эмиссии β-частиц и превращения его в изотоп азот-14, а нерадиоактивный изотоп углерод-12 не изменяется. Отношение углерода-14 к углероду-12 уменьшается:

$$^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\beta.$$

Изотоп углерод-14 излучает β-частицы с постоянной скоростью, характеризующейся периодом его полураспада. Таким образом, измеряя количество углерода в объекте растительного или животного происхождения, можно установить его возраст.

Датирование по углероду-14, также известное как радиоуглеродное датирование, используется для установления возраста древних артефактов, таких как одежда, древесина, кожа и кости, которые образовались из когда-то живой материи и поэтому содержат углерод. Этот метод предполагает, что поступление углерода-14 в окружающую среду всегда постоянное. Изучение годовых колец деревьев показало, что это предположение подтверждается в течение последних 7000 лет. Но были некоторые флуктуации в более ранние времена. Даже в этом случае другие методы датирования обычно очень хорошо согласуются с датированием по углероду-14.

Количество углерода-14 в живой материи очень мало, и его очень трудно измерить точно. Намного легче измерить скорость распада углерода-14 в веществе с использованием сцинтилляционного счетчика или счетчика Гейгера. Во всех живых организмах происходят 15,3 распадов углерода-14 в минуту в расчете на 1 грамм углерода. Когда организм умирает, скорость распада углерода-14 уменьшается в соответствии с периодом полураспада, равным 5730 лет. Скорость распада R в момент времени t пропорциональна числу радиоактивных ядер N:

$$t = \frac{t_{1/2}}{0{,}693}\ln \frac{R_0}{R}.$$

Пример 11.4.

Образец древесины из древнего поселения был помешен перед цилиндром счетчика Гейгера. Он показал 13,6 распадов в минуту в расчете на 1 грамм углерода. Какой возраст древесины?

Решение.

$$t = 8{,}27 \cdot 10^3 \ln \frac{15{,}3}{R} = 8{,}27 \cdot 10^3 \ln \frac{15{,}3}{13{,}6} = 973 \text{ года}.$$

Таким образом, возраст древесины составляет 973 года.

Для углерода $R_0 = 15{,}3$ распадов в минуту в 1 грамме углерода и $t_{1/2} = 5730$ лет.

$$t = \frac{5730}{0{,}693} \ln \frac{15{,}3}{R} = 8{,}27 \cdot 10^3 \ln \frac{15{,}3}{R}.$$

Время, прошедшее с момента смерти любого организма, находится с использованием этого уравнения.

11.6. Ядерное деление

Еще 70 лет назад ученые полагали, что единственным путем, которым нестабильное ядро, такое как уран-238, может измениться в другое более стабильное ядро, является серия последовательных превращений. На каждом из этих превращений излучается малая ядерная частица, такая как α- или β-частица, протон или нейтрон. В результате такой эмиссии атомные номера за раз изменяются не более чем на одну или две единицы.

В 1938 году перед Второй мировой войной эти представления пришлось пересмотреть. Два германских ученых, Отто Ган и Фриц Штрассман, обнаружили, что если уран-238 облучать нейтронами, то получается не только ожидаемый продукт уран-239 (атомный номер 93), но также и небольшие количества бария (атомный номер 56), лантана (атомный номер 57) и церия (атомный номер 58). Ган и Штрассман были изумлены, обнаружив элементы со столь малыми атомными номерами. Они поняли, что исходное ядро урана должно расщепляться почти пополам в процессе, который они назвали ядерным делением.

Значение ядерного деления тут же стало очевидно коллеге Гана Лизе Мейтнер, которая из-за того, что была еврейкой, уехала в Швецию в 1938 году, когда ее родная Австрия была аннексирована Гитлером. Мейтнер и ее племянник Отто Фриш использовали расчет на основе знаменитого уравнения Альберта Эйнштейна $E = mc^2$ и рассчитали громадное количество энергии, которое выделится, если расщепить атомное ядро. Они поняли, что если найти способ использования этой энергии, то можно было бы создать бомбу огромной силы.

11.6.1. Источник энергии при ядерном делении. Как было сказано выше, несмотря на отталкивание между протонами, мощная сила внутри ядра удерживает их вместе. Источником энергии связи вляется превращение очень малого количества массы в энергию, когда протоны и нейтроны вместе упаковываются в ядро. Эйнштейн открыл, что энергия и масса являются двумя аспектами одного и того же. В его уравнении E — это энергия, m — это масса и c — это скорость света (300 000 км/с). Из-за того, что c^2 является очень большим числом, уравнение Эйнштейна означает,

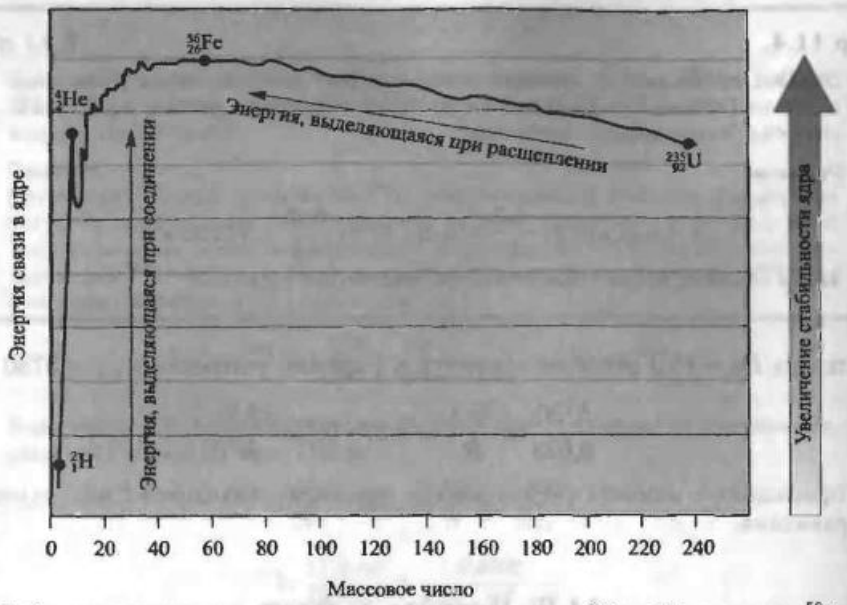


Рис. 11.8. Среднем по размеру ядрам с массовыми числами от 30 до 65, таким как $^{56}_{26}Fe$, требуется меньше энергии, чтобы сохранять устойчивость, и они являются наиболее стабильными. Когда ядра таких элемеитов с большими массами, как $^{235}_{92}U$, расщепляются на более маленькие и более стабильные ядра, выделяется энергия. Также энергия выделяется при соединении малых ядер, таких как $^{2}_{1}H$ и $^{4}_{2}He$, с образованием больших по размеру и более устойчивых ядер. Взято из Chemistry: The Central Science, 5th ed., Theodore L. Brown, Eugene LeMay and Bruce Bursten (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1991).

что даже если превращенная масса (m) очень мала, количество образующейся энергии (mc^2) будет громадным.

Энергия связи в ядрах различных элементов зависит от массы ядер (рис. 11.8). Ядра атомов железа и другие ядра с подобными массами являются более стабильными и им требуется меньше энергии, чтобы сохранять устойчивость, чем более легким и более тяжелым ядрам. Когда тяжелое ядро, такое как ядро урана, расщепляется на более легкие и более стабильные ядра, некоторое количество энергии связи выделяется. Расчет показал, что при расщеплении 1 г урана выделяется приблизительно в 10 миллионов раз больше энергии, чем при сгорании 1 г угля.

Рис. 11.8 также показывает, что энергия выделяется, когда вместе соединяются ядра очень легких элементов, таких как водород и гелий. Реакции ядерного синтеза, которые могут происходить только при чрезвычайно высоких температурах, непрерывно протекают на Солнце и выделяют энергию, которая поддерживает жизнь на Земле. Ядерный синтез также происходит при взрыве водородной бомбы.

11.6.2. Реакции деления. Если делящийся изотоп, такой как уран-235 или плутоний-239, облучать нейтронами, ядра могут расщепляться разными путями с образованием разнообразных более легких элементов. Каким бы образом не происходило расщепление, в этой реакции выделяется от двух до четырех нейтронов и большое количество энергии. Один из путей расщепления урана-235 показывает следующее уравнение:

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{146}_{57}La + {}^{87}_{35}Br + 3{}^{1}_{0}n + \text{энергия}$$

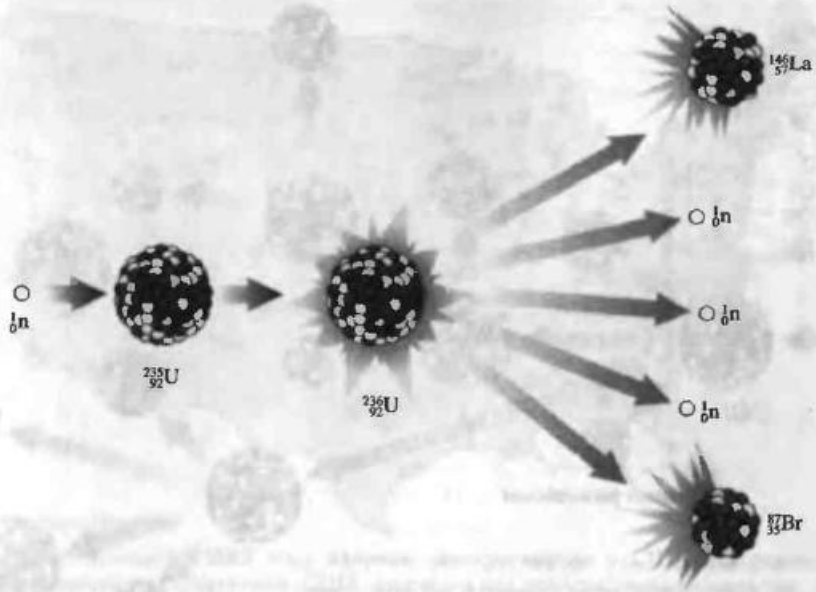


Рис. 11.9. Расщепление ядер происходит, когда атомы $^{235}_{92}U$ подвергаются действию медленных нейтронов. При этом атомы урана-235 расщепляются с образованием двух более легких атомов и от двух до четырех нейтронов. Из-за того, что новые элементы более стабильны, чем уран, выделяется большое количество энергии. Атомы урана расщепляются многими путями. Среди продуктов деления были обнаружены до 35 элементов, включая $^{146}_{57}La$ и $^{87}_{35}Br$.

Медленные нейтроны проникают в ядро урана-235 и вызывают его расщепление (рис. 11.9). Если имеется определенное минимальное количество расщепляющихся ядер, которое называется критической массой, то выделяющиеся в ходе первоначальной реакции нейтроны могут вызывать расщепление еще большего количества ядер урана-235 и давать цепную реакцию (рис. 11.10). Такая реакция является самоподдерживающейся и может продолжаться с выделением все время увеличивающихся количеств энергии, пока не произойдет расщепление всего урана.

11.6.3. Атомная бомба. Соединенные Штаты Америки начали секретный Манхэттенский проект по созданию атомной бомбы в августе 1939 года, после того, как президент Рузвельт получил письмо, подписанное Эйнштейном, с предупреждением, что немцы уже работали над созданием бомбы, основанной на ядерном делении.

Чтобы достигнуть критической массы урана-235, содержание которого в природном уране составляет всего лишь 0,7%, правительство США в условиях строжайшей секретности построило производство по обогащению урана вблизи городка Окриджа в штате Теннесси. В то же самое время в городе Хэнфорд в штате Вашингтон было создано производство по получению плутония-239, делящегося радиоизотопа, который не встречается в природе.

В 1942 году в лаборатории, расположенной под футбольным стадионом университета в городе Чикаго, была впервые проведена поддерживаемая цепная реакция при использовании урана-235 в качестве исходного материала. При этом тщательно контролировалось образование нейтронов, чтобы избежать опасности взрыва. В начале 1945 года было получено достаточное количество плутония-239, чтобы создать бомбу. В атомной бомбе две части расщепляющегося материала, каждая из которых

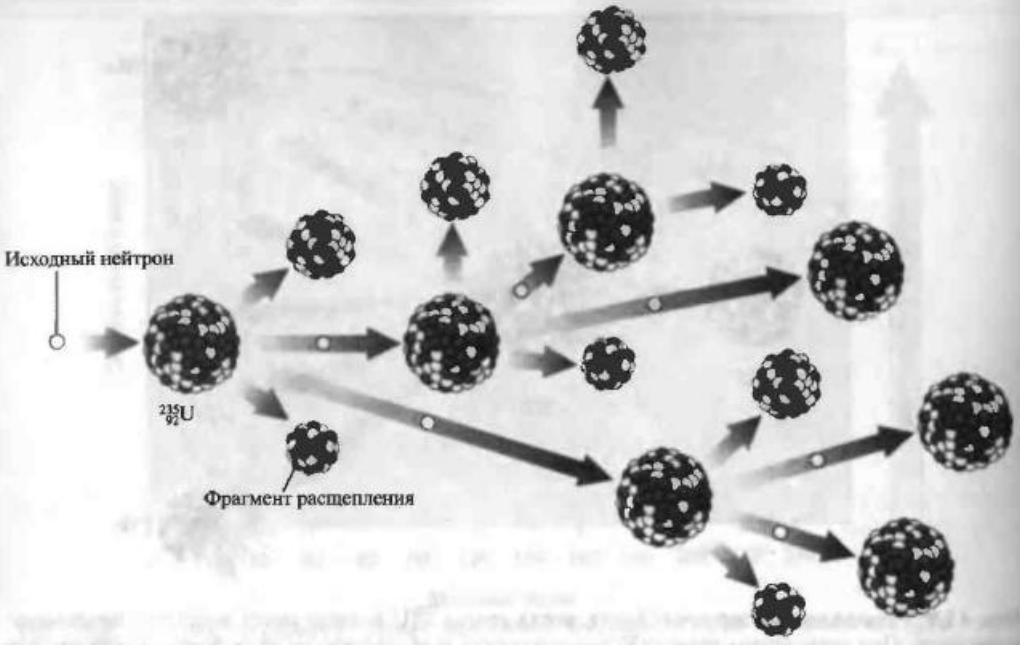


Рис. 11.10. Ядерная цепная реакция может начаться, когда в результате расщепления атома $^{235}_{92}U$ из ядра урана выделяются от двух до четырех нейтронов. Каждый из этих нейтронов способен инициировать расщепление следующего атома урана с высвобождением еще большего количества нейтронов. В результате происходит неконтролируемая цепная реакция с выделением огромного количества энергии.

по отдельности не могла поддерживать цепную реакцию, соединяются в момент детонации с получением критической массы.

В июле 1945 года первая атомная бомба была успешно испытана в пустыне вблизи города Аламогордо в штате Нью-Мексико. Те, кто был свидетелями взрыва, испытали страх от его масштабов. Яркость света, количество теплоты и величина образовавшегося грибообразного облака были невероятными. Шестого августа 1945 года президент Гарри Трумэн, желая избежать миллионных потерь американцев и союзников в случае вторжения в Японию, отдал приказ сбросить урановую бомбу на город Хиросиму. Тремя днями позднее была сброшена плутониевая бомба на город Нагасаки. Двумя бомбами были убиты и ранены приблизительно 200 000 японцев. Война закончилась капитуляцией Японии 14 августа 1945 года.

11.6.4. Мирное использование энергии деления ядер. Энергия ядерного деления используется для создания бомб и другого оружия войны, но ее можно также применить для мирных целей. Если контролировать деление таким образом, чтобы концентрация образующихся нейтронов была достаточной для поддержания реакции деления, но не слишком большой для самопроизвольного развития цепной реакции, то процесс можно использовать как источник энергии при производстве электричества. На ядерных электростанциях производится значительная часть электричества, используемого в Европе, но США для обеспечения энергией в основном зависят от ископаемых видов топлива.

Рис. 11.11. Действующие в 2002 году ядерные электростанции в США. На основании информации министерства энергетики США (www.eia.doe.gov/cnaf/nuclear/page/nuc_reactors/reactsum.html).

11.7. Ядерная энергия

Немного тем вызвало столько споров, сколько будущее ядерной энергии. Когда контролируемые реакции ядерного деления только стали реальностью в начале 1940-х годов, ядерная энергия представлялась очень многообещающей как дешевый, чистый и безопасный источник энергии. В 1950-х годах прогнозировали, что к 2000 году ядерные электростанции будут обеспечивать 20% энергии в мире. Однако из-за опасений недостаточной безопасности ядерной электроэнергетики и относительно низкой стоимости других источников энергии реальная доля оказалась меньше 5%. В 2002 году в США действовали 104 ядерных реактора, которые обеспечивали приблизительно 22% общего производства электроэнергии (рис. 11.11). Другие развитые страны зависят от ядерной энергии значительно больше. Франция, которая плохо обеспечена углем, полагается на ядерную энергию при производстве электричества на 76%. В табл. 11.5 перечислены страны, лидирующие в использовании ядерной энергии.

11.7.1. Реакторы ядерного деления. Ядерная энергия в основном используется для производства электричества. Наиболее распространенным типом реактора является ядерный реактор с водой под давлением, который показан на рис. 11.12. Его устройство в основном то же, что и устройство электростанции, работающей на сжигании угля (рис. 11.12), за исключением того, что вместо угля как источника теплоты для превращения воды в пар используется ядерное горючее.

В активной зоне реактора ядерного деления содержатся несколько сотен стальных топливных (тепловыделяющих) стержней (рис. 11.12), содержащих делящееся урановое топливо. Между тепловыделяющими стержнями вставлены управляющие стержни из материала, который поглощает нейтроны, — обычно из кадмия или бора. Когда управляющие стержни вынуты из активной зоны реактора, скорость деления увеличивается. А когда управляющие стержни вставлены, большое количество нейтронов поглощается и скорость снижается. Когда случается происшествие, или необ-

Таблица 11.5. Некоторые страны, лидирующие в использовании ядерной энергии.

Страна	Количество ядерных реакторов	Производство электроэнергии ядерными реакторами	
		% от общего производства	млрд кВт·ч (данные за 2000 г.)
Бельгия	7	56,8	45,4
Болгария	6	45,0	18,2
Великобритания	35	21,9	78,3
Венгрия	4	40,6	14,2
Германия	19	30,6	159,6
Индия	14	3.1	14,2
Испания	9	27,6	59,3
Канада	14	11,8	68,7
Корея	16	40,7	103,5
Литва	2	73,7	8,4
Россия	29	15,0	119,7
Словакия	6	53,4	16,5
Словения	1	37,4	4,5
США	104	19,8	753,9
Тайвань	6	23,6	37,0
Украина	13	47,3	72,4
Финляндия	4	32,2	21,6
Франция	59	76,4	395,0
Чешская республика	5	20,1	13,6
Швейцария	5	38,2	25,0
Швеция	11	39,0	54,8
Япония	53	33,9	304,9

Источник: The World Almanac and Book of Facts, 2002. New York: World Almanac Books, 2002, p. 162.

ходимо произвести ремонтные работы, или необходимо вынуть отработанное горючее, оператор может остановить реакцию, до конца вставив управляющие стержни. Вода, циркулирующая вокруг тепловыделяющих и управляющих стержней, действует как замедлитель, снижая скорость нейтронов до оптимального для расщепления атомов урана-235 значения. Циркулирующая через теплообменник вода также охлаждает тепловыделяющие стержни, чтобы предотвратить чрезмерное разогревание реактора. Реактор в целом находится в толстостенном герметичном здании.

11.7.2. Цикл ядерного горючего. Из-за того, что добываемая урановая руда содержит не более 0,2% урана, производство горючего для атомной электростанции является дорогим и энергоемким процессом. На первом этапе руду размалывают и

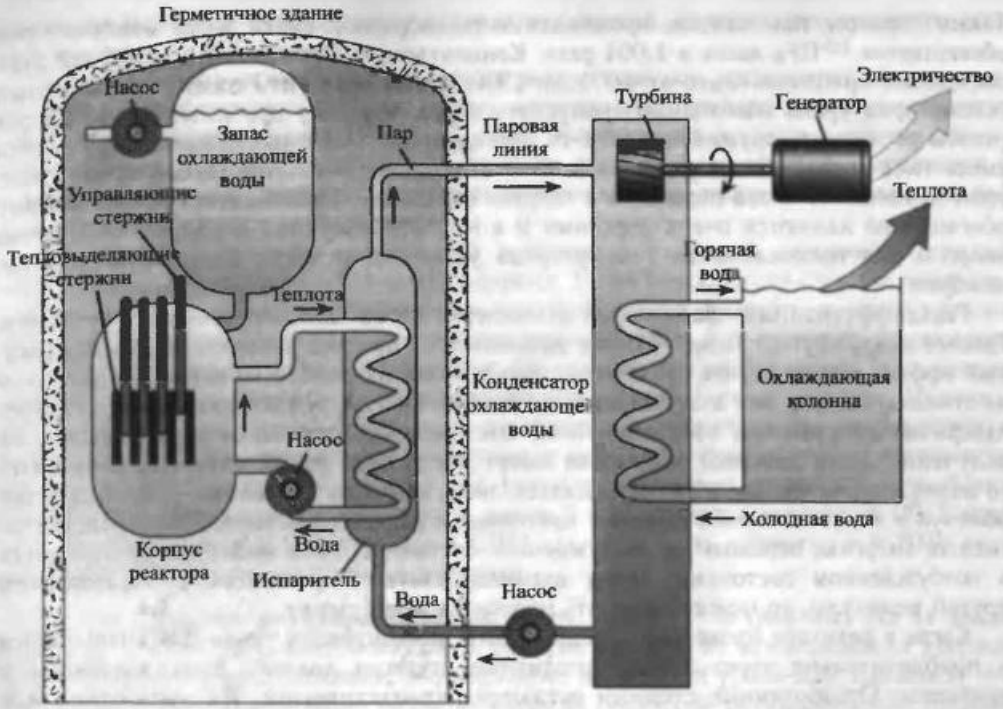


Рис. 11.12. Схема ядерного реактора с водой под давлением.

подвергают химической обработке, в результате чего получают продукт, содержащий приблизительно 80% оксида урана (U_3O_8). Уран в оксиде на 99% состоит из неделящегося урана-238, и только 0,7% — это делящийся уран-235. Уран должен быть обогащен до приблизительно 3% урана-235. После этого из обогащенного материала изготавливают маленькие таблетки, которые упаковываются в топливные (тепловыделяющие) стержни.

Оба изотопа, ^{235}U и ^{238}U, проявляют в основном одинаковые химические свойства. Поэтому различия в скоростях их химического взаимодействия нельзя использовать как метод разделения. Для разделения были успешно применены физические методы на основе различия масс. Во время Второй мировой войны использовали газодиффузионные ячейки, действующие на основе эффузионного закона Грэхема. Скорость, с которой газ проникает через тонкую мембрану, является скоростью эффузии. Закон Грэхема гласит, что скорость эффузии газа обратно пропорциональна корню квадратному из его массы. Изотопы урана с помощью фтористоводородной кислоты (HF) переводили в газообразный при комнатной температуре гексафторид урана UF_6. Отношение скоростей эффузии двух газов можно рассчитать с помощью следующего уравнения:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}},$$

где r_1 и r_2 — скорости эффузии газов 1 и 2; M_1 и M_2 — массы газов 1 и 2. В случае газообразных $^{235}UF_6$ и $^{238}UF_6$ это уравнение можно переписать в виде:

$$\frac{r_{235}}{r_{238}} = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1{,}004.$$

Таким образом, при каждом прохождении газообразной смеси через мембрану она обогащается $^{235}UF_6$ лишь в 1,004 раза. Концентрация изотопа ^{235}U в урановой руде составляет приблизительно от 0,7% до 0,9%. Чтобы обогатить до 3%, газообразный гексафторид урана необходимо пропустить через мембрану приблизительно 350 раз (чтобы достигнуть оружейного 95%-го обогащения $^{235}UF_6$, необходимой пропускать смесь тысячи раз). После разделения изотопных разновидностей гексафторида урана уран необходимо снова перевести в твердое состояние. Производства по изотопному обогащению являются очень дорогими и в них используются огромные количества энергии для продавливания гексафторида урана через такое большое количество мембран.

Газодиффузионный процесс был заменен на метод газового центрифугирования. Газовое центрифугирование — более эффективный процесс разделения. Разделительный эффект в этом случае пропорционален отношению масс, а не корню квадратному из отношения масс, как в случае закона Грэхема. Центрифужное разделение уступает лазерному обогащению изотопов. Лазер дает монохроматическое электромагнитное излучение. Если лазерное излучение имеет достаточно узкий интервал длин волн, то возможно, чтобы энергия поглощалась лишь одной из изотопных разновидностей молекул и не поглощалась другими изотопными разновидностями. Молекула, поглотившая энергию, переходит в возбужденное состояние. Если молекула, находящаяся в возбужденном состоянии, затем взаимодействует с реагентом с образованием другой молекулы, то можно получить изотопное обогащение.

Когда в реакторе происходит расщепление, концентрация урана-235 уменьшается и приблизительно через 3 года топливные стержни должны быть извлечены и заменены. Отработанные стержни остаются радиоактивными. Их необходимо или постоянно сохранять как отходы, или перерабатывать, извлекая нерасщепившийся уран-235 и накопившийся в процессе ядерной реакции плутоний-239. Из-за опасности того, что извлеченный плутоний может быть украден с предприятия по переработке ядерного горючего и далее использован для создания ядерного оружия, в США в настоящее время не осуществляют переработку ядерного топлива. Но даже несмотря на высокую стоимость переработки, Япония, Великобритания и Франция перерабатывают все отработанные топливные стержни.

11.7.3. Проблемы, связанные с использованием ядерной энергии. Большинство людей рассматривают риск возможного взрыва как самую большую проблему, связанную с использованием ядерной энергии. Но ядерная электростанция не может взорваться так же, как ядерная бомба, потому что топливо недостаточно обогащено для этого по урану-235. Однако события 1979 года на Трехмильном острове в штате Пенсильвания в США и 1986 года в городе Чернобыле в Советском Союзе продемонстрировали, что человеческая ошибка и механическое повреждение могут привести к серьезной аварии. В обоих этих происшествиях потеря охлаждающей воды привела к перегреву реактора и расплавлению активной зоны. На Трехмильном острове количество радиации, ушедшей в атмосферу, было небольшим. Но во время Чернобыльской катастрофы были выброшены значительные массы радиоактивных газов и частиц. Огромные пространства загрязненной земли будут оставаться необитаемыми в течение сотен лет.

Некоторый риск радиационного облучения существует на каждой стадии цикла ядерного топлива. Множество раздробленной породы, оставшейся после переработки урановой руды, является источником слабой радиоактивности, которая может просачиваться в грунтовые воды или переноситься в атмосфере ветром. Главную проблему представляет захоронение высокоактивных отходов, образующихся на ядерных электростанциях (эта проблема рассматривается в главе 18). Эти отходы, включающие

продукты деления и отработанные топливные стержни, должны храниться при полной изоляции от атмосферы.

Ядерные электростанции имеют ограниченную среднюю продолжительность жизни. Спустя приблизительно 30 лет работы непрерывная бомбардировка компонентов станции нейтронами делает металл хрупким. Вероятность разлома и утечки радиации повышается и ради безопасности станция должна быть закрыта (переведена в резерв). Даже после удаления отработавших топливных стержней и охлаждающей воды станция остается радиоактивной.

Существует несколько направлений действия с закрытой станцией. Станцию можно закрыть, огородить и установить охрану. Такая консервация станции является, возможно, самым дешевым решением на короткий период. В будущем, когда уровень радиации понизится, станцию можно будет демонтировать или провести реконструкцию. Другой путь — захоронить станцию (то есть залить ее бетоном). Захоронение в настоящее время проводится на поврежденном чернобыльском реакторе. Наконец, закрытую станцию можно полностью разобрать. Все компоненты разбираются и разрезаются на меньшие части, радиоактивные материалы помещаются в постоянные хранилища радиоактивных отходов. По оценкам, стоимость закрытия и разборки ядерной электростанции составляет не менее 3 миллиардов долларов. К 2012 году 19 ядерных реакторов, работающих в США, должны быть закрыты, а к 2030 году должны быть изъяты все ядерные реакторы.

11.7.4. Ядерные реакторы-размножители. Количество урановых руд на Земле невелико. В 1960 году, когда ожидалось быстрое увеличение использования ядерной энергии, существовало опасение, что возникнет недостаток урана-235. Казалось, что решением этой проблемы будет развитие ядерных реакторов-размножителей, которые в результате расщепления дают не только теплоту, но и производят новое количество делящегося топлива.

Если уран-238 бомбардировать быстрыми нейтронами, то протекает приведенная ниже серия реакций и образуется расщепляющийся плутоний-239:

$$\underset{\text{неделящийся}}{{}^{238}_{92}\mathrm{U}} + {}^{1}_{0}n \rightarrow \underset{\text{нестабильный}}{{}^{239}_{92}\mathrm{U}} .$$

$$\underset{\text{нестабильный}}{{}^{239}_{92}\mathrm{U}} \rightarrow {}^{239}_{93}\mathrm{Np} + {}^{0}_{-1}\beta.$$

$$\underset{\text{делящийся}}{{}^{239}_{93}\mathrm{Np}} \rightarrow {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{0}_{-1}\beta.$$

Расщепление урана-235 дает нейтроны, необходимые для начала последовательности реакций. Так как при каждом делении урана-235 образуются два или в некоторых случаях три нейтрона, то из каждого атома урана-235 могут образоваться два или три атома плутония-239 (рис. 11.13). Количество образующегося таким образом топлива превышает количество использованного топлива. В реакторе-размножителе нельзя использовать воду в качестве замедлителя, так как она замедляет нейтроны, которые необходимы для производства плутония-239. Вместо этого используется жидкий натрий.

Будущее реакторов-размножителей остается неопределенным. Помимо обычных для ядерных реакторов проблем, существует несколько других недостатков. Плутоний имеет очень большой период полураспада — 24 000 лет. Он является одним из наиболее токсичных из известных веществ. Вдыхание лишь ничтожного его количества может привести к раку легких. Другая проблема состоит в том, что плутоний-239 можно более легко, чем уран-235, использовать для изготовления ядерного оружия и поэтому требуется более серьезная его охрана. Превращение урана-238 в

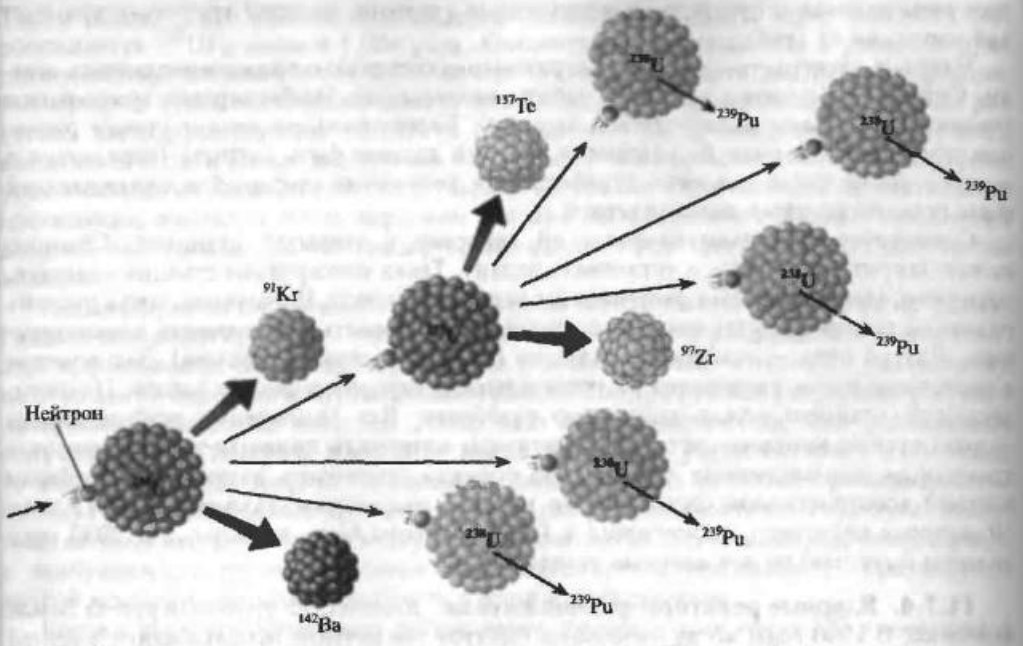


Рис. 11.13. Типичные реакции в реакторе-размножителе. Когда нейтроны соударяются с атомами урана-235, происходит расщепление. При каждом расщеплении атома урана-235 образуются два атома более легких элементов и два или три нейтрона. Нейтроны соударяются с другими атомами урана-235 или с атомами урана-238, превращая последние в атомы расщепляющегося плутония-239. Расщепление одного атома урана-235 может привести к образованию более чем одного атома расщепляющегося атома плутония-239. Таким образом, количество образующегося топлива (плутоний-239) превышает количество израсходованного топлива (уран-235).

делящийся плутоний-239 трудно контролировать, а натрий, используемый в качестве замедлителя, взаимодействует при контакте с водой со взрывом. В настоящее время в США реакторы-размножители не работают.

11.7.5. Ядерный синтез. Когда соединяются или сплавляются два очень легких атомных ядра, в результате образуется более тяжелое ядро. Имеет место потеря массы и выделяется огромное количество энергии. Соединение атомов водорода с образованием атома гелия является основным источником энергии, излучаемой Солнцем. Теоретически из каждого грамма топлива при ядерном синтезе выделяется в четыре раза больше энергии, чем при расщеплении урана-235, и примерно в миллион раз больше, чем при сгорании ископаемых видов топлива. Многие ученые полагают, что если на Земле создать условия для контролируемого ядерного синтеза, то это было бы решением мировой энергетической проблемы. Однако для освоения этого источника энергии требуется преодолеть огромные технические сложности.

Для того, чтобы происходило соединение атомов водорода, необходима температура, близкая к температуре на Солнце. Даже если бы такая температура могла быть достигнута, остается проблема поиска контейнера, который был бы способен выдержать такую температуру, не испарившись. В водородной бомбе для достижения высокой температуры была использована атомная бомба, основанная на расщепляющемся материале. Но такие условия не подходят для контролируемого производства энергии.

Реакция соединения двух изотопов водорода — дейтерия ($^2_1$H) и трития ($^3_1$H) привлекает наибольшее внимание, потому что для ее протекания требуется самая низкая температура (приблизительно 100 миллионов градусов) по сравнению со всеми остальными реакциями ядерного синтеза:

$$\underset{\text{дейтерий}}{^2_1\text{H}} + \underset{\text{тритий}}{^3_1\text{H}} \rightarrow \underset{\text{гелий}}{^4_2\text{He}} + {}^1_0n + \text{энергия}.$$

Природный изотоп дейтерий можно в неограниченных количествах получать из морской воды. Но тритий является нестабильным радиоактивным изотопом, который необходимо получать, облучая литий нейтронами:

$$^1_0n + {}^6_3\text{Li} \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^4_2\text{He}.$$

Хотя в реакции ядерного синтеза образуются слаборадиоактивные побочные вещества, есть другой недостаток — опасность просачивания трития в окружающую (период полураспада 12,3 года). Кроме того, имеющиеся запасы лития очень ограниченны.

При исследовании возможности осуществления ядерного синтеза используются два подхода. Первый из них связан с реактором типа «Токамак», впервые предложенным советскими физиками. В данном устройстве при очень высокой температуре от атомов дейтерия и трития отрываются электроны и получается похожая на газ плазма, в которой имеются ядра в высокоэнергетическом состоянии и свободные электроны. Чем больше энергия, тем выше вероятность соединения ядер. Горячая плазма удерживается в мощном магнитном поле (рис. 11.14). Во втором подходе лазерные лучи фокусируют на крошечный шарик, содержащий замороженные дейтерий и тритий (рис. 11.15). Быстрое повышение давления и температуры заставляют ядра соединяться. До сих пор ни в одном из этих методов не удалось реализовать условия поддержания контролируемого ядерного синтеза. Маловероятно, что в ближайшее время ядерный синтез станет источником практического получения энергии.

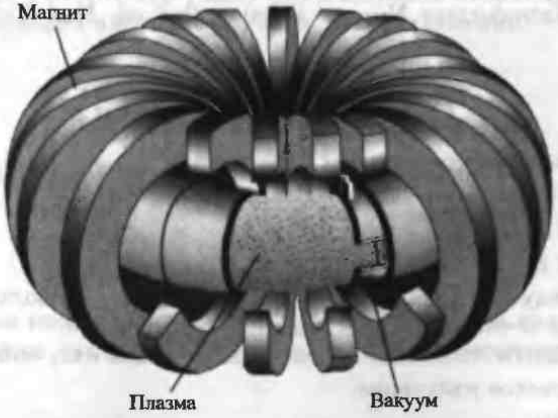
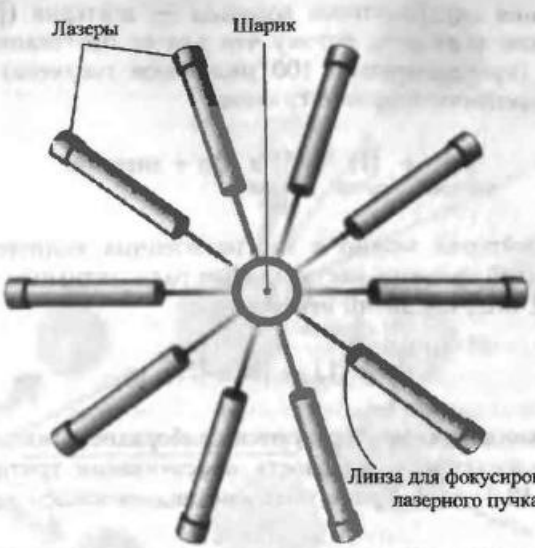


Рис. 11.14. В реакторе типа «Токамак» плазма поддерживается в середине тороидального магнита.



ис. 11.15. Мощный лазерный пучок фокусируется на крошечный замороженный шарик смеси ейтерия и трития. Высокие давление и температура заставляют атомы соединяться. Взято из: .J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 3th ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990).

11.8. Дополнительные источники информации

Bisio A., Boots S. The Wiley Encyclopedia of Energy and the Environment. lew York: John Wiley and Sons, 1996.

Aubrecht G. J. Energy. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2004.

Duffy R. J. Nuclear Politics in America: A History and Theory of Government egulation. Lawrence, KS: University of Kansas Press, 1997.

Nuclear Energy in the Twenty-first Century: Examination of a Contentious Subject. nn. Rev. Energy Environ, 1999; 24: 113–137.

Wong S. S. M. Introductory Nuclear Physics, 2nd ed. New York: John Wiley and ons, 1998.

11.9. Вопросы и задачи

1. Напишите уравнения следующих процессов:
   а. Эмиссия β-частицы ядром изотопа магния-28;
   б. Эмиссия α-частицы ядром изотопа лоуренсия-255;
   в. Эмиссия β-частицы ядром изотопа никеля-65.
2. Какое из следующих видов излучения обладает наибольшей проникающей способностью: α-частицы, β-частицы или γ-излучение?
3. Какой тип защиты необходим от следующих видов излучения:
   а. Рентгеновское излучение;
   б. α-частицы;
   в. β-частицы;
   г. γ-излучение.

4. Почему излучение α-частиц очень опасно в случае их попадания внутрь и не очень опасно, когда они действуют на тело снаружи?
5. Изотоп тория-231 образуется, когда определенный изотоп испускает α-частицу. Торий-231 сам является радиоактивным и испускает β-частицу. Напишите уравнение ядерной реакции, в которой образуется изотоп тория-231. Напишите уравнение второй реакции, показывающей разложение изотопа тория-231.

$$_____ \rightarrow {}^{231}_{90}\mathrm{Th} + {}^{4}_{2}\alpha.$$

$${}^{231}_{90}\mathrm{Th} \rightarrow _____ + {}^{0}_{-1}\beta.$$

6. Дополните следующие уравнения ядерных реакций:
   а. ${}^{210}_{83}\mathrm{Bi} \rightarrow {}^{4}_{2}\alpha + _____$;
   б. ${}^{15}_{8}\mathrm{O} \rightarrow {}^{15}_{7}\mathrm{N} + _____$;
   в. $_____ \rightarrow {}^{222}_{86}\mathrm{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha$.
7. Дополните следующие уравнения ядерных реакций:
   а. ${}^{9}_{4}\mathrm{Be} + _____ \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n$;
   б. ${}^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow _____ + {}^{4}_{2}\alpha$.
8. Как зависит трансмутация изотопов от массового числа и атомного номера в следующих процессах:
   а. Эмиссия β-частицы;
   б. Эмиссия α-частицы;
   в. Эмиссия γ-излучения.
9. Напишите уравнения следующих ядерных реакций:
   а. Эмиссия β-частицы изотопом никеля-65;
   б. Эмиссии α-частицы изотопом неодима-150;
   в. Эмиссии β-частицы изотопом магния-28.
10. Изотоп серы-35 является радиоактивным, а изотоп серы-32 — нерадиоактивный. Какую разницу в химических свойствах следует ожидать для этих радиоактивного и нерадиоактивного изотопов? Поясните.
11. Что образуется в результате γ-излучения изотопом кобальта-60?
12. Какие из следующих ядер должны быть радиоактивными:
    а. ${}^{32}_{16}\mathrm{S}$;
    б. ${}^{115}_{52}\mathrm{Te}$;
    в. ${}^{208}_{84}\mathrm{Po}$.
13. Какие из следующих ядер должны быть стабильными:
    а. ${}^{108}_{50}\mathrm{Sn}$;
    б. ${}^{92}_{40}\mathrm{Zr}$;
    в. ${}^{18}_{9}\mathrm{F}$.
14. Перечисленные ниже ядра являются радиоактивными и являются излучателями β-частиц или позитронов. Какое из этих ядер вероятнее всего испускает позитрон:
    а. ${}^{137}_{53}\mathrm{I}$;
    б. ${}^{105}_{45}\mathrm{Rh}$;
    в. ${}^{51}_{25}\mathrm{Mn}$.

15. Какое из перечисленных ниже ядер вероятнее всего излучают β-частицы?
    а. $^{137}_{53}\mathrm{I}$;
    б. $^{105}_{45}\mathrm{Rh}$;
    в. $^{51}_{25}\mathrm{Mn}$.
16. Период полураспада бария-131 составляет 12,0 дней. Сколько граммов бария-131 останется через 30 дней, если в начале было 100 граммов?
17. Радиоизотоп америций-241 используется в качестве домашнего детектора дыма. Период полураспада этого изотопа составляет 433 дня.
    а. Сколько потребуется времени, чтобы активность материала упала до менее 1% от исходной активности?
    б. Используя предыдущий результат, ответьте, можно ли 20-летний детектор дыма выбросить вместе с муниципальным мусором?
18. Период полураспада трития составляет 12,3 года. Сколько миллиграммов радиоактивного материала останется через 12,3 года, если в результате происшествия на ядерной электростанции выделилось 68 мг трития? Сколько останется через 60 лет?
19. Изотоп плутоний-239 образуется в ядерном топливном цикле на ядерной электростанции. Период полураспада Pu-239 составляет 24 000 лет. Какая часть Pu-239, полученного в наше время, будет по-прежнему оставаться в 4000 году?
20. Объясните, как работает счетчик Гейгера и каким образом он регистрирует радиоактивность.
21. Образец, содержащий изотоп барий-140, показал на счетчике Гейгера активность 6600 импульсов в минуту. Через 30 дней активность образца, измеренная тем же счетчиком Гейгера, оказалась равной 490 импульсов в минуту. Определите период полураспада изотопа бария-140.
22. Образец, содержащий изотоп церий-243, имел исходную активность 6024 распада в секунду. Через год активность образца снизилась до 5842 распадов в секунду. Определите период полураспада изотопа церия-243.
23. Изотоп плутоний-240, который получается на ядерных электростанциях, имеет период полураспада $6{,}58 \cdot 10^3$ лет. Использованные ядерные топливные стержни были вынуты из ядерного реактора и помещены в хранилище. Рассчитайте долю изотопа плутония-240, которая останется после 100 лет хранения.
24. Предположим, что возраст Земли составляет $4{,}5 \cdot 10^9$ лет. Какая часть изотопа урана-235, который имелся на Земле во время ее образования, сохранилась в настоящее время? Период полураспада изотопа урана-235 равен $7{,}1 \cdot 10^8$ лет.
25. В медицине наиболее широко используется синтетический радиоизотоп технеций-99, являющийся β-излучателем. С использованием счетчика Гейгера получены следующие данные.

Число распадов в минуту	Время (час)
180	0,0
130	2,5
104	5,0
77	7,5
59	10,0
46	12,5
24	17,5

а. На основании этих данных постройте график, аналогичный представленному на рис. 11.5, и определите период полураспада изотопа технеция-99.

б. Через какое время разложится 90% технеция-99?

26. Для перевода токсичных соединений в нетоксичные часто используют химические реакции. Почему технологию химической обработки нельзя использовать для обезвреживания отходов ядерных технологий?
27. Один из так называемых экспертов высказал предположение, что изотоп стронций-90 в пустыне Невада при ядерных испытаниях из-за высоких температур претерпевает более быстрый радиоактивный распад, чем тот же изотоп в других местах. Согласны ли вы с этим утверждением? Поясните.
28. Опишите источники радиации, действию которых подвержено население в повседневной жизни, и укажите процентный вклад каждого источника.
29. С какими природными источниками радиации обычно сталкиваются люди?
30. Почему бэр является наиболее удобной единицей радиации при оценке воздействия ядерной радиации на людей?
31. До договора о запрещении испытания ядерного оружия 1963 года среднее воздействие радиоактивных осадков, вызванных испытаниями ядерного оружия, оценивалось равным 30 мбэр в год на человека. В 1990 году среднее воздействие составляло лишь 1 мбэр в год на человека. Оцените дополнительное воздействие на одного человека за период с 1990 года по 2000 год, если бы испытания ядерного оружия в атмосфере не были запрещены (примите, что среднее ежегодное воздействие сохранилось бы на уровне 30 мбэр на человека).
32. Написанная маслом картина, приписываемая кисти Рембрандта (1606–1669), проанализирована с использованием радиоуглеродного датирования. Содержание изотопа углерода-14 в холсте составило 0,96 от содержания в живом дереве. Период полураспада изотопа углерода-14 составляет 5720 лет. Может ли данная картина быть оригинальным произведением Рембрандта?
33. Можно ли использовать радиоактивный распад урана-238 до свинца-208 в качестве точного метода определения возраста материала, оцениваемого на уровне приблизительно 500 лет?
34. В образце материала содержится 100 мг урана-238 и 28 мг свинца-208. Период полураспада урана-238 до свинца-208 составляет $4{,}5 \cdot 10^9$ лет. Каков возраст этого материала?
35. Деревянный объект из храма содержит изотоп углерода-14 с активностью 52 импульса в минуту. Образец древесины живого дерева показывает активность, составляющую 63 импульса в минуту. Каков возраст деревянного объекта из храма?
36. В радиоактивных осадках, вызванных ядерным взрывом, содержится изотоп ^{90}Sr с периодом полураспада 19,9 лет. Какое время необходимо для указанной ниже степени распада данного вида радиоактивности:

а. 90%;

б. 99%.

37. В деревянном объекте из храма содержится 50 граммов углерода с активностью 260 распадов в минуту. Каков возраст деревянного объекта из храма?
38. Какое процентное содержание изотопа урана-235 в природной урановой руде?
39. Один грамм изотопа урана-235 позволяет получить столько же энергии, сколько дают 14 баррелей сырой нефти. Какое количество баррелей нефти позволяет сэкономить каждый килограмм урана-235, используемого на ядерной электростанции?

40. Почему ограничение числа нейтронов ограничивает скорость ядерной реакции на ядерной электростанции с использованием урана-235?
41. В каких странах мира имеет место большая зависимость от ядерной энергии?
42. Изобразите схему ядерного реактора с водой под давлением и укажите основные его части.
43. Сколько процентов урана-235 должно содержаться в таблетках топлива, которое используется на ядерных электростанциях?
44. Перерабатывают ли в США отработанные топливные стержни? Перерабатывают ли их в других странах?
45. Можно ли изготовить ядерную бомбу из урана, используемого в реакторах? Поясните.
46. Опишите цикл получения урана, используемого в качестве ядерного топлива в реакторах.
47. Как часто требуется заменять отдельные топливные стержни в ядерном реакторе? Что происходит с отработанными топливными стержнями?
48. В течение скольких лет на ядерной электростанции предполагается производить электричество до конца ее активной жизни?
49. В США требуется построить больше ядерных электростанций для снижения зависимости от импортируемой нефти и для снижения эффекта глобального потепления. Согласны ли вы с этим утверждением?
50. Покажите, что при каждом пропускании газообразного гексафторида урана через мембрану происходит обогащение $^{235}UF_6$ в 1,004 раза.
51. Перечислите два способа обогащения ядерного топлива.
52. Перечислите три способа вывода ядерных электростанций из использования. Расположите их в порядке изменения стоимости.
53. Какому количеству радиации подвергнутся рабочие в каждом из трех указанных в предыдущем вопросе способе?
54. Почему в реакторе-размножителе образуется большее количество топлива, чем расходуется?
55. Перечислите две причины, почему ядерные реакторы-размножители более опасны, чем реакторы, работающие на расщепляющемся топливе.
56. Согласны ли вы, что правительству США необходимо создавать ядерные реакторы-размножители, чтобы сохранить запасы урана и избежать зависимости от поставок урана из других стран? Объясните.
57. Объясните назначение следующих частей ядерной электростанции:
    а. Управляющие стержни;
    б. Топливные стержни;
    в. Замедлитель;
    г. Бетонное здание.
58. Какую роль играют дейтерий (^2H) и тритий (^3H) при ядерном синтезе?
59. В реакторе ядерного синтеза образуется плазма (называемая четвертым состоянием вещества). Опишите состав плазмы.
60. Насколько больше можно получить энергии из 1 кг топлива для ядерного синтеза, чем из 1 кг расщепляющегося топлива?
61. Каким образом предполагается поддерживать очень высокие температуры, необходимые для ядерного синтеза?

Глава 12
ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ В БУДУЩЕМ

Сбережение энергии является важным вариантом планирования энергетической политики в будущем. Такие меры, как выключение света, использование менее горячей воды и отказ от термостатов важны, но в долгосрочной перспективе гораздо важнее будет повышение эффективности использования энергии. Это означает поиск пути снижения количества энергии, необходимой для выполнения определенной задачи. В промышленности уже достигнуты большие успехи. Намного более эффективными стали такие домашние приспособления, как холодильники, стиральные машины и сушилки. Улучшена изоляция новых домов и зданий и увеличилось использование флуоресцентных ламп. В 1970-х годах расход топлива новых легковых автомобилей составлял 21,7 л на 100 км, а в 1985 году законом установлен расход 10,3 литра топлива на 100 км. Если автомобильная промышленности использует имеющиеся технические возможности, то к 2100 году расход топлива новых легковых автомобилей будет составлять менее 5 л на 100 км. Европейские производители уже выпустили автомобили с расходом топлива 3,5 л на 100 км. Но в США из-за увеличения количества неэффективных спортивных автомобилей и автофургонов, которые пока что не соответствуют стандартам, результативность использования топлива новыми автомобилями снижается. До тех пор, пока цены на бензин будут оставаться низкими, без законов о повышении эффективности в ближайшем будущем нельзя ожидать улучшения экономичности автомобилей, выпускаемых американскими производителями.

Большее использование массовой перевозки, менее интенсивное потребление энергии в сельском хозяйстве, производство товаров длительного использования, широкое применение эффективных приспособлений и более широкое повторное использование материалов — все это позволяет экономить энергию. Первоначальные стоимости часто высоки, но в конце концов экономия будет значительной.

Во многих областях промышленности эффективность повышена за счет использования отходящей (сбросной) теплоты, которая ранее рассеивалась, в каком-либо втором процессе. Сбросная теплота некоторых электростанций идет для обогрева расположенных вблизи зданий.

Сохранение энергии за счет повышения эффективности не является решением энергетической проблемы, но это важный этап при преодолении недостатка энергии, в то время как альтернативные источники энергии разрабатываются с целью замены истощающихся запасов ископаемых видов топлива.

12.1. Энергосберегающее освещение

В соответствии с исследованием бытового расхода энергии американская семья в среднем имеет 5,4 лампы, которые горят более 1 часа в сутки, и 8,9 лампы, которые горят более 15 минут в сутки. Ежегодно средняя семья потребляет на освещение 940 кВт·ч электроэнергии и тратит 83 доллара. Затраты электричества для освещения составляют приблизительно 10% от общего потребления электричества. Для освещения в жилых домах в основном используются неэффективные лампы накаливания. Переход к более эффективным источникам освещения позволит значительно снизить потребление электричества.

В лампе накаливания электрический ток нагревает металлическую нить, раскаляя ее до белого состояния, и в результате она излучает свет. Проблема состоит в том, что для получения света используется только 10% энергии, а остальная энергия теряется в виде теплоты. Компактные флуоресцентные лампы, являющиеся одним из типов энергосберегающих светильников, преобразуют электричество в свет значительно более эффективно.

Типичная компактная флуоресцентная лампа состоит из флуоресцентной трубки и электронного устройства, контролирующего электрический ток. Лампа устроена таким образом, что может легко вворачиваться в стандартный патрон для лампы накаливания без каких-либо ухищрений. Ее можно длительное время использовать для наружного освещения, если только она защищена от осадков. Таким образом, ее можно применять в сараях, гаражах и других подсобных помещениях. При очень холодной погоде существует некоторая задержка по времени, пока лампа приобретет полную яркость.

Компактные флуоресцентные лампы более дорогие (приблизительно 5–7 долларов), чем стандартные лампы накаливания, но если они используются более 6 часов в день, то окупают себя приблизительно за 2 года. Из-за того, что они служат в 8–10 раз дольше, возникает дополнительная экономия, связанная с заменой ламп. Компактные флуоресцентные лампы потребляют приблизительно лишь третью часть энергии, необходимой для ламп накаливания, при одинаковом уровне освещения.

Большие по размеру устройства накаливания, такие как светильники для столбов и прожекторы, должны быть заменены на более эффективные осветительные устройства, такие как натриевые или галогенные лампы. Они сконструированы специально для того, чтобы давать большое количество света на большой площади при сравнительно небольшом потреблении энергии. Такие светильники, для которых требуется специальная фурнитура, обычно можно видеть на улицах, складах и в современных больших магазинах.

Такая замена осветительных устройств дает значительный положительный эффект для окружающей среды. Замена лампы накаливания мощностью 75 ватт на компактный флуоресцентный светильник мощностью 20 ватт всего за время его службы экономит приблизительно 550 кВт·ч электроэнергии. Если электричество получается на угольной электростанции, то такая экономия приводит к уменьшению количеств диоксида углерода и диоксида серы, которые были бы выброшены в атмосферу, на 590 кг и на 9 кг соответственно.

12.2. Солнечная энергия

Наиболее привлекательным источником энергии, вероятно, является Солнце. В течение светового времени дня в солнечных районах на поверхность Земли попадает огромное количество солнечной энергии. Эту энергию мы получаем свободной,

незагрязненной и бесконечно возобновляемой для всех практических целей. Однако она находится в очень рассеянном состоянии, поэтому ее концентрирование и превращение в полезную форму является трудным и дорогим.

12.2.1. Отопление домов и других зданий с помощью солнечной энергии. Солнечную энергию можно использовать для простого нагревания зданий и воды. Здание, особым образом ориентированное и построенное из подходящих материалов, способно поглощать солнечное тепло. В типичной системе пассивного солнечного нагревания солнечная энергия поступает через окна, расположенные в сторону Солнца, а конвективные потоки пассивно распределяют теплоту по зданию. Некоторое количество теплоты накапливается каменным основанием, расположенным под зданием, и затем возвращается в то время, когда Солнце отсутствует.

В системе активного солнечного нагревания теплота накапливается солнечным коллектором, расположенным на крыше здания, и затем переносится с помощью насоса (рис. 12.1). Типичный плоский коллектор состоит из черной поверхности, накрытой стеклом или листом пластика. Каждый, кто летом ходил босиком по асфальту, знает, что солнечный свет поглощается черной поверхностью и превращается в теплоту. В солнечном коллекторе стекло позволяет проходить через него солнечному свету, но удерживает полученную теплоту. Проходя между стеклом и черной поверхностью, циркулирующая вода нагревается.

В зависимости от климата и количества солнечного времени пассивная и активная солнечные системы способны давать от 50% до 100% теплоты, необходимой для обогрева дома. Хотя первоначальные капитальные затраты велики и может требоваться дублирующая система обогрева, экономия энергии может быть существенной. По мере сокращения запасов нефти и развития солнечных технологий солнечный обогрев должен становиться все более привлекательным и доступным.

12.2.2. Получение электричества с помощью коллектора солнечной тепловой энергии. Теплоту из солнечных коллекторов можно использовать для получения электричества. В настоящее время развиваются три типа солнечных тепловых электростанций: параболоцилиндрический концентратор, центральный приемник и параболическое зеркало. Одной из наиболее успешных конструкция является параболоцилиндрический концентратор (рис. 12.2а). Цилиндрический желоб представляет собой отражатель, который фокусирует солнечный свет на трубу, проходящую вдоль него. Находящееся в трубе масло или другая жидкость нагревается вплоть до температуры 400°С. Теплота используется для испарения воды и получения пара, который далее может вращать турбину и производить электричество. Большинство новейших таких устройств превращает в электричество до 20% солнечного света, попадающего в коллектор. В штате Калифорния в пустыне Моджав имеется несколько станций такого типа, и ожидается, что в ближайшие несколько лет их производительность увеличится.

В центральном приемнике, или энергетической башне (рис. 12.2б), для концентрирования солнечного света на центральном приемнике, расположенном на верхней части башни, используется циркулярное расположение гелиостатов (больших отдельных следящих зеркал). Имеется несколько типов таких устройств. В одном из них в пустыне на севере штата Калифорния перенос теплоты в центральный приемник осуществляется перекачиванием расплавленной нитратной соли. Соль нагревается приблизительно до 550°С и затем закачивается в «горячую» емкость-накопитель или прокачивается через теплообменник для получения перегретого пара. Перегретый пар используется в обычном турбинном генераторе для получения электричества. Если в этой системе получено больше теплоты, чем требуется для производства электриче-

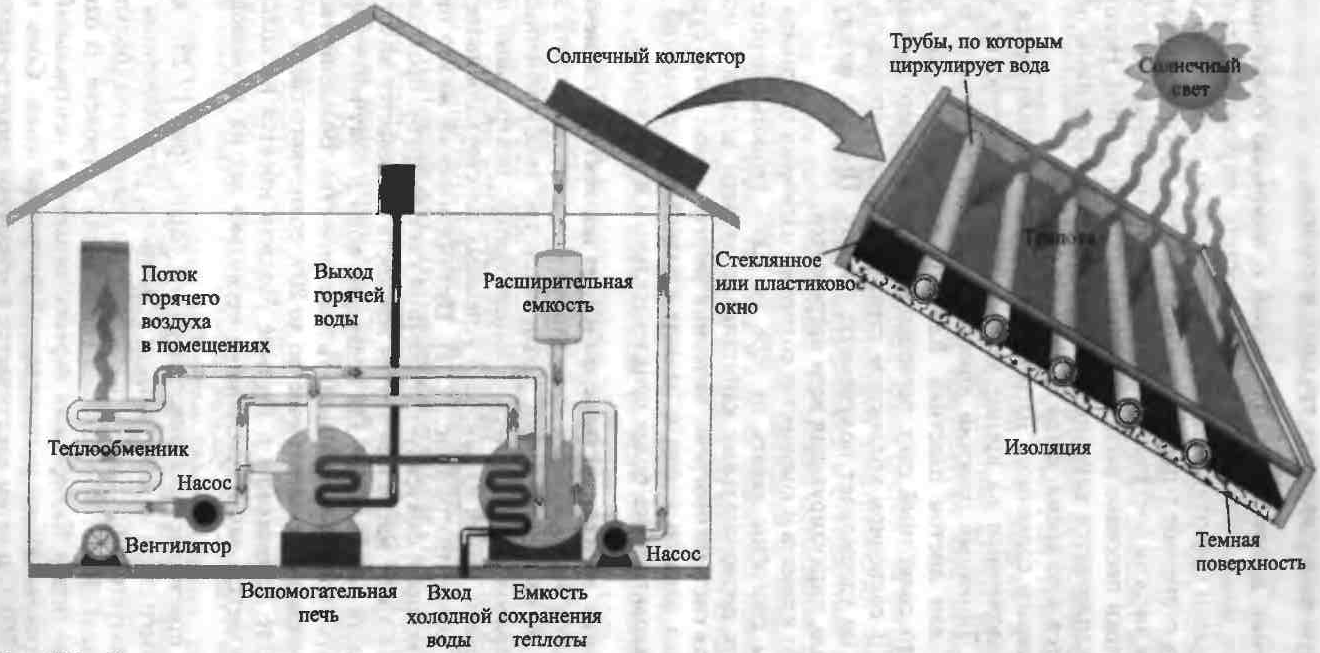


Рис. 12.1. В системе активного солнечного нагревания вода, циркулирующая через плоские коллекторы на крыше, нагревается Солнцем и происходит ее конвективный перенос в емкость для сохранения теплоты. Теплота из этой емкости используется для обеспечения горячей водой и для нагревания воздуха в помещениях. Эта система называется «активной», потому что помимо солнечной энергии для перекачивания воды по дому затрачивается и дополнительная энергия. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 3th ed. (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990).

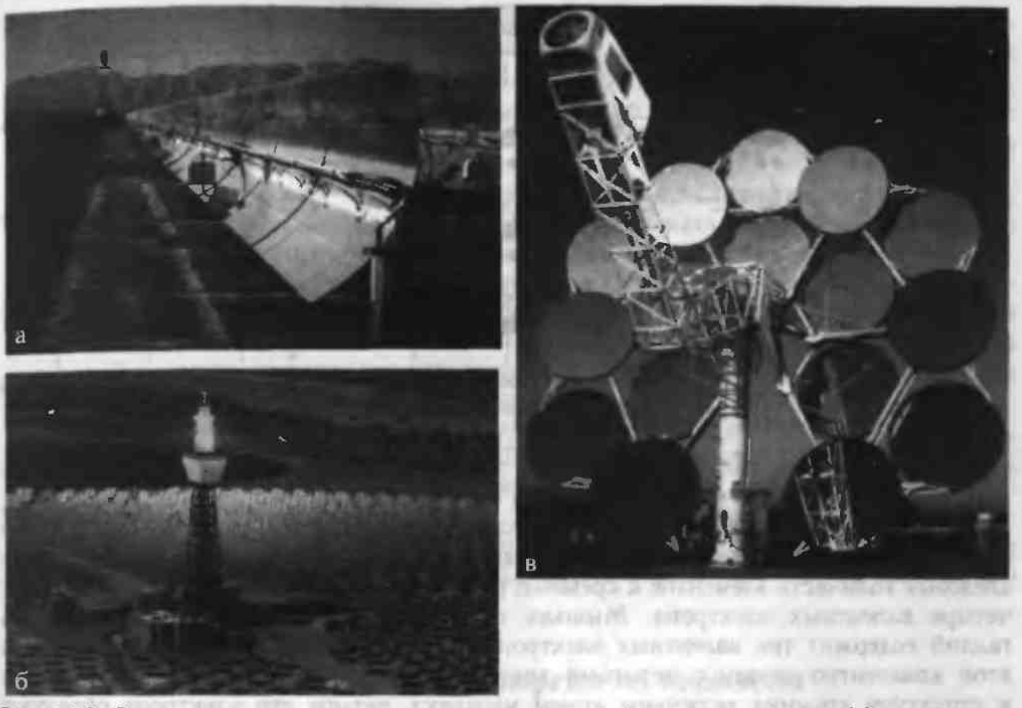


Рис. 12.2. Системы получения электричества из солнечной тепловой энергии: (а) параболоцилиндрический концентратор, (б) центральный приемник или энергетическая башня, (в) параболическое зеркало.

ства, то расплавленная соль хранится в «горячей» емкости и затем используется для производства пара во время максимального потребления электричества.

В системе параболических зеркал (рис. 12.2в) солнечный свет концентрируется на приемнике, расположенном в фокальных точках зеркал. Приемник поглощает энергию, отраженную концентраторами, и содержащаяся в нем жидкость нагревается приблизительно до 750°С. Из-за того, что в данной системе жидкость нагревается до более высокой температуры, чем в центральном приемнике и в параболоцилиндрическом концентраторе, достигается и более высокая эффективность. Из-за более простого устройства параболические зеркала очень привлекательны для использования в отдаленных районах.

Электричество, получаемое с помощью солнечных установок, в настоящее время дороже электричества, получаемого на традиционных электростанциях, работающих на ископаемых видах топлива. Однако они становятся все более привлекательными для получения электричества во время максимального потребления. Для солнечных энергетических установок оптимальными являются жаркие летние дни, когда возникает пиковое потребление электричества для кондиционирования воздуха. Поэтому солнечные энергетические установки производят максимальное количество электричества именно тогда, когда имеется максимальная потребность в нем. По мере возрастания цен на ископаемые виды топлива получение электричества с помощью солнечных энергетических установок будет становиться конкурентоспособным.

12.2.3. Получение электричества с помощью фотогальванических элементов. Другим подходом для превращения солнечной энергии непосредственно в элек-

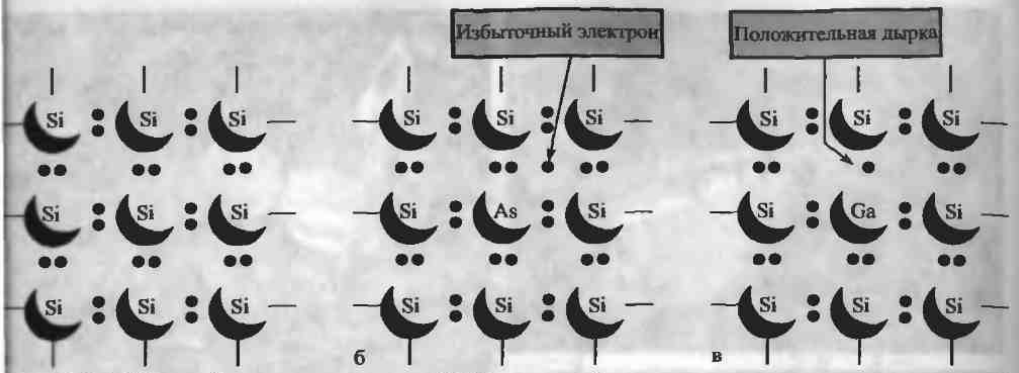
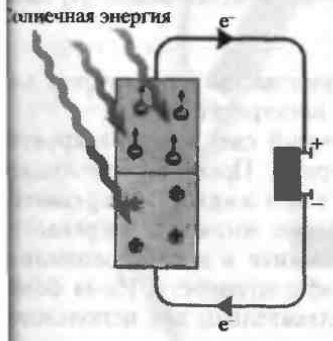


Рис. 12.3. (а) Чистый кристалл кремния. (б) Кремниевый полупроводник n-типа, легированный мышьяком. (в) Кремниевый полупроводник p-типа, легированный галлием.

рическую является фотогальванический элемент (или солнечный элемент). Большинство солнечных элементов состоят из практически чистого кремния. В верхнем, чень тонком слое содержатся следовые количества мышьяка. В расположенном ниже олее толстом слое содержится галлий также в следовых количествах (добавление ледовых количеств элементов к кремнию называется легированием). Кремний имеет етыре валентных электрона. Мышьяк содержит пять валентных электронов, а аллий содержит три валентных электрона. В чистом кристалле кремния каждый том ковалентно связан с четырьмя другими атомами кремния (рис. 12.3). Когда структуру кремния включены атомы мышьяка, четыре его электрона образуют связи с атомами кремния. Пятый электрон остается относительно свободным для движения. В результате легирования кремния мышьяком образуется полупроводник, который называется полупроводником n-типа, потому что образуются переносчики отрицательного заряда (электроны). Когда в структуру кремния включаются атомы галлия, возникает недостаток одного валентного электрона вокруг каждого атома галлия и образуются положительные пустоты. В результате легирования кремния галлием образуется полупроводник p-типа, содержащий носители положительного заряда.



ис. 12.4. В фотогальваническом элементе в результате ействия солнечного света подвижные электроны обладают статочно высокой энергией и еретекают по внешнему контуру.

Когда полупроводник p-типа соединяется с полупроводником n-типа, образуется p–n-переход. Возникает тенденция перехода свободных электронов из легированного мышьяком слоя в слой, легированный галлием, в результате которого дырки заполняются электронами. После того, как дырки вблизи поверхности двух слоев заполняются, переход прекращается. Но если в результате действия солнечного света подвижные электроны обладают достаточно высокой нергией и слои соединены внешним проводником, то электроны начнут перетекать о внешнему контуру, создавая электрический ток, способный совершать работу ис. 12.4).

Солнечные элементы впервые были применены в 1950-х годах для обеспечения нергией космических спутников. В настоящее время они широко используются в

калькуляторах, часах и других малых приборах. В последние 25 лет стоимость получения электричества с помощью солнечных элементов резко снизилась, а их эффективность увеличилась приблизительно с 10% до более чем 20%. Ожидается, что по мере создания новых кремниевых материалов и возможных добавок к кремнию, таких как германий (Ge), арсенид галлия (GaAs) и теллурид кадмия (CdTe), эффективность будет увеличиваться.

Ожидается, что по мере развития технологии и снижения стоимости солнечные элементы, устанавливаемые на крышах, станут снабжать электричеством многие новые дома. Уже построены экспериментальные автомобили на солнечной энергии. Еще большим прорывом является созданная в штате Калифорния электростанция на солнечных элементах, которая производит электричество, достаточное для обеспечения приблизительно 10000 жителей. Хотя электростанции, работающие на солнечной энергии, не являются конкурентоспособными по сравнению с обычными электростанциями на ископаемых видах топлива, они обладают рядом преимуществ. Их создание сравнительно недорого. Они не производят загрязняющих веществ, требуют малых затрат на обслуживание. Для них не требуются затраты на топливо.

Солнечные элементы являются очень многообещающими для будущего, особенно для развивающихся стран, таких как Индия, для которых строительство фотогальванических систем в отдаленных сельских районах намного дешевле, чем расширение существующих линий электропередачи. Для накопления электричества для ночного времени можно использовать батареи.

12.3. Получение энергии из биомассы

Как источник энергии можно использовать биомассу, которая определяется как любой накопленный биологический материал. Примерами биомассы являются древесные и растительные остатки. Так же как и ископаемое топливо, биомассу можно сжигать для непосредственного получения энергии в форме теплоты. Также ее можно превратить в метан (природный газ) или в жидкое топливо на основе метанола и этанола.

В результате сжигания биомассы или продуктов ее переработки в атмосферу выделяется диоксид углерода. Биомассу можно рассматривать как CO_2, который еще недавно находился в атмосфере. При горении биомассы CO_2 возвращается в атмосферу, откуда он быстро будет поглощен растущими растениями с образованием новой биомассы. До тех пор пока скорость роста биомассы больше скорости ее сгорания, суммарного изменения уровня CO_2 в атмосфере не происходит.

12.3.1. Сжигание биомассы. Древесина, одна из форм биомассы, является основным источником энергии для приготовления пищи и обогрева для приблизительно 80% людей в развивающихся странах. Во многих районах этих стран постоянное потребление дров привело к избыточному уничтожению лесов и, как следствие, к эрозии и деградации почв. Если деревья будут по-прежнему вырубаться быстрее, чем возобновляться, тогда в очень скором будущем во многих районах мира возникнет серьезный недостаток дров.

Многие лесопилки получают большую часть необходимой энергии именно в результате сгорания древесных отходов. Дровяные печи очень популярны для использования в жилищах. Но очень маловероятно, что сжигание древесины и древесных отходов когда-нибудь будет составлять значительную долю в получении энергии в США и других развитых странах. Вырубка леса в таком масштабе, который обеспечивал бы значительное количество энергии, имела бы очень тяжелые последствия для окружающей среды. Кроме того, дровяные печи, если только они не снабжены

специальными устройствами, являются источниками загрязняющих веществ в помещениях и в окружающей среде и часто становятся опасными. По этой причине в некоторых городах, таких как Лондон и города Южной Кореи, сжигание древесины запрещено.

В ряде городов США в настоящее время используют энергию, получаемую в результате сжигания муниципальных отходов, которые на 40% состоят из бумаги. Теплоты, выделяющейся в типичной современной печи для сжигания отходов, достаточно для получения электроэнергии, необходимой для обеспечения 50 000 домов.

Другим возможным источником энергии могут быть остатки, получаемые в сельском хозяйстве при выращивании зерновых культур. На Гавайях для производства электроэнергии используют сжигание волокнистых остатков сахарного тростника. Существует возможность выращивания для использования именно в качестве топлива быстрорастущих высокоэнергетических растений. Однако у таких «энергетических плантаций» есть несколько недостатков. Для них необходимы большие площади земли. Из-за того, что для выращивания, уборки и сушки растений требуются значительное количество энергии, результирующее получение энергии очень небольшое.

12.3.2. Производства биогаза. Растения, органические отходы, навоз и другие формы биомассы можно использовать для получения метана. Процесс превращения биомассы в метан (или в другие виды топлива) называется биоконверсией. В отсутствие воздуха при переработке органического материала анаэробными бактериями образуется биогаз, который приблизительно на 60–70% состоит из метана. Наиболее подходящими материалами являются осадки сточных вод и навоз. В Индии биогаз производится из коровьего навоза в 2 миллионах реакторов. Биогаз используют для приготовления пищи, освещения и обогрева. Его также применяют для производства электроэнергии. Получаемый в качестве побочного продукта остаток — отличное удобрение. Навоза от двух коров достаточно для получения топлива, необходимого средней сельской семье для приготовления пищи и освещения. В Китае имеется 5 миллионов реакторов, в которых перерабатывают человеческие отходы и навоз животных.

12.3.3. Получение спирта из биомассы. Метан из биогаза можно превратить в метанол в соответствии со следующими уравнениями:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2.$$

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH.$$

Таким же образом в метанол можно превратить природный газ или метан, образующийся при газификации угля (этот процесс обсуждался в главе 10). Также метанол можно получать деструктивной перегонкой древесины. Твердые куски древесины нагреваются, структура древесины разрушается, и выделяется метанол.

При ферментации сахаров и крахмала производится этанол:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Растительными материалами, подходящими для биоконверсии в спирт, являются сахарный тростник, сахарная свекла, кассава и сорго, в которых содержится много сахара и крахмала. Перегонкой спирт можно сконцентрировать. Основная проблема при получении спирта таким путем в том, что масштабное использование земли для выращивания культур для ферментации может посягать на земли, используемые для производства пищевых культур.

Метанол и этанол характеризуются высокими значениями октанового числа (табл. 10.6) и могут непосредственно применяться в качестве автомобильного топли-

ва. При добавлении метанола требуется существенное изменение конструкции обычного двигателя, а этанол можно использовать в современных автомобилях лишь при незначительных изменениях. Бразилия была первой страной, начавшей производство спирта в качестве топлива из сахарного тростника. В большинстве автомобилей в этой стране применяют этанол или газохол, смесь бензина и 10–20% (по объему) этанола.

В США в соответствии с законом о контроле над загрязнением воздуха 1992 года в большинстве крупных городов предписано в зимние месяцы продавать оксигенированный бензин, чтобы снизить выбросы оксида углерода. Содержание кислорода в бензине можно увеличить добавкой этилового спирта, но большинство американских нефтяных компаний добиваются повышения, добавляя метил-трет-бутиловый эфир, характеризуемый более высоким значением октанового числа. Из-за того, что американское Агентство по защите окружающей среды, руководствуясь мотивами охраны здоровья, рекомендовало уменьшить использование метил-трет-бутилового эфира, фермеры со Среднего Запада, где имеются большие запасы зерна, лоббируют продвижение законопроекта, по которому в бензине должно было бы содержаться некоторое количество спирта сельскохозяйственного происхождения.

Хотя и маловероятно, что биоконверсия когда-либо станет основным источником энергии, это полезный путь, дополняющий другие источники. Биоконверсия особенно важна как способ превращения сельскохозяйственных отходов растительного и животного происхождения, а также бумаги в муниципальных отходах в полезную энергию.

12.4. Энергия ветра

Энергия ветра является одной из первых форм энергии, которую люди стали использовать для совершения полезной работы. Вплоть до 1930-х годов сельская Америка сильно зависела от ветряных установок, с помощью которых перекачивали воду, размалывали зерно и производили электричество. Затем по мере того, как системы электрификации приносили в сельскохозяйственные пункты дешевую энергию, ветряные установки переставали использовать. В настоящее время ветряные установки, которые применяются для производства электричества и называются ветряными турбинами (рис. 12.5), возвращаются.

Современная ветряная турбина имеет три лопасти из стекловолокна, которые находятся на вершине стальной башни. Лопасти намного прочнее и легче, чем старые, обычно использовавшиеся ранее, а система в целом автоматизирована и очень надежна. Обычно турбины с размером лопастей около 15 метров объединены в ветряную станцию, состоящую из нескольких сотен турбин, и способны производить от 10 до 15 кВт электроэнергии. Отдельные турбины могут использоваться для индивидуальных домов и ферм, но комплекс турбин более эффективен. Землю между ветряными турбинами можно по-прежнему обрабатывать или использовать для выпаса скота. В штате Калифорния имеются три больших ветряных станции, которые вместе способны производить энергию для обеспечения потребностей города Сан-Франциско. Энергию ветра начинают шире использовать в штате Техас и на Великой Равнине.

Для того, чтобы ветровые установки были рентабельными, ветер должен быть достаточно постоянным со скоростью приблизительно 16 км в час. Ряд районов мира удовлетворяет этому условию. Энергия ветра представляется очень многообещающим источником для многих развивающихся стран, особенно тех, где нет больших запасов ископаемых видов топлива. В настоящее время в мире работают приблизительно

Рис. 12.5. Пять различных по устройству ветряных турбин.

50 000 ветряных турбин. В США большинство из них расположены в штате Калифорния, но планы по их созданию имеются и во многих других штатах.

Вследствие значительного снижения технологических затрат во многих районах в настоящее время получение электричества на ветровых установках может быть более дешевым, чем на угольных электростанциях. Прогнозируется, что к 2050 году на ветровых установках в мире будет производиться более 10% электрической энергии. Уже сейчас в Дании, которая является мировым лидером в производстве ветровых турбин, 8% электричества получается за счет использования ветра. В отличие от США правительства многих европейских стран, таких как Испания и Германия, вкладывают значительные средства в исследование и развитие технологий использования энергии ветра.

Ветер не имеет цены, имеется в избытке и при его применении не образуются загрязняющие вещества и диоксид углерода. Однако имеется и ряд недостатков. Ветер непостоянен, из-за чего требуются система накопления энергии или альтернативный источник энергии на то время, когда ветер отсутствует. Ветровые турбины создают шум и представляют опасность для птиц, если располагаются на пути их миграции.

12.5. Геотермальная энергия

Геотермальная энергия — это тепловая энергия, которая генерируется в глубине Земли в результате распада радиоактивных элементов. Геотермальная энергия имеется в изобилии, но так же, как и солнечная энергия, сильно рассеяна. Доступна она только в отдельных районах мира, где в результате геологической активности магма поднимается с большой глубины почти на поверхность Земли. Горячая магма с температурой 900–1000°С нагревает горные породы и контактирующие с ними подземные воды. Нагретая подземная вода может выходить на поверхность Земли в виде гейзера или горячего источника, или оставаться под землей в виде резервуара, закрытого непроницаемым слоем покрывающей породы.

В резервуарах могут содержаться вода или пар. Чтобы открыть выход горячей воде или пару, в резервуары можно пробурить геотермальные скважины, в основном такие же как и нефтяные. Наиболее распространены запасы горячей воды, которые в основном используют для обогрева зданий. Пар применяют для производства электроэнергии. Наиболее известным геотермальным месторождением являются гейзеры, расположенные в 145 км севернее города Сан-Франциско. В период между 1960-м и 1988-м годами на данном месторождении производили более дешевую электроэнергию, чем на электростанциях, работающих на ископаемых видах топлива и ядерном топливе. Однако с того времени производство энергии упало из-за того, что подземный резервуар пересыхает. Самая большая электростанция, работающая на геотермальной энергии пара, расположена в Новой Зеландии.

Большие источники воды и пара имеются в Исландии. В городе Рейкьявике, столице этого государства, почти все здания и теплицы, в которых выращиваются фрукты и овощи, обогреваются горячей водой геотермальных источников. Также геотермальной водой обогревают жилища в городе Бойсе в штате Айдахо и в городе Кламат-Фол в штате Орегон.

Горячие породы также можно использовать для получения пара. В скважины, пробуренные в горячую породу, закачивают холодную воду. На поверхность вода возвращается в виде пара, который можно использовать для производства электричества.

Будущее геотермальной энергетики неопределенно. Многие геотермальные источники находятся в труднодоступных местах, многие — в живописных районах, таких как Йеллоустоунский национальный заповедник, и не подлежат освоению. В большинстве источников пара содержится сероводород, небольшая часть которого выделяется при работе электростанции и загрязняет атмосферу. Вместе с паром выделяются соли, растворенные в воде, и вызывают коррозию труб и другого оборудования, а также могут наносить существенный экологический вред, если не предотвратить их попадание в реки и ручьи. Несмотря на эти проблемы, по мере исчерпания запасов нефти и ее удорожания использование геотермальной энергии, по-видимому, будет увеличиваться в районах, где ее в принципе возможно использовать.

12.6. Гидроэнергия

Для производства больших количеств электричества за счет использования гидроэнергии реки перегораживают огромными дамбами. Вода, накопленная в водохранилище перед дамбой, вращает турбины и производит электричество. Гидроэнергетика очень эффективна (эффективность составляет 80%) в производстве электричества, не приводит к выбросу загрязняющих веществ в окружающую среду. Однако дамбы, которые должны быть построены при создании гидроэлектростанций, создают много

проблем. Вода, накапливаемая в водохранилище выше дамбы, может затапливать живописный участок реки, ценные сельскохозяйственные земли, исторические и важные геологические места, жилища людей. В районе дамбы поток воды меняет уровень и это влияет на природную экосистему. Выше дамбы накапливается ил, а ниже по течению количества осадков и питательных веществ оказывается значительно сниженными. Дамбы нарушают миграцию и нерест рыб. Например, хотя в обход дамбы на реке Колумбия в штате Вашингтон были созданы проходы для рыбы, они не предотвратили значительного сокращения популяции лосося.

По всему миру запланировано строительство многих дамб. Большую озабоченность вызывает возможное влияние на окружающую среду двух самых больших проектов: дамбы Трех Ущельев на реке Янцзы в Китае и проекта Джэймс Бей в провинции Квебек в Канаде. В США из-за того, что лучшие места для строительства дамб уже задействованы, и из-за большой озабоченности проблемами окружающей среды строительство новых дамб не планируется. Одна из дамб, существовавшая в штате Мэн, уже была снесена, а еще две дамбы в штате Колумбия предполагается снести в будущем. Гидроэнергетика обеспечивает получение приблизительно 8% электроэнергии в США и приблизительно 20% по всему миру.

12.7. Приливная энергия

Громадным потенциальным источником энергии являются происходящие два раза в день приливы и отливы океанской воды. Для использования этой приливной энергии требуется построить дамбу поперек залива. При протекании воды во время прилива через расположенные в дамбе турбины генерируется электричество. После прилива лопасти турбины разворачиваются и во время отлива также генерируется электричество. С практической точки зрения перепад воды во время прилива и отлива должен быть не менее 6 метров, а в различных местах мира эта разница варьируется от 1 метра до 10 метров. Построены три приливных электростанции — в Канаде, во Франции и в прежнем Советском Союзе.

Приливные электростанции нарушают нормальное течение воды и вносят нарушения в окружающую среду. Из-за отрицательного воздействия на окружающую среду и из-за отсутствия подходящих мест приливная энергетика, вероятно, всегда будет составлять лишь незначительную долю в производстве электроэнергии в США.

12.8. Получение энергии из газообразного водорода

Газообразный водород когда-нибудь может заменить нефть и природный газ. Водород можно транспортировать по трубам, так же как и природный газ. Его можно было бы использовать для обогрева домов и для нагревания воды с целью получения пара при производстве электроэнергии. После небольших изменений карбюратора современные автомобили могли бы работать на водороде. Водород сгорает чисто, соединяясь с кислородом воздуха с образованием водяного пара, и при этом в расчете на грамм водорода выделяется больше теплоты, чем в результате сгорания одного грамма угля, бензина или природного газа. Транспортировка водорода по трубопроводам дешевле, чем транспортировка электричества по линиям электропередачи.

Основная проблема заключается в том, что на Земле практически нет чистого водорода. Технически водород, так же как и электричество, не является «топливом», а скорее средством транспортировки энергии, полученной из других источников. Водород (и одновременно кислород) можно получать электролизом воды, но в этом процессе потребляется энергия. В соответствии со вторым законом термодинамики в

этом процессе для того, чтобы разорвать связи между атомами водорода и кислорода в молекулах воды, требуется затрачивать больше энергии, чем количество энергии, которое выделяется при сгорании водорода. Однако прогнозируется, что снижение цен на солнечные батареи сделает рентабельным использование электроэнергии для получения водорода электролизом. Практически неисчерпаемым источником водорода может быть морская вода.

Если было бы возможно использовать солнечную энергию для непосредственного разложения воды на водород и кислород, то получение водорода стало бы намного более экономичным. На первых стадиях процесса фотосинтеза вода разлагается на водород и кислород. Такая фотодиссоциация в определенной степени была воспроизведена в лабораторных условиях при действии солнечного света на синезеленые водоросли. Образовывавшиеся водород и кислород разделяли и собирали.

Использование водорода сопряжено с определенными проблемами. Водород еще более пожароопасен, чем бензин. Но он легче воздуха и очень быстро рассеивается, в отличие от паров бензина, который накапливается в месте утечки. Хранить запас водорода в движущемся средстве также труднее, чем бензин. Существуют емкости для хранения газообразного водорода при очень высоком давлении, но их объем не очень большой и есть некоторая опасность их разрушения. В настоящее время исследуется перспективное направление, предполагающее адсорбцию водорода определенными металлами с образованием гидридов, из которых затем по мере необходимости выделяется водород. Это направление обсуждается далее.

12.9. Топливные элементы [1])

Более перспективным направлением использования водорода в качестве источника энергии в автомобилях и для производства электричества являются топливные элементы. В топливном элементе в результате окисления водорода получается электричество, которое применяется в качестве источника энергии вместо сжигания водорода в движущихся средствах и на электрогенерирующих станциях. Топливные элементы имеют малую массу. Они хорошо подходят для получения электричества и уже годами используются на космических аппаратах.

Топливные элементы основаны на протекании окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой химическая энергия превращается в электрическую энергию. Окисление водорода кислородом лежит в основе топливных элементов, которые используются в космосе:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{электрическая энергия}.$$

Эффективность (коэффициент полезного действия) электрохимического элемента в два–три раза выше, чем у двигателя внутреннего сгорания, в котором из топлива получается энергия.

В процессе работы топливного элемента температура повышается. Повышение температуры, а также то, что в топливном элементе вместо чистого кислорода обычно используется воздух, снижает оптимальное напряжение элемента до 1,16 В. Напряжение топливного элемента, равное 1,16 В, было бы при 100%-й эффективности элемента. Хорошим показателем эффективности топливного элемента является отношение реального напряжения к теоретическому максимальному значению. При напряжении топливного элемента, равном 0,7 В, генерируется приблизительно 60%

[1]) Частично материал данного раздела взят на сайте www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

Пример 12.1.

Чему равно теоретическое максимальное электрическое напряжение в топливном элементе? Если известно изменение энергии Гиббса реакции, протекающей в топливном элементе, то можно рассчитать максимальное электрическое напряжение в соответствии со следующим соотношением:

$$\Delta E = -\Delta G/nF,$$

где n — число молей электронов, переносимых в протекающей реакции в расчете на 1 моль H_2, F — постоянная Фарадея, равная 96 487 кулонов (джоуль/вольт).

При постоянном давлении 1 атм и при 25°C изменение энтальпии $\Delta H = -285\,000$ Дж и изменение энтропии $\Delta S = -163{,}2$ Дж/К. Значение ΔG рассчитываем по соотношению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285\,000 \text{ Дж} - (298 \text{ К})(-163{,}2 \text{ Дж/К}) = -237\,200 \text{ Дж}.$$

Теперь рассчитываем значение ΔE:

$$\Delta E = -\Delta G/nF = -(237\,200 \text{ Дж})/2(96\,487 \text{ Дж/В}) = 1{,}23 \text{ В}.$$

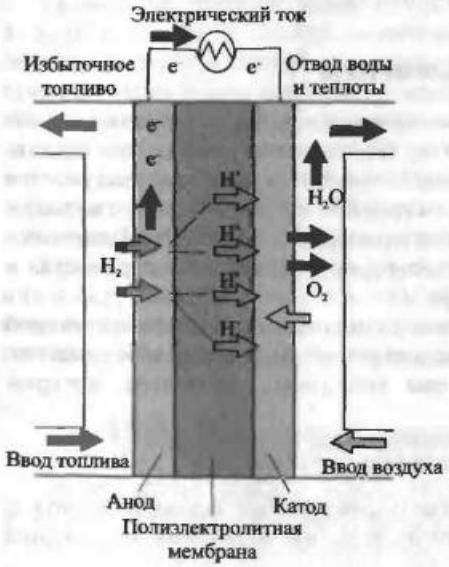


Рис. 12.6. Топливный элемент с полиэлектролитной мембраной. Сайт министерства энергетики США www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

от максимальной полезной энергии, доступной в форме электричества. Если тот же самый топливный элемент работает при напряжении 0,9 В, то приблизительно 78% от максимальной полезной энергии доступно в форме электричества.

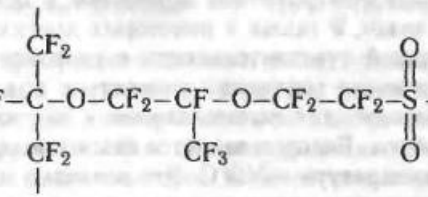
Напряжение одного отдельного топливного элемента, равное 0,7 В, слишком мало для питания автомобиля. Если топливные элементы компонуются в серию, то рабочее напряжение увеличивается до величины, равной произведению 0,7 В на число элементов.

Топливные элементы обычно классифицируют в зависимости от вида электролита. Электролитом определяется протекающая химическая реакция, тип необходимого катализатора и рабочая температура. Далее описываются шесть перспективных типов топливных элементов, инженерная разработка которых проводится в настоящее время.

12.9.1. Топливный элемент с полиэлектролитной мембраной. Топливный элемент с полиэлектролитной мембраной — также называемый топливным элементом с протонным обменом в мембране — обеспечивает высокую плотность мощности, имеет малые массу и объем по сравнению с другими топливными элементами (рис. 12.6). В элементах этого типа используются твердый полимер в качестве электролита и пористые углеродные электроды, содержащие платиновый катализатор. Для их работы требуются только водород, кислород из воздуха и вода,

а вызывающие коррозию жидкости или газы, которые содержатся в некоторых других топливных элементах, в них отсутствуют. Обычно они питаются чистым водородом из емкостей для его хранения.

Полиэлектролитная мембрана производится фирмой Дюпон под торговой маркой Нафион и имеет следующее химическое строение:



В химической структуре мембраны типа Нафион выделяются три основные части:

1. Фторуглеродный каркас типа тефлона, состоящий из сотен повторяющихся элементов ($-CF_2-CF-CF_2-$).
2. Боковые цепи, присоединяющие к фторуглеродному каркасу сульфонатные функциональные группы ($-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-$).
3. Сульфокислотные функциональные группы $SO_3^-H^+$.

Сульфогруппа имеет отрицательный заряд. Когда мембрана гидратируется, поглощая воду, ион H^+ становится подвижным. Механизм его движения по мембране заключается в перепрыгивании иона H_3O^+ с одной SO_3^- группы на другую SO_3^- группу. Мембрану можно рассматривать как проводник H^+ ионов.

В топливном элементе с полиэлектролитной мембраной в качестве электродного материала используется платина. Платина является уникальным материалом, так как достаточно активно связывает промежуточные атомы H и O, что необходимо для облегчения электродного процесса, и также способна эффективно выделять промежуточные вещества с образованием конечного продукта. Например, при взаимодействии молекулы H_2 в анодном процессе платина связывает атомы H, а затем выделяет их в виде H^+:

$$H_2 + 2Pt \rightarrow 2Pt-H$$

$$2Pt-H \rightarrow 2Pt + 2H^+ + 2e^-.$$

В этой реакции требуется материал, который связывает атомы H не слишком слабо и не слишком сильно. Для этой цели платина является самым хорошим катализатором, но ее стоимость в три раза превышает стоимость золота. Большинство исследований топливных элементов с полиэлектролитной мембраной направлено на решение задачи снижения количества используемой платины. Электроды изготавливают из пористого углерода, к которому присоединено очень небольшое количество платины. Благодаря пористости электрода H_2 и O_2 способны диффундировать в материале электродов к катализатору. В топливном элементе протекают следующие процессы:

$$\text{Анод:} \quad H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$\text{Катод:} \quad \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

$$\text{Элемент в целом:} \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O.$$

Топливные элементы с полиэлектролитной мембраной работают при относительно низкой температуре порядка 80°C. При низкой температуре топливные элементы быстро начинают работать (малое время вхождения в режим), изнашивание их основных частей очень мало и длительность эксплуатации большая. Платиновый

катализатор очень чувствителен к отравлению оксидом углерода CO. Поэтому в том случае, если водород производится из спирта или углеводородного топлива, необходимо использовать дополнительный реактор для снижения содержания CO. Это удорожает процесс. В настоящее время исследуются платинородиевые катализаторы, которые более устойчивы к отравлению CO.

Топливные элементы с полиэлектролитной мембраной в основном применяются при решении транспортных задач, а также в некоторых других случаях. Благодаря быстрому началу работы, низкой чувствительности к расположению и благоприятному соотношению энергии к массе топливные элементы с полиэлектролитной мембраной особенно хорошо подходят для использования в пассажирском транспорте, таком как автомобили и автобусы. Водород является неконденсируемым газом; у него очень низкая критическая температура −240°C. Это означает, что при температурах выше этого значения ни при каких давлениях водород не может сжижаться. Так как понижать температуру емкости с водородом до его критической температуры непрактично, то при более высокой температуре в емкости будет содержаться значительно меньшее число молей водорода, чем могло бы, если бы он находился в жидком состоянии. Трудно обеспечить в движущемся средстве сохранение достаточно большого количества водорода, которое позволяло бы ему без дозаправки преодолевать такое же расстояние, как работающие на бензине движущиеся средства, для которых это расстояние обычно составляет 300–400 миль. В качестве топлива можно было бы использовать более плотные жидкости, такие как метанол, этанол, природный газ, сжиженный нефтяной газ и бензин, но в этом случае на данном движущемся средстве должно быть установлено устройство для превращения жидкого топлива в водород. Для осуществления такого превращения пары углеродсодержащего топлива пропускаются над катализатором. В случае метана протекает следующий процесс:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$

$$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Получаемый в результате газ далее пропускается через реактор, в который также вводится воздух, и в результате кислород взаимодействует с остаточным CO над платиновым катализатором, превращая CO в CO_2. Получаемый в результате газ содержит приблизительно 70% H_2, 24% CO_2, 6% N_2 и следовые количества CO. Эта дополнительная операция увеличивает затраты и усложняет эксплуатацию. Кроме того, в преобразователе топлива выделяется диоксид углерода, относящийся к парниковым газам, хотя и в меньших количествах, чем из современных бензиновых двигателей.

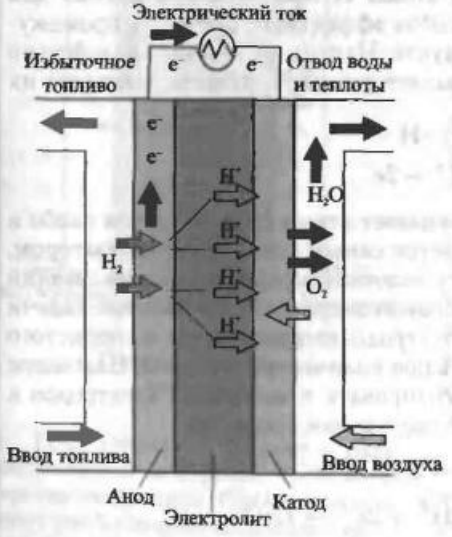


Рис. 12.7. Топливный элемент фосфорнокислотного типа. Сайт министерства энергетики США www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

12.9.2. Топливный элемент фосфорнокислотного типа. В топливном элементе фосфорнокислотного типа электролитом является жидкая фосфорная кислота (кислота содержится в матрице на основе карбида кремния, связанного тефлоном), а в электродах на основе пористого углерода содержится платиновый катализатор (рис. 12.7).

В топливном элементе фосфорнокислотного типа протекают следующие процессы:

$$\text{Анод}: \quad H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$\text{Катод}: \quad \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

$$\text{Элемент в целом}: \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O.$$

Топливный элемент фосфорнокислотного типа представляет «первую генерацию» современных топливных элементов. Элементы этого типа разработаны наиболее детально и первыми нашли коммерческое использование (в настоящее время используется свыше 200 элементов). Они обычно применяются для производства энергии в стационарных условиях, но некоторое количество элементов было использовано на больших движущих средствах, таких как городские автобусы.

Топливные элементы фосфорнокислотного типа менее чувствительны к примесям в газообразном водороде, чем топливные элементы с полиэлектролитной мембраной, которые очень легко «отравляются» оксидом углерода (оксид углерода присоединяется к платиновому катализатору на аноде и снижает эффективность элемента). Топливные элементы фосфорнокислотного типа характеризуются 85%-й эффективностью, когда их используют одновременно для производства электричества и теплоты, но они менее эффективны при получении только электричества (эффективность составляет 37–42%). Они лишь ненамного более эффективны, чем основанные на реакции горения электростанции, эффективность которых 33–35%. Мощность топливных элементов фосфорнокислотного типа также меньше мощности других топливных элементов при той же самой массе и объеме. Вследствие этого элементы этого типа обычно большие, тяжелые и дорогие. Так же как и в полиэлектролитных элементах, в топливных элементах фосфорнокислотного типа используется дорогой платиновый катализатор, который повышает стоимость. Обычно стоимость топливного элемента фосфорнокислотного типа составляет 4000–4500 долларов за киловатт мощности.

12.9.3. Топливный элемент с прямой подачей метанола. В большинстве топливных элементов используется водород, который вводится в элемент непосредственно или получается в системе топливного элемента из метанола, этанола или углеводородного топлива. В отличие от них в топливных элементах с прямой подачей метанола в качестве топлива применяется чистый метанол, который смешивается с паром и непосредственно подается на анод топливного элемента. В топливном элементе с прямой подачей метанола протекают следующие процессы:

$$\text{Анод}: \quad CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$$

$$\text{Катод}: \quad \frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$$

$$\text{Элемент в целом}: \quad CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O.$$

Существует ряд проблем, связанных с топливным элементом с прямой подачей метанола. Количество платины, необходимой для достижения высокого тока, в топливном элементе с прямой подачей метанола намного больше, чем в топливном элементе с полиэлектролитной мембраной, и это делает его очень дорогим. Метанол способен проникать через материал мембраны от анода к катоду и снижать рабочие характеристики катода, а также увеличивать расход топлива.

Для топливного элемента с прямой подачей метанола отсутствует ряд проблем с хранением топлива, которые типичны для многих других топливных элементов,

так как метанол обладает большей энергетической плотностью по сравнению с водородом, хотя и меньшей, чем бензин или дизельное топливо. Поскольку метанол, так же как и бензин, находится в жидком состоянии, его легче транспортировать и хранить, используя имеющиеся в настоящее время инфраструктуры. Эти преимущества метанола, выражающиеся в большей простоте его использования и более низкой стоимости, делают системы на основе топливных элементов с прямой подачей метанола привлекательной альтернативой элементам с использованием водорода.

Технология топливных элементов с прямой подачей метанола является относительно новой по сравнению с топливными элементами, питаемыми чистым водородом. Ее исследование отстает приблизительно на 3–4 года от исследований других типов топливных элементов.

12.9.4. Щелочной топливный элемент. Технология щелочных топливных элементов была разработана первой и элементы этого типа первыми стали широко использоваться в американской программе исследования космического пространства для выработки электричества и получения воды на орбитальных космических аппаратах. Как показано на рис. 12.8, в щелочном топливном элементе в качестве электролита применяется водный раствор гидроксида калия, а в качестве катализатора на аноде и катоде можно брать различные неблагородные металлы. Высокотемпературные щелочные топливные элементы работают в интервале от 100°C до 250°C. Но сравнительно недавно разработана конструкция щелочного топливного элемента, который действует при более низких температурах — от 23°C до 70°C.

В щелочном топливном элементе протекают следующие процессы:

$$\text{Анод:} \quad H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$$

$$\text{Катод:} \quad \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

$$\text{Элемент в целом:} \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O.$$

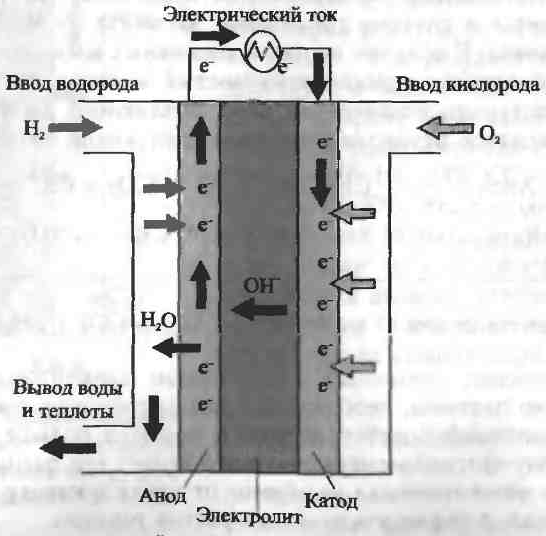


Рис. 12.8. Щелочной топливный элемент. Сайт министерства энергетики США www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

Щелочные топливные элементы характеризуются высокой производительностью, так как скорости протекающих в них реакций велики. Эффективность их работы также высока, достигая 60% при применении в космосе. Недостатком топливного элемента этого типа является легкая отравляемость диоксидом углерода CO_2. Даже небольшое количество CO_2 в воздухе способно влиять на работу элемента. Поэтому необходимо очищать от него и водород и кислород, которые используются в элементе. Очистка удорожает процесс. Чувствительность к отравлению также влияет на время работы элемента и на его стоимость.

Стоимость имеет меньшее значение при использовании топливного элемента в космосе или на морской глубине. Однако для рыночной конкурентоспособности топливных элементов этого типа необходимо сделать их рентабельными. Было показано, что набор из щелочных топливных элементов способен устойчиво работать более 8000 часов. Но для того, чтобы их можно было применять для решения крупномасштабных задач, время работы должно быть увеличено до 40000 часов. Это, возможно, является наиболее значительным препятствием на пути коммерческого использования топливных элементов данного типа.

12.9.5. Топливный элемент с расплавленным карбонатом. Топливные элементы с расплавленным карбонатом в настоящее время производятся для электростанций, работающих на природном газе или угле, для электроснабжения, промышленного и военного использования. Как видно из рис. 12.9, топливный элемент с расплавленным карбонатом работает при высокой температуре, так как в нем в качестве электролита берут расплавленную смесь карбонатов, распределенную в химически инертной пористой керамической матрице на основе алюмината лития ($LiAlO_2$). Из-за предельно высоких рабочих температур, 650°С и выше, в топливных элементах этого типа можно использовать неблагородные металлы в качестве катализаторов на аноде и катоде, что снижает стоимость.

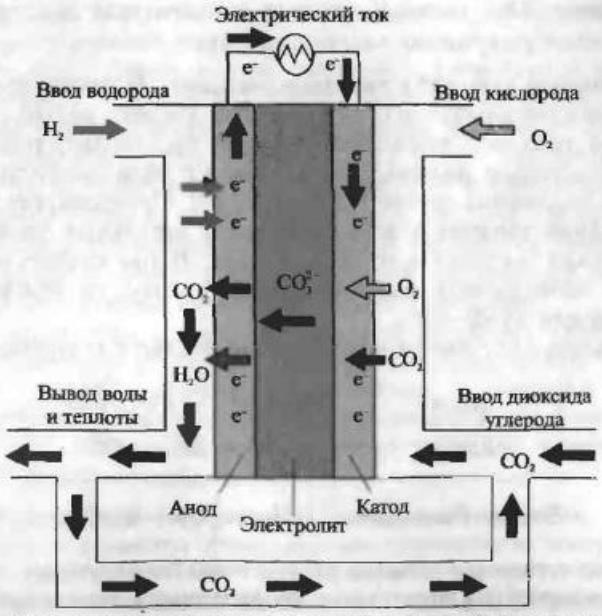


Рис. 12.9. Топливный элемент с расплавленным карбонатом. Сайт министерства энергетики США www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

В топливном элементе с расплавленным карбонатом протекают следующие электрохимические реакции:

$$\text{Анод:} \quad CO_3^{2-} + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 2e^-$$

$$\text{Катод:} \quad \frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$$

$$\text{Элемент в целом:} \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2.$$

Более высокая эффективность является еще одной причиной того, почему топливные элементы с расплавленным карбонатом позволяют существенно снижать стоимость по сравнению с топливными элементами фосфорнокислотного типа. Эффективность топливных элементов с расплавленным карбонатом может достигать 60%, тогда как эффективность топливных элементов фосфорнокислотного типа составляет 37–42%. Если же еще использовать и теплоту, общая эффективность может достигать 85%.

В отличие от щелочных, фосфорнокислотных и полиэлектролитных топливных элементов в топливных элементах с расплавленным карбонатом не требуется внешний преобразователь топлива с более высокой плотностью энергии в водород. При высокой рабочей температуре эти виды топлива превращаются в водород в самом элементе. Этот процесс, который называется внутренним реформингом, также способствует снижению стоимости. Топливные элементы с расплавленным карбонатом не подвержены «отравлению» оксидом углерода (в них даже может использоваться в качестве топлива сам оксид углерода) и поэтому в качестве топлива в них можно использовать газы, получаемые из угля. Хотя топливные элементы этого типа более устойчивы по сравнению с другими типами элементов, ведется поиск путей повышения устойчивости и к другим компонентам газов, получаемых из угля, таким как сера и взвешенные частицы. Основным недостатком существующей технологии топливных элементов с расплавленным карбонатом является недостаточная длительность работы. При высоких рабочих температурах коррозионные свойства электролита ускоряют разрушение частей элемента.

12.9.6. Топливный элемент с твердым оксидом. В топливном элементе с твердым оксидом в качестве электролита используется твердое, непористое керамическое соединение. Из-за того, что применяют твердый электролит, топливные элементы этого типа не обязательно должны иметь пластинчатую конфигурацию, типичную для других типов топливных элементов (рис. 12.10). Предполагается, что эффективность преобразования топлива в электричество в топливных элементах с твердым электролитом должна составлять от 50% до 60%. В том случае, если конструкция позволяет также использовать выделяющуюся теплоту, то общая эффективность может быть увеличена до 80–85%.

В топливном элементе с твердым оксидом протекают следующие электрохимические процессы:

$$\text{Анод:} \quad H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$$

$$\text{Катод:} \quad \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$

$$\text{Элемент в целом:} \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O.$$

Топливный элемент с твердым оксидом работает при температурах около 1000°C. При таких высоких температурах отсутствует необходимость использовать катализаторы на основе благородных металлов, что значительно снижает стоимость. Высокие температуры также позволяют проводить преобразование топлива в самом топливном

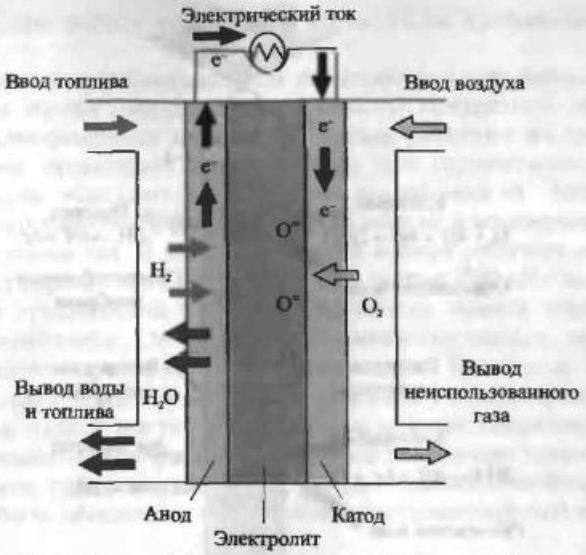


Рис. 12.10. Топливный элемент с твердым оксидом. Сайт министерства энергетики США www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

элементе и при этом использовать самые разнообразные виды топлива. Отсутствие специального преобразователя топлива также способствует снижению стоимости.

Топливные элементы с твердым оксидом наиболее устойчивы к примесям соединений серы среди всех видов топливных элементов — допускается на несколько порядков более высокое содержание серы в топливе, чем в случае других типов топливных элементов. Кроме того, они не отравляются оксидом углерода, который можно даже использовать в качестве топлива. Поэтому в качестве топлива можно использовать газы, полученные из угля.

С высокими температурами работы топливных элементов с твердым оксидом связан ряд недостатков. Они состоят в медленном начале работы, необходимости значительной термической изоляции для сохранения теплоты и защиты персонала, что приемлемо при стационарном использовании таких топливных элементов, но не подходит при их использовании на транспорте и в портативных устройствах. Высокотемпературные условия также накладывают жесткое требование длительности сохранения свойств используемых материалов. Разработка дешевых материалов, устойчивых при высоких температурах в течение длительного периода времени, является основной технической проблемой данной технологии.

В настоящее время ученые ищут возможность создания топливных элементов данного типа, работающих при более низких температурах до 800°С. В этом случае было бы меньше проблем с длительностью работы и стоимость также была бы ниже. Однако при более низких температурах топливный элемент производит меньше энергии. Кроме того, материалы, которые будут работать в этом более низком температурном интервале, не найдены.

12.9.7. Регенеративный (обратимый) топливный элемент. Регенеративные (обратимые) топливные элементы производят электричество из водорода и кислорода. При этом в них в качестве побочных продуктов получаются теплота и вода, также как и в других типах топливных элементов. Но системы регенеративных топливных элементов могут использовать электричество, получаемое за счет солнечной энергии или из другого источника, для электролитического разложения воды на

Рис. 12.11. (а) Восстанавливающийся регенеративный топливный элемент. Любезно предоставлено Лоуренсовской ливерморской национальной лабораторией Калифорнийского университета и министерством энергетики США — www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html. (б) В созданном НАСА самолете, работающем на солнечной энергии, используется регенеративный топливный элемент, позволяющий совершать полет ночью.

водород и кислород (рис. 12.11). Технология создания таких топливных элементов была разработана сравнительно недавно американским Национальным агентством по аэронавтике и исследованию космического пространства (НАСА).

Топливные элементы состоят из раствора электролита, обычно гидроксида калия (KOH), и электродов из пористого углерода, содержащих платину или некоторые другие подходящие металлы. Днем раствор электролита в одной ячейке разлагается на водород и кислород под действием электричества, получаемого от солнечной панели. Водород и кислород попадают в контейнеры для их хранения. Ночью водород и кислород подаются в топливный элемент, где они превращаются в воду с выделением энергии. Замкнутая система могла бы иметь значительные преимущества

за счет того, что при работе топливного элемента не требовалась бы водородная инфраструктура.

Топливные элементы различных типов работают при определенных температурах и каждый из них лучше подходит для какой-то конкретной задачи. Топливные элементы с полиэлектролитной мембраной хорошо работают на транспортных средствах, так как они производят электричество при сравнительно низких рабочих температурах и сами обладают сравнительно малой массой. Топливные элементы фосфорнокислотного типа были первыми использованы в коммерческих системах для производства электричества. В настоящее время в мире работает свыше 200 топливных элементов фосфорнокислотного типа с мощностью 200 кВт каждый.

Коммунальные предприятия начинают разработку нового подхода, называемого «распределенной энергией». Он состоит в размещении малых, эффективных электрогенераторов рядом с предприятиями или городами. Топливные элементы из-за их модульной структуры и большей эффективности, чем у существующих систем, могут быть размещены в любом месте. Их установка меньше сопряжена с финансовыми рисками. Выделяющееся при работе топливных элементов тепло может использоваться для обогрева промышленных или жилых зданий. Необходимое увеличение мощности может быть обеспечено большим количеством модулей топливных элементов.

12.10. Чистые автомобили будущего

Разработка автомобилей, в которых бы не использовались двигатели внутреннего сгорания, вызвана двумя обстоятельствами: постепенным истощением запасов нефти и необходимостью снизить количество выхлопных газов. Законодательство штата Калифорния и нескольких других штатов требует, чтобы к 2003 году 10% всех продаваемых автомобилей соответствовали стандарту нулевой эмиссии. Помимо многообещающей перспективы автомобилей на водородных топливных элементах, которые только что обсуждались, развивается и несколько других концепций. К их числу относятся электромобили и гибридные автомобили, которые работают и на бензине, и на электричестве.

На конференции по проблеме глобального потепления, проходившей в японском городе Киото в 1997 году, компания Тойота представила гибридный автомобиль Приус, который расходует 4,3 литра бензина на 100 км пути и снижает количество выхлопных газов на 90%. На данном автомобиле в тандеме работают небольшой бензиновый двигатель и никелевая батарея. Затем эта же компания выпустила новый больший по размеру автомобиль с большей скоростью, который расходует еще меньше бензина. В отличие от электромобиля, в котором совсем не используется бензиновый двигатель, в автомобиле компании Тойота не требуется подзарядка, так как на нем есть собственный генератор. Недавно компании Форд, Дженерал моторс и Крайслер представили свои гибридные автомобили, начало выпуска которых они планируют на 2004 год.

Многие основные производители для автомобилей будущего разрабатывают технологии, основанные на использовании топливных элементов. В большинстве таких систем предполагается применять в качестве топлива чистый водород, которым в виде сжатого газа должен заправляться автомобиль. Как упоминалось выше, водород является неконденсируемым газом. Его критическая точка (−240°C) лежит в области предельно низких температур. Это означает, что при температуре окружающей среды газообразный водород не может быть переведен в жидкое состояние, независимо от давления. Это также означает, что в емкости с водородом будет содержаться меньшее количество топлива, чем содержалось бы жидкой фазы. Это обстоятельство

представляет собой значительную проблему для движущихся средств, работающих на топливных элементах, так как для того, чтобы они конкурировали с бензиновыми, дальность пробега без дозаправки должна составлять 500–600 км.

В другом подходе, который разрабатывает компания Даймлер Крайслер, водород хранится в жидкой или твердой фазе. Ученым давно известно, что гидриды бора содержат в себе большое количество энергии. Однако прямое сгорание гидридов бора представляет трудную инженерную проблему. Поэтому работы по изучению возможности использования данных соединений в качестве топлива были прекращены в 1960-х годах. В процессе компании Даймлер Крайслер, называемом «Водород по потребности», высокочистый водород производится безопасным способом из безопасных для окружающей среды материалов. Далее полученный водород может применяться в топливном элементе или в работающем на сгорании водорода двигателе для получения полезной энергии.

«Водород» хранится при условиях окружающей среды в виде негорючего жидкого «топлива» — водного раствора борогидрида натрия ($NaBH_4$). Борогидрид натрия получается из буры, материала с большими природными запасами. Его раствор не горит, не взрывается и легко транспортируется. В разработанной системе водород из раствора борогидрида натрия выделяется при его пропускании через камеру с катализатором. Выделение водорода происходит в соответствии с реакцией:

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{кат.}} NaBO_2 + 4H_2 + \text{теплота}.$$

Метаборат натрия, являющийся единственным побочным продуктом реакции, растворим в воде и не опасен экологически. Его можно или захоранивать, или перерабатывать в цикле получения борогидрида натрия. В присутствии катализатора реакция получения водорода протекает быстро и для для нее не требуется внешнее нагревание. Того количества теплоты, которое выделяется в ходе самой реакции, достаточно для того, чтобы присутствующая в системе вода частично испарялась. В результате в образующемся водороде присутствует также влага. Наличие влаги в потоке водорода является еще одним положительным фактором как для работы топливного элемента (происходит увлажнение протонообменной мембраны), так и для двигателя внутреннего сгорания (предотвращение самовоспламенения, снижение скорости сгорания).

Другим подходом в хранении водорода в твердой фазе является повторное использование пластмасс. Энергетические шарики (рис. 12.12) представляют собой небольшие твердые шарики или таблетки из гидрида натрия (NaH), покрытые устойчивой к воде пластмассовой оболочкой. Энергетические шарики хранятся непосредственно в воде и могут оставаться в таком состоянии в течение месяцев с небольшими или без каких-либо изменений в оболочке. Как только пластиковая оболочка разрушается, содержащийся внутри гидрид натрия оказывается способным взаимодействовать с водой с образованием водорода:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2.$$

Реакция взаимодействия гидрида натрия с водой очень быстрая. Эту реакцию с образованием водорода можно провести в любой момент, когда это требуется.

При получении энергетических шариков из NaH будут получаться таблетки и затем покрываться сверху оболочкой из вторичного полиэтилена (рис. 12.12). Процесс получения шариков или таблеток из гидрида натрия может быть аналогичным процессу получения таблеток из древесного угля, соли и древесины. После того как из порошкообразного гидрида натрия получены шарики или таблетки, каждый шарик или таблетка покрывается сверху гибким слоем полиэтилена. Затем таблет-

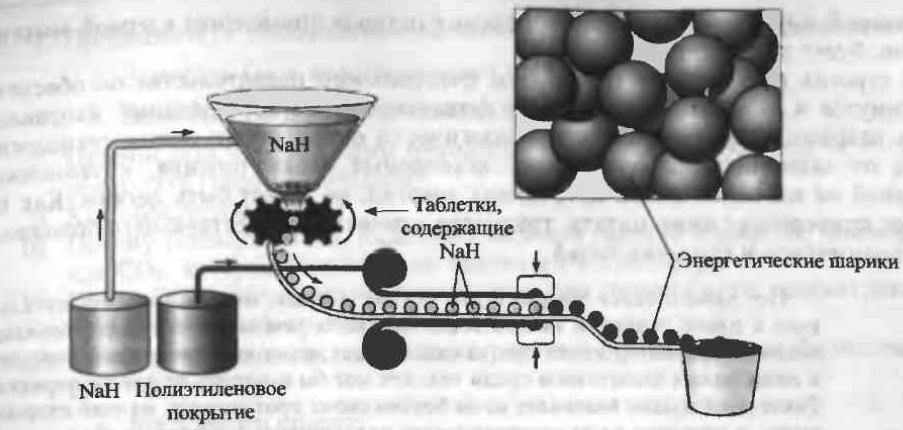


Рис. 12.12. Энергетические шарики и схема их производства.

ки высушиваются и транспортируются как безопасная и концентрированная форма водорода для использования в промышленных целях или возможно в будущем для использования в транспортных средствах, работающих на топливных элементах.

Могут быть созданы производства по получению NaH из некондиционного раствора гидроксида натрия (NaOH), получающегося в результате использования энергетических шариков. Такое производство значительно снизило бы стоимость NaH, применяемого при получении энергетических шариков.

12.11. Источники энергии XXI века

По мере истощения запасов нефти в США страна практически полностью будет зависеть от ее импорта. К концу XXI века, когда в мире будут исчерпаны запасы нефти и природного газа, США и другие развитые страны будут вынуждены перестроиться на использование других источников энергии.

В США имеются большие запасы угля, и вскоре его потребление увеличится, главным образом при производстве электричества. Ожидается, что некоторая часть нефти будет получаться из нефтеносных сланцев и битуминозных песков, а также в процессе ожижения угля. Однако использование всех этих ископаемых источников топлива оказывает значительное воздействие на окружающую среду.

Наилучшей немедленной мерой является сохранение энергии. Так как до сих пор подходящей замены жидкому топливу нет, то разработка автомобилей, которые более эффективно использовали бы топливо, должна иметь приоритетное значение. Многие полагают, что для предотвращения нового энергетического кризиса должны быть приняты новые законы, устанавливающие более низкие расходы топлива по сравнению с нынешним требованием 10,3 литра на 100 км пути.

Наиболее многообещающий источник возобновляемой энергии в будущем — солнечная энергия. Уже сейчас солнечные элементы показывают хорошие результаты, а когда они станут более дешевыми и эффективными, электростанции, питаемые от солнечных элементов, автомобили и многие другие устройства, вероятно, станут обычными. Другим многообещающим направлением являются топливные элементы и производство водорода с использованием солнечной энергии. Ожидается, что в определенных районах будет возрастать роль ветровых, геотермальных и гидроэлектростанций. Будущее ядерной энергии представляется неопределенным, но из-за опа-

сений аварий и проблем с хранением опасных отходов применение ядерной энергии, вероятно, будет уменьшаться.

Без строгих обязательств со стороны федерального правительства по обеспечению стимулов к экономии энергии и по финансированию исследований, направленных на разработку экономически и экологически оправданных новых технологий, переход от экономики, основанной на ископаемых видах топлива, к экономике, основанной на альтернативных источниках энергии, не может быть легким. Как показывает приведенная ниже цитата, трудности изменения существующего положения вещей понимались и столетия назад.

> Нет ничего более трудного для осуществления, ничего более сомнительного в плане успеха, и ничего более опасного, чем введение нового порядка вещей. Реформатор имеет противниками всех, кому выгоден старый порядок, и лишь вялых защитников среди тех, кто мог бы выиграть от нового порядка. Такое равнодушие возникает из-за боязни своих противников, на чьей стороне закон, и частично из-за недоверчивости человечества, которое по-настоящему не верит ни во что новое до тех пор, пока по-настоящему не испытает его.
>
> (Макиавелли, «Принц», 1517 г.)

12.12. Дополнительные источники информации

Manwell J. F., McGowan J. G., Rogers A. L. Wind Energy Explained: Theory, Design and Application. New York: John Wiley and Sons, 2002.

Gipe P. Wind Energy Comes of Age. New York: John Wiley and Sons, 1995.

International Energy Outlook: Hydroelectricity and Other Renewable Resources. U.S. Department of Energy, www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/hydro.hml

Thomas S., Zalbowitz M. Fuel Cells-Green Power. Los Alamos National Laboratory, www.education.lanl.gov/resources/fuelcells and www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html

12.13. Вопросы и задачи

1. Какая разница между активной и пассивной системами солнечного нагревания?
2. Как аккумулируется солнечная энергия в трех различных типах солнечных тепловых коллекторов? Для каких прикладных задач эти устройства представляются оптимальными?
3. Почему солнечные тепловые коллекторы используются при пиковом потреблении электричества?
4. Какой из трех типов солнечных тепловых коллекторов дает самую высокую эффективность? Почему?
5. Почему параболический солнечный тепловой коллектор подходит для удаленных районов?
6. Изобразите схему фотогальванического элемента (солнечного элемента).
   а. Какой элемент можно добавить к кремнию для создания полупроводника *p*-типа?
   б. Какой элемент можно добавить к кремнию для создания полупроводника *n*-типа?
   в. Какой элемент может постепенно вытеснить кремний?

7. Предложите, с помощью какого элемента можно сделать следующее:
   а. Заменить Ga в полупроводнике p-типа.
   б. Заменить As в полупроводнике n-типа.
8. Перечислите четыре формы биомассы. Какое количество энергии получается в результате горения биомассы?
9. Как образуется биогаз?
10. Почему углекислый газ, выделяющийся при горении биомассы, рассматривается как CO_2, который еще недавно находился в атмосфере?
11. Почему углекислый газ, выделяющийся при горении угля, рассматривается как продукт сгорания древнего углерода?
12. Напишите уравнения химических реакций образования из биомассы следующих продуктов:
    а. Метилового спирта;
    б. Этилового спирта;
    в. Метана.
13. Перечислите достоинства и недостатки использования биомассы как источника энергии.
14. Что такое газохол?
    а. Нужно ли переделывать автомобильные двигатели для работы на метаноле?
    б. Нужно ли переделывать автомобильные двигатели для работы на этаноле?
15. Станет ли когда-нибудь приливная энергия основным источником энергии в США? Поясните.
16. Ответьте на следующие вопросы, связанные с энергией ветра:
    а. С какой скоростью должен дуть ветер, чтобы ветряная турбина была экономически эффективна?
    б. Где на территории США расположены большинство ветряных турбин?
    в. Перечислите три страны, которые инвестируют значительные средства в создание ветряных турбин.
    г. Какая страна производит больше всего ветряных турбин в мире?
17. Какое количество электроэнергии способна производить одна ветряная турбина? Достаточно ли такого количества энергии для обеспечения фермы?
18. Перечислите основные недостатки ветряных турбин.
19. Станет ли когда-нибудь геотермальная энергия основным источником энергии в мире? Поясните.
20. Ответьте на следующие вопросы, связанные с гидроэнергией:
    а. Какая эффективность производства электроэнергии может быть достигнута на гидроэлектростанциях? Сравните это значение со значением для электрогенераторов, основанных на сгорании угля.
    б. Является ли гидроэнергия возобновляемым источником энергии?
    в. Укажите две экологические проблемы, создаваемые дамбами гидроэлектростанций.
21. Напишите уравнение химической реакции фотодиссоциации воды с образованием газообразного водорода.

22. Какое максимальное напряжение водородного топливного элемента, который работает при следующих условиях:
    а. 80°С;
    б. 200°С;
    в. 800°С.
23. Почему напряжение отдельного топливного элемента равно только 0,7 В, а не 1,23 В, как следует из теории?
24. При напряжении топливного элемента, равном 0,7 В, он генерирует только 60% возможной энергии. Каким образом можно добиться использования остальных 40% энергии?
25. Какое максимальное теоретическое значение напряжения водородного топливного элемента, работающего при 4°С?
26. Изобразите схему топливного элемента с полиэлектролитной мембраной.
    а. Какая реакция протекает на катоде?
    б. Какая реакция протекает на аноде?
    в. Почему топливный элемент с полиэлектролитной мембраной часто называют топливным элементом с «протонообменной мембраной»?
27. Какая мембрана применяется в топливном элементе с полиэлектролитной мембраной?
    а. Почему в качестве каркаса в этой мембране используется фторуглерод?
    б. Почему к каркасу присоединены боковые цепи?
    в. Почему к каркасу присоединены сульфогруппы?
28. Из какого материала изготовлены электроды в топливном элементе с полиэлектролитной мембраной?
    а. Укажите недостатки использования платины.
    б. Предложите, каким образом можно было бы уменьшить количество платины, которое используется в электродах.
29. Критическая температура газообразного водорода равна −240°С. Что это значит?
    а. Сравните плотности газообразного и жидкого водорода.
    б. Какая температура должна быть в контейнере, чтобы водород в нем находился в жидком состоянии?
    в. Какая теплота испарения водорода?
    г. Можно ли практически в качестве топлива в автомобиле использовать водород в жидком состоянии?
30. Что такое неконденсируемый газ?
31. Изобразите схему топливного элемента фосфорнокислотного типа.
    а. Какая реакция протекает на катоде?
    б. Какая реакция протекает на аноде?
    в. Каким образом фосфорная кислота удерживается между катодом и анодом?

32. Сравните эффективности топливного элемента фосфорнокислотного типа и электростанции, работающей на угле.
    а. Возможно ли, что топливные элементы фосфорнокислотного типа когда-нибудь станут использоваться в автомобилях? Почему да или почему нет?
    б. Являются ли топливные элементы фосфорнокислотного типа более дешевыми по сравнению с топливными элементами с полиэлектролитной мембраной?
    в. Можно ли в топливных элементах фосфорнокислотного типа использовать водород, получаемый в устройстве для превращения жидкого топлива в водород?
33. Изобразите схему топливного элемента с прямой подачей метанола.
    а. Какая реакция протекает на катоде?
    б. Какая реакция протекает на аноде?
    в. Почему метанол подают в топливный элемент вместе с паром?
34. Укажите достоинства и недостатки топливного элемента с прямой подачей метанола.
35. Изобразите схему щелочного топливного элемента.
    а. Какая реакция протекает на катоде?
    б. Какая реакция протекает на аноде?
    в. Какой электролит используется в щелочном топливном элементе?
36. Созданные ранее щелочные топливные элементы работают при повышенной температуре. Элементы, которые работали бы при более низких температурах, не созданы. Какие преимущества достигаются при низких температурах?
37. Изобразите схему топливного элемента с расплавленным карбонатом.
    а. Какая реакция протекает на катоде?
    б. Какая реакция протекает на аноде?
    в. Какой расплавленный электролит используется в этом топливном элементе?
38. Почему в топливных элементах с расплавленным карбонатом в качестве катализатора можно использовать неблагородные металлы?
39. Почему в топливных элементах с расплавленным карбонатом не требуется преобразовывать жидкое органическое топливо?
    а. Какова эффективность топливного элемента с расплавленным карбонатом?
    б. Отравляются ли топливные элементы с расплавленным карбонатом диоксидом углерода?
    в. Каков основной недостаток топливных элементов с расплавленным карбонатом?
40. Изобразите схему топливного элемента с твердым оксидом.
    а. Какая реакция протекает на катоде?
    б. Какая реакция протекает на аноде?
    в. Какой электролит используется в этом топливном элементе?

41. Почему в топливных элементах с твердым оксидом не требуется преобразовывать жидкое органическое топливо?
    а. Какова эффективность топливного элемента с твердым оксидом?
    б. Отравляются ли топливные элементы с твердым оксидом такими веществами, как диоксид углерода, оксид углерода и сера?
    в. Каков основной недостаток топливных элементов с твердым оксидом?
42. Изобразите схему регенеративного топливного элемента.
    а. Какая реакция протекает на катоде при получении электричества?
    б. Какая реакция при этом протекает на аноде?
    в. Какой электролит используется в этом топливном элементе?
43. Укажите, в какой области регенеративный топливный элемент имел бы огромные преимущества по сравнению с другими типами топливных элементов.
44. Изобразите схему регенеративного топливного элемента.
    а. Какая реакция протекает на катоде при регенерации (электролизе)?
    б. Какая реакция при этом протекает на аноде?
45. Что означает, что в электрической системе используется «распределенная энергия»?
46. Каким образом в автомобиле действует система «водород по потребности»?
    а. Каким образом водород хранится в твердой или жидкой фазах?
    б. Каким образом осуществляется выделение водорода, когда он требуется?
47. Каким образом в системе «водород по потребности» используется гидрид бора?
    а. Каким образом газообразный водород выделяется из борогидрида натрия?
    б. Каким образом можно было бы утилизировать отходы этого процесса?
48. Что такое «энергетические шарики»?
    а. Каким образом из энергетических шариков выделяется водород?
    б. Каким образом производятся энергетические шарики?
    в. Каким образом можно было бы утилизировать отходы процесса использования энергетических шариков?
49. Какой расход топлива установлен действующим федеральным американским законом для легковых автомобилей?
50. Какие источники получения энергии представляются наилучшими в XXI веке?

Глава 13

ТОКСИКОЛОГИЯ

С ядами животных и растений люди знакомы тысячи лет. Эти знания использовались для охоты и ведения войн. Самым древним известным документом, в котором содержится информация о ядах, является иберийский папирус (приблизительно 1500 год до н. э.), в котором описана медицинская практика в древнем Египте. В данном документе содержится приблизительно 1000 рецептов, в состав многих из которых входили яды. Например, там упоминаются болиголов, яд которого был использован для казни древнегреческого философа Сократа (470–399 гг. до н.э.), аконит, яд которого применялся в стрелах китайцами, опиум, который использовали в качестве яда и противоядия, и растения, содержащие алкалоиды беладонны, способные вызвать остановку сердца. Во времена Римской империи, в последующие Средние века и время Ренессанса отравление было обычной практикой. Семейство Борджи в Италии таким образом убрало со своего пути многих врагов.

До начала XIX века не было попыток систематизировать вещества, ответственные за ядовитость животных и растений. Одним из первых, кто попытался идентифицировать химические составляющие ядов, был французский философ Франкош Мадженди. В 1809 году он изучал яды, использующиеся в отравленных стрелах, и выделил алкалоид стрихнин из растения, которое использовалось для приготовления яда. Он показал, что это вещество вызывает конвульсии у жертвы перед смертью.

В наше время мы можем подвергаться воздействию токсичных веществ, которые присутствуют в водных источниках, в атмосфере и на рабочих местах. Особенно большую озабоченность вызывает возможное содержание примесей пестицидов в пищевых продуктах. В данной главе рассматриваются источники и действие токсичных веществ. Уделяется внимание тому, что придает токсичные свойства определенным веществам и как оценивается риск, связанный с этими веществами.

13.1. Что означает токсичность?

Про вещество говорят, что оно токсичное, если оно оказывает вредное воздействие на биологическую систему. Обычно как токсичные классифицируются те вещества, которые наносят вред при очень низких концентрациях (части на миллион, ppm, или менее). Многие вещества, включая обычную поваренную соль, оказывают вредное воздействие при высокой концентрации и не классифицируются как токсичные. Токсичные вещества действуют различными путями. Некоторые нарушают метаболизм, другие воздействуют на нервную систему, а третьи вызывают генетические изменения, рак и врожденные дефекты.

Хотя понятия «яд» и «токсин» имеют разные значения, часто эти термины заменяют друг друга. Общий термин «яд» относится к любому токсичному веществу, как синтетическому, так и природному. Термин «токсин» относится к ядам биологического происхождения. Токсины могут находиться в испорченной пище. Например, чрезвычайно опасной группой токсинов, которые могут содержаться в плесени, образующейся на арахисе и зерне при хранении, являются афлатоксины. Также люди и животные могут получать яд с укусами насекомых и змей. Аспирин, замечательно и наиболее широко используемое во всем мире лекарство, при больших дозах тоже оказывается токсичным. В течение многих лет, до тех пор пока не были введены защищенные от детей контейнеры, аспирин вызывал большее число отравлений маленьких детей, чем любые другие вещества. Из-за привлекательной формы таблеток, похожих на конфеты, без присмотра дети часто съедают их в больших количествах.

13.2. Типы и пути воздействия токсичных веществ

При определении токсичности конкретного вещества необходимо знать условия его воздействия. Время и частота воздействия, путь, по которому происходит воздействие, физическое состояние вещества (газ, жидкость или твердое вещество), и доза — все эти факторы очень важны.

Воздействие определенного вещества может быть острым, что означает быстрое влияние данной дозы от момента поступления и поглощения. Хотя оно обычно является коротким, оно способно вызывать серьезные проблемы для здоровья. Острое воздействие может происходить за очень короткий период: за время, когда делается инъекция шприцем. Другие острые воздействия могут продолжаться часами: например, влияние взвешенных частиц на рабочих предприятий в течение рабочего дня.

С другой стороны, воздействие является хроническим, если человек подвергается действию определенного вещества с определенной частотой (обычно ежедневно или еженедельно) в течение длительного времени. Последствия воздействия зависят от токсичности данного вещества, его количества и частоты воздействия. Обычно считается, что последствия от воздействия определенного количества вещества будут ослабляться, если количество разделяется на более мелкие порции, воздействующие в течение большего периода времени. Так однократная доза в 500 мг токсичного вещества может нанести серьезный вред здоровью человека или даже вызвать смерть. Если же 500 мг разделены на десять порций по 50 мг, каждая из которых дается один раз в неделю, человек может не заметить какого-либо вредного влияния.

13.3. Способы попадания токсичных веществ в организм

13.3.1. Действие через кожу. Наиболее часто химические вещества всех типов воздействуют на людей через кожу. Для того, чтобы проникнуть через кожу, химическое вещество должно пройти через эпидермические клетки. Обычно полагают, что газы проникают через эпидермические ткани совершенно свободно, жидкости проходят менее свободно, а твердые вещества, нерастворимые в воде, вероятно, не способны проникать в сколько-нибудь значительной степени. На самом деле неполярные жидкости проникают через кожу более свободно, чем полярные. Поглощение веществ происходит быстрее через поврежденную или воспаленную кожу. По этой причине химические вещества, которые обычно не рассматриваются как опасные, могут быть опасными для людей, страдающих активными формами воспалительных дерматозов.

Различные вещества характеризуются неодинаковыми скоростями поглощения через кожу. Токсичность ДДТ приблизительно одинаковая для насекомых и млекопитающих, если инсектицид попадает внутрь, но много меньше для млекопитающих, если воздействует только через кожу. Это связано с тем, что ДДТ плохо поглощается через кожу млекопитающего, но легко проникает через хитиновый покров насекомого, площадь которого в расчете на единицу массы больше площади кожного покрова млекопитающего.

13.3.2. Вдыхание. Воздействие химических веществ, находящихся в атмосфере, происходит вследствие неизбежного вдыхания. Однако при этом химическое вещество должно быть в форме газа или твердых частиц с достаточно малыми размерами, чтобы попадать по воздушным путям в легкие. Потенциальная опасность, связанная с воздействием химических веществ через респираторный тракт, особенно велика в некоторых индустриальных районах и в городах с высокой плотностью населения.

Американский закон о профессиональной безопасности и здоровье 1970 года разъяснил необходимость выработки стандартов, которые определили бы допустимые условия на рабочих местах по химическим веществам, которые воздействуют при вдыхании. После этого Национальный институт профессиональной безопасности и здоровья разработал и обнародовал такие стандарты. Каждый стандарт сформулирован по отдельному химическому веществу и определяет максимально допустимую концентрацию в воздухе на рабочем месте как усредненную по времени концентрацию, воздействующую на людей в течение 8-часового рабочего дня и 40-часовой рабочей недели, и при этом не вызывающую отрицательного эффекта. В некоторых случаях в стандарт также включен предельный уровень максимальной концентрации, допустимой для соединения в воздухе. Предел при кратковременном воздействии определяет максимальную концентрацию, влиянию которой может подвергаться работник в течение короткого периода времени. В течение дня разрешается не более четырех отклонений концентрации до этого предела при 60 минутных промежутках между ними, и при этом не должно превышаться ежедневное пороговое значение. Показатель предела при кратковременном воздействии рекомендуется использовать, когда обнаружен только токсический эффект кратковременного воздействия на людей или животных определенного химического вещества в высокой концентрации. Пороговые значения варьируются от 0,0002 ppm для тетраоксида осмия, предельно ядовитого вещества, до 5000 ppm для диоксида углерода. В табл. 13.1 приведены пороговые значения для некоторых обычно встречающихся в окружающей среде соединений. Американский закон о профессиональной безопасности и здоровье от 1970 года обязывает промышленность устанавливать на рабочих местах условия, удовлетворяющие стандартам.

13.3.3. Оральное действие. Желудочно-кишечный тракт является третьим наиболее распространенным путем попадания химических веществ в организм. Многие отравляющие вещества, встречающиеся в окружающей среде, поступают в пищевую цепь и далее поглощаются в желудочно-кишечном тракте, который можно рассматривать как проходящий через тело трубопровод (рис. 13.1).

Хотя он и находится внутри тела, его содержимое не является частью тела. Токсичные вещества, присутствующие в желудочно-кишечном тракте, не наносят вреда до тех пор, пока не проникнут через стенки и не поглотятся током крови.

Поглощение токсичных веществ может происходить по всей длине желудочно-кишечного тракта от рта до прямой кишки. Некоторые вещества поглощаются в желудке. Из-за того, что в желудке среда кислотная (pH около 2), для определения доли токсичного вещества, находящегося в неионизированной, растворимой в липи-

Таблица 13.1. Пороговые значения для некоторых обычно встречающихся в окружающей среде соединений.

Соединение	Пороговое значение (ppm)	мг/м^3
Бутиловый спирт	100	
Диоксид углерода	10000	18000
Оксид углерода	35	40
Хлор	0,5	1,5
Диоксид хлора	0,1	0,3
Хлороформ	2	9,8
Формальдегид	20	30
Бензин	300	900
Гексан	50	180
Метиловый спирт	200	260
Озон	0,1	0,2
Диоксид серы	2	5
Трихлорэтилен	50	270

Источник: www.cdc.gov/niosh/npg/nengapdx.html#f

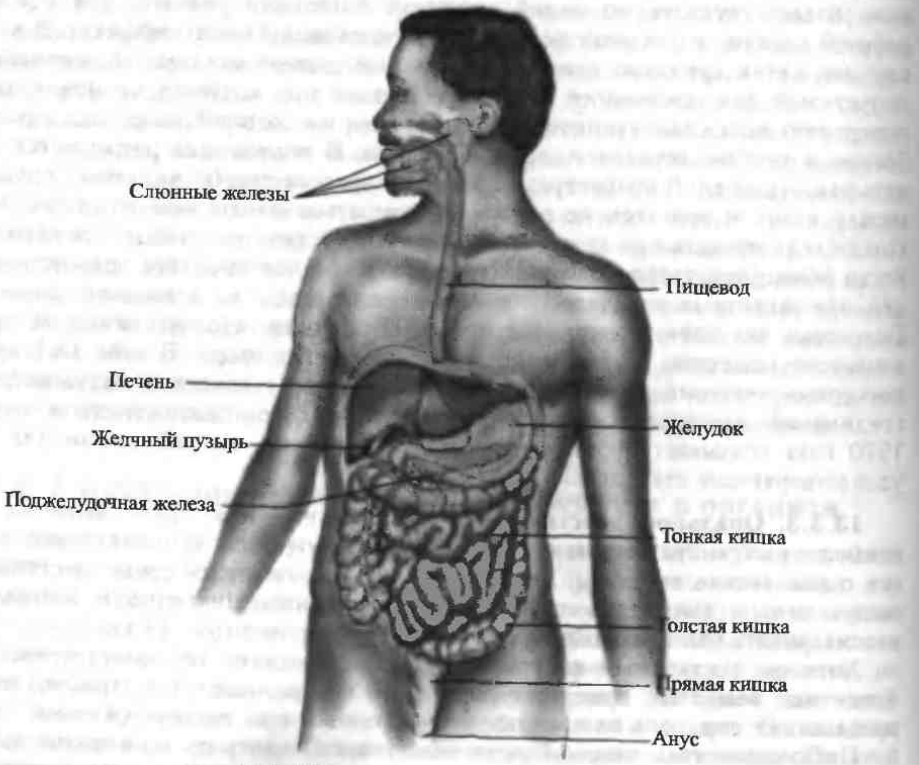


Рис. 13.1. Желудочно-кишечный тракт.

дах, поглощаемой форме, можно использовать уравнение Гендерсона–Хассельбаха. В кишечнике среда основная (pH около 6), и он имеет огромную площадь, способствующую всасыванию веществ.

Молярное отношение ионизированных и неионизированных молекул слабой органической кислоты или основания в растворе зависит от константы ионизации. Значение pH, при котором слабая органическая кислота или основание ионизированы на 50%, равно pK_a или pK_b. Подобно величине pH, величины pK_a или pK_b определяются как отрицательные логарифмы константы ионизации. Учитывая соотношение $pK_a = 14 - pK_b$ и зная одну из констант ионизации (приложение Б), можно рассчитать и другую.

Пример 13.1.

Бензойная кислота часто используется для консервирования переработанной пищи. Будет ли она поглощаться в желудке или в кишечнике?

Для определения количества бензойной кислоты в ионизированной форме используем уравнение Гендерсона–Хассельбаха, которое можно записать для кислоты и основания соответственно в следующем виде:

$$\text{Для кислот: } pK_a - pH = \log\frac{[\text{неионизированная форма}]}{[\text{ионизированная форма}]}.$$

$$\text{Для оснований: } pK_a - pH = \log\frac{[\text{ионизированная форма}]}{[\text{неионизированная форма}]}.$$

Из приведенных в приложении Б данных видим, что константа ионизации K_a бензойной кислоты равна $6{,}28 \cdot 10^{-5}$. Соответственно, $pK_a = 4{,}2$.

Чтобы определить долю каждой формы бензойной кислоты в желудке, подставляем значение pH в желудке (pH, приблизительно равное 2) и значение pK_a для бензойной кислоты в уравнение Гендерсона–Хассельбаха для кислоты:

$$4{,}2 - 2 = \log\frac{[\text{неионизированная форма}]}{[\text{ионизированная форма}]} = 2{,}2.$$

Далее находим

$$10^{2{,}2} = \frac{[\text{неионизированная форма}]}{[\text{ионизированная форма}]} \simeq 100.$$

В неионизированной, растворимой в липидах форме в желудке находится 99% от общего содержания бензойной кислоты.

Чтобы определить долю каждой формы бензойной кислоты в кишечнике, подставляем значение pH в кишечнике (pH, приблизительно равное 6) и значение pK_a для бензойной кислоты в уравнение Гендерсона–Хассельбаха для кислоты:

$$4{,}2 - 6 = \log\frac{[\text{неионизированная форма}]}{[\text{ионизированная форма}]} = -1{,}8.$$

Далее находим

$$10^{-1{,}8} = \frac{[\text{неионизированная форма}]}{[\text{ионизированная форма}]} \simeq \frac{1}{100}.$$

В кишечнике только 1% бензойной кислоты находится в неионизированной, растворимой в липидах форме. Следовательно, можно ожидать, что бензойная кислота будет поглощаться преимущественно в желудке.

13.3.4. Парентеральное действие. Инъекция химического вещества в тело посредством шприца с полой иглой является обычной процедурой введения лекарств. Токсикологи используют внутривенные инъекции, потому что при этом не происходит стадии поглощения (через кожу, легкие, желудок или кишечник) и наиболее быстро достигается высокая концентрация реактива в теле. Некоторые наркоманы с помощью шприца вводят запрещенные препараты, такие как героин, так как быстрое введение высокой концентрации героина дает острое ощущение эйфории (химически вызванное состояние наркотического опьянения).

13.4. Доза и реакция

Токсикология изучает влияние химических веществ на живые организмы. Наиболее важное положение токсикологии гласит, что существует связь между дозой вещества и откликом, который оно вызывает в биологической системе. Количество вещества (в расчете на единицу массы тела), действию которого подвергается живой организм, называется дозой. Откликом или реакцией называется тот эффект, который проявляется в живом организме в результате воздействия. Для исследования взаимосвязи дозы и отклика должно быть сделано несколько допущений. Первое из них заключается в том, что наблюдаемый отклик вызван химическим веществом, а не каким-то иным фактором. Второе допущение состоит в том, что отклик зависит от дозы и что (а) химическое вещество взаимодействует с рецепторным участком в живом организме, (б) отклик зависит от концентрации химического вещества возле рецептора и (в) концентрация химического вещества возле рецептора пропорциональна введенной дозе. Третье предположение заключается в том, что существует способ количественного измерения и выражения результатов.

При получении токсикологических данных для неохарактеризованного ранее вещества исследование обычно начинается на крысах и мышах. Данное вещество вводится крысам или мышам орально или путем внутрибрюшинной инъекции. Такой тип инъекции обычно используют потому, что благодаря хорошему подводу крови в брюшинной области и ее большой поверхности введенное вещество быстро поглощается. За определенный период времени вводятся различные дозы. Фиксируется количество умерших после инъекций животных. В результате построения зависимости процента убитых данной дозой животных от ее величины получается сигмоидная кривая, подобная представленной на рис. 13.2. Наклон данной зависимости дает полезную информацию. Данный наклон показывает интервал доз между уровнем, не оказывающим влияние, и летальной дозой. Этот интервал называется пределом безопасности. Если кривая зависимости отклика от величины дозы особенно крутая, предел погрешности является маленьким. На рис. 13.2 химические вещества A и B имеют одно и то же значение летальной дозы при 50%-й смертности (LD означает

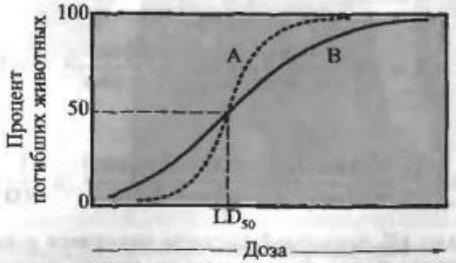


Рис. 13.2. Зависимости отклика (процента погибших животных) от дозы. Вещество A характеризуется узким пределом погрешности, а вещество B — более широким пределом погрешности.

Таблица 13.2. Значения LD_{50} для некоторых веществ.

Вещество	LD_{50} (мг/кг)*
Сахар	29700
Этиловый спирт	14000
Уксус	3310
Хлорид натрия	3000
Малатион (инсектицид)	1200
Аспирин	1000
Кофеин	130
ДДТ (инсектицид)	100
Мышьяк	48
Стрихнин	2
Никотин	1
Афлатоксин-Б	0,009
Диоксин	0,001
Ботулиновый токсин	0,00001

* Для мышей или крыс.

«letal dose»), но предел погрешности для вещества В более широкий, чем для вещества А. Химические вещества с узким пределом погрешности более опасны. Анестезиологи в больницах обязаны применять анестетики с узким интервалом погрешности. Статистический анализ данных позволяет рассчитать дозу, для которой ожидается 50%-я летальность животных в группе.

13.4.1. Проверка токсичности: тест LD_{50}. С 1920 года стандартным методом определения токсичности веществ является indexnameаLD_{50}-тестLD_{50}-тест. При его проведении большой группе лабораторных животных вводятся различные дозы исследуемого вещества. Результат выражают величиной LD_{50} — величиной дозы, которая убивает 50% животных в группе. Значения LD_{50} для некоторых распространенных веществ приведены в табл. 13.2. Сравнение значений LD_{50} позволяет оценить относительные токсичности веществ.

Чем меньше значение LD_{50}, тем больше токсичность вещества. Например, значение LD_{50} для афлатоксина-Б, скармливаемого крысам, равна 0,009 мг/кг, в то время как величина LD_{50} для кофеина составляет 130 мг/кг. Это означает, что афлатоксин-Б приблизительно в 10000 раз более токсичен для крыс, чем кофеин.

Значения LD_{50}, приведенные в табл. 13.2, показывают токсичность перечисленных веществ для крыс или мышей. Другие виды животных могут отличаться в плане восприятия этих веществ. Например, гвинейские свинки приблизительно в 10000 раз чувствительнее к диоксину, чем собаки. Из-за такого видового различия значений LD_{50} для крыс или других животных нельзя экстраполировать для определения количества вещества, которое будет летально для 50% людей. Тем не менее значения для крыс полезны в плане предсказания возможной токсичности для людей. Вещество, которое чрезвычайно токсично для животных, также, вероятно, токсично для людей.

На LD_{50}-тест влияет способ введения вещества животным, и это необходимо принимать во внимание. Например, величина LD_{50} для мышей в случае прокаина, используемого для местной анестезии, составляет 800 мг/кг при инъекции под кожу животных, 500 мг/кг при введении через рот и лишь 45 мг/кг при инъекции прямо в вену.

Вещество также может быть введено с вдыхаемым за определенное время воздухом, содержащим различные уровни концентрации веществ. При таком эксперименте определяется величина LC_{50}, концентрация вещества в атмосфере, летальная для 50% животных в группе, при заданном периоде времени вдыхания. Значения LD_{50} и LC_{50} для химических веществ являются исходными индексами относительной токсичности.

13.5. Вывод веществ из организма

13.5.1. Детоксикация веществ в печени. Из-за того, что печень способна нейтрализовать или обезвреживать ядовитые вещества, люди способны переносить умеренные количества некоторых ядов. Такая способность печени обусловлена процессами окисления или восстановления ядовитых веществ, или их связывания с другими веществами, такими как сахар или аминокислоты, которые обычно имеются в печени.

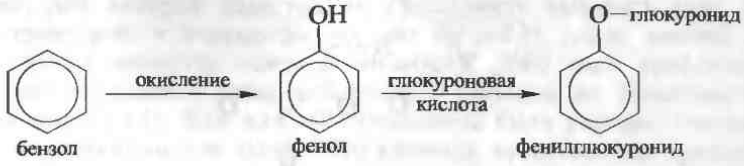
13.5.2. Окислительно-восстановительные реакции. Детоксикация этилового спирта (этанола, CH_3CH_2OH) происходит через окислительную реакцию. После употребления алкогольного напитка этиловый спирт поглощается из кишечника и попадает в поток крови, переносится в печень, где ферменты катализируют реакцию окисления спирта вначале до ацетальдегида, затем до уксусной кислоты и наконец до диоксида углерода и воды.

Хроническое употребление алкоголя вызывает накопление в печени ферментов. Те же самые ферменты, которые окисляют спирт, также окисляют и мужской половой гормон тестостерон. Алкогольная импотенция, хорошо известный симптом алкоголизма, является прямым результатом окисления тестостерона при высокой концентрации ферментов в печени.

Конечный продукт окисления в печени не всегда является менее токсичным, чем само окисляющееся вещество. Например, метиловый спирт (метанол, CH_3OH) окисляется до более токсичного формальдегида (HCHO). Как известно, отравление метиловым спиртом приводит к слепоте, респираторной недостаточности и смерти. Эти проблемы вызывает не сам метиловый спирт, а формальдегид, являющийся продуктом его окисления. Этиловый спирт часто вводят внутривенно как противоядие при отравлении метиловым спиртом и этиленгликолем (CH_2OHCH_2OH), который используется в качестве антифриза. Так как в печени этиловый спирт конкурирует с другими спиртами в реакциях окисления, то его можно использовать для уменьшения их превращения в более опасные продукты окисления. При этом у организма появляется возможность вывести эти вещества до того, как они приведут к повреждениям организма.

13.5.3. Реакции присоединения. Ферменты цитохром P-450 играют в печени важную роль при детоксикации ядов. Эти ферменты переводят вещества из формы, растворимой в жирах, в растворимую в воде форму, которая легче выводится из организма. Например, бензол, являющийся компонентом бензина, токсичное ароматическое соединение, нерастворимое в воде. Если бензол попадает в организм, то он имеет тенденцию накапливаться в жировых тканях печени. Ферменты цитохром P-450 окисляют его до фенола, который более хорошо растворим в воде. Затем фенол

соединяется с глюкуроновой кислотой, сахаром, который обычно присутствует в печени, с образованием фенилглюкуронида, растворимого в воде даже лучше фенола, и легко выводится с мочой.



13.6. Тератогены, мутагены и канцерогены

Токсичные вещества, о которых до сих пор говорилось, действуют быстро и наносят вред почти немедленно. Последствия действия других токсичных веществ часто незаметны в течение 10 и более лет. Токсичные вещества этого вида включают канцерогены (вещества, вызывающие рак), тератогены (вещества, вызывающие врожденные дефекты в результате повреждения эмбриональных клеток) и мутагены (вещества, способные изменять гены и хромосомы и вызывать наследуемые потомством отклонения). Некоторые вещества являются одновременно мутагенами и канцерогенами, а другие только канцерогенами.

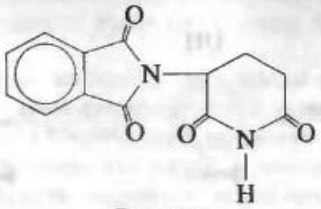
13.6.1. Тератогены. Эмбрион в период от 3-х до 8-и недель беременности особенно чувствителен к действию тератогенов. В этот критический период в эмбрионе выделяются различные части тела и формируются конечности, глаза, уши и внутренние органы. Если же в этот период он подвергается действию тератогенов, то возникают отклонения от нормального развития. Примеры тератогенов приведены в табл. 13.3.

Возможно, наиболее печально известным тератогеном является талидомид, препарат, который широко прописывали в Европе и в Японии в 1960-м и 1961-м годах в качестве транквилизатора и таблеток для сна. На основании опытов на животных талидомид в то время считался столь безопасным, что в Западной Германии продавался без рецептов. В 1961 году неожиданно стало очевидным, что препарат способен вызывать пороки развития. Если его принимали в период между 34-м и 50-м днями беременности, то в результате рождались дети без рук или ног, или с

Таблица 13.3. Вещества тератогенного и мутагенного действия.

Тератогены	Мутагены
Мышьяк (As)	Афлатоксин
Кадмий (Cd)	Бензопирен
Кобальт (Co)	Диэтиламид лизергиновой кислоты
Ртуть (Hg)	Азотистая кислота (HNO_2)
Диэтилстильбэстрол	Озон
Полихлорированный бифенил	Трис (2,3-дибромопропил) фосфат
Ретиновая кислота	
Талидомид	

ненормально короткими конечностями, или с другими уродствами. Был нанесен вред приблизительно 10 000 детей.



Талидомид

Благодаря действиям Френсиса Келси, исследователя Управления по надзору за питанием и медикаментами, талидомид никогда не был принят для распространения в США. Доктор Келси не был убежден, что тесты, проведенные на животных компанией, продвигавшей препарат, были полными и, несмотря на давление со стороны компании, отказался принять его. В результате в США родилось только 20 «талидомидовых младенцев».

Другой препарат, оказавшийся тератогеном, — аккутан (ретиновая кислота), использовавшийся против прыщей. В 1988 году Управление по надзору за питанием и медикаментами сделало заключение, что аккутан способен вызывать сердечные заболевания, дефекты лица и задержку умственного развития, если только развивающийся эмбрион подвергся действию препарата всего лишь в течение нескольких дней. Аккутан мог привести к врожденным дефектам у приблизительно 1000 детей, родившихся от женщин, принимавших препарат в период между 1982-м и 1986-м годами.

Одним из наиболее опасных и наиболее широко употребляемых тератогенов является спирт. Употребление даже небольших количеств спирта может привести к развитию эмбрионального алкогольного синдрома. Младенцы с этим синдромом являются ненормально маленькими, часто умственно отсталыми и с деформациями лица. Курение в период беременности также оказывает влияние на плод. В результате курения в крови женщины повышается уровень оксида углерода, никотина и бензопирена (известного канцерогена) и затем эти вещества попадают в кровь развивающегося плода. Так как любое вещество, способное переходить через плаценту от матери к ребенку, является потенциальным тератогеном, то беременные женщины не должны употреблять алкоголь и курить, и должны принимать только те медикаменты, которые прописаны их докторами.

13.6.2. Мутагены. Мутагенами являются химические вещества, которые изменяют последовательность оснований в нуклеиновых кислотах, прежде всего в ДНК, которые переносят генетические особенности от одного поколения к другому. Изменения в ДНК могут вызываться также действием радиации, а в некоторых случаях происходить самопроизвольно. Изменения в ДНК называются мутациями. В табл. 13.3 приведены примеры мутагенов. Далее в настоящей главе рассматриваются механизмы повреждения ДНК.

13.6.3. Канцерогены. Химические канцерогены представляют собой соединения, вызывающие ненормальные воспроизводство и рост клеток организма с образованием злокачественной опухоли. Клетки злокачественной опухоли способны делиться быстрее или медленнее, чем нормальные клетки. Обычно происходит неконтролируемый рост опухоли и миграция клеток опухоли в другие ткани тела, которые разрушаются ими. Опухоли считаются доброкачественными, если их рост

медленный и не переходит на другие ткани. Доброкачественные опухоли, в отличие от злокачественных, часто самопроизвольно исчезают.

Вещества, которые вызывают рак.

Вещества, для которых известна их способность вызывать рак, сильно различаются структурой, и ученые до сих пор не знают, какие именно химические структуры делают вещества канцерогенными. К 2000 году приблизительно для 50 химических соединений была определенно доказана их способность вызывать рак у людей (табл. 13.4). Еще для 166 соединений было указано, что они вероятно являются канцерогенами для людей. Что касается мутагенов, то предполагают, что все вещества, которые обладают канцерогенными свойствами для животных, могут также быть канцерогенами для людей.

Таблица 13.4. Вещества, известные как канцерогены для людей.

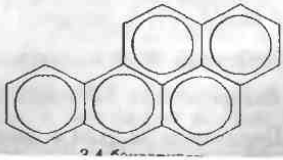
Вещество	Источник или использование
Афлатоксин	Производится грибками в арахисе
4-аминобифенил	Используется для замедления процесса окисления в резине
Болеутоляющие смеси, содержащие фенацетин	Используются в качестве болеутоляющих средств, отпускаемых без рецепта
Соединения мышьяка	Средство для консервации дерева, инсектицид
Асбест	Изоляция
Азатиоприн (имуран)	Лекарство, разработанное для предотвращения отторжения органов при трансплантации почек
Бензол	Растворитель красок, добавка к бензину
Бензидин	Промежуточное вещество при производстве красок
Бис-хлорметиловый эфир	Используется при получении определенных пластмасс
1,3-бутадиен	Используется при производстве синтетической резины и других синтетических соединений
1,4-бутандиол диметилсульфонат (милеран, бусульфан)	Химиотерапевтическое средство при лечении лейкемии
Кадмий и его соединения	Используются в сплавах, припоях, батарейках, фотоэлектрических элементах, красках и в гальванических покрытиях
Хлорамбуцил	Химиотерапевтическое средство при лечении лимфомы
1-(2-хлорэтил)-3-(4-метилциклогексил)-1-нитрозомочевина (MeCCNU)	Химиотерапевтическое средство при лечении злокачественной меланомы, рака мозга, легких и желудочно-кишечного тракта
Хлорметилметиловый эфир	Синтез хлорметиловых соединений
Соединения шестивалентного хрома	Производство сталей, получение гальванических покрытий и масса других областей промышленного использования
Угольная смола	Побочный продукт сухой перегонки угля
Конъюгированные эстрогены	Лекарство при маточном кровотечении
Креозот	Получается из угля и дерева

Таблица 13.4. Продолжение.

Циклофосфамид	Химотерапевтическое средство при лечении лейкемии
Циклоспорин А	Иммунодепресант
Диэтилстилбестрол	Синтетический гормон, используемый при менопаузе и лечении менструальных расстройств
Красители, которые метаболируют в бензидин	Прямые красители Черный 38 и Синий 6
Эрионит	Катализатор, используемый при крекинге сырой нефти
Этиловый спирт	Используется в напитках
Этиленоксид	Используется как фумигант, фунгицид и стерилизующий агент
Мелфалан	Химотерапевтическое средство при лечении рака яичников
Метоксален	Используется при лечении тяжелой стадии псориаза
Горчичный газ	Химическое оружие
2-нафтиламин	Промежуточное вещество при производстве красок
Радон	Радиоактивный газ, выделяющийся из почвы, содержащей урановые руды
Кристаллический кварц (с частицами столь малого размера, что могут попадать в организм при дыхании)	Используется при производстве абразивов, стекла, керамики и нефтехимических продуктов
Солнечное излучение	Излучается солнцем и ультрафиолетовыми лампами
Туман концентрированной серной кислоты	Промышленные процессы
Тамоксифен	Химотерапевтическое средство при лечении рака груди
Диоксид тория	Рентгенодиагностическое исследование
Табачный дым	Курение и вдыхание табачного дыма
Табак	Жевание табака
Трис(1-фзиридинил)фосфин сульфид (тиотеф)	Стерилизатор насекомых
Винилхлорид	Мономер, использующийся при получении виниловых пластмасс

Взято из: National Institute of Environmental Health Sciences, «Ninth Annual Report of Carcinogens», 2000.

Еще в 1775 году предполагали, что сажа является причиной образования тестикулярного рака у трубочистов в Англии. Позднее было показано, что 3,4-бензопирен, являющийся компонентом сажи и угольной смолы, обладает канцерогенными свойствами.



Соединения, состоящие из нескольких колец, такие как 3,4-бензопирен, называются полициклическими ароматическими углеводородами. Полициклические ароматические углеводороды были детально исследованы, для многих из них были выявлены канцерогенный свойства. (Оказалось, что имеется определенная корреляция между размером и формой молекул полициклических ароматических углеводородов и их канцерогенностью.) Так как они часто образуются при горении органических материалов, то присутствуют в выхлопных газах автомобилей, табачном дыме, в поджаренном на древесном угле мясе и в дымовых газах предприятий по сжиганию веществ.

Другими соединениями, исследованными из-за предположения канцерогенных свойств для людей, являются ароматические амины. В 1895 году германский врач выявил ряд случаев рака мочевого пузыря у рабочих фабрики по изготовлению красок. В 1937 году было показано, что один из аминов, действию которых подвергались рабочие, 2-нафтиламин, вызывает рак мочевого пузыря у собак. С того времени для ряда родственных соединений, включая бензидин, являющийся промежуточным соединением при производстве ярко-красных красок, была показана их способность вызывать рак мочевого пузыря у животных.

Привлекли к себе внимание азокрасители, многие из которых оказались канцерогенами. Структура этих соединений включает два бензольных кольца, соединенных группой $-N=N-$. Азокрасители много лет использовали в качестве пищевых красок. Недавно ряд из них, включая желтый краситель, были запрещены из-за того, что они способны взаимодействовать с кислотой в желудке с образованием канцерогенов.

Не все канцерогены являются ароматическими соединениями. Неароматическое химическое соединение винилхлорид ($CH_2=CHCl$), которое используется в огромных количествах при производстве поливинилхлорида, широко известно как канцероген. Его канцерогенные свойства были подтверждены после того, как возникло подозрение, что он вызывает редкую форму рака печени у рабочих, подвергающихся действию больших его количеств в атмосфере на рабочих местах.

Вдыхание очень тонких асбестовых волокон вызывает рак легких и различные респираторные заболевания (глава 17). Некоторые металлы и их соединения также являются канцерогенами. У животных рак вызывают такие металлы как бериллий, хром, свинец, никель и титан (глава 14).

Канцерогены в природе присутствуют во многих растениях и микроорганизмах. Афлатоксин-Б, вызывающий рак печени у крыс, содержится в плесени, образующейся на зерне. Канцерогены есть в определенных видах пищи, таких как некоторые грибы, перец, горчица, сельдерей, цитрусовые масла. Обычно концентрация канцерогенов в этих видах пищи слишком мала, чтобы вызывать опасения.

Развитие рака.

Метаболические яды и нейротоксины оказывают почти мгновенное действие после попадания в организм, а канцерогены ведут себя иначе. Могут пройти многие годы, прежде чем у человека, подвергшегося действию канцерогена, появятся признаки рака. Например, поливинилхлорид впервые был получен в 1940 году, но только спустя 25 лет у рабочих, которые были заняты на производстве, начал проявляться рак печени. Точно так же у рабочих, подвергавшихся действию асбеста и бензидина, рак стал развиваться только 25 лет спустя.

Некоторые вещества вызывают рак в том месте, где они контактировали с телом. Например, вдыхаемые канцерогены из табачного дыма и волокнистый асбест вызывают рак легких. Другие химические вещества вызывают рак в органах, находящихся вдали от того места, где они имели возможность попасть в тело. Особенно чувствительными к канцерогенам являются печень, в которую поступает большинство

токсичных веществ, попавших в тело, и толстая кишка, в которой скапливается большинство твердых отходов.

То, как образуется рак, до сих пор непонятно. Пути, приводящие к росту опухоли, сложны и есть доказательство того, что разные канцерогены вызывают образование рака различными путями. Обычно полагают, что канцерогенезис является двухстадийным процессом. На первом этапе, который называется инициацией, происходит реакция между канцерогеном и ДНК в клетке, и в результате образуется ненормальная клетка.

Инициация наиболее часто происходит при взаимодействии ДНК с генотоксичными канцерогенами, веществами, которые необратимо связываются с ДНК. Канцерогены могут претерпевать электрофильную или метаболическую активацию с образованием электрофильных веществ, таких как нитрит натрия, о котором пойдет речь в этой главе далее. Вещества, для которых требуется метаболическая инициация, называются проканцерогенами. Органическими проканцерогенами, для которых необходима метаболическая инициация, являются бензопирен и винилхлорид. Канцерогены, для которых не требуется биохимическая активация, классифицируются как основные, или прямые канцерогены. Основные канцерогены, для которых не требуется биоактивация, — диметилсульфат и бис-хлорметиловый эфир.

Ненормальная клетка может разрастись в злокачественную опухоль. Она может начать делиться и разрастаться в опухоль немедленно после образования. Но чаще она продолжает нормальное функционирование и не разрастается до того, как спустя месяцы или годы произойдет вторая стадия, называемая активацией. Полагают, что активация происходит в ответ на действие токсичного вещества (активатора). Ненормальная клетка превращается в канцерогенную клетку и разрастается в опухоль.

По оценкам Всемирной организации охраны здоровья, развитие приблизительно 90% всех случаев рака вызвано стилем жизни и экологическими факторами. Полагают, что приблизительно 10% заболеваний раком вызваны наследуемыми генетическими особенностями. Табачный дым ответствен за 40% случаев рака, режим питания — за 25–30% случаев, воздействие профессиональных факторов — за 10–15% и загрязняющие вещества в окружающей среде — за 5–10%. Как полагают, даже избыточное питание вызывает до 30% случаев рака у людей. Раком заболевает почти миллион американцев в год. У одной трети всех живущих в настоящее время со временем разовьется одна из форм рака. По мере увеличения средней продолжительности жизни свыше 70 лет число смертей от рака будет увеличиваться. К счастью, в США приблизительно половина людей, заболевших раком, излечивается. Многие люди могут снизить риск развития рака, изменив образ жизни.

13.7. Нуклеиновые кислоты

Сложные органические соединения, называемые нуклеиновыми кислотами, находятся во всех живых клетках, кроме красных кровяных клеток млекопитающих. Существуют два вида нуклеиновых кислот: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК). ДНК находится преимущественно в клеточных ядрах, в то время как РНК находится в основном в цитоплазме, части клетки, окружающей ядро.

13.7.1. Функции нуклеиновых кислот. Во всех живых организмах ДНК и РНК ответственны за сохранение и передачу генетической информации. В них заключен ключ к тому, как передается генетическая информация из одной клетки в другую и как передаются наследуемые свойства, — через сперму и яйцеклетки от родителей к потомству. Основной функцией ДНК и одной из функций РНК явля-

ется контроль и управление синтезом белков в соматических клетках. Химическая информация, сохраняемая в ДНК генов, определяет точную природу образующегося белка и таким образом особенности организма.

13.7.2. Первичная структура нуклеиновых кислот. Во многом подобно тому, как полисахариды состоят из моносахаридов и белки образованы аминокислотами, нуклеиновые кислоты состоят из длинных цепей с повторяющимися единицами, называемыми нуклеотидами. Молекулы ДНК — самые длинные среди всех встречающихся в природе молекул.

Каждый нуклеотид в цепи состоит из трех компонентов: (1) сахара, (2) азотсодержащего гетероциклического основания и (3) остатка фосфорной кислоты (рис. 13.3). Сахар является пентозой — рибозой, или дезоксирибозой (рис. 13.4). Единственное отличие между этими двумя сахарами сосредоточено у атома углерода 2, где рибоза имеет атом водорода и ОН-группу, а дезоксирибоза имеет два атома водорода. Как следует из названия нуклеиновой кислоты, сахаром в ДНК является дезоксирибоза, в РНК — рибоза.

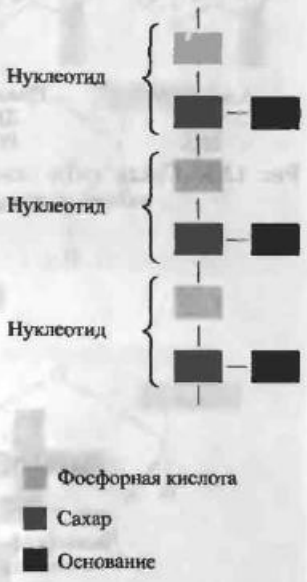


Рис. 13.3. Нуклеиновые кислоты состоят из длинных цепей, образованных звеньями сахара, основания и фосфорной кислоты.

В нуклеиновых кислотах найдено пять различных оснований, которые показаны на рис. 13.5. Два из них — аденин (A) и гуанин (G) — состоят из двух конденсированных колец и классифицируются как пурины. Остальные три — цитозин (C), тимин (T) и урацил (U) — однокольцевые основания и принадлежат к классу соединений, называемых пиримидинами. Пурины и пиримидины являются основаниями, так как их атомы азота способны присоединять протоны. Аденин, гуанин и цитозин имеются и в ДНК, и в РНК. Тимин присутствует в ДНК, а урацил — в РНК.

На рис. 13.6 показано образование типичного нуклеотида из его трех составляющих. Пентоза образует эфирную связь с фосфорной кислотой через ОН-группу у атома углерода 5 и образует еще одну связь с основанием через ОН-группу у атома углерода 1. При образовании связей выделяется вода. Когда нуклеотиды последовательно соединяются друг с другом с образованием длинных цепей нуклеиновых кислот, звенья фосфорной кислоты образуют вторую эфирную связь через ОН-группу

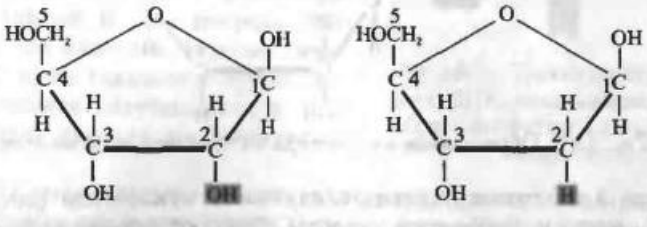


Рис. 13.4. Пентозы рибоза и дезоксирибоза различаются заместителями у атома углерода-2: где рибоза имеет атом H и группу OH, а дезоксирибоза имеет два атома H. Рибоза содержится в РНК, а дезоксирибоза — в ДНК.

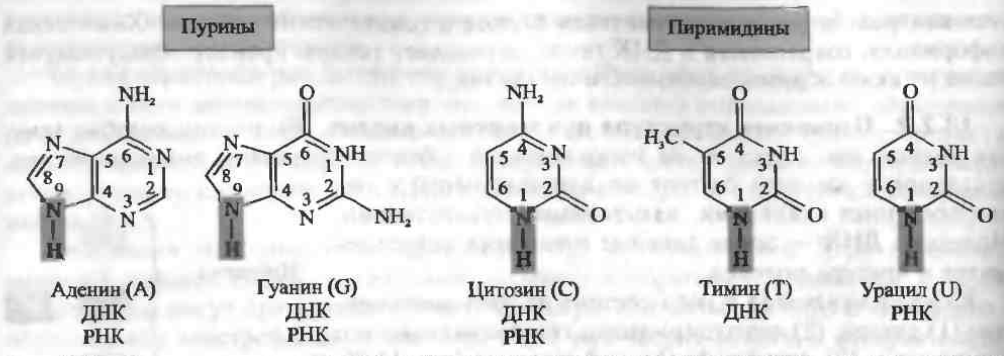


Рис. 13.5. Среди пяти оснований, найденных в нуклеиновых кислотах, аденин и гуанин являются пуринами, а цитозин, тимин и урацил — пиримидинами.

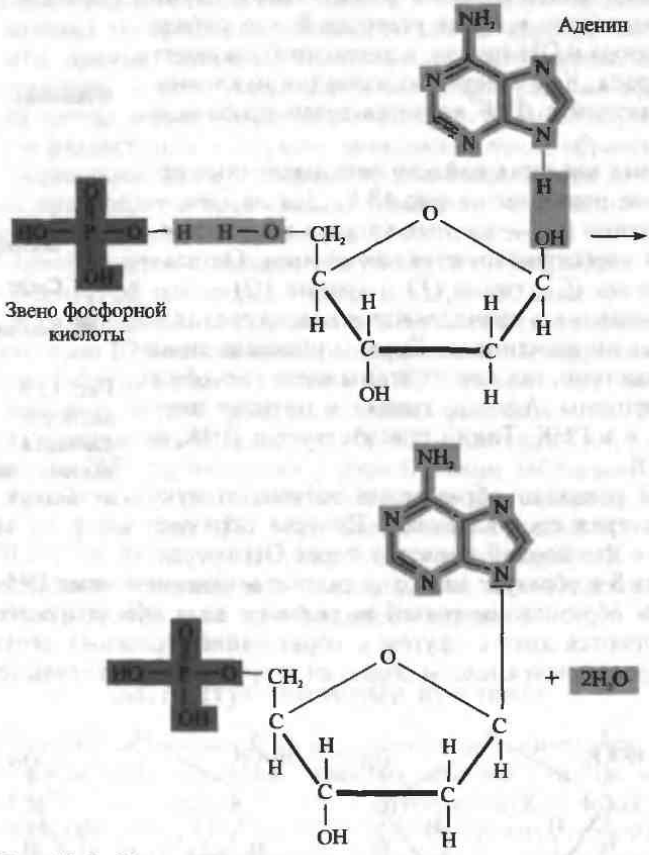


Рис. 13.6. Образование нуклеотида из трех его компонентов.

у атома углерода 3 пентозного кольца следующего нуклеотида (рис. 13.7). Чередующиеся звенья сахара и фосфорной кислоты образуют основную цепь нуклеиновых кислот.

13.7.3. Двойная спираль. Последовательность четырех оснований в нуклеиновой кислоте, так же как и последовательность аминокислот в белках, образует ее

первичную структуру. Так же как и белки, нуклеиновые кислоты имеют вторичную структуру. Молекула ДНК содержит две полинуклеотидных цепи, закрученных одна вокруг другой с образованием двойной спирали, структуру которой можно сравнить с винтовой лестницей. Сахаро-фосфатная основная цепь представляет собой перила, а пары оснований, связанные между собой водородными связями, — ступени (рис. 13.8а). Если в одной цепи двойной спирали содержится основание G, то оно обязательно должно быть присоединено к основанию C в другой цепи, а основание A обязательно должно быть присоединено к основанию T. Такая организация дает «ступени» практически одинаковой длины и это объясняет, почему количества оснований C и G, а также A и T в ДНК всегда одинаковые (рис. 13.8б). Хотя водородные связи сами по себе относительно слабые, в молекуле ДНК их так много, что при нормальных физиологических условиях они удерживают две цепи вместе. Пары оснований C–G (и G–C) удерживаются вместе тремя водородными связями, а пары оснований A–T (и T–A) удерживаются двумя водородными связями (рис. 13.8а и 13.8б). На рис. 13.8в показана объемная модель ДНК.

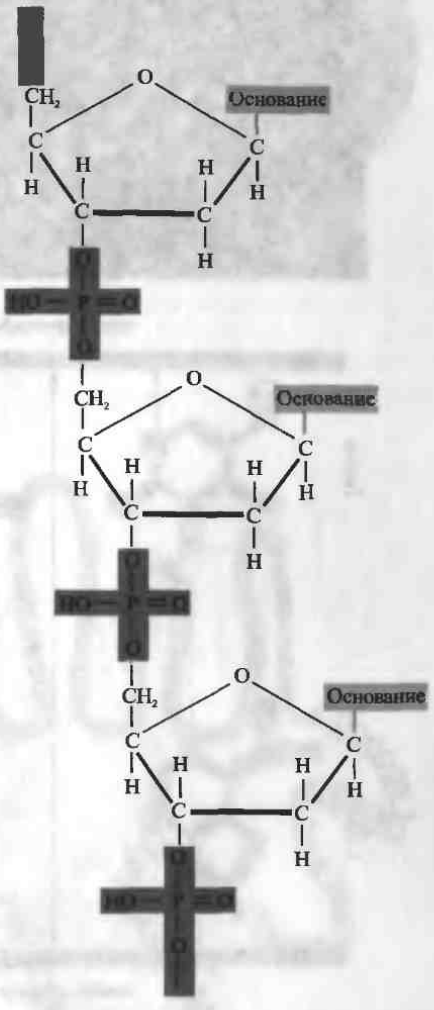


Рис. 13.7. Трехнуклеотидный сегмент цепи ДНК, показывающий чередование сахаро-фосфатного звена, образующего каркас молекулы.

13.7.4. ДНК, гены и хромосомы. В ядрах клеток ДНК намотана вокруг белков, называемых молекулами гистонов, с образованием структур, известных как хромосомы (рис. 13.9). Число хромосом варьируется у различных видов живых организмов. У людей имеется 46 хромосом, от каждого из родителей передаются 23 хромосомы.

Задолго до того, как структура ДНК стала понятной, генами называли участки хромосом, которые определяют наследуемые свойства, такие, например, как голубые глаза и темные волосы у людей. Теперь гены определяют как сегменты молекул ДНК, которые контролируют образование всего разнообразия белков в организме. В свою очередь, белки контролируют все жизненно важные химические процессы, происходящие в организме, включая формирование голубых глаз и темных волос. У людей имеется приблизительно 80 000 генов.

Молекулы ДНК различаются по числу и последовательности содержащихся в них пар оснований. Точная последовательность пар оснований в молекуле ДНК является ключом к генетической информации, передаваемой от одного поколения к другому. Эта последовательность управляет и контролирует белковый синтез во всех живых клетках. Жизнь каждого организма начинается с одной клетки. Уникальная ДНК, содержащаяся в ядре, определяет, произойдет ли в результате умножения клеток

13.7.5. Репликация клеток. Структура двойной спирали ДНК, предложенная Криком и Уотсоном, очень просто и элегантно объясняет, каким образом при делении клеток в организме образуются точные копии. Две закрученные цепи двойной спирали являются комплементарными. Аденин одной цепи всегда образует пару с тимином другой цепи, и также цитозин образует пару с гуанином. Прямо перед делением клетки двойная спираль начинает раскручиваться (рис. 13.10). Каждая расплетенная цепь служит образцом или шаблоном для образования новой комплементарной цепи. Нуклеотиды, которые всегда содержатся в клеточной среде, окружающей ДНК, водородными связями присоединяются к свободным основаниям: А к Т, Т к А, С к G и G к С. Таким путем образуются две идентичные молекулы ДНК, каждая из которых принадлежит двум дочерним клеткам.

Рис. 13.10. При репликации ДНК двойная спираль постепенно расплетается и каждая из ее цепей выступает шаблоном. Комплементарные основания присоединяются к отдельным цепям, образуя две новые молекулы ДНК, идентичные исходной молекуле.

13.8. Белковый синтез

Синтез белков происходит через серию сложных стадий с участием РНК. Как было сказано выше, сахарной единицей в РНК является рибоза, а основаниями — урацил (U), аденин (A), гуанин (G) и цитозин (C) (рис. 13.5). Первичная структура РНК аналогична структуре ДНК (рис. 13.3). Рибозо-фосфатные звенья образуют каркас и каждое рибозное кольцо связано с одним из четырех оснований. Молекулы РНК намного меньше молекул ДНК и содержат от 75 до нескольких тысяч пар оснований. Молекулы РНК существуют преимущественно в одноцепочечном состоянии, а не в форме двойной спирали.

Синтез белков происходит через две основные стадии:

$$\text{ДНК} \xrightarrow[\text{транскрипция}]{} \text{мРНК} \xrightarrow[\text{трансляция}]{\text{тРНК}} \text{белок.}$$

На первой стадии, называемой транскрипцией, в клеточном ядре синтезируется одноцепочечная РНК. Синтез протекает следующим образом. Сегмент двойной спирали ДНК разделяется на две отдельные цепи и неспаренные основания на одной из цепей действуют в качестве шаблона для синтеза молекулы РНК. Последовательность оснований в РНК, которая известна как матричная РНК (мРНК), является комплементарной последовательности оснований в цепи ДНК (за исключением того,

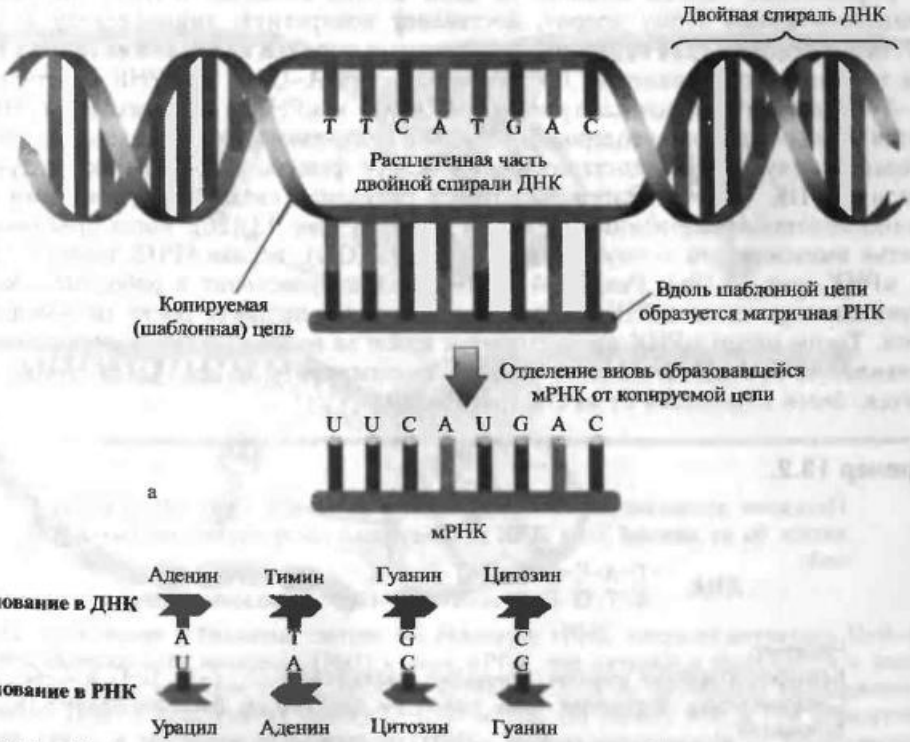


Рис. 13.11. (а) При транскрипции сегмент двойной спирали ДНК раскручивается и одна отдельная цепь выступает в качестве шаблона при синтезе матричной РНК. Следует обратить внимание, что в том месте, где в ДНК находится аденин (A), в мРНК появляется урацил (U). (б) Спаривание оснований между ДНК и РНК.

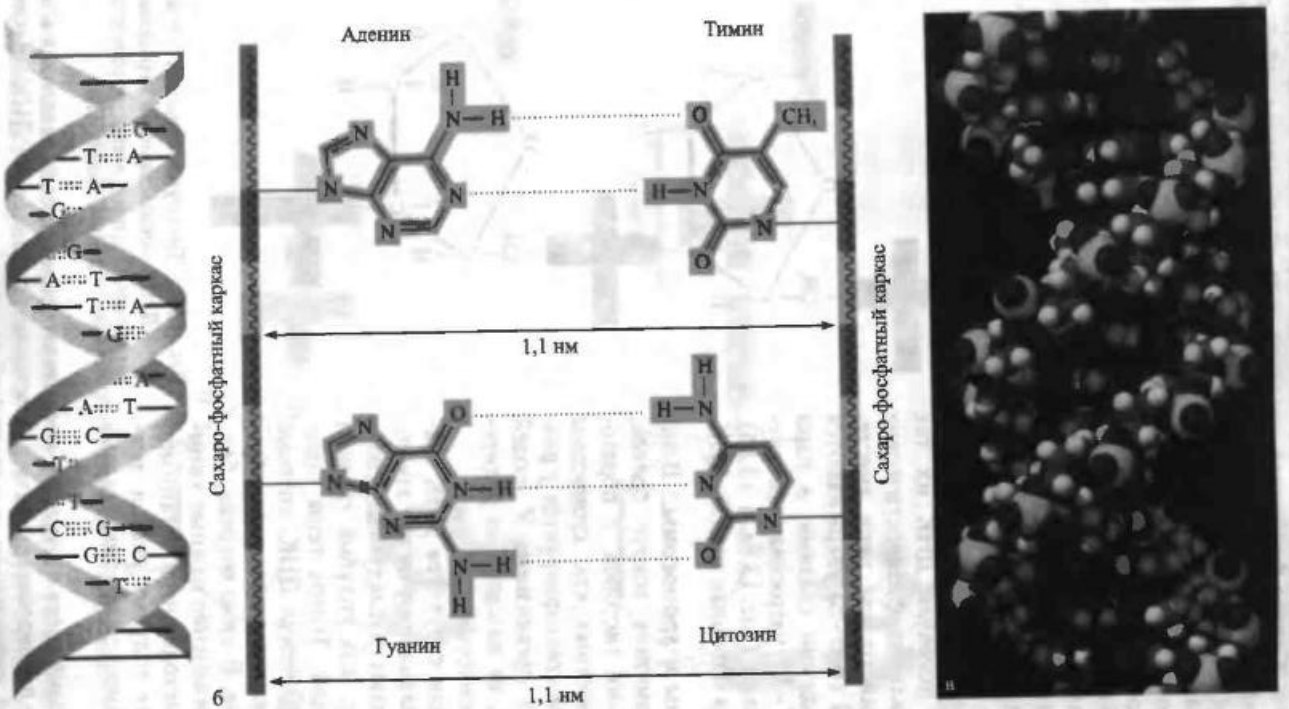


Рис. 13.8. (а) Схематичное представление двухспиральной модели ДНК. Пунктирными линиями показаны водородные связи между аденином (A) и тимином (T) и между цитозином (C) и гуанином (G). (б) Ступеньки в спиральной «лестничной» структуре ДНК образованы двумя видами пар оснований: пуриновое основание аденин соединяется с пиримидиновым основанием тимином двумя водородными связями и пуриновое основание гуанин соединяется с пиримидиновым основанием цитозином тремя водородными связями. В результате такого спаривания между двумя цепями образуются ступеньки одинаковой длины (1,1 нм). (в) Объемная модель ДНК.

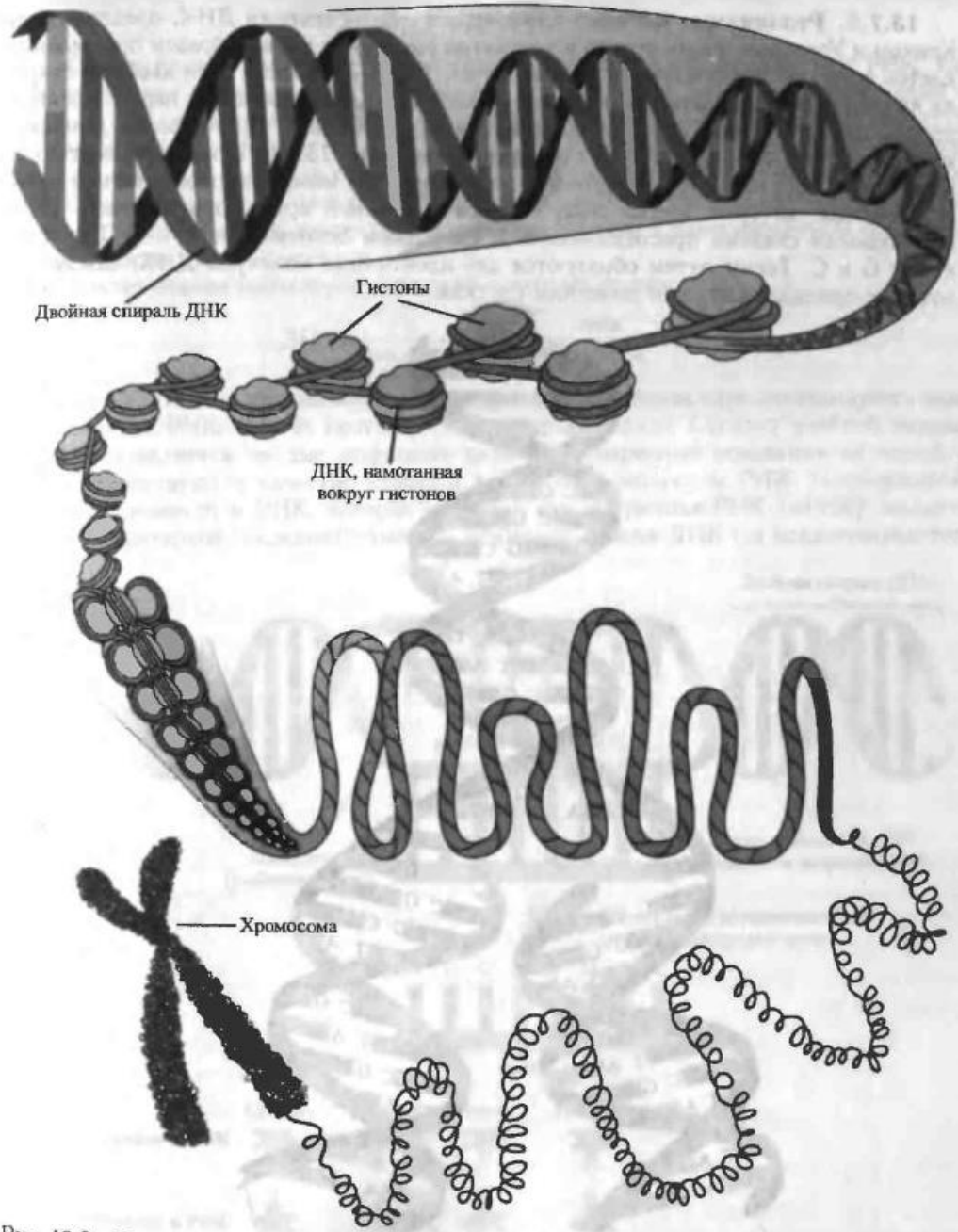


Рис. 13.9. Хромосомы, которые находятся в клеточных ядрах, представляют собой плотно свернутую ДНК.

Развитие человека, птицы, розы или бактерии. ДНК несет в себе всю информацию, необходимую для образования и сохранения всех различных частей организма, будь то сердце, ноги, крылья или лепестки.

Упражнение 13.1.

Установите последовательность оснований в сегменте ДНК, являющемся шаблоном при синтезе следующего участка матричной РНК:

–C–G–G–U–A–U–C–U–A–.

Ответ. ДНК:

–G–C–C–A–T–A–G–A–T–.

что в цепи ДНК встречается аденин, в молекуле РНК присоединяется урацил, а не тимин) (рис. 13.11).

Следующий этап — трансляция кода, который был скопирован с последовательности ДНК, в синтез нового белка. Для этого матричная РНК выходит из ядра, переносит информацию в цитоплазму клетки, где присоединяется к клеточным структурам, называемым рибосомами. В трансляции участвуют молекулы РНК другого вида, которые называются транспортными РНК (тРНК). Они отвечают за последовательную доставку аминокислот к мРНК. Каждая молекула тРНК содержит последовательность из трех оснований, называемую антикодоном, определяющую вид конкретной аминокислоты, которая будет доставлена этой мРНК. Последовательность из трех оснований на цепи мРНК, называемая кодоном, определяет порядок доставки аминокислот молекулами тРНК к молекуле мРНК.

Управляемая первым кодоном на цепи мРНК, молекула тРНК с антикодоном, комплементарным этому кодону, доставляет конкретную аминокислоту к кодону мРНК. Например, если основания выстроены в порядке, показанном на рис. 13.12а, где первым кодоном является последовательность A–U–G, то тРНК с антикодоном U–A–C доставит аминокислоту метионин (Met) к мРНК, где антикодон тРНК спарится через образование водородных связей с комплементарным кодоном. Аналогично вторая молекула тРНК доставит аминокислоту фенилаланин (Phe) к следующему кодону мРНК U–U–U. Затем образуется пептидная связь между первыми двумя аминокислотами и метионин отделяется от тРНК (рис. 13.12б). Когда присоединится третья аминокислота — глутаминовая кислота (Glu), первая тРНК высвобождается от мРНК (рис. 13.12в). Реальный синтез белков происходит в рибосомах, которые перемещаются вдоль мРНК на один кодон за раз в процессе роста аминокислотной цепи. Таким путем мРНК прочитывается кодон за кодоном и белок достраивается в правильную последовательность на одну аминокислоту за раз. Когда синтез завершится, белок отделяется от мРНК (рис. 13.12г).

Пример 13.2.

Покажите последовательность оснований в матричной РНК, которая образовалась бы на нижней цепи ДНК со следующей последовательностью оснований:

ДНК –T–A–C–G–G–T–T–C–A–C–
–A–T–G–C–C–A–A–G–T–G– шаблонная цепь.

Решение.

Комплементарными парами оснований являются A–U, T–A, G–C и C–G. Следовательно, матричная РНК имела бы следующую последовательность оснований:

–U–A–C–G–G–U–U–C–A–C–.

Следует обратить внимание, как последовательность оснований в верхней цепи ДНК соотносится с последовательностью оснований в образующейся матричной РНК.

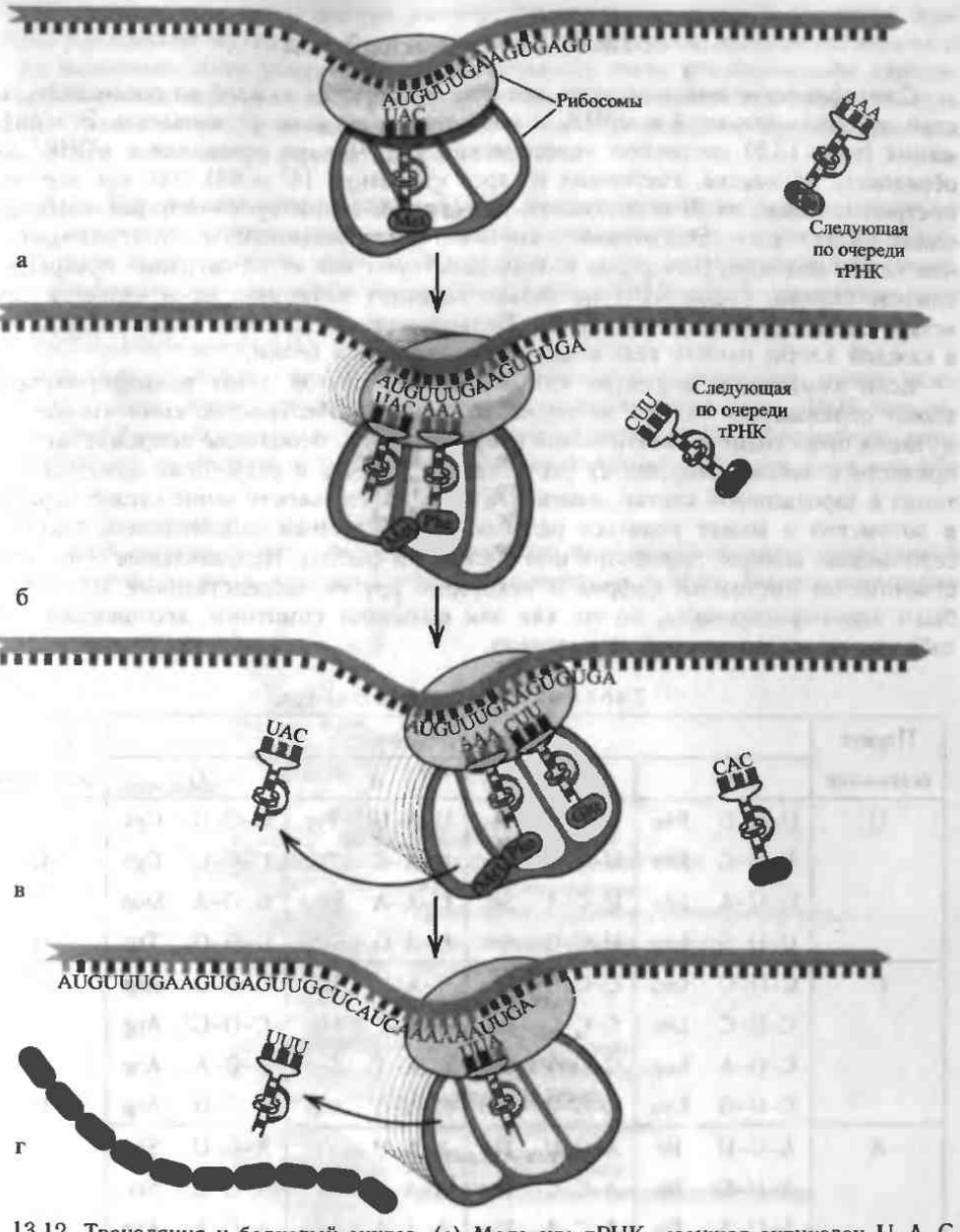


Рис. 13.12. Трансляция и белковый синтез. (а) Молекула тРНК, несущая антикодон U–A–C доставляет аминокислоту метионин (Met) к цепи мРНК, где антикодон связывается с кодоном A–U–G. Другая молекула тРНК, несущая антикодон A–A–A, доставляет аминокислоту фенилаланин (Phe) к следующему кодону U–U–U мРНК. (б) Между Met и Phe образуется пептидная связь, и метионин отделяется от тРНК. Третья аминокислота — глутаминовая кислота (Glu) доставляется к следующему кодону G–A–A на мРНК. (в) Молекула тРНК, несущая антикодон U–A–C, высвобождается с молекулы мРНК. (г) Когда синтез белка завершается, белковая молекула отделяется от мРНК.

13.9. Генетический код

Специфические аминокислоты, которые кодируются каждой из последовательностей из трех оснований в мРНК, к настоящему времени установлены. Эта информация (табл. 13.5) составляет генетический код. Четыре основания в мРНК могут образовать 64 кодона, состоящих из трех оснований ($4^3 = 64$). Так как все белки построены только из 20 аминокислот, то в системе существует некоторая информационная избыточность. Это означает, что некоторые аминокислоты определяются более чем одним кодоном. Некоторые кодоны действуют как «стоп-сигналы» прекращения синтеза белков. Кодон AUG не только кодирует метионин, но и является также «старт-сигналом» белкового синтеза. Большинство из приблизительно 100 000 генов в каждой клетке нашего тела кодирует определенные белки.

Если химическое вещество или какой-либо другой агент вызывает мутацию, может образоваться белок с неправильной последовательностью аминокислот. Если мутация происходит в соматической клетке, то очень небольшое повреждение может привести к неконтролируемому росту клеток, то есть к раку. Если происходит мутация в зародышевой клетке, изменение последовательности аминокислот переходит в потомство и может родиться ребенок с наследуемым заболеванием, таким как серповидная анемия, гемофилия или кистозный фиброз. Неправильные гены, ответственные за кистозный фиброз и некоторые другие наследственные заболевания, были идентифицированы, но то, как они вызывают симптомы, ассоциированные с заболеваниями, до сих пор не выяснено.

Таблица 13.5. Генетический код.

Первое основание	Второе основание								Третье основание
	U		C		A		G		
U	U–U–U	Phe	U–C–U	Ser	U–A–U	Tyr	U–G–U	Cys	U
	U–U–C	Phe	U–C–C	Ser	U–A–C	Tyr	U–G–C	Cys	C
	U–U–A	Leu	U–C–A	Ser	U–A–A	Stop	U–G–A	Stop	A
	U–U–G	Leu	U–C–G	Ser	U–A–G	Stop	U–G–G	Trp	G
C	C–U–U	Leu	C–C–U	Pro	C–A–U	His	C–G–U	Arg	U
	C–U–C	Leu	C–C–C	Pro	C–A–C	His	C–G–C	Arg	C
	C–U–A	Leu	C–C–A	Pro	C–A–A	Gln	C–G–A	Arg	A
	C–U–G	Leu	C–C–G	Pro	C–A–G	Gln	C–G–G	Arg	G
A	A–U–U	Ile	A–C–U	Thr	A–A–U	Asn	A–G–U	Ser	U
	A–U–C	Ile	A–C–C	Thr	A–A–C	Asn	A–G–C	Ser	C
	A–U–A	Ile	A–C–A	Thr	A–A–A	Lys	A–G–A	Arg	A
	A–U–G	Met	A–C–G	Thr	A–A–G	Lys	A–G–G	Arg	G
G	G–U–U	Val	G–C–U	Ala	G–A–U	Asp	G–G–U	Gly	U
	G–U–C	Val	G–C–C	Ala	G–A–C	Asp	G–G–C	Gly	C
	G–U–A	Val	G–C–A	Ala	G–A–A	Glu	G–G–A	Gly	A
	G–U–G	Val	G–C–G	Ala	G–A–G	Glu	G–G–G	Gly	G

Были идентифицированы многие химические вещества, которые изменяют хромосомы и вызывают мутации в растениях, вирусах, бактериях, насекомых, мышах и других животных. Хотя убедительных доказательств того, что какие-либо химические вещества вызывают мутацию в человеческих зародышевых клетках, нет, есть опасение, что химические вещества, которые вызывают мутации в микроорганизмах у животных, также могут вызывать их и у людей.

13.9.1. Механизмы повреждения ДНК. Ионизирующее излучение, неионизирующее излучение и химические вещества вызывают различные повреждения ДНК. Могут происходить разрыв цепи ДНК, сшивание двух комплементарных цепей, изменение химической структуры оснований. На рис. 13.13 показаны различные пути повреждения ДНК.

Ионизирующее излучение.

Ионизирующее излучение, такое как рентгеновское и γ-излучения, может разорвать цепь ДНК. Когда ионизирующее излучение попадает на цепь ДНК, оно сообщает достаточно большую энергию, способную разорвать сахаро-фосфатную цепь. В зависимости от энергии ионизирующее излучение может разорвать одну или обе цепи.

Ультрафиолетовое излучение.

Ультрафиолетовое излучение (неионизирующее излучение) обладает достаточной энергией, чтобы вызвать реакции с участием оснований в ДНК. Такими реакциями

Рис. 13.13. Повреждение ДНК химическими агентами и физическими воздействиями.

гут быть образование свободных радикалов и образование в качестве фотопродук-в пиримидиновых димеров.

Химические вещества.

Химические вещества могут повреждать основания ДНК в результате образова-я новых соединений (аддуктов), в результате встраивания этих веществ между умя цепями спирали (интеркаляция) или в результате взаимодействия с обеими пями и сшивания их.

Одним из веществ, на которое направлено особое внимание, является нитрит трия ($NaNO_2$), который используется для увеличения сроков хранения и придания зового цвета переработанным мясным продуктам, таким как сосиски, копченая лбаса, бекон и копченая ветчина. После приема в пищу этих продуктов в желудке трит натрия превращается в азотистую кислоту:

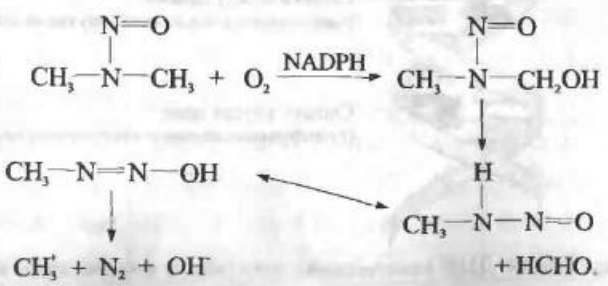
$$\underset{\text{нитрит натрия}}{NaNO_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{азотистая кислота}}{HNO_2} + NaCl.$$

учение рис. 13.5 показывает, что три основания из четырех, определяющих код НК, — аденин, гуанин и цитозин — содержат аминогруппу ($-NH_2$). Когда азотистая слота действует на эти основания, она заменяет аминогруппы на гидроксильную уппу ($-OH$). Если это происходит, то основание, с которым произошло такое менение, больше не может функционировать нормально. При репликации ДНК или нтезе белка в месте расположения этого основания вероятнее всего произойдет правильное кодирование.

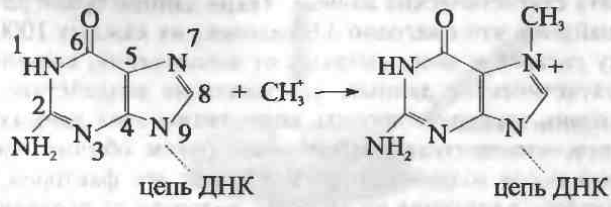
В лабораторных исследованиях было показано, что азотистая кислота вызывает тацию в бактериях. На основании этого американское Управление по контролю за чеством питания и медикаментов рекомендовало ограничить количество нитрита, решенного для использования в продуктах питания, и рассматривает возможность ного отказа от его использования.

13.9.2. Алкилирование ДНК. Алифатические и ароматические вторичные ами- в присутствии азотистой кислоты или оксидов азота легко образуют нитрозо-ины (п-нитрозоамины). Нитрозоамины были повсеместно найдены в окружающей еде и это вызвало значительную озабоченность из-за их неожиданной токсичности. середине 1950-х годов было установлено, что N,N-диметилнитрозоамин (ДМНА), торый использовался в качестве ракетного топлива, очень канцерогенное вещество. вещество и другие нитрозамины были впоследствии найдены в пище, табачной дукции и в беконе, в который в качестве консерванта добавлены нитриты.

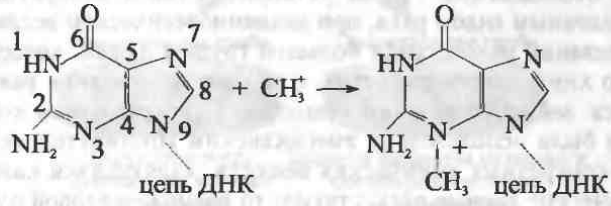
Алкилнитрозоамины являются сильными канцерогенами. Они активируются таболически в процессе окисления и генерируют карбокатион, который жет алкилировать ДНК. Механизм образования метилового карбокатиона из N-диметилнитрозоамина с участием никотинамидадениндиниклеотид фосфата ADPH) состоит в следующем:



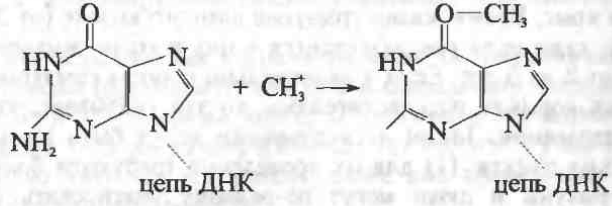
Образующийся карбокатион CH_3^+ атакует азотсодержащие основания в нуклеотидах ДНК. Наиболее часто карбокатион атакует один из атомов азота гуанина с образованием в основном 7-метилгуанидина:



Также карбокатион может атаковать азот в третьем положении, образуя 3-метилгуанидин:



В отдельных случаях карбокатион может также метилировать кислород гуанина с образованием O^6-метилгуанина:



Эти реакции алкилирования блокируют участки, которые в нормальном состоянии образовывали бы водородную связь с комплементарным основанием второй цепи двойной спирали. В результате алкилирования происходит нарушение кодирования при делении клетки. Каждая цепь ДНК, которая пытается образовать новую молекулу ДНК, идентичную оригинальной молекуле, неспособна образовать водородную связь на алкилированном участке (в нормальном случае такая связь образуется). В нормальном состоянии гуанин кодирует цитозин, но вместо этого вставляется другое основание и в этом месте происходит мутация.

13.10. Тест на канцерогенность по частоте мутаций

В середине 1970-х годов Агентство по защите окружающей среды начало проводить анализ, целью которого было определение рисков возникновения рака, вызванного токсичными химическими веществами и пестицидами. При анализе риска Агентство использует четырехступенчатую процедуру: (1) оценку опасности, (2) оценку зависимости результата от дозы, (3) оценку величины воздействия и (4) характеристику риска. Из-за того, что доступная для Агентства информация часто неполна, результаты анализа бывают неточными. В результате постоянной переоценки рисков по мере поступления новой информации Агентство по защите

окружающей среды может пересматривать и переписывать правила, направленные на защиту общественного здоровья.

При оценке источника опасности устанавливают, нанес ли он вред. Часто возможно использовать статистические данные. Такие данные брали для оценки рисков. Например, было найдено, что ежегодно 3,6 человека из каждых 1000 людей, которые выкуривают пачку сигарет в день, умирают от заболеваний, связанных с курением. Хотя имеются статистические данные, описывающие воздействие химических веществ на людей, очень трудно установить корреляцию этих данных со смертностью от рака. Из-за того, что признаки заболевания раком обычно появляются спустя значительное время после воздействия вызывающих его факторов, надо учитывать многие другие факторы, влияющие на здоровье человека за последние 20 лет.

В тех случаях, когда причинно-следственная связь очевидна, используются эпидемиологические исследования. Чтобы установить связь конкретного химического вещества с определенным видом рака, при эпидемиологическом исследовании сравнивают число заболеваний раком среди большой группы людей, которые подвергались действию данного химического вещества, с числом заболевания раком среди людей, не подвергавшихся действию данного вещества. Статистическая корреляция такого типа информации была использована американским Институтом исследования рака для определения конкретных химических веществ, являющихся канцерогенами.

Если статистические данные отсутствуют, то возможен второй путь установления риска заболевания раком, который заключается в изучении действия интересующего химического вещества на животных. Например, новые искусственные подсластители, прежде чем появиться на рынке, должны быть протестированы на нескольких тысячах мышей и крыс. Время жизни грызунов намного короче (от 2 до 4 лет), чем у людей, и поэтому, даже если рак развивается у них в конце жизненного срока, тест занимает только от 3 до 5 лет. Если у значительного числа грызунов появляется рак после того, как их кормили подсластителями, то это указывает, что подсластитель может быть канцерогеном. Таким исследованиям могут быть предъявлены три основных критических пункта: (1) для их проведения требуются большие количества животных, (2) грызуны и люди могут по-разному реагировать на определенное химическое вещество, и (3) дозы веществ, скармливаемых животным, часто очень большие. Сторонники тестирования на животных указывают, что все химические вещества, для которых доказаны их канцерогенные воздействия на людей, также являются канцерогенами для животных.

Третье направление оценки риска возникновения рака состоит в проведении бактериологического теста. Тест Эймса является тестом на канцерогенность по частоте мутаций, в котором используется бактерия Salmonella typhimurium. Хотя этот тест прост в плане его проведения и недорог, он наименее точный среди трех методов оценки риска рака. В этом тесте предполагается, что первая стадия развития рака — это мутация, и поэтому химическое вещество, которое вызывает мутацию, также является канцерогеном.

Бактерии, которые используются при проведении теста на канцерогенность по частоте мутаций, модифицированы биологически таким образом, что они не способны синтезировать аминокислоту гистидин. В отсутствие гистидина бактерии не могут расти. При проведении теста модифицированные бактерии помещаются в среду, в которой имеются все необходимые для роста ингредиенты, кроме гистидина. Как показано на рис. 13.14, затем в среду добавляется химическое вещество, для которого предполагаются канцерогенные свойства. Если анализируемое вещество не является мутагеном, то рост бактерий не происходит. Но если оно мутаген, то произойдет мутация и бактерии вернутся к форме, способной синтезировать гистидин и расти.

Рис. 13.14. Тест Эймса на канцерогенность по частоте мутаций.

Рост бактерий в анализируемой чашке указывает, что химическое вещество — мутаген.

Из-за того, что есть сильная корреляция веществ, вызывающих рак, и веществ, вызывающих мутации (приблизительно 90%-е совпадение), тест на канцерогенность по частоте мутаций — полезный метод обнаружения потенциальных химических канцерогенов. Если тест на канцерогенность по частоте мутаций показал, что химическое вещество является мутагеном, далее оно проверяется на животных для подтверждения его канцерогенности.

Процесс оценки зависимости отклика от дозы, второй этап оценки риска, начинается с установления корреляции между воздействием химического вещества на животных и результатом вредного воздействия. Изучается зависимость этого результата от дозы (концентрации химического вещества). Отмечаются как частота проявления вредного воздействия, так и степень этого воздействия. После получения этой информации она обрабатывается статистически для прогноза воздействия этого химического вещества на здоровье людей.

Если обнаружено, что изучаемое химическое вещество вредно, предпринимается оценка воздействия. Для группы людей, которые подверглись воздействию этого вещества, собирается информация о том, где и как они подверглись воздействию, каковы его доза и длительность. После получения этой информации могут быть определены риски.

Информация первых трех этапов оценки риска собирается и из нее рассчитывается риск, вызываемый анализируемым веществом. Этот этап называется характеризацией риска и сам риск выражается как вероятность. Закон о контроле над загрязнением воздуха 1990 года регламентирует химические вещества, для которых риск возникновения рака превышает 1 случай на 1 миллион человек, подвергшихся воздействию большой дозы этого вещества. Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США использует такой же стандарт при регламентировании содержаний химических веществ в пищевых продуктах и

Таблица 13.6. Источники опасности, расположенные в зависимости от степени риска.

Источник опасности	Ежегодный риск*
Курение сигарет (1 пачка в день)	3,6 на 1 000
Все виды рака	2,8 на 1 000
Несчастные случаи при автомобильных авариях	2,4 на 10 000
Гибель полицейских при исполнении обязанностей	2,2 на 10 000
Загрязнение воздуха, восточная часть США	2,0 на 10 000
Бытовые происшествия	1,1 на 10 000
Употребление алкоголя	2 на 100 000
Излучение, на уровне моря	2 на 100 000
Казнь на электрическом стуле	5,3 на 1 000 000
Употребление питьевой воды, содержащей хлороформ выше установленного уровня	6 на 10 000 000

* Вероятность смерти.

лекарствах. Из-за сложности получения такой информации часто риски представляют как уменьшение средней продолжительности жизни или увеличение вероятности смерти (табл. 13.6).

13.10.1. Генетическое тестирование рака. Генетические тесты предрасположенности к таким заболеваниям, как рак, теперь возможно сделать во многих клиниках США. В то же самое время ведутся большие дебаты о том, должно ли генетическое тестирование использоваться помимо решения исследовательских задач и тех случаев, когда речь идет о семьях, где уже выявлены заболевания. Между тем, осведомленность населения и интерес к генетическим исследованиям все время увеличиваются по мере того, как газеты, телевидение и Интернет предоставляют все большее количество информации, касающейся достижений в этой области. В результате многие пациенты проявляют желание обсуждать со своими врачами возможность генетического исследования ДНК на предмет предрасположенности к раку и другим заболеваниям.

Новые данные показывают, что у определенных групп, характеризующихся предрасполагающими генетическими факторами или этнической предрасположенностью, может быть повышенный риск от действия определенных канцерогенов. Недавние эпидемиологические исследования канцерогенов, встречающихся в окружающей среде, показали, что у людей с определенными генетическими особенностями может быть более высокой вероятность развития рака в результате действия полициклических ароматических углеводородов и ароматических аминов.

Хотя все более распространенными становятся исследования генетической предрасположенности к таким видам рака, как рак груди или простаты, тестов на восприимчивость к канцерогенам не существует. Но знание приобретенной генетической и экологической предрасположенности должно способствовать развитию медицинской и административной политики, которая будет защищать более восприимчивые группы от риска воздействия содержащихся в окружающей среде канцерогенов.

13.11. Дополнительные источники информации

Klaassen C. D. Casarett and Doull's Toxicology the Basic Science of Poisons, 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

Crosby D. G. Environmental Toxicology and Chemistry. New York: Oxford University Press, 1988.

Williams P. L., James R. C., Roberts S. M., editors. Principles of Toxicology: Environmental and Industrial Applications, 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2000.

Manahan S. E. Toxicological Chemistry and Biochemistry. Boca Raton, FL: Lewis, 2002.

Lodgson E., Smart R. C. Introduction to Biochemical Toxicology, 3rd ed. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons, 2001.

13.12. Вопросы и задачи

1. Дайте определение следующим понятиям:
   а. Токсин;
   б. Яд;
   в. Острое воздействие;
   г. Хроническое воздействие.
2. Почему при действии через внешние покровы ДДТ более опасен для насекомых, чем для млекопитающих?
3. Дайте определение следующим понятиям:
   а. Усреднение по времени;
   б. Предел при кратковременном воздействии;
   в. Закон о профессиональной безопасности и здоровье 1970 года.
4. В испорченной рыбе часто находят слабоосновный триметиламин. Где он будет поглощаться при употреблении такой рыбы: в желудке или в кишечнике?
5. При приготовлении пищевых продуктов в качестве консерванта часто используют лимонную кислоту. Где будет она поглощаться при употреблении такого продукта: в желудке или в кишечнике?
6. Назовите три основных пути поступления химических веществ в организм.
7. Дайте определение следующим понятиям:
   а. Доза;
   б. Реакция;
   в. Тест LD_{50};
   г. Предел погрешности.
8. В таблетке коммерческого болеутоляющего средства содержатся 500 мг ацетаминофена. Предположим, что доза LD_{50}, для крыс составляющая 338 мг/кг, таким же образом действует и на людей. При каком количестве таблеток, принятых за раз, вероятность летального исхода составит 50% в случае, если вес человека равен 70 кг?

9. В таблетке коммерческого противовоспалительного средства содержатся 350 мг ибупрофена. Предположим, что доза LD_{50}, для крыс составляющая 1050 мг/кг, таким же образом действует и на людей. При каком количестве таблеток, принятых за раз, вероятность летального исхода составит 50% в случае, если вес ребенка равен 20 кг?
10. Однажды гербицид паракват правительством США был распылен над плантацией марихуаны с целью ее уничтожения. Доза параквата LD_{50} для крыс составляет 100 мг/кг. Для другого гебицида сильвекса LD_{50} для крыс составляет 650 мг/кг. Является ли паракват более токсичным для людей, чем сильвекс?
11. Диоксин являлся токсичным побочным продуктом производства «оранжевого реагента», который применялся во время вьетнамской войны. Доза диоксина LD_{50} для крыс составляет 0,022 мг/кг. Какое количество диоксина является летальным для человека весом 70 кг?
12. Печень удаляет из организма токсины. Каком образом происходит удаление из организма этилового спирта?
13. Почему при отравлении метиловым спиртом в качестве антидота применяют этиловый спирт?
14. Что такое система Р-450? Каким образом она участвует в детоксикации нерастворимых в воде ядов?
15. В чем разница между тератогенами и мутагенами?
16. В чем разница между мутагенами и канцерогенами?
17. Из каких основных компонентов состоят все нуклеотиды?
18. Назовите два типа нуклеиновых кислот. В чем различие молекул сахаров, которые входят в состав этих двух типов нуклеиновых кислот?
19. Назовите основание, которое образует пару с каждым из следующих оснований:
    а. Урацил;
    б. Гуанин;
    в. Аденин;
    г. Цитозин.
20. Предположим, что в одной из цепей ДНК имеется последовательность оснований ACTGT. Какова последовательность оснований в комплементарной цепи ДНК?
21. Почему цитозин связывается только с гуанином?
22. В чем состоят два отличия РНК от ДНК?
23. Какие нуклеотиды содержат два конденсированных цикла?
24. Где в живой клетке содержится ДНК? Какое количество хромосом имеется у человека?
25. Каким образом происходит репликация?
26. Какие две основные стадии включает белковый синтез?
27. Дайте определение следующим понятиям:
    а. Кодон;
    б. Антикодон;
    в. Рибосомы;
    г. тРНК.
28. Запишите реакцию превращения нитрита натрия в азотистую кислоту под действием кислоты, присутствующей в желудке.

29. Какие из трех нуклеотидов реагируют с азотистой кислотой?
    а. Напишите уравнения реакций.
    б. Укажите продукты этих реакций.
    в. Каким образом эти реакции могут вызвать мутацию?
30. Напишите механизм образования метилового карбокатиона, являющегося алкилирующим агентом, из N,N-диметилнитрозоамина.
31. Напишите уравнения взаимодействия метилового карбокатиона с гуанином. Почему атака происходит преимущественно в 7-е положение в молекуле гуанина? Почему также взаимодействие происходит и по 3-ему положению?
32. В чем различие между доброкачественной и злокачественной опухолями?
33. Каковы источники полициклических ароматических углеводородов?
34. Приведите два примера ароматических соединений, являющихся канцерогенами.
35. Даже если натуральные продукты питания содержат большие количества канцерогенов, немного молодых людей умирают от рака. Почему?
36. Что такое инициатор и промотор роста рака?
37. Все ли канцерогены являются мутагенами?
38. Источник питьевой воды в американском городе Новый Орлеан — река Миссисипи. Было показано, что в воде реки Миссисипи содержатся многие канцерогены на очень низком уровне (на уровне ppb). Почему уровень заболевания раком в Новом Орлеане ненамного выше, чем в остальной части страны?
39. Опишите четырехступенчатую процедуру анализа рисков Агентством по защите окружающей среды.
40. Почему тесты по выявлению риска заболевания раком, вызываемого каким-либо химическим веществом, проводят на грызунах?
41. Опишите, как проводится тест на канцерогенность по частоте мутаций.
42. Поясните следующие вопросы, касающиеся теста Эймса на канцерогенность по частоте мутаций:
    а. Каким образом модифицированы биологически бактерии?
    б. Выявляет ли данный тест непосредственно канцероген?
    в. Какое из питательных веществ отсутствует в среде для роста бактерий?
43. Каким образом проводится оценка воздействия?
44. Предложите, как провести эпидемиологическое исследование, которое показало бы, представляет ли хлорирование питьевой воды в США потенциальную опасность вызывать рак.

Глава 14

МЕТАЛЛЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

В данной главе рассматриваются тяжелые металлы, их свойства и методы определения в окружающей среде. Эта группа называется «тяжелые металлы», так как их плотности больше плотностей всех остальных обычных металлов. В данной главе внимание сконцентрировано на четырех металлах — свинце (Pb), ртути (Hg), кадмии (Cd) и мышьяке (As), которые вызывают наибольшие опасения из-за интенсивного использования в промышленности, из-за токсичности и из-за их способности распространяться в окружающей среде. Металлы являются неразлагающимися элементами, которые накапливаются в окружающей среде.

Хотя тяжелые металлы часто рассматривают как загрязнители воды, в основном они переносятся в окружающей среде с движением воздуха. В главе 6 говорилось, что взвешенные частицы выделяются из антропогенных источников, таких как сжигание ископаемых видов топлива и отходов. Также они выделяются в виде пыльцы растений. Тяжелые металлы способны адсорбироваться на поверхности взвешенных частиц и перемещаться по воздуху на большие расстояния. После этого частицы оседают на поверхности земли, озер и океанов.

14.1. Биологическое накопление тяжелых металлов

Металлы, как и все стабильные элементы, не могут разлагаться с образованием более простых и менее токсичных форм. Они сохраняются в окружающей среде в неизменном виде в течение многих лет и накапливаются биологическим путем с участием водных организмов. Токсичные металлы приводят к повреждениям мозга, нарушениям работы селезенки и печени и повреждению костей. Многие металлы обладают канцерогенными свойствами. Токсичные металлы попадают в водные пути из двух основных источников: в результате утилизации промышленных отходов и со взвешенными частицами в атмосфере, которые оседают и попадают в водные потоки.

Степень биологического накопления тяжелых металлов зависит от скорости (R) их потребления организмами и механизма выведения. Многие пути вывода веществ из организмов обсуждались в главе 13. Обычно скорость вывода прямо пропорциональна концентрации вещества в организме (C). При поглощении химического вещества организмом концентрация увеличивается. Рис. 14.1 показывает, что по мере увеличения концентрации ртути в организме увеличивается и скорость ее вывода. Постепенно устанавливается стационарное состояние, когда скорость поглощения равна скорости вывода:

$$kC_s = R,$$

где стационарная концентрация C_s измеряется в мг, а величина R — в мг/день. Стационарная концентрация или стационарное накопление вещества в организме определяется соотношением $C_s = R/k$. Обычно скорость уменьшения количества вещества принято характеризовать временем полупревращения $t_{1/2}$. В случае реакции первого порядка константа скорости и время полупревращения связаны соотношением $k = 0{,}69/t_{1/2}$. Подставляя эту величину, находим

$$C_s = Rt_{1/2}/0{,}69.$$

Это уравнение показывает, что чем больше время $t_{1/2}$, тем выше стационарная концентрация и тем больше накопление вещества. Далее рассмотрим четыре металла — ртуть, свинец, кадмий и мышьяк, которые особенно опасны из-за их широкого использования и высокой токсичности.

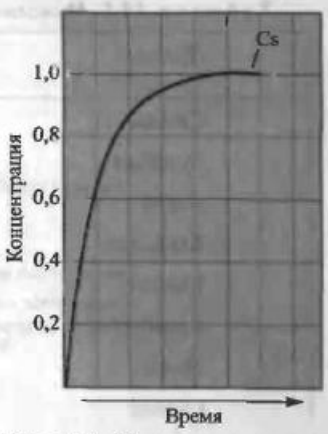


Рис. 14.1. Увеличение концентрации ртути до достижения стационарного значения.

Пример 14.1.

Для ртути (Hg^{2+}) величина $t_{1/2}$ составляет 6 дней. Предположим, что человек поглощает ежедневно 2 мг ртути. Рассчитайте стационарное количество накопившейся ртути.

Решение.
Используем уравнение

$$C_s = Rt_{1/2}/0{,}69.$$

Из него находим:

$$C_s = (2 \text{ мг/день})(6 \text{ дней})/0{,}69 = 18 \text{ мг}.$$

14.2. Токсичные металлы

Многие металлы, включая натрий, калий, кальций, магний, медь и цинк, очень важны для нормального развития и жизни людей и животных. Другие металлы, даже если они присутствуют в организме в очень низких концентрациях, являются токсичными. Агентство по защите окружающей среды установило максимально допустимые уровни концентраций в питьевых водах для следующих токсичных элементов: сурьмы, мышьяка (которые, строго говоря, не является металлами, но обычно перечисляются вместе с ними), бария, бериллия, кадмия, хрома, меди, свинца, ртути, селена и таллия (табл. 14.1). Осуществляется постоянный мониторинг источников коммунального водоснабжения и проверяется возможное превышение этих пределов. Одним из методов, которые применяют при определении концентрации растворенных металлов, является атомная спектроскопия.

14.2.1. Атомная спектроскопия. В атомной спектроскопии ионы металлов в растворе переводятся в газообразные атомы в пламени, в графитовой печи или в плазме с температурами от 2000 К до 11 000 К. Концентрация каждого из этих металлов измеряется по поглощению или излучению ультрафиолетового или видимого света этими газообразными атомами. Методы атомной спектроскопии очень

Таблица 14.1. Максимально допустимые уровни концентраций в питьевых водах.

Металл	Максимально допустимая концентрация (ppb)
Сурьма	6
Мышьяк	10
Барий	2000
Бериллий	4
Кадмий	5
Хром (общее содержание)	100
Медь	1300
Свинец	15
Ртуть (неорганическая)	2
Селен	50
Таллий	2
Источник: www.epa.gov	

чувствительны с пределами определения металлов в образцах природной воды на уровне от нескольких частей на миллион (ppm) до нескольких частей на миллиард (ppb). Этими методами можно легко определять концентрации одного из элементов без мешающего влияния других растворенных металлов.

14.2.2. Пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия. В некоторых методах атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) при проведении измерений используется пламя. Наиболее широко применяется пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия. Как видно из рис. 14.2, прибор сравнительно прост. На рис. 14.3 показана схема атомно-абсорбционного прибора с горелкой предварительного смешения. В камере предварительного смешения горелки горючий газ и окислитель смешиваются с водным раствором образца. Быстрый поток газов вместе с вращающимися перегородками приводят к уменьшению размеров капелек раствора до мелкодисперсного аэрозоля. Избыточная жидкость, которая не уносится с газовым потоком, собирается на дне камеры предварительного смешения и удаляется в сток. Струя мелкодисперсного аэрозоля распыляется (засасывается) в горелку, в пламени

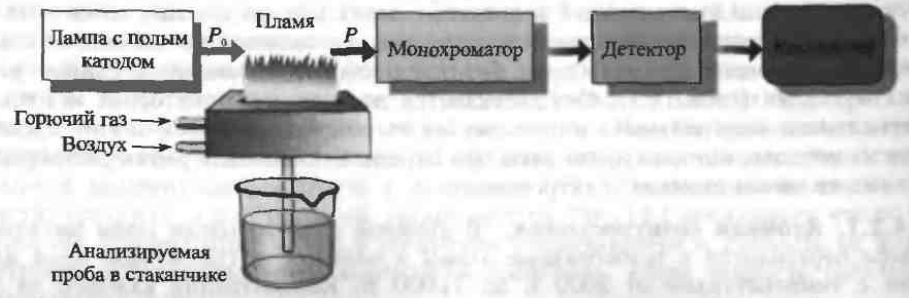


Рис. 14.2. Пламенный атомно-абсорбционный спектрометр. Взято из: Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W.H. Freeman, 2003.

Рис. 14.3. Распылитель и горелка с предварительным смешением для атомно-абсорбционного спектрометра. Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

которой вода испаряется, а растворенные вещества распадаются на газообразные атомы.

В качестве горючего газа наиболее часто используют ацетилен, а в качестве окислителя — воздух, которые дают пламя с температурой от 2400 K до 2700 K.

В горячем пламени ионам, содержащимся в пробе, может сообщаться энергия. Также в пламени имеются свободные электроны, образующиеся в результате сгорания топлива. Электроны в пламени захватываются ионами металлов и в результате в газовой фазе присутствуют отдельные атомы металлов. Метод под номером 220.1, рекомендованный американским Агентством по защите окружающей среды для определения концентрации меди в питьевой воде, основан на пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. В случае пробы водного раствора, содержащего ионы Cu^{2+}, в пламени протекает следующая реакция:

$$Cu^{2+}(\text{жидк.}) + 2e^- \rightarrow Cu(\text{газ}).$$

Из-за того, что при абсорбционном измерении пучок света взаимодействует с электронами, находящимися на внешней электронной оболочке атома Cu, стадия присоединения электронов к ионам Cu^{2+} с переводом их в газообразные атомы очень важна при анализе.

В спектрометре на пламя направляется пучок света из лампы с полым катодом. Катод в такой лампе изготовлен из того же самого элемента, который предстоит определять. В рассматриваемом случае он должен быть из меди. В лампе медь испаряется и возбуждается, в результате чего лампа излучает пучок света с длиной волны, которая в точности совпадает с длиной волны поглощения атомов Cu в пламени. Если в анализируемой пробе содержатся несколько различных ионов металлов, каждый из них необходимо определять таким образом последовательно. Процесс измерения каждого из элементов состоит в следующем. В приборе устанавливается лампа с полым катодом первого из интересующих элементов. Монохроматор настраивается на подходящую длину волны данного элемента. В систему из распылителя и горелки

подаются оптимальные потоки горючего газа и окислителя и поджигается пламя. При этом в распылитель подается вода. Затем последовательно в распылитель поступают калибровочные пробы растворов, содержащих различные известные концентрации анализируемого элемента, и строится калибровочная зависимость поглощения света от концентрации.

После этого последовательно измеряется каждая анализируемая проба, причем между всеми измерениями в распылитель подается вода. Из-за того, что для каждого элемента необходима своя собственная лампа, описанные операции должны быть повторены для каждого элемента.

Атомы металла в пламени поглощают некоторую часть света из лампы с полым катодом:

$$M + h\nu \rightarrow M^*.$$

Следует помнить, что коэффициент пропускания определяется как $T = P/P_0$, а оптическую плотность определяют как $A = -\log T$, где P_0 — поток света, попадающего на детектор в то время, когда анализируется чистая вода, P — поток света, когда анализируется исследуемая проба. В определенном интервале концентраций поток света, попадающий на детектор, пропорционален концентрации элемента в пробе. Калибровочная кривая строится в виде зависимости оптической плотности от концентрации. Концентрации элемента в анализируемых пробах находятся по калибровочной кривой.

Пределы определения методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии различаются для разных элементов, но обычно близки к величине 0,5 мг/л (ppm). Этот метод не обладает достаточной чувствительностью для подтверждения того, что в пробе определенной питьевой воды свинца содержится менее 15 ppb и мышьяка — менее 10 ppb. Кроме того, для проведения анализа этим методом требуется сравнительно большой объем пробы (не менее 2 мл) при скорости ее потребления 1 мл/мин. Из-за таких ограничений часто вместо пламени используется графитовая печь. Вариант метода с использованием графитовой печи обсуждается в данной главе далее.

14.2.3. Свинец. У свинца много полезных свойств. Он обладает низкой температурой плавления и высокой плотностью, не корродирует и является очень пластичным. Химический символ свинца Pb связан с его латинским названием plumbum. В США в настоящее время свинец в основном используется для производства свинцово-кислотных аккумуляторов. Также он применяется в качестве компонента некоторых типов припоев, содержится в глазури некоторых типов керамики. До тех пор, пока это не было запрещено законом от 1978 года, свинец использовался в красках. Тетраэтилсвинец добавляли в бензин для увеличения октанового числа. Хотя использование свинца в бензине было запрещено в 1987 году, выбросы свинца с автомобильными выхлопами остаются проблемой в странах третьего мира, где этилированный бензин используется до сих пор. Свинец из автомобильных выхлопов захватывается частицами пыли в воздухе, затем оседает на улицы и затем с дождевой водой попадает в водные потоки.

Из всех токсичных элементов свинец наиболее широко распространен в окружающей среде и встречаться с ним, вероятно, приходится всем. В свое время свинцовое отравление было распространено среди рабочих, вовлеченных в его производство или в производство продукции, содержащей свинец. Но в настоящее время в результате принятых мер работа со свинцом ограничена. Сегодня наибольшему риску подвергаются люди, и в частности дети, живущие в старых зданиях, в которых использовалась краска со свинцом. Также опасности подвергаются те, кто живет поблизости с предприятиями, перерабатывающими свинцовые аккумуляторы, свинцо-

воплавильными предприятиями или предприятиями, выбрасывающими содержащую свинец пыль.

Хотя свинец является токсичным металлом, для взрослых он представляет не слишком большую угрозу. Средний взрослый человек в день может выводить из своего организма 2 мг свинца, и большинство из нас обычно не получает такое количество с пищей, водой и воздухом. Если же поглощаемое количество превышает выводимое, тогда избыток свинца быстро переносится в костный мозг и накапливается в костях. Некоторое количество свинца остается в печени и селезенке, но 90% попадает в кости. Свинец нарушает метаболизм гемоглобина, вызывая анемию, и так же как ртуть, ингибирует действие ферментов, содержащих сульфогидрильные группы, приводя к нарушению центральной нервной системы. При определении свинцового отравления в крови измеряют концентрацию свинца. Опасной считается концентрация на уровне 10 мкг/л.

Свинец особенно опасен для маленьких детей, так как их организм не способен выводить такое же количество свинца, как организм взрослого человека. Соответственно в организме маленького ребенка остается бóльшая доля поглощенного свинца, чем в организме взрослого. Также их растущие кости не способны поглощать свинец столь же быстро, как у взрослых, и свинец остается в потоке крови дольше, в результате чего увеличивается вероятность повреждения развивающихся органов. Действие свинца может привести к задержке интеллектуального, поведенческого и физического развития ребенка. Исследования показали, что дети, в младенчестве подвергшиеся отравлению свинцом, к 7 годам имеют коэффициент умственного развития на 5% ниже, чем обычные дети. Также у таких детей в 6 раз выше вероятность неспособности к чтению и в 7 раз — вероятность того, что они бросят школу.

В настоящее время бóльшая часть свинцовых отравлений у детей связана со старыми свинцовыми красками. Хотя использование свинцовых красок было запрещено еще в 1978 году, отравления продолжаются из-за того, что во многих старых зданиях под слоями новой краски содержится свинцовая. Когда окрашенную поверхность шлифуют, чтобы удалить краску, содержащая свинец пыль загрязняет воздух в этом здании. Свинцовое отравление распространено в зданиях, где краска отслаивается от стен. Даже если краска нанесена на внешних стенах здания, выделяющаяся пыль может через окна попадать в жилое пространство. Недокармливаемые и голодные дети часто проявляют аппетит к странным вещам, — такое состояние называется извращенным аппетитом. Дети с таким синдромом часто едят свинцовую краску из-за ее сладкого вкуса. Фермеры получали предупреждения, что если они буду окрашивать свои заборы свинцовыми красками, коровы будут поедать краску с древесины.

В некоторых совсем старых красках начала 1900-х годов содержание свинца составляло 25% по весу. В красках, производившихся в 1940-х годах, — 50 000 ppm. Таким образом, если ребенок съел 100 мг такой краски (вес таблетки аспирина), то количество поглощенного свинца составляет 5000 мкг, из которых 4000 мкг задержится в организме.

Закон о предотвращении отравлений свинцовыми красками от 1971 года был дополнен поправками закона о развитии жилищного строительства и общества от 1987 года, по которому по всей стране требовалось уменьшение использования свинцовых красок в строительстве, включая жилища коренных американцев, с предельным содержанием свинца на окрашенной поверхности 1,0 мг/см^2. Для образцов красок численное значение содержания свинца, выраженное в мг/см^2, в первом приближении совпадает с численным значением весового процентного содержания свинца. Так, уровень содержания свинца 1,0 мг/см^2 эквивалентен концентрации

Рис. 14.4. Портативный рентгено-флуоресцентный спектрометр, используемый для измерения содержания свинца в краске на стене.

свинца, равной 1% по весу. Закон о снижении опасности отравления свинцовыми красками в жилищах от 1992 года, известный в США под названием «Раздел X», предписал проведение оценки и снижения опасности отравления свинцовыми красками в существующих жилищах. Этот закон также установил новый федеральный предельный уровень, равный 0,5% (0,5 мг/см^2). Для измерения концентрации свинца в неповрежденных окрашенных поверхностях стен, потолков и пола используют портативные рентгено-флуоресцентные спектрометры.

Рентгеновская флуоресценция.

Рентгено-флуоресцентная спектрометрия основана на детектировании рентгеновского излучения, испускаемого анализируемой пробой. Этот вид спектрометрии обсуждался в главе 6 в качестве метода анализа содержания металлов во взвешенных частицах. Там же приведено подробное объяснение основ рентгено-флуоресцентной спектрометрии. На рис. 14.4 показан портативный рентгено-флуоресцентный спектрометр, который используется для измерения содержания свинца в краске на стене.

Закон о снижении опасности отравления свинцовыми красками в жилищах обязывает американское Агентство по защите окружающей среды, департамент по жилищному и городскому строительству и другие агентства развивать программы по коренному снижению опасности свинцового отравления в жилищах. Из-за того, что дети подвергаются большему риску, когда краска хрупкая (может попадать в организм с дыханием), необходимо проводить измерения концентрации свинца в пыли. В результате осуществления программ увеличилось количество проб, отбираемых в жилищах по всей стране. В одном из самых предпочтительных методов для получения смешанных образцов пыли для определения в ней свинца используются детские или другие салфетки. Термин «смешанный» применяется, когда два или несколько образцов объединяются при лабораторных анализах. Две или более салфетки, использованные при сборе пыли из разных мест жилища (в том числе с пола или с подоконников), объединяются и затем анализируются как одна проба. Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия не обладает достаточной чувствительностью для измерения свинца в пробах, полученных с помощью салфеток. Для проведения таких измерений обычно используют вариант атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой печью.

Рис. 14.5. Графитовая печь для атомно-абсорбционного спектрометра. Взято из: Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью.

В этом варианте атомно-абсорбционного спектрометра пламенный атомизатор заменен на электрически нагреваемую графитовую печь. Свет из свинцовой лампы с полым катодом с длиной волны 283,3 нм проходит через окна, имеющиеся на каждой стороне графитовой печи (рис. 14.5).

Использованные салфетки аккуратно упаковываются, маркируются и отправляются в лабораторию. Там их помещают в смесь азотной кислоты и перекиси водорода, которую затем нагревают и разбавляют до некоторого фиксированного объема. Смесь азотной кислоты с перекисью водорода растворяет салфетку и пыль. Такой раствор готов для анализа. Обычно содержание свинца оказывается недостаточным для определения его концентрации с применением пламени. Для повышения чувствительности вместо пламени необходим графитовый нагревательный атомизатор.

При использовании пламенного варианта спектрометрии время жизни атомов металлов в оптическом пути во время движения газов пламени составляет лишь доли секунды. С другой стороны, в графитовой печи атомизированная проба удерживается в оптическом пути в течение нескольких секунд, за счет чего чувствительность увеличивается и становится возможным определять в пробе всего лишь 5 мкг свинца. Калибровочная кривая зависимости поглощения от концентрации строится по результатам анализа как минимум трех калибровочных стандартов и пробы, не содержащей свинца. Измерения стандартов и анализируемых проб осуществляются последовательно. В методике 239.2 Агентства по защите окружающей среды атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью используется для измерения концентрации свинца в питьевой воде. Предел определения в этом методе составляет лишь 1 мкг/л (1 ppb) и для измерения необходимо лишь 20 мкл пробы.

В питьевой воде можно обнаружить следовые количества свинца. В старых зданиях со свинцовыми трубами небольшие количества свинца растворяются по мере протекания по ним воды, особенно если вода имеет кислую реакцию. Также свинец может растворяться из свинцового припоя, использовавшегося при монтаже медных труб. В качестве меры предосторожности не следует брать горячую воду из-под крана

ля приготовления пищи, а по утрам перед применением дать холодной воде стечь течение нескольких минут. Чем дольше вода застаивается в трубах, содержащих инец, тем больше в ней концентрация свинца. Детей следует приучить, что перед м как набрать стакан воды, после открывания крана следует досчитать до 20.

В прошлом водопровод являлся источником неприемлемо высокого уровня содержания свинца в питьевой воде. В наше время, хотя во многих зданиях свинцовые рубы заменили на медные, и медные трубы используются в новых строениях, во многих старых зданиях до сих пор вода подается по свинцовым трубам или медным рубам, спаянным свинцовым припоем. Действующий предел содержания свинца в итьевой воде составляет 15 ppb (табл. 14.1).

В начале 2004 года в Вашингтоне произошел скандал, когда санитарная администрация обнародовала, что среди 6000 проверенных домов в 2287 домах концентрация свинца в воде превысила 50 ppb. Еще в 157 домах была концентрация рядка 300 ppb и в одном доме ошеломляющая концентрация 48 000 ppb. Обычно вышенный уровень концентрации свинца в домах, лишь немного превышающий становленный Агентством по защите окружающей среды предел, — результат проблем внутри самого дома: свинцовый припой, использовавшийся при соединении руб. Но такой припой (называемый «пятьдесят-на-пятьдесят» из-за того, что он стоит из равных количеств свинца и олова), был запрещен в 1987 году и заменен олово-сурьмяный, не содержащий свинца. При том уровне содержания свинца, торый был обнаружен в Вашингтоне, подозрение пало на сервисную линию, по торой вода из водопровода на улице попадала в дом. Представители администрации круга оценили, что из 107 000 сервисных линий 27 000 изготовлены с применением винцового сплава и на их замену потребуется 15 лет.

В 2000 году администрация санитарной зоны Вашингтона заменила хлор, использовавшийся для дезинфекции питьевой воды, на хлорамины. Химические основы езинфекции воды изложены в главе 8. Немедленно было выполнено исследование, е могло ли применение хлорамина сделать воду более коррозионно активной и ривести к растворению внутреннего слоя трубопровода. Было предложено добавлять ртофосфат цинка с целью пассивации внутренней поверхности до тех пор, пока рубопровод не будет заменен. Вашингтон может быть не единственным городом такой проблемой. Известно, что в Чикаго и в других городах в муниципальной одопроводной системе используется большее количество свинцовых труб, чем в ашингтоне.

14.2.4. Ртуть. Ртуть является единственным обычным металлом, который при омнатной температуре находится в жидком состоянии. Она содержится во многих аменных породах и в результате эрозии постепенно, очень медленно, из них выделяется в природные воды. Небольшие количества ртути также испаряются из пород в емной коре в атмосферу. Концентрации ртути в воде природных источников обычно аходятся на уровне нескольких единиц ppb.

Ртуть и ее соединения используют в производстве химических реагентов, красок, ластмасс, фармацевтических препаратов, стали и электрического оборудования. акже их применяют в качестве альгицида при производстве бумаги и в качестве унгицида для обработки зерна. Таким образом, ртуть и ее соединения могут опадать в природные воды с промышленных и сельскохозяйственных предприятий, также из тех мест, где добывают богатые ртутью цинковые и серебряные руды. сновным источником попадания ртути в атмосферу являются процессы сжигания на лектростанциях угля, который всегда содержит некоторое количество ртути. Другой сточник — сжигание мусора. В обоих случаях содержащая ртуть зольная пыль

выбрасывается из дымовых труб и далее, после того как осядет на землю, может попадать в водоемы с дождевой водой.

В водоемах ртуть и ртутные соединения обычно осаждаются на дно и захватываются осадками. Элементарная ртуть и ее неорганические соединения не очень хорошо поглощаются водными организмами. Но анаэробные бактерии, присутствующие в донных отложениях, могут превращать такие формы ртути в органический ион CH_3Hg^+, который очень хорошо растворим и легко адсорбируется. Если только ртуть и большинство ее неорганических солей не проглатываются в значительных количествах, они причиняют небольшой вред, так как быстро выводятся из организма. Но метильное производное ртути остается в организме месяцами и может повредить нервную систему, селезенку и печень, а также привести к врожденным дефектам. В пищевой цепи происходит биологическое накопление метильного производного ртути. Поэтому опасно принимать в пищу большие количества океанской рыбы, такой как тунец и меч-рыба.

Вдыхание паров ртути или поглощение ртутных солей через кожу вызывает серьезные неврологические проблемы. В XIX веке у рабочих, занятых на производстве фетровых шляп из шерсти животных, наблюдались повреждения мозга, происходившие из-за отравления ртутью при промывании шкур в растворе нитрата ртути (II). Отсюда произошло английское выражение «mad as a hatter», буквально означающее «безумный как шляпник». Этим также объясняется имя «Спятивший Шляпник» (по-английски «Mad Hatter») в книге Льюиса Кэрролла «Алиса в стране чудес».

В 1950 году в Японии случилось загрязнение окружающей среды ртутью, когда с химического предприятия были сброшены содержащие ртуть отходы в залив Минимата. Произошло отравление ртутью водных организмов, образовались токсичные органические соединения ртути и распространились по всей пищевой цепи. Сначала были отравлены малые рыбы, а затем — большие. Из-за биологического накопления на каждом уровне повысилась концентрация ртути. Отравилось более 100 человек, употреблявших в пищу рыбу из этого залива, сорок четыре человека умерло, родилось много детей с врожденными нарушениями.

Еще боле страшная трагедия произошла в 1972 году в Ираке. Там в результате употребления в пищу хлеба, изготовленного из зерна, протравленного метилртутным фунгицидом, заболело свыше 6000 человек и приблизительно 500 человек умерло. Данное импортированное в страну зерно было предназначено для посева, но предупреждающие надписи были сделаны на непонятном для иракцев языке.

В США главную озабоченность вызывает содержание ртути в рыбе. Содержание ртути в рыбе, пойманной в Великих озерах, является столь высоким, что ее рекомендуется не употреблять в пищу. Превращение ртути в форму метилртути ускоряется в воде с кислой реакцией, поэтому подкисление воды в озерах может приводить к увеличению концентрации токсичной формы ртути в рыбе.

Определение ртути атомно-абсорбционной спектроскопией холодного пара. Из-за того, что ртуть — легколетучий металл, при ее спектроскопическом анализе нет необходимости нагревания в пламени. Анализ ртути можно проводить методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара. На рис. 14.6 показана схема прибора для определения концентрации ртути. Предварительно ионная форма ртути в водном растворе в результате реакции с ионом Sn^{2+} восстанавливается до элементарной ртути, которая затем переносится в газонепроницаемую ячейку:

$$Hg^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Hg + Sn^{4+}.$$

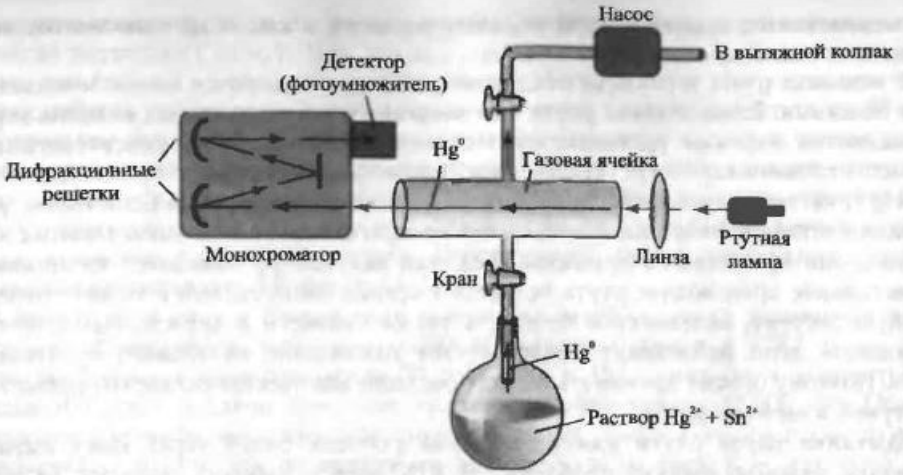


Рис. 14.6. Схема атомно-абсорбционного спектрометра с «холодным паром». Взято из: Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000. Рисунок 9.8.

В определенном концентрационном интервале количество света, попадающего на детектор, пропорционально концентрации ртути в пробе. Концентрации ртути в анализируемых пробах находятся по калибровочной кривой.

Для определения концентрации ртути в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с холодным паром предназначена методика под номером 245.1, утвержденная американским Агентством по защите окружающей среды. Предел определения в этом методе составляет 0,5 мкг/л (ppb). Из-за того, что из всех металлов только у ртути такая низкая температура испарения (356°C), только она обладает достаточной летучестью для определения данным методом.

14.2.5. Кадмий. Кадмий используется при изготовлении гальванических покрытий, при производстве красок, никель-кадмиевых батарей и управляющих стержней для ядерных реакторов. Эти производства — потенциальные источники загрязнения вод кадмием, но наибольшие проблемы вызывает наличие кадмия в цинковом производстве. В большинстве цинковых руд содержатся небольшие количества кадмия и в результате этого примеси кадмия имеются в металлическом цинке и в цинковых соединениях, получаемых из этих руд. Кадмий по химическим свойствам очень похож на цинк (оба элемента находятся в одной и той же группе периодической системы). Полагают, что механизм отравления кадмием может включать замещение цинка в некоторых ферментах на кадмий. Если кадмий попадает в организм, он накапливается в печени. Кадмий обладает канцерогенными свойствами, последствия его долговременного действия проявляются в повышении кровяного давления и в болезнях печени, почек и легких.

Цинк и его соединения имеют множество практических применений. Большие количества цинка используются для нанесения гальванических покрытий на железе, предотвращающих его коррозию. Из-за того, что цинк является очень важным для растений элементом, он входит в состав большинства неорганических удобрений. Цинк, а вместе с ним и сопутствующий кадмий, поглощаются из почвы листовыми овощами и листьями табака. Курильщики подвергаются гораздо большему риску отравления кадмием, чем некурящие люди.

Многочисленные случаи отравления кадмием произошли в 1950 году, когда сточные воды с предприятий по добыче цинковой руды сбрасывали в реку Зинтцзу на севере Японии. Загрязненную воду использовали для полива рисовых плантаций. У людей, употреблявших в пищу рис, развилось очень болезненное нарушение скелета. Ионы кадмия Cd^{2+} могут заменять ионы Ca^{2+} в костях. Из-за потери кальция кости становятся хрупкими и легко ломаются. Многие люди также страдали от болей в животе, диареи, рвоты, повреждения печени и почек.

Оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. Кадмий и цинк по отдельности можно проанализировать в пробах воды методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для определения кадмия в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью предназначена методика под номером 213.2, утвержденная американским Агентством по защите окружающей среды, для определения растворенного в воде цинка — методика 289.2. Однако метод эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP) позволяет одновременно вычленять несколько металлов с пределами определения, во много тысяч раз более низкими, чем у пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

Плазма представляет собой смесь газов, проводящую электричество. Ее проводимость обусловлена высокими концентрациями катионов и электронов. В методе ICP используется аргоновая плазма, образующаяся из газообразного аргона. В плазме электричество проводят ионы аргона и электроны. На рис. 14.7 показана схема типичной горелки с индуктивно связанной плазмой. Ионы аргона, образовавшись в плазме, способны поглощать достаточное количество энергии из индукционной обмотки, очень чувствительной к электромагнитному излучению в горелке в форме сигнала с мощностью 2 кВт и частотой 27 МГц. Ионы аргона ускоряются осциллирующей радиочастотой и образуют кольцевое «пламя» тороидальной формы, температура в котором достигает 10 000 К.

Рис. 14.7. Горелка с индуктивно связанной плазмой. Взято из: V. A. Vassell. Science. 1978; 202: 185.

Пробы переносятся в горелку потоком аргона по центральной кварцевой трубке. В пламени растворитель отрывается от ионов металлов. Электроны захватываются ионами и чрезвычайно высокая температура приводит к термическому возбуждению атомов металлов. После того, как возбужденные атомы металлов выходят из пламени, они возвращаются в основное состояние и выделяют фотоны света в процессе, который называется эмиссией фотонов. В аргоновой плазме с ионом кадмия, находившимся в растворе, происходят следующие процессы:

$$Cd^+ + e^- \rightarrow Cd;$$

$$Cd + \text{теплота} \rightarrow Cd^*;$$

$$Cd^* \rightarrow Cd + h\nu.$$

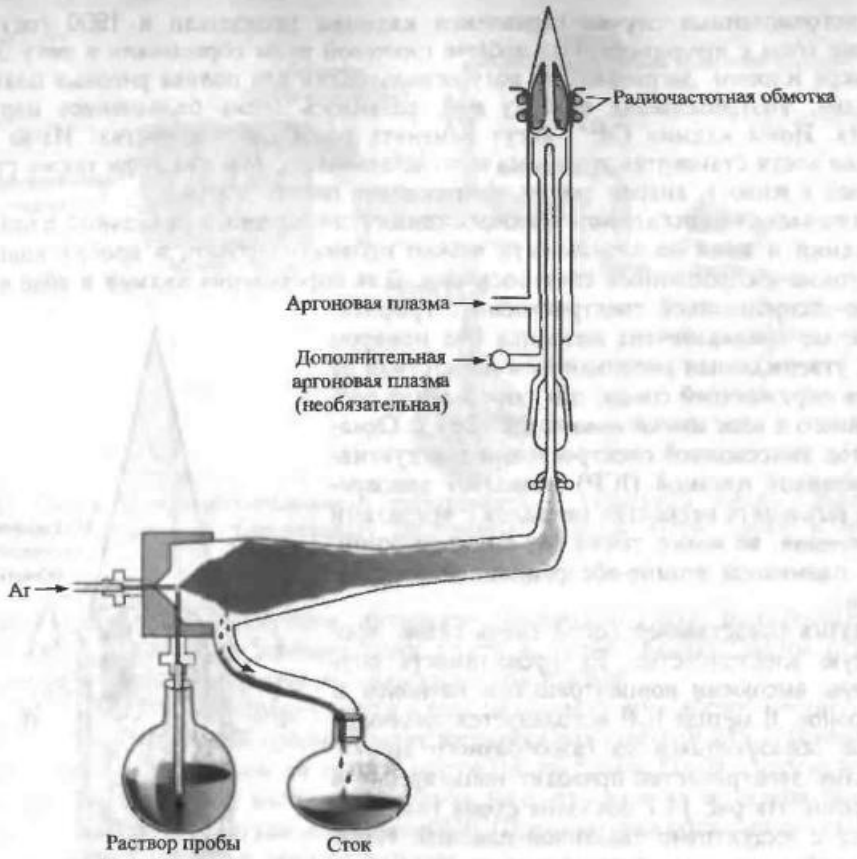


Рис. 14.8. Типичный распылитель для ввода пробы в источник плазмы. Взято из: Skoog D. A., Holler E. J., Nieman T. A. Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders College, Harcourt Brace College, 1998.

Из-за того, что основным компонентом плазмы является газообразный аргон, при отсутствии других газов, которые могли бы с ними взаимодействовать, возбужденные атомы Cd^* имеют большое время жизни. Если бы такой анализ проводился в пламени, которое используется в атомно-абсорбционном методе, где присутствуют активные радикалы кислорода и ионы, то они взаимодействовали бы с атомами Cd и Cd^*, снижая эмиссионный сигнал (и повышая предел определения).

Наиболее распространенное устройство для ввода пробы — распылитель (рис. 14.8). В нем раствор пробы впрыскивается в поток аргона с образованием мельчайших капелек, которые потоком аргона переносятся в плазму.

Типичная аргоновая плазма имеет очень интенсивный, яркий белый цвет. Если измерять эмиссионный сигнал на 10–30 мм выше основной части плазмы, то там плазма оказывается оптически прозрачной. Это означает, что существует меньше помех, которые могли бы исказить сигнал и дать неправильный результат.

Один из типов оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой является прибором одновременного многоканального измерения (рис. 14.9). В приборе этого типа до 60 фотометрических детекторов размещено вдоль фокальной поверхности вогнутой дифракционной решетки. Окружность спектрофотометра назы-

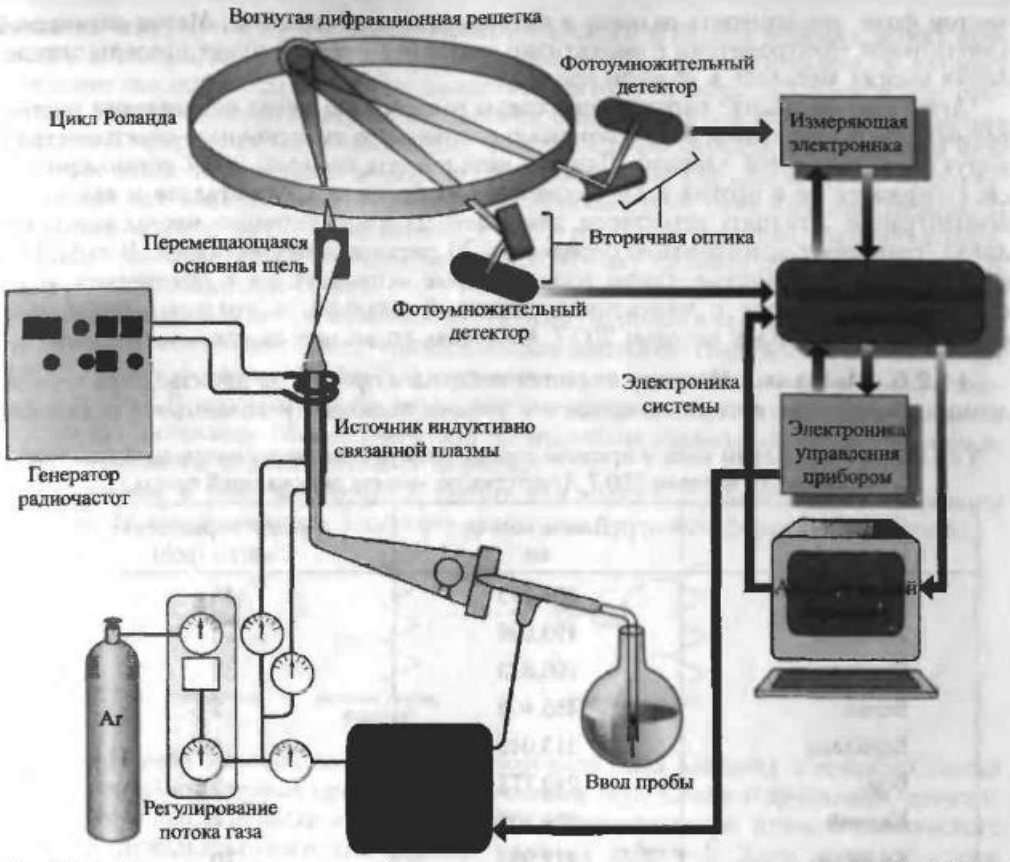


Рис. 14.9. Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой. Любезно предоставлено: The Thermo Jarrell Ash Corp.

вается циклом Роланда. Его кривизна соответствует фокальной кривой вогнутой дифракционной решетки. Монохроматор на основе дифракционной решетки разлагает излучение света от каждого элемента, имеющегося в пробе, и распределяет каждую индивидуальную длину волны на соответствующий фотоэлектрический детектор. Одновременно может регистрироваться излучение каждого иона металла, присутствующего в растворе. Для измерения специфического излучения интересующего элемента каждый детектор должен быть размещен в строго определенном месте цикла Роланда. Такой прибор для одновременного определения многих элементов очень дорогой (его стоимость превышает $200 000). Уже при изготовлении каждого такого прибора должен быть определен набор металлов, для анализа которых он предназначен, так как в нем должны быть размещены строго определенные детекторы, соответствующие этим металлам.

Обычно эмиссионные измерения более чувствительны, чем абсорбционные. Когда проводятся абсорбционные измерения, измеряется изменение интенсивности света из источника. Из-за того, что источник света очень яркий, измерить, насколько снизилась интенсивность, трудно. Напротив, эмиссионные измерения не зависят от источника света. В случае оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой, если в пробе отсутствует кадмий, то на длине волны кадмия (226,5 нм) не будет излучения. Намного проще измерить небольшое излучение на

чистом фоне, чем измерить разницу в интенсивности поглощения. Метод оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой имеет пределы определения многих металлов в области ppb.

Агентство по защите окружающей среды разработало метод определения растворенных ионов металлов в воде с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Данным методом под номером 200.7 устанавливается, содержатся ли в пробах воды какие-либо из более чем 20 металлов и каковы их концентрации. Двадцать детекторов, размещенных в определенных местах цикла Роланда, позволяют одновременно определять 20 растворенных металлов. В табл. 14.2 перечислены эмиссионные длины волн, которые используются в оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой, и пределы определения растворенных металлов методом 200.7 Агентства по защите окружающей среды.

14.2.6. Мышьяк. Мышьяк является побочным продуктом производства определенных химических веществ и процессов добычи полезных ископаемых. Соединения

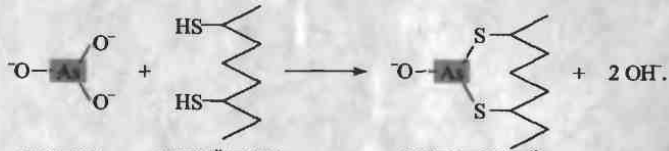
Таблица 14.2. Длины волн и пределы определения растворенных ионов металлов при определении методом 200.7 Агентства по защите окружающей среды.

Элемент	Длина волны, нм	Предел определения, мкг/л (ppb)
Алюминий	308,215	45
Мышьяк	193,696	53
Сурьма	206,833	32
Барий	455,403	2
Бериллий	313,042	0,3
Бор	249,773	5
Кадмий	226,502	4
Кальций	917,933	10
Хром	267,716	7
Кобальт	228,616	7
Медь	324,754	6
Железо	259,940	7
Свинец	220,353	42
Магний	279,079	30
Марганец	257,610	2
Молибден	202,030	8
Никель	231,604	15
Селен	196,026	75
Кремний (SiO)	288,158	58
Серебро	328,068	7
Натрий	588,995	29
Таллий	190,864	40
Ванадий	292,402	8
Цинк	213,856	2

мышьяка содержатся во многих подпочвенных слоях и из них мышьяк может проникать в подземные воды. В некоторых районах Индии и Бангладеш, в которых в течение последних 25 лет были выкопаны источники воды для ирригации, произошли случаи массового острого отравления мышьяком из-за высокого содержания мышьяка в природных подземных водах. Многие случаи отравления мышьяком происходили медленно в течение многих лет и были трудны для диагностики. Мышьяк, известный как канцероген, значительно увеличивает риск рака мочевого пузыря. В результате исследования, проведенного в 1999 году национальной академией наук, Агентство по защите окружающей среды в 2001 году снизило допустимый уровень содержания мышьяка до 10 ppb.

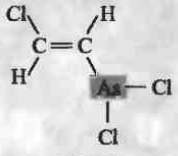
В прошлом соединения мышьяка интенсивно использовали в качестве пестицидов. Из-за их токсичности неорганические соли мышьяка, содержащие арсенат-ионы (AsO_4^{3-}) или арсенит-ионы (AsO_3^{3-}), применяли для уничтожения грызунов, насекомых и грибов. В последние годы использование соединений мышьяка в современных пестицидах снизилось. Менее токсичное органическое соединение арсфенамин было первым успешным медикаментом от сифилиса.

Так же как и тяжелые металлы, соединения мышьяка дезактивируют ферменты в результате взаимодействия с сульфгидрильными группами ферментной системы:



арсенит-ион | активный участок фермента | дезактивированный фермент

Во время Первой мировой войны армия союзников была застигнута врасплох, когда германская армия впервые применила «горчичный газ». Слово «горчичный» относится к желто-зеленой окраске этого газа — газообразного хлора, первого химического вещества, использованного для ведения военных действий. Хлор является едким газом, который образует хлористоводородную кислоту в слизистых оболочках носа и легких. Интенсивные исследования Военного министерства США по поиску более эффективного химического оружия привели к производству содержащего мышьяк газа, люизита, названного по имени открывшего его В. Ли Льюиса:



люизит

В ответ на использование горчичного газа в Европе Военное министерство США в 1917 году на территории Американского университета образовало Экспериментальную станцию с целью разработки нового химического оружия и эффективного способа производства люизита. Хотя люизит во время Первой мировой войны не был применен, отчасти из-за угрозы применения этого нового, более смертельного химического оружия Германия в 1918 году приняла условия прекращения военных действий.

Первая мировая война продемонстрировала развитие позиционной войны (рис. 14.10). Из-за того, что самолеты еще не были приспособлены для бомбометания, основным оружием стали минометы (рис. 14.11). Одним из направлений работы на Американской экспериментальной станции стало создание минометов для метания

химических зарядов. После окончания Первой мировой войны экспериментальная станция была расформирована и территория Американского университета вновь открыта.

В конце 1990 годов, спустя более 70 лет после окончания Первой мировой войны, строители копали котлован под фундамент вблизи территории Американского

Рис. 14.10. Позиционные военные действия во время Первой мировой войны.

Рис. 14.11. Минометы во время Первой мировой войны, в зарядах которых мог содержаться горчичный газ.

Рис. 14.12. Снаряды времен Первой мировой войны, извлеченные из захоронения.

университета и обнаружили захороненный склад минометных снарядов (рис. 14.12). Расследование показало, что Военное министерство США захоронило снаряды и другое снаряжение, когда в 1918 году покидало территорию университета.

Из-за того, что часть снарядов, некоторые из которых были повреждены, содержала люизит, почва в этом месте была заражена мышьяком. Американский университет и его окрестности были объявлены использовавшимся ранее оборонным районом. В 1998 году там начались серьезные поиски захороненного оружия.

Для установления мест захоронения оружия было начато геофизическое исследование с применением радаров, которые способны обнаруживать металлические предметы под землей (рис. 14.13). Для установления мест, где использовались и хранились снаряды, и где они до сих пор могли оставаться, результаты геофизических исследований сопоставлялись с полетными картами 1917 года. Из-за того, что захороненные объекты могли оказаться разрушенными боевыми зарядами, над местами раскопок были построены непроницаемые для паров конструкции на случай возможной детонации (рис. 14.14). К настоящему времени были выкопаны свыше 70 минометных снарядов. С университетских спортивных площадок было удалено свыше 600 самосвалов загрязненной мышьяком почвы. Люди на территории университета и его окрестностей, оказавшиеся жертвами безответственных действий Военного министерства США по захоронению смертельного оружия, не зная этого, свыше 85 лет жили на загрязненной мышьяком почве.

Атомно-абсорбционный гидридный метод определения мышьяка.

Хотя мышьяк кипит при низкой температуре 613°C, он недостаточно летуч при комнатной температуре для анализа методом «холодного пара», которым анализируют ртуть. Однако он слишком летуч для анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием пламени или графитовой печи. В пламени или плазме мышьяк испаряется столь быстро, что атомно-абсорбционный спектрометр дает неудовлетворительный предел определения. Мышьяк определяют с применением метода, в котором его превращают в гидрид (AsH_3), летучий при комнатной температуре (температура кипения −62°C). Гидрид мышьяка пропускают в специальную ячейку, где он разлагается с образованием атомов металла, которые затем измеряются в атомно-абсорбционном спектрометре.

Данные табл. 14.3 показывают, что ряд металлов образует гидриды, являющиеся газами при подходящих температурах. Летучие гидриды получаются при смешивании

Рис. 14.13. Геофизическое исследование с применением радаров, которые способны обнаруживать металлические предметы под землей.

Рис. 14.14. Непроницаемая для паров конструкция над местом раскопок.

раствора борогидрида натрия с раствором, образовавшимся в результате растворения металла в кислоте. Мышьяковистая и селенистая кислоты, в которых мышьяк и селен находятся в степенях окисления +3 и +4 соответственно, при взаимодействии с $NaBH_4$ мгновенно превращаются в легкоиспаряющиеся гидриды. Гидриды непрерывно подаются с аргоном в нагреваемую кварцевую ячейку, в которой они разлага-

Таблица 14.3. Температуры кипения некоторых элементов и их гидридов.

Элемент	Температура кипения, °C	Гидрид	Температура кипения, °C
Мышьяк	613	AsH_3	−62
Сурьма	1380	SbH_3	−18
Селен	682	H_2Se	−41
Теллур	990	H_2Te	−2

ются на газообразные атомы металлов и водород. Кварцевая ячейка располагается на оптическом пути атомно-абсорбционного спектрометра (в том месте, где на рис. 14.2 расположен пламенный распылитель). Строится калибровочная зависимость абсорбции от концентрации металла. По калибровочной кривой интерполяцией находится концентрация мышьяка в пробе воды.

Из-за столь низкой температуры кипения гидрида металла в ходе реакции с $NaBH_4$ происходит очень хорошее отделение интересующего металла от матрицы. В методе под номером 206.3 Агентства по защите окружающей среды гидридная техника используется для определения мышьяка в питьевой воде на атомно-абсорбционном спектрометре с пределом определения 2 мкг/л (ppb). В методике 270.3 гидридная техника применяется для определения селена в питьевой воде.

14.3. Дополнительные источники информации

Christian G. D. Analytical Chemistry. 6th ed. New York: John Willey and Sons, 2003.

Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D., editors. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W.H. Freeman, 2003.

Skoog D. A., Holler E. J., Nieman T. A. Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders College, Harcourt Brace College, 1998.

Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

14.4. Вопросы и задачи

1. Почему металлы, которые обсуждаются в данной главе, называются «тяжелыми»?
2. Чему равно стационарное количество метилртути, накопившейся в человеке, который ежедневно съедает 500 г тунца с содержанием 0,2 ppm метилртути ($t_{1/2}$ равно 70 дней)?
3. Чему равно стационарное количество ртути, накопившейся в человеке, который ежедневно съедает 500 г тунца с содержанием 0,2 ppm ртути?
4. Чему равны максимально допустимые концентрации следующих металлов в питьевой воде, установленные Агентством по защите окружающей среды:
   а. Свинец;
   б. Мышьяк;
   в. Кадмий;
   г. Ртуть.

5. Изобразите схему, показывающую основные узлы атомно-абсорбционного спектрометра.
   а. Каким образом в прибор вводится водный раствор пробы?
   б. Что происходит с водой, содержащейся в пробе?
   в. Ион металла в анализируемом растворе имеет положительный заряд. Каким образом ион становится нейтральным атомом?
6. Какая газообразная смесь горючего газа и окислителя обычно используется в атомно-абсорбционном спектрометре? Какова температура пламени?
7. Ответьте на следующие вопросы:
   а. Если коэффициент пропускания T равен 85, то чему равна оптическая плотность A?
   б. Если оптическая плотность A равна 0,11, то чему равен коэффициент пропускания T?
   в. Чему равна максимальная оптическая плотность в методе атомно-абсорбционной спектроскопии?
8. Для чего предназначена камера предварительного смешения в распылителе горелки в методе атомно-абсорбционной спектроскопии?
9. Перечислите процессы, которые происходят с водным раствором Pb^{2+} от момента, когда он засасывается в камеру предварительного смешения до момента измерения поглощения на атомно-абсорбционном спектрометре.
10. Опишите лампу источника света, которая используется в методе атомно-абсорбционной спектрометрии.
    а. Из какого элемента должен быть изготовлен катод?
    б. Почему лампу изготавливают таким образом?
    в. Почему в этом случае не используют дейтериевую лампу, которая обычно используется в спектрометре, предназначенном для измерений в видимой и ультрафиолетовой областях?
11. Предположим, что вас попросили проанализировать ртуть с уровнем концентрации 0,05 ppm в импортных банках с тунцом. Объясните процедуру измерения, включая приготовление пробы, условия работы атомно-абсорбционного спектрометра, тип пламени и способ калибровки.
12. Для установления чувствительности метода атомно-абсорбционной спектроскопии химик определяет концентрацию анализируемого элемента, при которой поглощается 1% света лампы. Водный раствор, содержащий 1,5 мкг/л свинца, показал оптическую плотность, равную 0,055. Оцените чувствительность данного прибора к свинцу.
13. Предположим, что атомно-абсорбционный спектрометр в вашей лаборатории показал чувствительность к кадмию, равную 0,05 ppm. Каково будет поглощение в случае пробы с содержанием кадмия, равным 0,80 ppm?
14. Был приготовлен набор стандартных растворов кадмия и аналогичный набор стандартных растворов ртути. В следующей таблице указаны оптические плотности каждого стандартного раствора.

Cd (мг/л)	A_{226}	Hg (мг/л)	A_{283}
1,00	0,086	1,00	0,142
2,00	0,177	2,00	0,292
3,00	0,259	3,00	0,438
4,00	0,350	4,00	0,579

а. К какому из элементов метод чувствительнее: к кадмию или ртути?

б. Можно ли оба металла проанализировать одновременно методом атомно-абсорбционной спектроскопии?

в. Будет ли поглощение от кадмия в пробе накладываться на результаты измерения поглощения ртутью?

г. Анализ пробы сточной воды показал поглощение кадмием, равное 0,218, и поглощение ртутью, равное 0,269. Рассчитайте концентрации кадмия и ртути в пробе и выразите результаты в единицах ppm.

15. Свинец очень широко использовался в прошлом.

а. Для чего главным образом применяют свинец в промышленности в наше время?

б. Какими полезными свойствами обладает свинец?

в. Подвержен ли свинец коррозии?

16. Присутствие свинца в питьевой воде представляет угрозу для здоровья людей.

а. Чему равна максимальная допустимая концентрация свинца в питьевой воде?

б. Каким образом свинец попадает в систему коммунального водоснабжения?

в. Оказывает ли влияние кислотность воды на содержание в ней свинца?

г. Что такое «первая порция» воды?

17. Какое содержание свинца было в красках до 1940 года?

а. Почему дети подвергаются большему риску свинцового отравления, чем взрослые?

б. Какое физическое влияние оказывает свинцовое отравление на детей?

в. По какому механизму свинец воздействует на метаболизм?

18. Когда были запрещены свинцовые краски?

а. Какие новые стандарты были установлены на содержание свинца в красках?

б. Если в жидкой краске содержится 2% свинца, то каким будет содержание свинца в сухой краске на стене в единицах мг/см^3?

в. Что такое «Раздел X»?

19. Для измерения чего используется рентгено-флуоресцентный метод?

а. Почему для измерения содержания свинца в краске на стене или потолке чаще используется рентгено-флуоресцентный, а не атомно-абсорбционный метод?

б. «Раздел X» установил федеральный предел содержания свинца в краске на стенах. Что это такое?

в. Если в сухой краске на стене содержание свинца составляет 3,5 мг/см^3, то каково процентное содержание свинца в краске?

20. Изобразите схему рентгено-флуоресцентного спектрометра.

а. Что используется для генерации падающего пучка?

б. Почему рентгеновское излучение регистрируется под углом 90° к падающему пучку?

в. Какой детектор применяется в этом методе?

г. Можно ли использовать рентгено-флуоресцентный метод, чтобы определить, содержится ли свинец в маленьком пятне на стене?

21. Объясните процесс получения ренгеновского излучения в рентгено-флуоресцентном методе.

а. Почему в этом методе не определяются легкие элементы?

б. Будет ли рентгено-флуоресцентный сигнал от $PbCO_3$ отличаться от сигнала, даваемого PbO?

в. Можно ли рентгено-флуоресцентным методом определять элементы с содержанием на уровне ppb?

22. Почему содержание свинца в пробах пыли определяют атомно-абсорбционным методом с графитовой печью, а не рентгено-флуоресцентным методом?

23. Почему чувствительность атомно-абсорбционного спектрометра повышается с применением графитовой печи?

а. Какой объем пробы требуется при атомно-абсорбционном анализе с графитовой печью?

б. Предположим, что необходимо определить, не превышено ли в питьевой воде предельное содержание какого-то элемента. Можно ли в этом случае использовать пламенный вариант атомно-абсорбционного спектрометра или прибор с графитовой печью и почему?

в. Предположим, что в крови ребенка требуется определить содержание свинца. Можно ли в этом случае использовать пламенный вариант атомно-абсорбционного спектрометра или прибор с графитовой печью и почему?

24. В питьевой воде определялось содержание свинца. В результате введения 50 мкл пробы в атомно-абсорбционный спектрометр с графитовой печью получена оптическая плотность, равная 0,080. В пробу питьевой воды объемом 25 мкл было добавлено 25 мкл раствора с известной концентрацией свинца 5,0 мкг/л. Для данного раствора была получена оптическая плотность, равная 0,120. Какова была концентрация свинца в питьевой воде? Превышает ли это значение максимально допустимую концентрацию?

25. Метод 239.2 Агентства по защите окружающей среды используется для определения свинца в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:

а. Какая длина волны используется в этом методе?

б. В каком интервале концентрации строится калибровочная кривая?

в. Какой объем пробы используется в этом методе?

26. Метод 239.2 Агентства по защите окружающей среды используется для определения свинца в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:

а. Какая длина волны обеспечивает самую высокую чувствительность?

б. Каким образом устраняется влияние сульфата?

в. Может ли контейнер привести к загрязнению пробы?

27. Что более токсично: элементарная ртуть или ее неорганические соли или органические соединения?
    а. Каким образом в окружающей среде образуется метилртуть?
    б. Может ли происходить биологическое накопление неорганических солей ртути?
    в. Где в водном пространстве можно обнаружить соединения ртути?
28. Каков основной источник поступления ртути в атмосферу?
    а. Может ли вдыхание ртути вызвать проблемы со здоровьем?
    б. Происходит ли биологическое накопление метилртути?
    в. Перечислите пять областей промышленного применения ртути.
29. Опишите метод атомной абсорбции, используемый при анализе ртути.
30. Ртуть анализируют атомно-абсорбционным методом с «холодным паром».
    а. Почему для определения ртути не применяют ацетилено-воздушное пламя?
    б. Каким образом перед анализом ионы Hg^{2+} восстанавливаются до элементарной ртути Hg?
    в. Используется ли техника холодного пара при анализе других элементов?
31. Метод 245.1 Агентства по защите окружающей среды применяется для определения ртути в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:
    а. Какая длина волны используется в этом методе?
    б. В каком интервале концентрации строится калибровочная кривая?
    в. Какой объем пробы используется в этом методе?
32. Метод 245.1 Агентства по защите окружающей среды служит для определения ртути в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:
    а. Каким образом устраняется возможное влияние сульфата?
    б. Требуется ли специальная подготовка морской воды или других соленых вод?
    в. Могут ли определенные органические соединения влиять на результаты анализа? Поясните.
33. Каков источник попадания кадмиевого загрязнения в атмосферу?
    а. Перечислите четыре области промышленного использования кадмия.
    б. Что такое гальванизированное железо?
    в. Подвергаются ли курильщики большему риску кадмиевого загрязнения?
34. Перечислите три преимущества оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой по сравнению с пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией.
    а. Используются ли в методе оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой лампы с полым катодом?
    б. Что такое цикл Роланда?
    в. Можно ли этим методом точно измерить концентрацию ртути в водном растворе?

35. Изобразите схему аргоновой горелки с индуктивно сввязанной плазмой.
    а. Какая температура достигается в такой горелке?
    б. Какова форма аргоновой плазмы?
    в. Почему оптические измерения делаются на 10–30 мм выше ядра плазмы?
36. Напишите уравнения реакций, показывающих, что происходит с ионом Cd^{2+} в плазме.
    а. Какая спектральная техника, эмиссионная или абсорбционная, используется при применении индуктивно связанной плазмы?
    б. Почему эмиссионный вариант более чувствителен, чем абсорбционный?
    в. Почему при получении плазмы используется аргон?
37. Кадмий можно определять эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой при 225,5 нм. По результатам измерения эмиссии растворов с известными концентрациями построена калибровочная кривая. Результаты этих измерений представлены в следующей таблице:

[Cd], ppb	Показание детектора
20	12
45	26
90	52
120	71
150	88

Проба подземной воды дала показание детектора, равное 58. Какова концентрация кадмия в пробе подземной воды?

38. Атомное излучение в методе эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой является результатом потери энергии атомами в возбужденном состоянии. Почему в данном методе столь высокая чувствительность, если в возбужденном состоянии находится лишь небольшая часть атомов?
39. Для анализа методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой были приготовлены стандартные растворы, содержащие кадмий и ртуть. Измерения эмиссии, даваемой каждым из этих растворов, дало следующие результаты:

Cd (мкг/л)	E_{226}	Hg (мкг/л)	E_{283}
1,00	0,086	1,00	0,142
2,00	0,177	2,00	0,292
3,00	0,259	3,00	0,438
4,00	0,350	4,00	0,579

    а. Является ли метод эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой более чувствительным, чем атомно-абсорбционная спектроскопия (см. задачу 12)?
    б. Можно ли в первом методе одновременно определять два элемента?
    в. Будут ли результаты поглощения кадмнем в пробе перекрываться с поглощением ртути?
    г. Проба сточной воды дала поглощение, равное 0,218, для кадмия и поглощение, равное 0,269, для ртути. Рассчитайте концентрации элементов в пробе и выразите концентрации в ppb.

40. Объясните, каким образом в эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой вводится проба.
    а. Как следует готовить пробу питьевой воды для анализа?
    б. Как следует готовить пробу почвы для определения кадмия?
    в. Что такое распылитель?
41. Метод 200.7 Агентства по защите окружающей среды используется для определения растворенных металлов в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:
    а. Как последовательно измеряются концентрации металлов?
    б. Каким образом строится калибровочная кривая в случае более чем одного металла?
    в. Какой объем пробы используется в этом методе?
42. Метод 200.7 Агентства по защите окружающей среды используется для определения растворенных металлов в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:
    а. Что такое калибровочный фон?
    б. Что такое реагентный фон?
    в. Что такое проба проверки мешающего влияния компонентов?
43. Какова предельно допустимая концентрация мышьяка в питьевой воде, установленная американским Агентством по защите окружающей среды?
    а. Являлись ли когда-либо соединения мышьяка потребительскими товарами? Для какой цели они предназначались?
    б. Назовите противоядие при отравлении мышьяком. Как оно действует?
    в. В чем заключается механизм отравления людей мышьяком?
44. Можно ли определять мышьяк методом атомно-абсорбционной спектроскопии с холодным паром?
    а. Чему равны температуры кипения мышьяка и ртути?
    б. Можно ли определять мышьяк пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией?
    в. Можно ли определять мышьяк эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой?
45. Напишите уравнение реакции образования гидрида мышьяка, которая проводится перед проведением анализа атомно-абсорбционной спектроскопией.
46. Опишите гидридный вариант атомно-абсорбционной спектроскопии, используемый для определения мышьяка в пробах, взятых из окружающей среды.
47. Метод 206.3 Агентства по защите окружающей среды используется для определения мышьяка в пробах воды. На Интернет-сайте Агентства по защите окружающей среды найдите ответы на следующие вопросы:
    а. При какой длине волны проводится измерение?
    б. В каком интервале концентраций строится калибровочная кривая?
    в. Какой объем пробы используется в этом методе?

48. Перечислите четыре элемента, которые определяют гидридным вариантом атомно-абсорбционной спектроскопии.
    а. Укажите температуру кипения каждого элемента.
    б. Можно ли определять эти элементы пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией?
    в. Можно ли определять эти элементы эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой?
49. Каким образом измеряется концентрация мышьяка в пробах, взятых из окружающей среды, гидридным вариантом атомно-абсорбционной спектрометрии? Можно ли атомно-абсорбционной спектрометрией определять атомарный мышьяк?
50. Предложите вариант атомно-абсорбционной спектрометрии для определения свинца и/или мышьяка в какой-либо части окружающей среды.

Глава 15

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Нарушения эндокринной системы вызываются веществами, которые блокируют, имитируют или, другими словами, пересекаются с природными гормонами, химическими веществами в организме, контролирующими его развитие и функционирование.

Представители дикой природы и люди ежедневно подвергаются воздействию таких имеющихся повсюду веществ, которые уже вызвали многочисленные нарушения в дикой природе и вероятнее всего также оказывают вредное действие на людей.

Гормоны играют решающую роль в правильном развитии растущего внутриутробного плода, который уязвим к малейшим концентрациям вводимых веществ. Вещества, которые не влияют на взрослого человека, могут быть ядовиты для развивающегося эмбриона. Химические вещества переходят от матери к потомству через матку и грудное молоко у млекопитающих, через яйца у рептилий, амфибий, рыб и птиц, приводя к «трансгенерационным» эффектам. Фонд защиты дикой природы сообщает, что проявления нарушений эндокринной системы у животных очень разнообразные — от рождения аллигаторов со слишком маленькими репродуктивными органами и птиц со скрещенным клювом до неожиданного исчезновения целых популяций. За последние несколько лет исследователи дикой природы открыли множество проявлений действия веществ, вызывающих нарушения эндокринной системы: прерывание полового развития, нарушение функции щитовидной железы, неспособность размножаться, пониженная иммунная устойчивость, ненормальные скрещивание и родительское поведение. От этого пострадали такие виды как рачки, чайки, тюлени, белоголовые орлы, киты, озерная форель, пантеры, аллигаторы, черепахи и другие.

Некоторые вещества, разрушающие эндокринную систему, устойчивы в окружающей среде и обладают свойством биологического накопления. Из-за устойчивости и подвижности они накапливаются в жировых тканях организмов, их концентрация увеличивается по мере движения по пищевой цепи, и они разрушают организмы на большом расстоянии от исходного источника.

Каждый год синтезируются тысячи различных органических веществ для дальнейшего использования в качестве инсектицидов, гербицидов, детергентов, изолирующих материалов и для многих других целей. Многие из них до того, как попадают на рынок, не проходят адекватного тестирования на токсичность. Они сохраняются в окружающей среде длительное время, и если попадают в водные источники, могут приводить к серьезным экологическим проблемам. Увеличивается беспокойство, что такие устойчивые органические загрязнители могут действовать как разрушители эндокринной системы. Подозревают, что такие вещества вызывают нарушения нервной системы, подавляют иммунитет и увеличивают риск рака. Из-за того, что эти

вещества могут переноситься с ветром и водой, многие из них могут оказывать воздействие на людей и представителей дикой природы далеко от места использования. Молекулы этих веществ очень устойчивы, сохраняются неизменными в природе в течение длительного времени и могут переходить от одного вида к другому по пищевой цепи. В мае 2001 года в Стокгольме была проведена конференция по этой проблеме. Более 90 стран подписали договор, известный как Стокгольмская конвенция, направленный на снижение производства, использования и выделения 12 ключевых устойчивых органических загрязняющих веществ, известных как «грязная дюжина».

Основным толчком к заключению Стокгольмской конвенции было обнаружение устойчивых органических загрязнителей в арктическом регионе, расположенном в тысячах миль от любого места, где такие вещества образуются или применяются. Некоторые из устойчивых органических загрязняющих веществ испаряются в воздух из воды или с поверхности суши. Затем они возвращаются на землю со снегом, дождем или туманом. Проследить перемещение загрязняющих веществ в окружающей среде очень сложно, так как они способны присоединяться к взвешенным частицам. Со спутников, пролетающих над Тихим океаном со стороны Азии к Северной Америке, были замечены облака перемещающейся пыли.

Большинство из 12 ключевых устойчивых органических загрязнителей, которые перечислены в табл. 15.1, в США больше не производятся. Хотя большинство развитых стран предприняли строгие меры по контролю веществ «грязной дюжины», большое количество развивающихся стран только недавно стали ограничивать их производство, использование и выделение. Из этих 12 химических веществ 10 интенсивно производились в промышленном масштабе, 9 — в качестве инсектицидов и фунгицидов. И лишь 2 из 12 химических веществ, диоксины и фураны, образуются в качестве побочных продуктов процессов горения.

Таблица 15.1. Двенадцать ключевых устойчивых органических загрязнителей — «грязная дюжина».

Устойчивый органический загрязнитель	Область использования
Альдрин	Инсектицид (зерновые культуры, хлопок)
Хлордан	Инсектицид (овощи, цитрусовые культуры, хлопок, картофель)
ДДТ	Инсектицид (хлопок)
Диэлдрин	Инсектицид (зерновые культуры, хлопок)
Эндрин	Инсектицид (зерновые культуры, хлопок)
Гетахлор	Инсектицид (термиты и почвенные насекомые)
Гексахлорбензол	Фунгицид для обработки семян
Мирекс	Инсектицид (термиты, муравьи)
Токсафен	Инсектицид (скот и сельскохозяйственные культуры)
Полихлорированные бифенилы	Химические вещества, используемые в промышленности (теплообменная жидкость в трансформаторах, краски и добавки к пластмассам)
Диоксины	Образуются в качестве побочных продуктов процессов горения
Фураны	Образуются в качестве побочных продуктов процессов горения

Источник: www.epa.gov/international/toxics/pop.htm

На рис. 15.1 показаны химические формулы дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина (ТХДД), гербицидов 2,4-Д и 2,4,5-Т, а также одного из представителей полихлорированных бифенилов.

15.1. Полихлорированные углеводороды

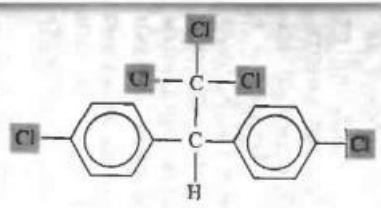
Все вещества «грязной дюжины» являются определенными хлорорганическими соединениями, называемыми полихлорированными углеводородами. Все эти соединения представляют опасность для водных видов жизни, так как они устойчивы и не легко превращаются в менее токсичные формы. Они сохраняются в окружающей среде в течение длительного периода и так же как и токсичные металлы накапливаются в пищевых цепях. Полихлорированные углеводороды нерастворимы в воде, но растворимы в жирах. Они концентрируются в жировых тканях рыбы, птиц и людей, питающихся рыбой. Далее рассматриваются три типа полихлорированных соединений, которые вызывают особое беспокойство как загрязнители окружающей среды: ДДТ, диоксин и полихлорированные бифенилы.

15.1.1. ДДТ. С того времени, как люди впервые появились на Земле, они борются с паразитами. Библейское описание освобождения евреев от рабской зависимости от Египта в XIII веке до нашей эры включает описание страданий от вшей, мух и саранчи в долине Нила (Ветхий Завет 7:20–11:10). Черная смерть, или бубонная чума, которая в Средние века убивала миллионы людей, переносилась людям блохами, живущими на крысах. Гибель посадок картофеля в Ирландии в 1845 году, приведшая к повсеместному голоду и массовой эмиграции в США, была вызвана картофельными вредителями. В слаборазвитых странах малярия, разносчиком которой являются малярийные комары, до сих пор ежегодно убивает миллионы людей, а полчища саранчи продолжают опустошать сельскохозяйственные посадки во многих районах мира. Растения, употребляемые в пищу, подвержены действию насекомых, грибков, бактерий, вирусов и других микроорганизмов. Кроме того, они должны бороться за питательные вещества с сорняками. Свою долю также «уносят» мыши, крысы и кролики.

До 1940 года доступными были лишь несколько пестицидов. Среди них — несколько встречающихся в природе веществ растительного происхождения, ядовитых для насекомых, в том числе пиретрины, вещества, получаемые из цветков ромашки, относящейся к семейству хризантем. Другими первыми инсектицидами были никотинсульфат, получаемый из табака, ротенон из тропических растений и чесночное масло. Также использовали ряд неорганических веществ, в основном соединений мышьяка и свинца. В настоящее время они менее востребованы и используются редко, так как сохраняются в природе и являются токсичными не только для насекомых, но и для людей и животных.

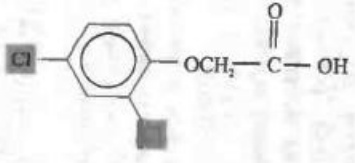
Массовое применение пестицидов началось в конце Второй мировой войны с введением в практику ДДТ, и это применение расширялось по мере создания других синтетических органических пестицидов. В настоящее время в США для уничтожения паразитов ежегодно применяется приблизительно 500 000 кубических метров пестицидов.

Когда в конце 1940-х годов в практику ввели ДДТ, это вещество представлялось идеальным инсектицидом. Его производство было недорогим и само вещество казалось нетоксичным для людей и других млекопитающих. Из-за того, что оно обладает высокой устойчивостью, оно продолжает уничтожать насекомых долгое время после применения. Однако позднее было обнаружено, что вода, загрязненная ДДТ, с осадками из атмосферы или с потоками из обработанной земли, уничтожает

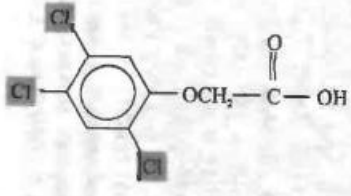


дихлордифенилтрихлорэтан
(ДДТ)

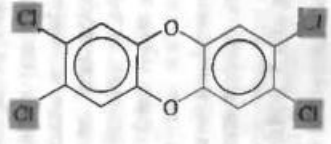
а



2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота
(2,4-Д)

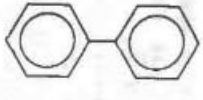


2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота
(2,4,5-Т)

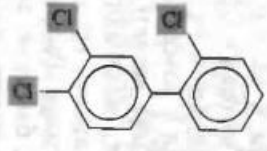


2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин
(диоксин)

б



бифенил



полихлорбифенил
(ПХБФ1)

полихлорбифенил
(ПХБФ2)

в

Рис. 15.1. Химические формулы (а) ДДТ, (б) гербицидов 2,4-Д, 2,4,5-Т и диоксина, (в) бифенила и двух полихлорированных бифенилов.

птиц, питающихся рыбой. В 1950-х и 1960-х годах популяции белоголовых орлов, странствующих соколов и коричневых пеликанов сократились до очень низких уровней. Кроме того, насекомые становились все более устойчивыми к пестицидам и для достижения желаемых результатов приходилось применять все большие количества химикатов.

Первым человеком, обратившим внимание на опасность применения пестицидов, была биолог Рэйчел Карсон. В своем ставшем классическим бестселлере «Молчаливая весна», опубликованном в 1962 году, она предупредила, что беспорядочное использование синтетических химических веществ для контроля насекомых может привести к тому, что весной мы перестанем слышать пение птиц, а постепенно и к уничтожению всего живого. На нее энергично нападали представители химической промышленности и сельского хозяйства, но в поддержку выступали другие ученые и общественность. Рэйчел Карсон приписывается начало движения в защиту окружающей среды в 1970 году, которое привело непосредственно к созданию Агентства по защите окружающей среды.

Исследования показали, что ДДТ влияет на метаболизм кальция у птиц, в результате чего скорлупа яиц, состоящая в основном из соединений кальция, становится тонкой и разбивается при попытке птиц высиживать яйца. В 1973 году в США было запрещено использование ДДТ, и с того времени популяции белоголового орла и других птиц, питающихся рыбой, стали восстанавливаться.

15.1.2. Диоксин. Диоксины — это вещества из группы хлорированных углеводородов. Обычно диоксин ассоциируют с одним конкретным соединением — 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксином (ТХДД). Так же как и ДДТ, ТХДД сохраняется в окружающей среде очень долгое время и накапливается в пищевой цепи.

Специально ТХДД не производится. Его основным источником является сжигание хлорсодержащих медицинских и муниципальных отходов. После введения эффективных печей для сжигания отходов при высоких температурах, при которых диоксины превращаются в безопасные продукты, выброс диоксинов из этого источника значительно снизился. В прошлом ТХДД попадал также в водные источники со стоками бумажных предприятий, на которых хлор использовался для отбеливания бумажной пульпы. В настоящее время на большинстве бумажных производствах применяются отбеливающие агенты, которые не приводят к образованию диоксинов. ТХДД также образуется в качестве побочного продукта при производстве трихлорфенола, химического вещества, которое используется для получения разнообразных гербицидов, в том числе 2,4-Д, известного под названием сильвекс. Сильвекс широко применяют для контроля широколиственных сорняков на сельскохозяйственных лугах и городских газонах.

Во время вьетнамской войны смешиванием 2,4-Д в равной пропорции с родственным гербицидом 2,4,5-Т получали дефолиант Оранжевый агент. В качестве примеси в дефолианте содержался ТХДД. Так как известно, что ТХДД чрезвычайно токсичен для гвинейских свиней, а также обладает канцерогенными свойствами для многих других животных, то существует опасение, что это вещество может также воздействовать на людей. Из-за этого в 1985 году Агентство по защите окружающей среды запретило использование 2,4,5-Т.

Многие годы продолжалось обсуждение воздействия Оранжевого агента на людей. В 1993 году детальное исследование установило связь Оранжевого агента с тремя типами рака и двумя кожными заболеваниями, но не смогло подтвердить заявления ветеранов вьетнамской войны о том, что этот реагент приводит к врожденным дефектам, бесплодию и другим нарушениям. Однако недавно Агентство по защите окружающей среды пришло к заключению, что воздействие диоксина помимо увели-

чения риска заболевания раком также может нарушать некоторые репродуктивные механизмы и подавлять иммунную систему.

15.1.3. Полихлорированные бифенилы. Полихлорированные бифенилы структурно подобны ДДТ и так же, как и ДДТ, растворимы в жире и накапливаются на верхних уровнях пищевых сетей. Полихлорированные бифенилы, присутствующие в пренебрежимо низких концентрациях в воде, могут концентрироваться в рыбе более чем в миллион раз. В 1977 году в США производство веществ этой группы было остановлено, а утилизация содержащих их продуктов строго регламентируется. В результате этого произошло резкое снижение загрязнения рыбы полихлорированными бифенилами. Однако из-за высокой стабильности полихлорированные бифенилы сохраняются в природе многие годы и рыба во многих озерах до сих пор содержит высокие уровни загрязнения. Полихлорированные бифенилы продолжают производиться в России и многих других странах.

Полихлорированные бифенилы устойчивы к огню и высоким температурам, имеют высокое электрическое сопротивление. Поэтому они широко использовались в качестве изолирующих материалов в трансформаторах и электрических конденсаторах, и до сих пор содержатся в старых устройствах. Полихлорированные бифенилы также широко использовались в качестве пластификаторов при промышленном производстве пластмасс. Многие пластмассы хрупки, а добавление полихлорированных бифенилов делает их более гибкими и устойчивыми на излом.

Полихлорированные бифенилы повсеместно содержались в окружающей среде, попадая в поверхностные воды со сбросами промышленных отходов и со взвешенными частицами в дымовые газы. При сгорании отходов из пластических масс и других материалов, содержащих полихлорбифенилы, пары этих соединений конденсируются на взвешенных частицах и затем осаждаются с ними непосредственно на поверхность воды или попадают в воду с водными потоками, стекающими с поверхности Земли. Полихлорбифенилы в настоящее время находят в жировых тканях животных, живущих в самых отдаленных уголках Земли, в том числе у полярных медведей в Арктике и у альбатросов на удаленных островах Тихого океана.

Полихлорбифенилы приводят к формированию более тонкой скорлупы яиц и к неврологическим нарушениям у птиц, к нарушению воспроизводства водных организмов. У людей эти вещества вызывают особую форму угрей и повреждают печень, но самое серьезное заключается в том, что они могут переноситься через плаценту от матери к эмбриону и через грудное молоко от матери к младенцу. Полихлорбифенилы приводят к рождению мертвых детей, замедляют рост детей. Так же как и другим устойчивым органическим загрязнителям, им приписывают нарушение репродуктивных функций, врожденные дефекты и рак.

В ответ на возрастание озабоченности в связи с устойчивыми органическими загрязнителями в 1998 году в Монреале была проведена международная конференция по планированию полного прекращения производства этих веществ. Главная проблема при этом состоит в необходимости найти дешевый пестицид, способный заменить ДДТ, что очень нужно для контроля связанных с насекомыми заболеваний в развивающихся странах. Увеличивается опасение, что многие устойчивые органические загрязнители, широко распространившиеся в окружающей среде, могут воздействовать на эндокринные системы животных и людей и прерывать воспроизводство и развитие плода. К таким загрязнителям относятся полихлорбифенилы, диоксины, ДДТ, метоксихлор и другие пестициды, а также фталаты, входящие в состав многих пластических масс. Было показано, что они вызывают бесплодие, снижение числа сперматозоидов, рак и неврологические нарушения.

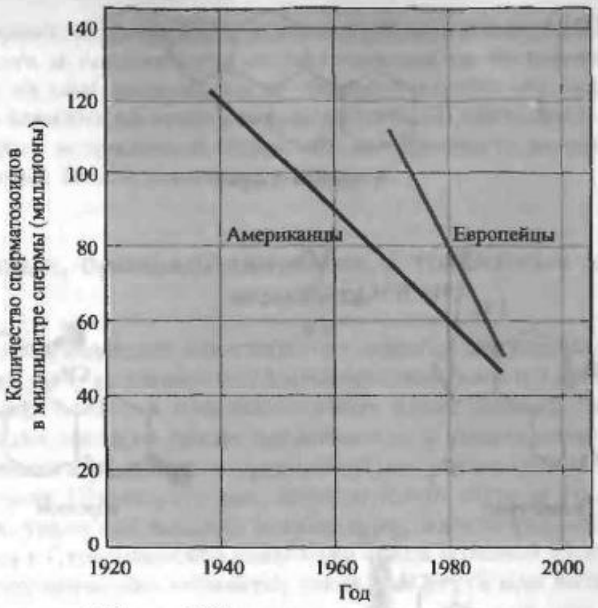


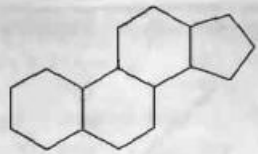
Рис. 15.2. В период между 1938-м и 1990-м годами произошло уменьшение количества сперматозоидов у американских и европейских мужчин. Взято из: Vital Signs, 1999, p. 148. Используется с разрешения Института всемирных наблюдений, Вашингтон, США, www.worldwatch.org

Исследования влияния устойчивых органических загрязнителей в живой природе и на лабораторных животных показали, что даже при предельно низких уровнях концентрации многие химические соединения могут имитировать природные эстрогены и приводить к феминизации представителей мужского пола и к усилению женских характеристик у представителей женского пола. Например, у самцов рыбы под действием имитаторов эстрогенов образуются яичники и яйцеклетки вместо спермы. Также увеличиваются доказательства того, что устойчивые органические загрязнители отвечают за возрастающее число отклонений, обнаруживаемых в живой природе, таких как недоразвитые репродуктивные органы у аллигаторов.

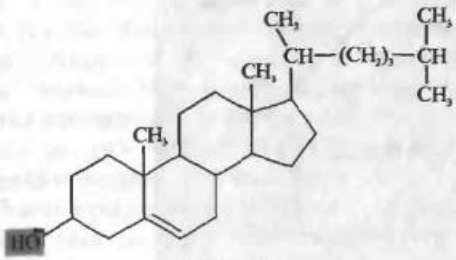
Из-за того, что у многих различных видов животных важные функции выполняют гормоны, следует ожидать, что вещества, прерывающие биохимические процессы у животных, также будут нарушать их и у людей. В настоящее время полагают, что резкое уменьшения числа сперматозоидов у большой группы мужчин в США и в Европе за последние 50 лет (рис. 15.2) и увеличение числа случаев неопустившихся яичек могли быть вызваны теми же самыми химическими веществами.

Исследования показали, что хотя химическое строение имитаторов эстрогенов непохоже на строение природных эстрогенов (рис. 15.3), они оказываются способными связываться с участками рецепторов эстрогенов. Связавшись с такими участками, они инициируют действие природных гормонов. Другие вещества блокируют рецепторы, подавляют нормальное действие гормонов. Известно, что некоторые комбинации химических веществ действуют синергически, то есть воздействие определенных комбинаций таких веществ намного превышает сумму воздействий этих веществ поотдельности.

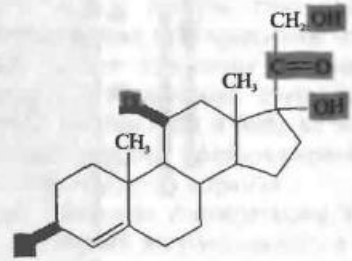
Было показано, что метоксихлор, широко используемый заменитель ДДТ, блокирует мужскую гормонную систему, снижая стремление к спариванию, уменьшая количество сперматозоидов и изменяя структуру простаты. Оказалось, что три за-



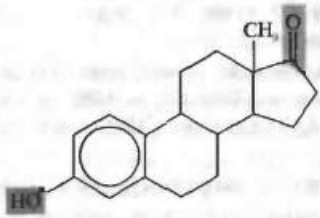
стероидный каркас



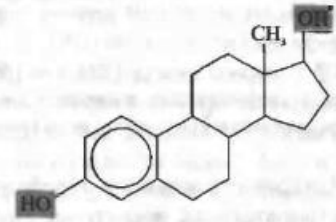
холестерол



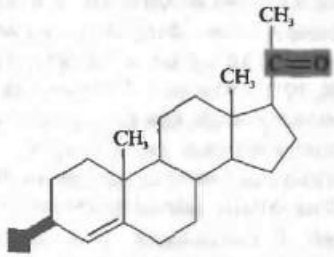
кортизон



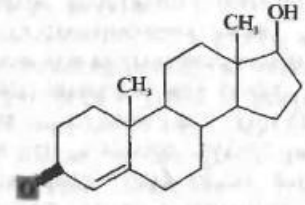
эстрон



эстрадиол



прогестерон



тестостерон

Рис. 15.3. Основой всех стероидов является один и тот же каркас из четырех конденсированных циклов.

грязнителя, обычно обнаруживаемые в питьевых водах штата Висконсин (пестициды альдикарб и атразин и нитраты), действуют согласованно и непредсказуемо, приводя к изменениям эндокринной и иммунной систем и поведения у животных. Последние исследования показали, что некоторые нарушения эндокринной системы, для которых предполагалась эстрогенная природа, на самом деле имеют антиэндрогенную природу (заключается в блокировании мужской гормонной системы). Это открывает новую область исследований и предполагает новые, неизвестные ранее опасные химические вещества.

В настоящее время на рынке предлагается приблизительно 80 000 синтетических химических веществ и большинство из них никогда не тестировалось на токсичность. Некоторые из них проверялись на канцерогенность, но лишь ничтожное их количество — на влияние на эндокринную систему. В настоящее время по закону Агентство по защите окружающей среды обязано проверить возможное влияние на эндокринную систему 15 000 химических веществ.

15.2. Устойчивые, бионакапливаемые и токсичные загрязняющие вещества

В 1998 году американское Агентство по защите окружающей среды начало программу, связанную с устойчивыми, бионакапливаемыми и токсичными загрязняющими веществами. Хотя эта программа имеет более широкие рамки, чем Стокгольмская конвенция, ее цели также заключаются в уменьшении использования и эмиссии таких веществ, а также в правильной их утилизации. В этой программе также выделен список 12 приоритетных загрязнителей, которые указаны в табл. 15.2. Некоторые из них, такие как альдрин и диэльдрин, полихлорированные бифенилы и диоксины, указаны в Стокгольмской конвенции среди «грязной дюжины». В программе есть также неорганические элементы, такие как ртуть или металлоорганические соединения.

Цели указанной программы Агентства по защите окружающей среды заключаются в следующем:

Таблица 15.2. Устойчивые, бионакапливаемые и токсичные загрязняющие вещества, указанные в первоочередном списке Агентства по защите окружающей среды.

Устойчивый органический загрязнитель	Область использования и источник образования
Альдрин/Диэльдрин	Инсектицид (зерновые культуры, хлопок)
Алкил-свинец	Добавка к бензину, повышающая октановое число
Бензопирен	Образуется в процессах горения
Токсафен	Инсектицид (скот и сельскохозяйственные культуры)
Хлордан	Инсектицид (овощи, цитрусовые культуры, хлопок, картофель)
ДДТ	Инсектицид (хлопок)
Диоксины/фураны	Образуются в качестве побочных продуктов процессов горения
Гексахлорбензол	Фунгицид для обработки семян
Ртуть и ртутные соединения	Процессы сжигания медицинских и муниципальных отходов
Мирекс	Инсектицид (термиты, муравьи)
Октахлорстирол	Образуется на угольных электродах в электролитическом процессе производства хлора
Полихлорированные бифенилы	Химические вещества, используемые в промышленности (теплообменная жидкость в трансформаторах, краски и добавки к пластмассам)

Источник: www.epa.gov/pbt

1. Предотвратить попадание на рынок новых устойчивых, бионакапливаемых и токсичных загрязняющих веществ.
2. Снизить риск для здоровья людей и для окружающей среды со стороны тех веществ основной группы, которые уже содержатся в окружающей среде.
3. Предотвратить распространение загрязняющих веществ в воздухе, воде и на суше.
4. Оценить долговременное влияние таких веществ на окружающую среду.

Чтобы предотвратить появление новых загрязняющих веществ, Агентство по защите окружающей среды использует Закон о контроле над токсичными веществами, усиливающий проверку новых химических веществ, предполагаемых для промышленного производства. Такая же политика проводится в отношении пестицидов при поддержке федерального Закона о инсектицидах, фунгицидах и родентицидах. По Закону о контроле над токсичными веществами химические предприятия обязаны представлять Агентству по защите окружающей среды предпроизводственные уведомления о новых химических веществах, которые планируется производить в промышленном масштабе внутри страны или импортировать. Агентство использует сложную компьютерную программу, позволяющую оценивать химические характеристики и выявлять, не может ли данный продукт представлять опасность для здоровья людей и для окружающей среды. Исходя из такой оценки Агентство может прекратить производство таких химических продуктов до тех пор, пока производитель не докажет, что они не будут представлять большую опасность при выделении в окружающую среду.

В 2000 году Агентство по защите окружающей среды получило 1650 предпроизводственных уведомлений. Среди этих продуктов было выявлено 53 соединения, которые могли бы представлять опасность как устойчивые, бионакапливаемые и токсичные загрязняющие вещества. Среди этой группы соединений Агентство наложило запрет на производство 11 веществ вплоть до предоставления производителем результатов проверки, которые опровергнут опасения. Коммерческое производство 35 веществ, относящихся к группе устойчивых, бионакапливаемых и токсичных загрязняющих веществ, было разрешено, но при условии особого контроля их возможного выброса в окружающую среду. Производство еще 7 соединений было одобрено.

Компьютерная программа, используемая Агентством по защите окружающей среды, была модифицирована и сделана доступной для производителей химических продуктов с тем, чтобы они сами могли тестировать устойчивость, биоконцентрирование и токсичность своих веществ. Эта программа известна под названием «PBT Profiler» и доступна компаниям через Интернет (www.profiler.net). В программе используется принятая модель, позволяющая оценивать указанные характеристики соединения на основе его химической структуры, физических и химических свойств. Далее в данной главе будет показано, как использовать программу, полученную через Интернет.

Запрос начинается с химического названия, структуры или номера CAS. Регистрационные номера CAS представляют собой однозначные численные идентификаторы химических соединений. В литературе могут встречаться следующие английские названия этих номеров: CAS registry numbers, или CAS numbers, или CAS RNs. Отдел химических рефератов (Chemical Abstract Service, или CAS) Американского химического общества устанавливает регистрационный номер каждому химическому соединению, описанному в литературе. К настоящему времени номера присвоены приблизительно 20 миллионам соединений, ежедневно к этому списку добавляются приблизительно 4000 новых. Целью такой процедуры является более удобный поиск по базе данных с учетом того, что химические вещества часто имеют много названий. Почти все химические базы данных в настоящее время позволяют производить

поиск по номеру CAS. Чтобы установить номер CAS химического соединения по его названию, формуле или структуре, можно использовать следующие находящиеся в свободном доступе ресурсы: Химическую интернет-книгу американского национального института стандартов и технологии по адресу http://webbook.nist.gov/chemistry, или программу просмотра (навигатор) базы данных американского национального института рака по адресу http://cactvs.cit.nih.gov/.

На основе номера CAS программа тестирования устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ определяет температуру плавления химического вещества, температуру кипения и давление пара при 25°C. Высокая температура плавления вещества обычно указывает на низкую растворимость в воде, а низкая — что возможна высокая поглощаемость вещества через кожу, желудочно-кишечный тракт и легкие. Химические вещества с давлениями паров, превышающими 10^{-4} мм рт. ст., в основном существуют в паровой фазе и часто представляют бóльшую опасность воздействия через вдыхание, чем вещества с низким давлением пара. В программе также используется коэффициент распределения вещества в системе октанол–вода; вещества, растворимые в жире (плохо растворимые в воде), вероятно будут биологически накапливаться.

15.3. Коэффициент распределения в системе октанол–вода

При изучении поведения органических веществ в окружающей среде ключевым параметром стал коэффициент распределения в системе октанол–вода ($K_{ов}$). Было показано, что этот параметр коррелирует с растворимостью вещества в воде, с коэффициентом сорбции почвами и осадками и с биологическим концентрированием. Среди этих трех параметров, которые можно оценить на основании коэффициента распределения в системе октанол–вода, наиболее важной является растворимость в воде, так как от нее зависит поведение вещества и его перенос. Хорошо растворимые соединения быстро распределяются в процессе кругооборота воды, характеризуются низкими значениями коэффициентов сорбции почвами и осадками, сравнительно легко разлагаются микроорганизмами. Кроме того, в случае растворимого соединения легче протекают такие химические реакции, как гидролиз и фотолиз.

1-октанол является амфифильным растворителем и обладает гидрофобными и гидрофильными свойствами. Как показано на рис. 15.4, амфифильная природа октанола определяет его сольватирующую способность, аналогичную способности гуминовой кислоты и других природных коллоидных веществ связываться как с полярными, так и с неполярными веществами. Коэффициент распределения $K_{ов}$ представляет собой удобный экспериментальный параметр, позволяющий предсказывать, будет ли органическое соединение растворяться в воде или абсорбироваться органическим материалом, взаимодействующим с водой.

При увеличении размеров органических молекул их полярность и растворимость в воде уменьшаются, они становятся более гидрофобными, что легко оценить по коэффициенту распределения в системе октанол–вода. Этот коэффициент определяется как отношение молярных концентраций химического вещества в н-октаноле и в разбавленном водном растворе:

$$K_{ов} = C_{октанол}/C_{вода}.$$

Коэффициент распределения определяют, измеряя концентрации конкретного соединения в водной и октаноловой фазах после некоторого времени перемешивания. При определенной температуре коэффициент распределения является константой, характеризующей данный компонент. Так как коэффициент распределения — отношение

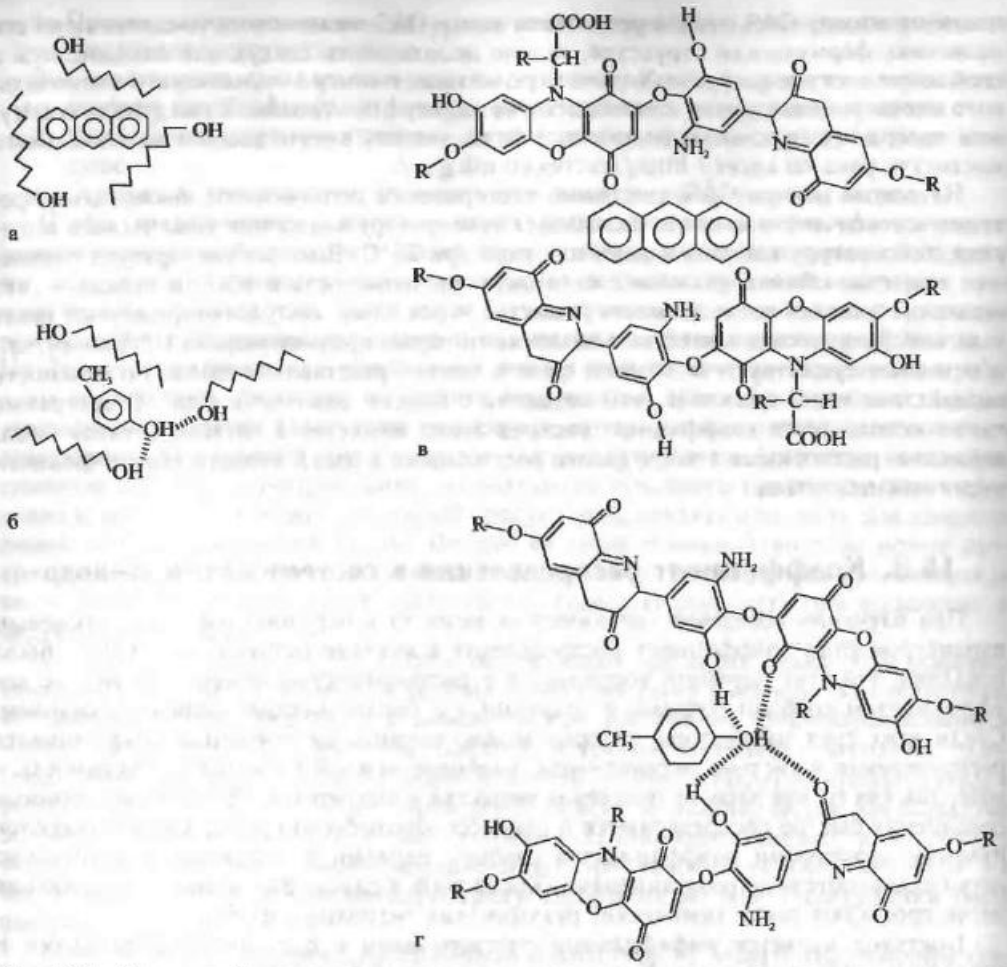


Рис. 15.4. Нормальный октанол используется для имитации поведения гуминовых веществ. Октанол растворяет неполярные (а) (антрацен) и полярные (б) (п-крезол) соединения различным образом. Гуминовые вещества (в и г) взаимодействуют с теми же самыми веществами. Гидрофобные части октанола и гуминового вещества связываются с гидрофобным органическим веществом (антрацен). При взаимодействии с полярными группами гидрофильных органических веществ доминирует образование водородных связей.

двух молярных концентраций, то его величина безразмерная. Значения коэффициента распределения могут составлять миллионы в случае некоторых загрязнителей окружающей среды (полихлорбифенилы, хлорсодержащие пестициды, диоксины, фураны). Эти значения обычно представляют в логарифмической шкале как $\log K_{ов}$. Коэффициент распределения отражает тенденцию органического загрязняющего вещества переходить из водной фазы в несмешивающуюся фазу 1-октанола. Октанол, являющийся длинноцепочечным спиртом, имитирует жир (липиды) и коэффициент распределения выступает индикатором тенденции биологического накопления органического загрязняющего вещества.

Коэффициент распределения проявляет две закономерности, которые делают его особенно полезным для оценки состояния окружающей среды.

Рис. 15.5. Зависимость $\log K_{ов}$ от числа атомов хлора в соединении. Взято из: M. D. Piwoni and J. W. Keeley, Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites. EPA Ground Water Issue 6, EPA/540/4-90/053, October 1990.

Рис. 15.6. Зависимость $\log K_{ов}$ от числа ароматических колец в соединении. Взято из: M. D. Piwoni and J.W. Keeley, Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites. EPA Ground Water Issue 6, EPA/540/4-90/053, October 1990.

Во-первых, в пределах одного класса органических соединений коэффициент распределения изменяется предсказуемым образом. Как видно из данных на рис. 15.5 и 15.6, если известна величина $K_{ов}$ для одного из членов класса химических соединений, то эту величину можно использовать для оценки значений для других соединений этого класса. Величина $K_{ов}$ может коррелировать с числом атомов хлора в соединении или с числом ароматических колец в полиядерном ароматическом соединении. Значения $\log K_{ов}$ для некоторых неполярных органических молекул указаны в табл. 15.3.

Во-вторых, могут быть установлены корреляции величин $K_{ов}$ с сорбируемостью органических соединений почвой. При использовании величин $K_{ов}$ на основании структур органических соединений и содержания органического углерода в почве возможно оценить сорбируемость соединений.

15.3.1. Сорбция почвами. В общем случае неполярные органические молекулы сорбируются почвами в зависимости от их гидрофобности ($K_{ов}$) и содержания органических веществ в почве. Коэффициент сорбции определяется следующим образом:

$$K_p = \frac{\text{концентрация твердой фазы}}{\text{концентрация жидкой фазы}} = \frac{\text{мг/кг}}{\text{мг/л}} = \frac{\text{л}}{\text{кг}}.$$

Экспериментальные исследования с использованием динамических методов дают значения K_p, которые чувствительны к скорости и предполагают, что большая сорбция наблюдается в случаях больших времен воздействия. Также сорбция зависит от содержания органического углерода в почвенном водоносном слое.

15.3.2. Коэффициент сорбции, отнесенный к содержанию углерода. Сорбция неполярной органики также зависит от количества органического углерода

Таблица 15.3. Значения $\log K_{ов}$ для некоторых неполярных органических соединений.

Соединение	$\log K_{ов}$
альдрин	6,5
ДДТ	6,2
гексахлорбензол	5,6
хлордан	5,5
гептахлор	5,3
токсафен	4,8
флуорантен	4,7
эндрин	4,6
фенантрен	4,5
диэльдрин	4,3
1,2,4-трихлорбензол	4,2
дибутилфталат	4,1
дибензил	4,0
1,4-дихлорбензол	3,6
о-дихлорбензол	3,7
хлорбензол	2,8
толуол	2,7
бензол	2,1
фенол	1,5

в почве, который образовался в результате разложения природного органического вещества (листьев и т.д.). Почвы и материалы водоносного слоя являются очень гетерогенными и содержание органического углерода может сильно изменяться как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Удачно то, что изменение в почве в основном происходит в вертикальном направлении. В большинстве исследований акцент делается на миграции неполярных органических загрязняющих веществ от их источника (свалки мусора, подземного хранилища) с грунтовыми водами. В то время как содержание органического углерода в горизонтальной плоскости обычно варьируется до 10 раз, содержание по вертикали может изменяться от 10 до 100 раз.

Коэффициент распределения K_p можно рассчитать из коэффициента сорбции, отнесенного к содержанию углерода, который определяется следующим образом:

$$K_{OC} = \frac{\text{коэффициент сорбции, } K_p}{\text{доля органического углерода, } f_{OC}}.$$

Чтобы определить содержание органического углерода в почве определенного места, пробы почвы в лаборатории подкисляются для растворения и удаления неорганического углерода в виде карбонатов. Затем взвешенные пробы почвы сжигаются в атмосфере кислорода и методом инфракрасной спектроскопии измеряется количество образовавшегося CO_2. Если, к примеру, содержание органического углерода в какой-то пробе составляет 0,2%, то величина f_{OC} равна 0,002.

Эксперименты по изучению распределения вещества в системах октанол–вода и почва–вода очень похожи. Отличие заключается только в том, что почву заменяют октанолом. В результате были выведены несколько эмпирических соотношений для оценки сорбции на основании величины КОВ и содержания органического углерода в почве. Одно из таких соотношений обычно используют для оценки сорбции распространенных загрязнителей водоносных слоев с низким содержанием углерода:

$$\log K_{OC} = 0{,}69 \log K_{OB} + 0{,}22.$$

Обычно в таких эмпирических соотношениях требуется выбрать для сравнения органическое вещество, структура которого подобна структуре интересующих веществ. На рис. 15.7 показано, что для ряда хлорпроизводных бензола существует линейная зависимость между $\log K_{OB}$ и $\log K_{OC}$. Даже если сравнивать структурно непохожее соединение, такое как антрацен, которое является полиядерным ароматическим углеводородом и не содержит атомов хлора, с хлорпроизводными бензола, величина K_{OC} может быть оценена достаточно точно.

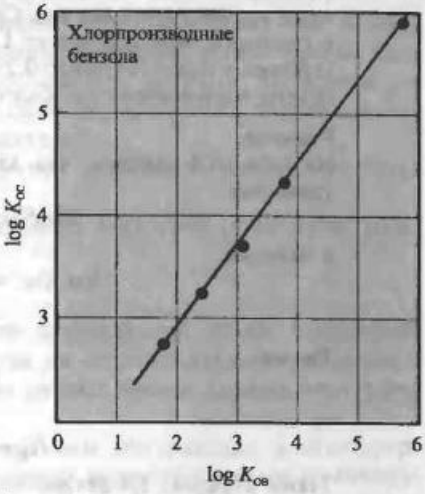


Рис. 15.7. Зависимость сорбции вещества почвенным органическим углеродом от коэффициента распределения в системе октанол–вода. Взято из: M. D. Piwoni and J. W. Keeley, Basic Concepts of Contaminant Sorption at Hazardous Waste Sites. EPA Ground Water Issue 6. EPA/540/4-90/053. October 1990.

15.3.3. Экспериментальное измерение адсорбции. Чтобы получить наиболее надежную информацию для оценки сорбции, эксперименты лучше всего провести с использованием интересующих загрязняющих веществ на почве или материале водоносного слоя, полученного в интересующем месте. Задача состоит в экспериментальном измерении коэффициента распределения K_p и в дальнейшем использовании этого значения для оценки миграции загрязнителя.

Стандартным подходом при определении величины K_p является построение изотермы сорбции — графической зависимости количества сорбированного вещества от его концентрации в подвижной фазе. Наиболее часто используемым соотношением является изотерма Френдлиха:

$$S = K_p C,$$

где S — масса органического загрязняющего вещества в единице массы сорбента в мг/кг, C — концентрация этого вещества в подвижной фазе в мг/л.

15.3.4. Закон Генри. Если загрязняющее вещество находится в газообразном состоянии, то одним из свойств, которое используется в программе по установлению устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ («PBT Profiler»), является его растворимость в воде. Растворимость газа в воде описывается законом Генри, который устанавливает, что при постоянной температуре растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению в газообразной фазе, контактирующей с жидкостью. Константа Генри ($K_Г$) представляет собой коэффициент распределения вещества между газообразной фазой и водой. Существуют два способа выражения константы Генри. В первом способе безразмерная величина константы Генри является отношением концентрации химического вещества в атмосфере (в газообразной фазе) к его концентрации в водной фазе. Также константа Генри может

Пример 15.1.

Некоторая свалка промышленных отходов загрязнена 1,4-дихлорбензолом. Предварительные тесты показали, что бóльшая часть загрязнения находится ниже уровня грунтовых вод. Средняя концентрация загрязняющего вещества в грунтовой воде составляет 1 мг/л. Измеренное содержание органического углерода в почве составило 0,2%. Вода, содержащаяся в порах, занимает 50% объема водоносного слоя. Оцените величину K_{OC} и затем K_p и S.

Решение.

Из табл. 15.3 находим, что для 1,4-дихлорбензола $K_{OB} = 3{,}6$. Используем уравнение

$$\log K_{OC} = 0{,}69 \log K_{OB} + 0{,}22$$

и находим

$$\log K_{OC} = 0{,}69(3{,}6) + 0{,}22 = 2{,}70$$

$$K_{OC} = 506.$$

Так как

$$K_p = K_{OC}(f_{OC}),$$

то

$$K_p = 506(0{,}002) = 1{,}01.$$

Таким образом, 1,4-дихлорбензол в равной пропорции распределен между твердой и жидкой фазами:

$$S = K_p C = 1{,}01(1{,}0) = 1{,}01 \text{ мг/кг}.$$

Таким образом, следует ожидать, что концентрация 1,4-дихлорбензола в почве будет составлять 1,0 мг/кг.

быть определена как отношения давления пара химического вещества (в атмосферах) к его растворимости в воде (моль/м^3) и выражается в атм·м^3/моль.

В программе «PBT Profiler» константа Генри используется для предсказания поведения химического вещества с момента его попадания на поверхность воды. Большая величина константы Генри (больше 10^{-3}) указывает, что химическое вещество, вероятнее всего, будет испаряться из воды и сосредоточиваться в воздухе. Низкая величина константы Генри (от 10^{-5} до 10^{-7}) указывает, что химическое вещество, вероятнее всего, испаряться не будет и будет оставаться в воде. В табл. 15.4 приведены значения константы Генри для некоторых загрязняющих веществ, вызывающих особый интерес. Константу Генри также используют для расчета скорости испарения вещества из воды.

Таблица 15.4. Значения константы Генри для некоторых веществ.

Регистрационный номер CAS	Химическое вещество	K_T (атм·м^3/моль)
75092	дихлорметан	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
50000	формальдегид	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
67641	ацетон	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$
67561	метанол	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$
60571	диэльдрин	$5{,}4 \cdot 10^{-7}$

15.4. Использование программы Агентства по защите окружающей среды по установлению устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ («PBT Profiler»)

Программа «PBT Profiler» доступна компаниям через Интернет по адресу www.pbtprofiler.net. В программе используется принятая модель, позволяющая оценивать устойчивость, биоконцентрирование и токсичность веществ на основе их химической структуры, физических и химических свойств. Программа предназначена для того, чтобы ответить на три вопроса производителей:

1. Если вещество попадет в окружающую среду, то будет ли оно сосредоточиваться в воздухе, воде, почве или осадке?
2. Как долго вещество будет сохраняться в одной из этих сред (в воздухе, воде, почве или осадке)?
3. Будет ли вещество создавать опасность?

15.4.1. Устойчивость. Агентство по защите окружающей среды установило критерии, подразделяющие загрязняющие вещества на неустойчивые, устойчивые и высокоустойчивые. Эти критерии различаются для разных сред и выражаются через времена полураспада веществ в днях.

В программе «PBT Profiler» путем расчета времени полураспада в атмосфере оценивается роль реакций взаимодействия химических веществ с двумя доминирующими окислителями — гидроксильными радикалами и озоном. Время полураспада рассчитывается непосредственно из значений констант скоростей реакций взаимодействия в газовой фазе. Константы скорости берутся из таблиц экспериментальных значений или, если такие значения отсутствуют, оцениваются.

Время полураспада веществ в воде, почве и осадке определяется при использовании модуля экспертной оценки предельного биоразложения программы BIOWIN. Эта программа оценки предоставляет данные об относительной скорости биологического разложения химических веществ в окружающей среде, выраженные в часах, днях, неделях и так далее. Эти величины отражают приблизительные времена, необходимые для «полного» разложения. На основании среднего значения в оцененном интервале времени полного биологического разложения затем определяется время полураспада. В данной программе принимается, что шесть времен полураспада составляют время «полного» разложения химического вещества (в случае кинетики первого порядка).

Программа «PBT Profiler» оценивает устойчивость интересующего химического вещества на основании имеющейся в ней базы данных и выдает результат. При визуализации результата шрифт зеленого цвета указывает, что химическое вещество неустойчивое. Оранжевый шрифт указывает, что химическое вещество является устойчивым, и красный шрифт — что химическое вещество высокоустойчиво. Критерии устойчивости Агентства по защите окружающей среды приведены в табл. 15.5.

15.4.2. Биоконцентрирование. Способность химического вещества накапливаться биологически «PBT Profiler» определяет путем оценки фактора биоконцентрирования в программе BCFWIN. Оцененные факторы биоконцентрирования сравниваются со значениями, содержащимися в списке критериев Агентства по защите окружающей среды. Программа BCFWIN предсказывает фактор биоконцентрирования на основании коэффициента распределения химического вещества в системе октанол–вода и одного или более корреляционных факторов, учитывающих химическую структуру вещества. Модель явно не обращается к множеству факторов, которые в реальных условиях могут влиять на биоконцентрирование, таким как возможные ме-

Таблица 15.5. Критерии устойчивости Агентства по защите окружающей среды для химических веществ.

Среда	Время полураспада химического вещества		
	Неустойчивые	Устойчивые	Высокоустойчивые
Вода	< 2 мес.	⩾ 2 мес.	> 6 мес.
Почва	< 2 мес.	⩾ 2 мес.	> 6 мес.
Воздух	⩽ 2 дней		> 2 дней
Осадок	< 2 мес.	⩾ 2 мес.	> 6 мес.

таболические процессы в подвергающихся действию веществ организмах, способные приводить к снижению биоконцентрирования по сравнению с предсказываемым.

Программа «PBT Profiler» оценивает устойчивость интересующего химического вещества на основании имеющейся в ней базы данных и выдает результат. При визуализации результата шрифт зеленого цвета указывает, что для данного химического вещества не ожидается способность к биоконцентрированию (фактор биоконцентрирования 1000). Оранжевый шрифт указывает, что данное химическое вещество будет концентрироваться биологически (фактор биоконцентрирования 1000 и более), и красный шрифт указывает, что химическое вещество будет сильно концентрироваться биологически (фактор биоконцентрирования 5000 и более).

15.4.3. Токсичность. «PBT Profiler» рассматривает только потенциальную продолжительную токсичность вещества для рыб. Токсичность оценивается при использовании экологической программы взаимозависимости структуры и активности (ECOSAR), которая предсказывает токсичность химических веществ для водных организмов, таких как рыбы, беспозвоночные и водоросли. Токсичность химических веществ оценивается на основе структурных аналогий с веществами, для которых имеются данные о токсичности в водной среде. Программа выводит корреляции между физическими и химическими свойствами веществ и их токсичностью в водной среде. Данные о токсичности, измеренной для одного из веществ определенного химического строения, могут быть использованы для предсказания токсичности аналогичных соединений, принадлежащих к тому же самому химическому классу. Заложенные в программу зависимости активности от структуры основаны на тестовых измерениях и эти данные уже были использованы для многочисленных предсказаний.

Для предсказания токсичности веществ применяются оценочные данные для рыб экологической программы взаимозависимости структуры и активности (ECOSAR), так как возможно долговременное воздействие устойчивых веществ. Если продолжительная токсичность не может быть оценена таким образом, то вместо результата программа укажет «не оценивается». Программа «PBT Profiler» выявляет химические вещества, для которых логарифмы коэффициентов распределения в системе октанол–вода превышают некоторую границу. В случае, если для определенного химического вещества эта граница превышена, в качестве результата будет указано «не оценивается» и экологическая программа оценки взаимозависимости структуры и активности (ECOSAR) запускаться не будет. В этой программе отдельно оценивается растворимость в воде на основе коэффициента распределения в системе октанол–вода.

Устойчивые, бионакапливаемые и токсичные загрязняющие вещества длительное время сохраняются в окружающей среде. Обычно они присутствуют в низких концентрациях и способны мигрировать в биосфере. Они могут концентрироваться в

водных организмах и переноситься через пищевые цепи людям, птицам и диким млекопитающим. Воздействие таких веществ обычно происходит через питание и является хроническим. Хроническое воздействие может приводить к хроническому, но не к острому отравлению. Это означает, что постоянно действующие вещества воздействуют на процессы, не угрожающие жизни. Следовательно, возможно, что организмы перенесут острые воздействия таких веществ (не погибнут), но по-прежнему будут испытывать вредное долговременное воздействие (в том числе постоянное воздействие может подавлять рост и размножение). Для того, чтобы наилучшим образом оценивать влияния устойчивых, бионакапливаемых и токсичных загрязняющих веществ на окружающую среду, в программе «PBT Profiler» используется токсичность по отношению к рыбам. Также программа оценивает множество других видов токсичности в водной среде в зависимости от структуры химического вещества. В том числе оценивается острая токсичность химического вещества для рыб (пресноводных и морских), водных блох (дафний) и зеленых водорослей. Для некоторых классов химических веществ могут рассматриваться предельные значения для других организмов (в том числе для земляных червей).

Программа «PBT Profiler» оценивает устойчивость интересующего химического вещества на основании имеющейся в ней базы данных и выдает результат. При визуализации результата шрифт зеленого цвета указывает, что данное химическое вещество имеет низкую токсичность или даже влияние отсутствует в случае насыщения воды данным химическим веществом. Оранжевый шрифт указывает, что данное химическое вещество обладает средней токсичностью (постоянная токсичность для рыб при концентрации менее 10 мг/л), и красный шрифт указывает, что химическое вещество обладает высокой токсичностью (постоянная токсичность для рыб при концентрации менее 0,1 мг/л).

Чтобы продемонстрировать действие программы «PBT Profiler», введем в нее распространенный промышленный загрязнитель о-ксилол (пример 15.2).

Пример 15.2.

Определите характеристики устойчивости, бионакапливаемости и токсичности о-ксилола. Установите, следует ли ожидать устойчивость о-ксилола. Определите времена полураспада о-ксилола в воздухе, в воде и в осадке. Определите, будет ли это вещество накапливаться биологически и следует ли его рассматривать как токсичное.

Решение.

1. Программа «PBT Profiler» работает более эффективно, если в нее вводится регистрационный номер CAS, а не структура или химическое название. Регистрационный номер CAS можно найти в химической Интернет-книге американского Национального института стандартов и технологии по адресу http://webbook.nist.gov/chemistry/, или в программе просмотра (навигаторе) базы данных американского Национального института рака по адресу http://cactvs.cit.nih.gov. Орто-ксилол имеет номер 95476.
2. Введите регистрационный номер CAS в программу «PBT Profiler» по адресу www.pbtprofiler.net.

3. На экране появится следующее:

Results

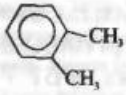
Orange or red highlights indicate that the EPA criteria have been exceeded.
Black-and-white version.

Persistence Bioaccumulation Toxicity

95-47-6 o-xylene

PBT Profiler Estimate = PBT

Media	Half-Life (days)	Percent in Each Medium	BCF	Fish ChV (mg/l)
Water	15	32%	50	1,1
Soil	30	57%		
Sediment	140	1%		
Air	1,2	10%		



P2 Considerations

4. Устойчивость. Программа оценила время полураспада о-ксилола в различных средах и показала, что это вещество будет преимущественно находиться в почве. Время полураспада о-ксилола не превышает предельное значение, установленное Агентством по защите окружающей среды. Время полураспада в осадке превышает установленное предельное значение, но из-за того, что в осадок будет распределяться только 1% вещества, этот фактор не рассматривается как доминирующий. Таким образом, о-ксилол не рассматривается как устойчивое загрязняющее вещество в окружающей среде.
5. Биологическое концентрирование. Оцененный фактор биоконцентрирования, равный 50, не превышает критерия, установленного Агентством по защите окружающей среды. Таким образом, не следует ожидать, что о-ксилол будет накапливаться в пищевой цепи.
6. Токсичность. Оцененное значение хронической токсичности о-ксилола, равное 1,1 мг/л, превышает предельное значение, установленное Агентством по защите окружающей среды. Таким образом, согласно оценке о-ксилол токсичен для рыб.

15.5. Анализ устойчивых органических загрязнителей в окружающей среде

Агентство по защите окружающей среды исследует многие районы США на содержание устойчивых органических загрязнителей, перечисленных в табл. 15.1. Агентство публикует обширный перечень методов, которые должны использоваться для проведения специфичных анализов в окружающей среде. Список анализируемых веществ и методов можно найти на сайте Национального каталога в области окружающей среды (www.nemi.gov). Для конкретных типов веществ указываются ана-

литические методы. Некоторые методы предназначены для анализа твердых отходов, другие методы для питьевых вод и так далее. Поиск на данной Интернет-странице позволит найти метод анализа конкретного вещества и условия его проведения. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов, которые входят в список «грязной дюжины», проводится методом 8081A. В данном методе для отделения конкретного анализируемого вещества от других химических веществ в пробе используется газовая хроматография и для последующего количественного определения — детектор захвата электронов.

15.5.1. Газовая хроматография. Газовая хроматография является динамическим методом разделения и определения летучих органических соединений. В газовой хроматографии компоненты смеси разделяются в результате распределения между подвижной газообразной фазой и неподвижной фазой. Хроматография основана на том же самом принципе, что и экстракция, с тем отличием, что одна фаза остается неподвижной, а другая фаза движется через нее. Если один из компонентов газообразной смеси более прочно сорбируется неподвижной фазой, то он будет перемещаться через систему медленнее, чем остальные компоненты.

На рис. 15.8 показаны основные узлы газового хроматографа. Его компонентами являются газ, носитель, узел ввода пробы, разделительная колонка, детектор и блок регистрации данных. Колонка помещена внутри термостата, температура которого может быть повышена вплоть до 350°C. В узле ввода пробы и детекторе также имеются независимые системы термостатирования. Жидкая анализируемая проба с

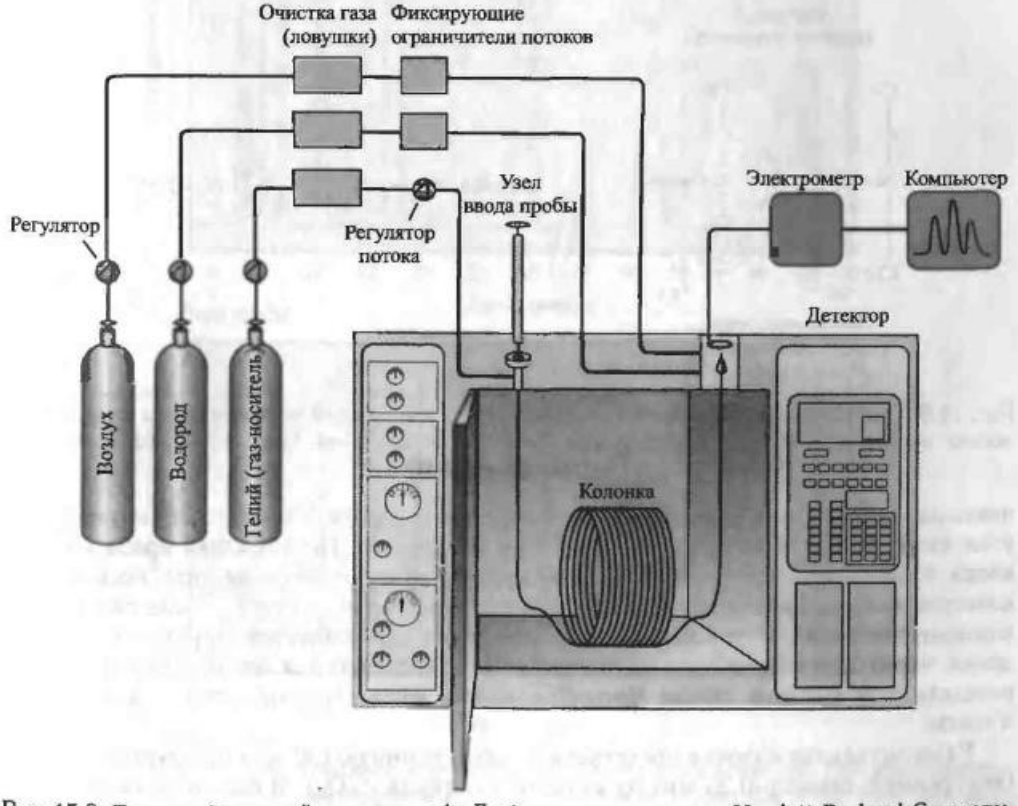


Рис. 15.8. Типичный газовый хроматограф. Любезно предоставлено Hewlett-Packard Company.

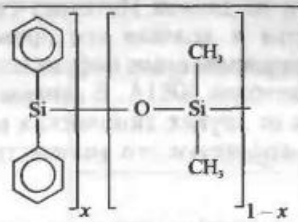
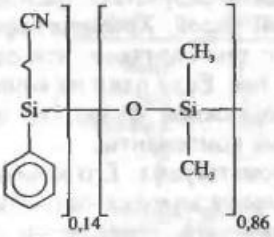
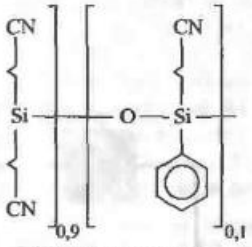
Структура	Полярность	Температурный интервал (°C)
 (Дифенил)$_x$-(диметил)$_{1-x}$-полисилоксан	$x = 0$	Неполярная	-60°C – 320°C
	$x = 0{,}05$	Неполярная	-60°C – 320°C
	$x = 0{,}35$	Средняя полярность	0°C – 300°C
	$x = 0{,}65$	Средняя полярность	50°C – 370°C
 (Цианопропилфенил)$_{0,14}$-(диметил)$_{0,86}$-полисилоксан		Средняя полярность	-20°C – 280°C
$(-CH_2-CH_2-O-)_n$ Карбовакс (полиэтиленгликоль)		Высокая полярность	40°C – 250°C
 (Бисцианопропил)$_{0,9}$-(цианопропилфенил)$_{0,1}$-полисилоксан		Высокая полярность	0°C – 275°C

Рис. 15.9. Стационарные фазы, обычно используемые при газовой хроматографии хлорорганических пестицидов. Взято из: D. C. Harris. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

помощью шприца через мембрану (резиновую перегородку) вводится в нагреваемый узел ввода пробы, в котором проба быстро испаряется. Газообразная проба из узла ввода пробы переносится в разделительную колонку с потоком газа носителя, в качестве которого используют гелий, при постоянстве его потока. После разделения компонентов пробы в колонке каждый компонент детектируется в процессе прохождения через детектор. Отдельные компоненты дают пики в форме кривой Гаусса, площадь под каждым пиком пропорциональна концентрации данного компонента в пробе.

Разделительная колонка представляет собой длинную (30 м) капиллярную трубку (внутренний диаметр 0,25 мм) из кварцевого стекла (SiO_2). В большинстве методов требуется использовать колонку длиной от 30 до 60 м. Внутренняя поверхность

капилляра покрывается пленкой стационарной жидкой фазы толщиной 1 мкм. Выбор стационарной жидкой фазы определяется правилом «подобное растворяется в подобном». Неполярные стационарные фазы предпочтительны для разделения неполярных молекул, таких как хлорорганические пестициды. Силиконовые стационарные фазы обычно используют из-за того, что они являются термически стабильными при повышенных температурах. В методе 8081A требуются две разделительные колонки, одна с метилсиликоновой стационарной фазой, и вторая с 35% дифенил-диметилполисилоксана, структуру которого можно видеть на рис. 15.9.

Газохроматографическое разделение можно проводить при постоянной температуре в разделительной колонке (изотермическое разделение) или при программируемом повышении температуры. Хорошим общим правилом является то, что органические соединения будут элюироваться из колонки в порядке повышения их точек кипения. В варианте температурно-программированного разделения методом газовой хроматографии ввод пробы осуществляется в колонку при относительно низкой температуре (50°C), а затем температура постепенно повышается (dT/dt). Повышение температуры в процессе разделения осуществляется для того, чтобы увеличить давление паров компонентов, которые все еще остаются в колонке, и заставить их быстрее выходить

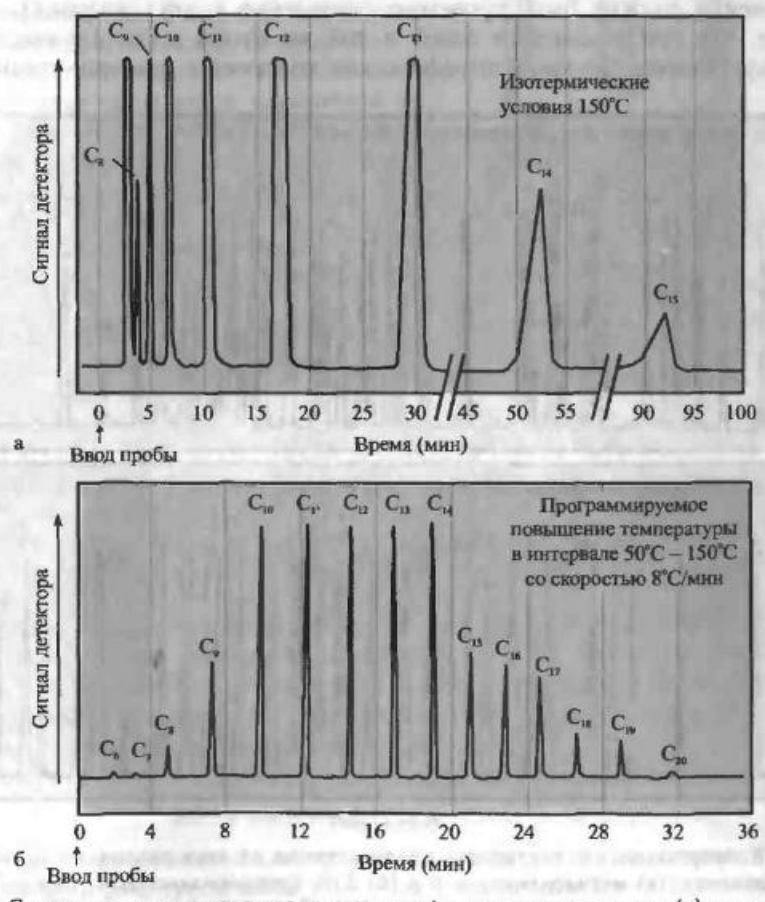


Рис. 15.10. Сравнение результатов газохроматографического разделения (а) при изотермических условиях и (б) при программируемом повышении температуры. Взято из: H. M. McNair and E. J. Bonelli, Basic Gas Chromatography (Palo Alto, CA: Varian Instrument Division, 1968).

из колонки. Рис. 15.10 показывает, что если температура повышается от 50°C до 250°C со скоростью 8°C в минуту, то последние пики элюируются быстрее, чем в изотермическом режиме, становятся более симметричными.

В качестве газа-носителя в газовой хроматографии используют гелий с постоянной скоростью (F). Для элюирования каждого компонента требуется определенный объем газа-носителя, который называется удерживаемым объемом (V_r). Время выхода определенного компонента из колонки называется временем удерживания (t_r):

$$V_r = t_r F.$$

Время t_r пропорционально удерживаемому объему V_r. Времена удерживания чаще используют для описания элюирования компонентов, чем удерживаемые объемы. После того, как заданы скорость потока и программа температуры, в газовый хроматограф вводится стандарт и измеряются времена удерживания всех анализируемых компонентов. Каждый компонент анализируемой пробы идентифицируется по характерному времени удерживания. В методе 8081A Агентства по защите окружающей среды поток с пробой после ввода в хроматограф должен быть разделен на два потока и одновременно должно быть проведено разделение в двух колонках. Рис. 15.11 показывает, что при разделении одной и той же пробы хлорорганических пестицидов в двух разных газохроматографических колонках с разными стационарными

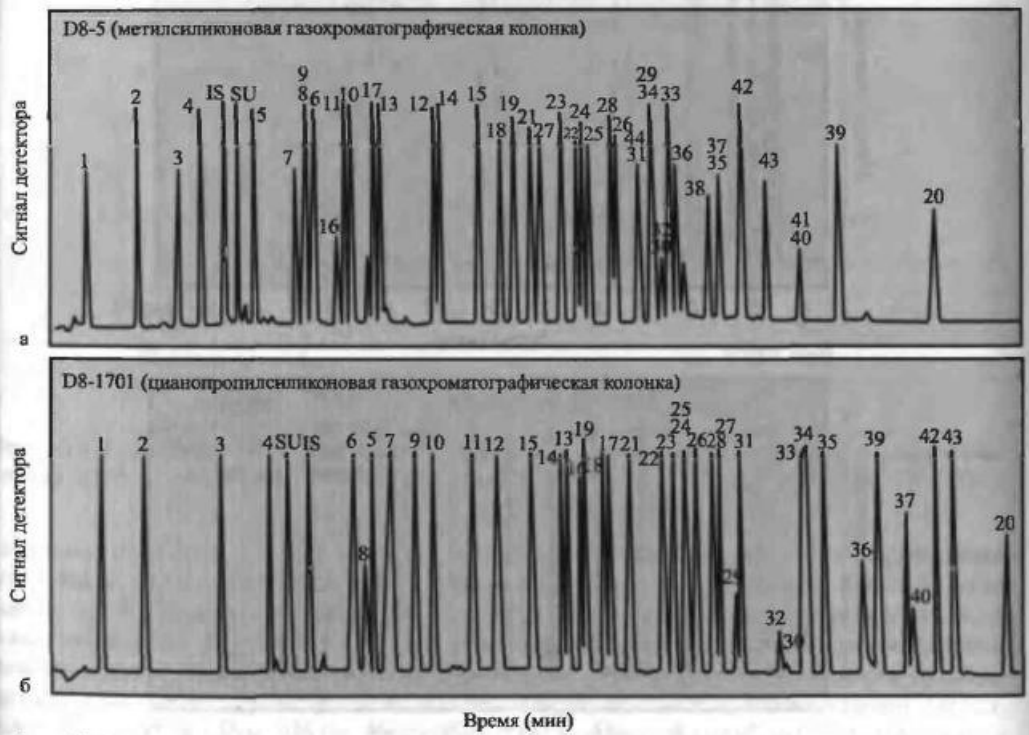


Рис. 15.11. Хлорорганические пестициды, анализируемые на двух различных газохроматографических колонках: (а) метилсиликоновой и (б) 35% пропилсиликоновой. Каждый номер относится к отдельному хлорорганическому пестициду. Внутренний стандарт (IS) и заместитель (SU) используются для установления количества каждого пестицида в пробе. Взято из: EPA Test Method 8081A, Revision 1, December 1996, p.43.

фазами время удерживания одного и того же соединения различается. Сравнение результатов двух разделений гарантирует то, что под один из пиков не маскируется какой-либо минорный компонент, который приводит к завышению концентрации анализируемого компонента.

Детектор захвата электронов особенно чувствителен к галогенсодержащим молекулам, но сравнительно нечувствителен к углеводородам, кетонам и спиртам. Как показано на рис. 15.12, детектор данного типа состоит из объема с двумя электродами и источника излучения. Бета-излучение источника, содержащего ^{63}Ni, сталкивается с реакционным газом (5% метана в аргоне), пропускаемым через детектор, в результате чего образуется плазма, содержащая электроны и положительные ионы. Электроны притягиваются к аноду, создавая небольшой постоянный ток. Когда в детектор попадают молекулы анализируемой пробы с высоким электронным сродством, они захватывают некоторую часть электронов и скорость накопления электронов на аноде снижается. Детектор чувствует понижение тока и фиксирует изменение сигнала при прохождении отдельного компонента через детектор. Отклик, генерируемый в детекторе, пропорционален содержанию компонента.

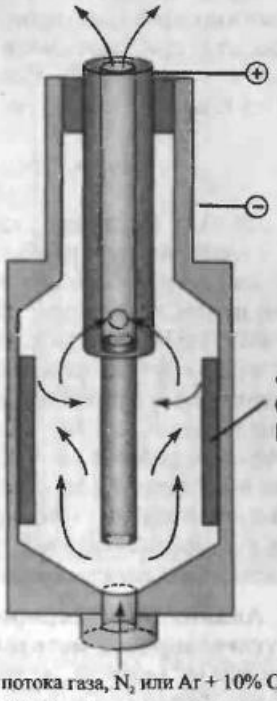


Рис. 15.12. Детектор захвата электронов. Взято из: Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

Важно прокалибровать детектор по интересующим соединениям. Отклик, генерируемый фиксированным количеством соединения, зависит от числа электроотрицательных атомов (хлора) в молекуле. Например, сигнал от хлорорганических пестицидов может быть в миллион раз больше, чем в случае углеводородов. После того, как детектор прокалиброван по подходящему стандарту, его сигнал линейно зависит от содержания с отклонением, не превышающим 3%. При использовании данного метода можно легко измерить хлорорганические пестициды с концентрациями на уровне нескольких частей на миллиард и даже на уровне частей на триллион.

Из-за того, что детектор дает неодинаковые отклики на разные соединения, чтобы рассчитать количество каждого компонента пробы, необходимо прокалибровать детектор по каждому соединению. Для каждого определяемого компонента должен быть определен коэффициент калибровки (коэффициент отклика). Коэффициент калибровки определяется следующим образом:

$$CF = \frac{\text{площадь пика соединения в стандарте}}{\text{масса введенного соединения (в нанограммах)}}.$$

Для каждого определяемого хлорорганического соединения экспериментально измеряется эта величина путем ввода стандарта с известным количеством вещества.

При определении концентрации каждого хлорорганического пестицида газовый хроматограф вначале калибруется с использованием стандарта с известными коли-

чествами определяемых пестицидов. Фиксируются времена удерживания и площади под пиками. Если необходимо анализировать водную пробу, взятую в окружающей среде, необходимо провести экстракцию веществ из нее метиленхлоридом (CH_2Cl_2). Если необходимо проанализировать твердую пробу (почву), то экстракцию веществ из нее проводят с помощью смеси равных объемов гексана и ацетона. Затем экстракты вводятся в хроматограф. Концентрации каждого хлорорганического пестицида определяются с помощью следующего уравнения:

$$\text{Концентрация (мкг/л)} = \frac{(Ax)(Vt)(D)}{(CF)(Vi)(Vs)},$$

где Ax — площадь пика для отдельного пестицида; Vt — общий объем экстракта (мкл); D — коэффициент разбавления (если проба разбавлялась перед анализом); CF — коэффициент калибровки пестицида; Vi — объем введенного экстракта (мкл); Vs — объем пробы, из которой проведена экстракция (мл).

Хотя в методе 8180A Агентства по защите окружающей среды используется газовый хроматограф с детектором захвата электронов, в других методах применяется газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (см. главу 6), более чувствительным к углеводородам (бензин, дизельное топливо). Газовая хроматография является очень эффективным методом разделения смесей и может использоваться с рядом различных детекторов. Например, в методе 8257A излагается, каким образом следует анализировать полихлорированные бифенилы и многоядерные ароматические соединения в почве и в твердых отходах при использовании газового хроматографа, соединенного с масс-спектрометром.

15.5.2. Анализ полихлорированных бифенилов и полициклических ароматических углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии. Анализ некоторых загрязняющих веществ, встречающихся в окружающей среде, таких как полихлорированные бифенилы и многоядерные ароматические соединения, усложняется тем, что измеряемое вещество не является единственным химическим соединением. Например, полихлорированные бифенилы представляют собой коммерческие продукты, которые производятся в виде смеси хлорированных бифенилов с определенными физическими свойствами. Каждая такая смесь производится для конкретной промышленной задачи. При газохроматографическом анализе промышленных полихлорированных бифенилов получаются сложные хроматограммы, аналогичные показанной на рис. 15.13, так как они содержат более 50 различных химических соединений этого типа. Из-за сложности состава такой смеси существует большая вероятность того, что какое-либо другое соединение может присутствовать в анализируемой пробе, которое элюируется в то же самое время, что и один из полихлорированных бифенилов (совместная элюция). Совместная элюция двух пиков приведет к тому, что в газовом хроматографе будет измеряться сумма сигналов двух компонентов и полученная концентрация полихлорированного бифенила окажется завышенной. Такая погрешность называется ошибкой метода и заключается в том, что сам метод не позволяет точно измерять концентрацию вещества, присутствующего в пробе. Если заменить детектор на такой, который регистрирует только интересующее вещество, то это повысит точность метода. Использование масс-спектрометра в качестве детектора является одной из таких модификаций метода.

15.5.3. Масс-спектрометрия. Масс-спектрометрия является методом измерения масс атомов или молекул. Для получения спектра масс газообразные атомы пробы вводятся в источник масс-спектрометра, где они ионизируются. Рис. 15.14 показывает, что положительные ионы ускоряются в анализаторе масс-спектрометра ускоряющими пластинами, к которым приложен очень большой отрицательный заряд

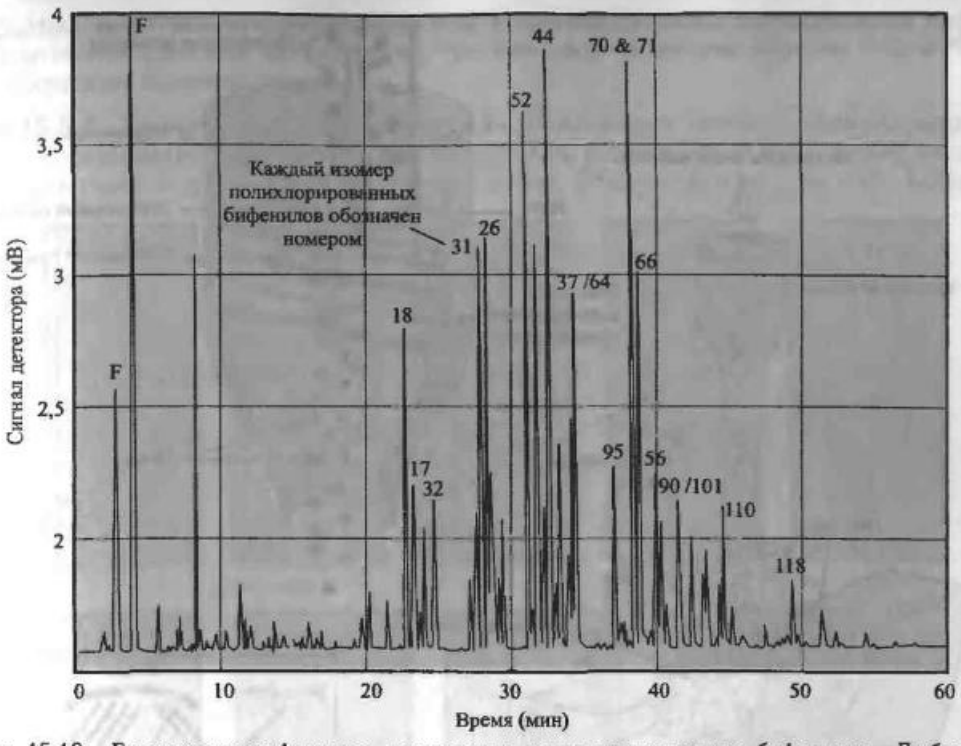


Рис. 15.13. Газохроматографическое разделение полихлорированных бифенилов. Любезно предоставлено: A. Boyd-Boland and J. Pawliszyn, University of Waterloo, Ontario, Canada.

(20 000 В). Затем ионы в анализаторе разделяются в магнитном поле. Разделение происходит в соответствии с отношениями масс к зарядам (m/z). Масс-спектрометр функционирует при условиях глубокого вакуума (10^{-6} Па), так что в нем не происходят столкновения ионов с другими молекулами газа. Если ионы имеют заряд, равный $+1$, тогда отношение m/z равно самой массе иона. С помощью магнита масс-спектрометра можно сканировать массы при введении пробы от малых до больших значений. На рис. 15.15 показан типичный масс-спектр, представляющий собой зависимость сигнала детектора от отношения m/z. На этом рисунке показан масс-спектр пестицида метомила с формулой $C_5H_{10}N_2O_2S$, который дает молекулярный ион с отношением m/z, равным 162.

В масс-спектре содержится молекулярный ион M^+, образующийся в результате удара электрона, обладающего большой энергией:

$$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-.$$

Масса молекулярного иона та же самая, что и масса анализируемого вещества, и по ней идентифицируют это вещество. Также в масс-спектре содержатся осколочные ионы, которые образуются в источнике масс-спектрометра. Комбинация этих ионов образует набор сигналов, уникальный для молекул данного вида и представляющий собой ее «отпечаток пальцев». В компьютере, соединенном с масс-спектрометром, содержится база данных со спектрами известных соединений, по которой проводится поиск спектра, совпадающего со спектром анализируемой пробы, и таким образом осуществляется идентификация неизвестного вещества. На рис. 15.16 показаны молекулярные ионы в масс-спектре бифенила и его хлорированных аналогов. Бифенил

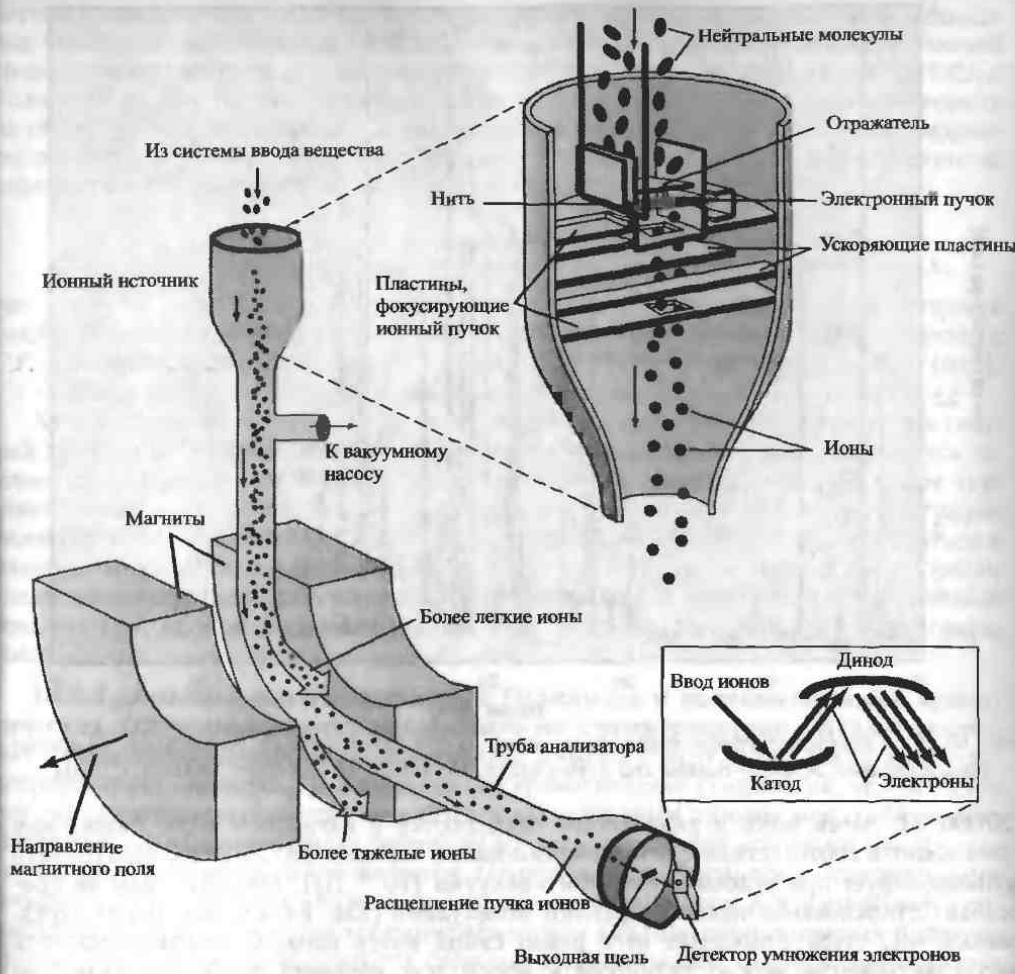


Рис. 15.14. Магнитная часть масс-спектрометра. Взято из: Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W. H. Freeman, 2003.

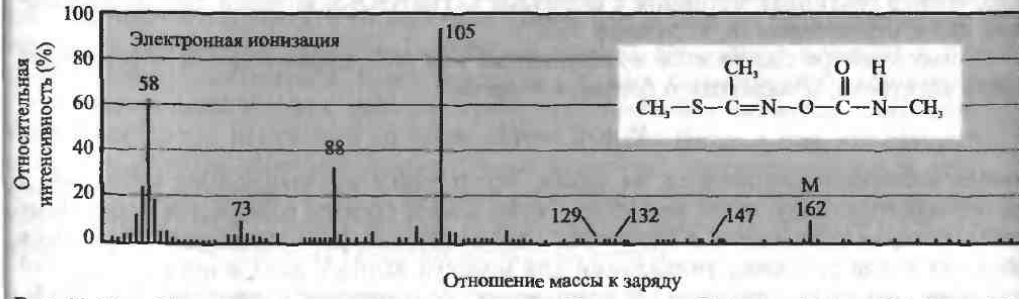


Рис. 15.15. Масс-спектр пестицида метомила. Взято из: Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis (Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000).

($C_{12}H_{10}$) имеет молекулярную массу 154. С другой стороны, хлорированные бифенилы имеют сложные масс-спектры, так как хлор имеет два изотопа ^{37}Cl и ^{35}Cl с природным соотношением 1 : 3.

15.5.4. Хромато-масс-спектрометрия. Комбинация газового хроматографа и масс-спектрометра представляет собой прибор, в котором соединены преимущества двух методов и в основном устранены слабые стороны каждого из них. Газовая

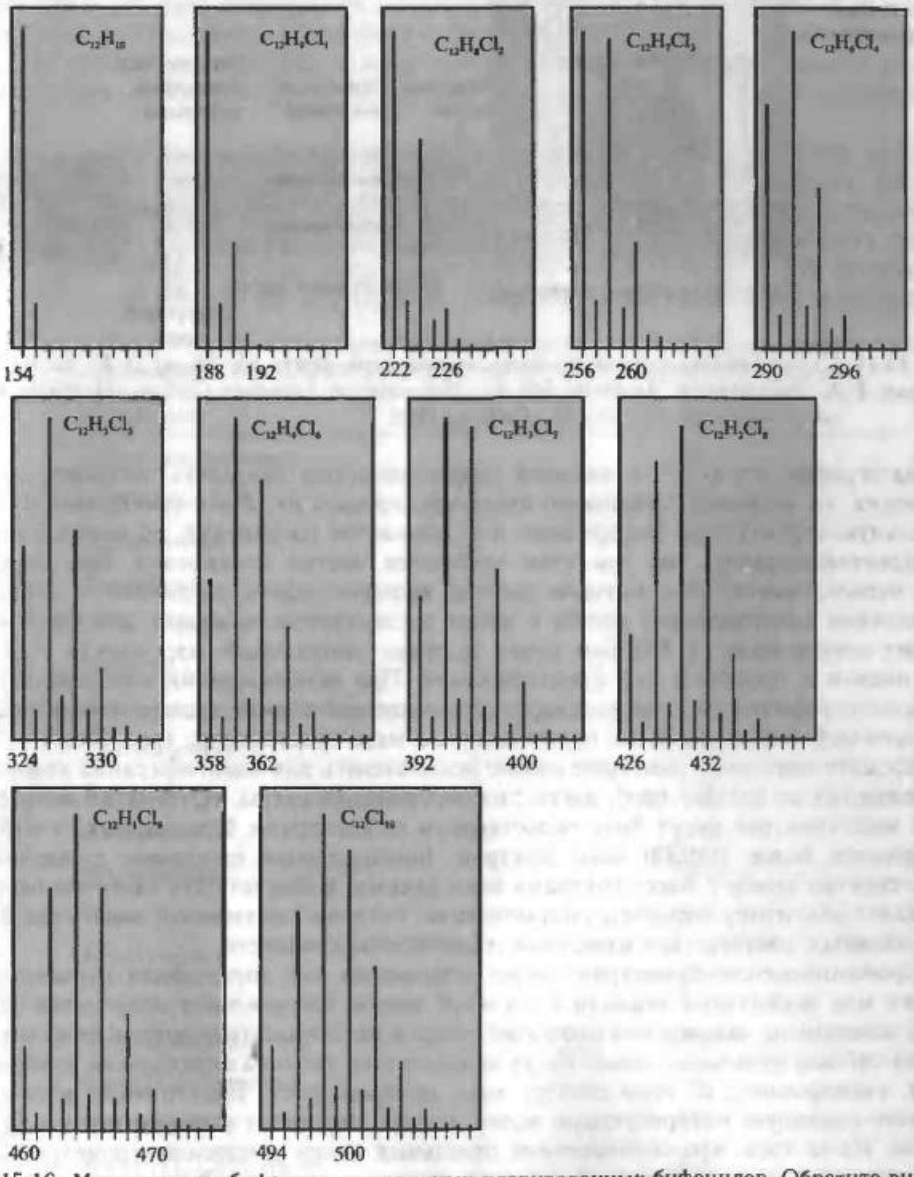


Рис. 15.16. Масс-спектры бифенила и различных хлорированных бифенилов. Обратите внимание, что бифенил ($C_{12}H_{10}$) имеет молекулярную массу 154. Хлорированные бифенилы имеют сложные масс-спектры, так как хлор имеет два изотопа ^{37}Cl и ^{35}Cl с природным соотношением 1 : 3. Взято из: M. D. Erickson, Analytical Chemistry of PCBs (Boston: Butterworth, 1986).

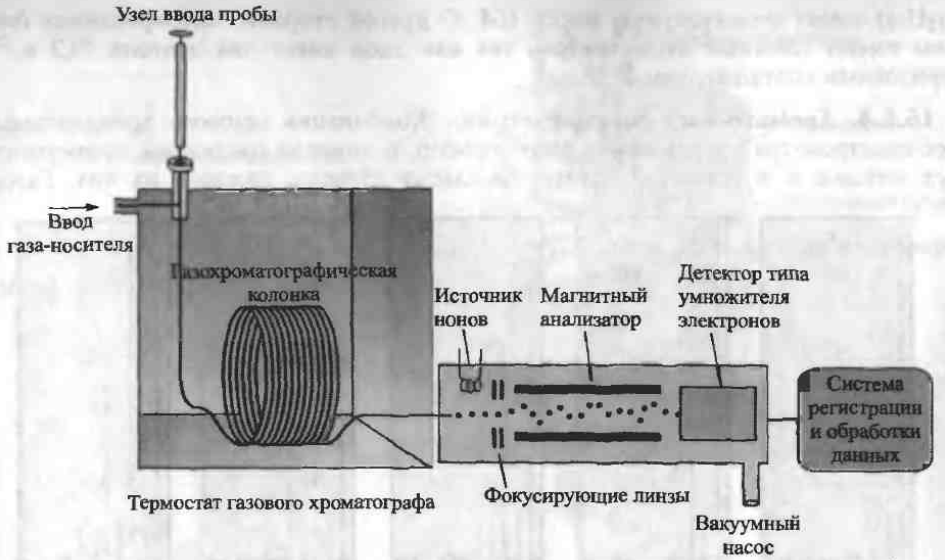


Рис. 15.17. Схема типичного хромато-масс-спектрометра. Взято из: Skoog D. A., Holler E. J., Nieman T. A. Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders College, Harcourt Brace College, 1998.

Хроматография позволяет с высокой эффективностью разделять легколетучие соединения, но не может однозначно идентифицировать их. Масс-спектрометрия дает детальную структурную информацию о большинстве соединений, по которой можно их идентифицировать, но при этом требуются чистые соединения. При совместном использовании двух методов газовой хроматографией разделяют и испаряют соединения анализируемой пробы и затем последовательно вводят эти соединения в масс-спектрометр, в котором будет получен уникальный масс-спектр каждого соединения и проведена его идентификация. При использовании капиллярных газохроматографических колонок скорости потоков достаточно низкие, чтобы газовый хроматограф непосредственно подсоединить к масс-спектрометру (рис. 15.17).

Хромато-масс-спектрометрию можно использовать для идентификации компонентов в сложных по составу проб, взятых из окружающей среды. «Отпечатки пальцев» в виде масс-спектров могут быть сопоставлены со спектрами базы данных, в которой содержатся более 100 000 масс-спектров. Компьютерная программа сопоставляет масс-спектры пробы с масс-спектрами базы данных, выбирает пять наиболее близких и выдает аналитику «индексы соответствия», которые показывают, насколько близким является соответствие известных и неизвестных веществ.

Хромато-масс-спектрометрию также используют для определения концентраций одного или нескольких веществ в сложной смеси. Определение количества может быть основано на нахождении площадей пиков в масс-хроматограммах или на определении сигнала отдельного иона. Когда используется техника определения отдельного иона, сканирование во всем спектре масс не проводится. Вместо этого масс-спектрометр сканирует интересующую массу и затем переходит к сканированию другой массы. Из-за того, что сканирование отдельных ионов в масс-спектрометре может проводиться в течение более длительного времени, чувствительность масс-спектрометрии оказывается выше в 100–1000 раз. Для каждого интересующего соединения (иона, по которому проводится количественный анализ) выбирается характерная масса. При использовании данной техники масс-спектрометр переключается с одного

иона, по которому проводится количественный анализ, на другой по мере проведения анализа. В этом случае возможно анализировать пикограммовые (10^{-12} г) количества вещества.

Чтобы перевести площадь пика измеряемой массы в концентрацию вещества, необходимо прокалибровать прибор. Двумя основными используемыми методами являются методы внешней и внутренней калибровки. При внешней калибровке площадь масс-хроматограммы, для одного или более компонентов, определяется в результате ввода в хромато-масс-спектрометр известного количества анализируемого вещества. После этого в следующем эксперименте вводится неизвестная проба и в масс-спектрометре измеряется площадь каждой выбранной массы. Далее на основе данных для калибровочного стандарта рассчитываются концентрации всех анализируемых веществ.

Часто наилучшие результаты анализа достигаются при использовании внутренних стандартов, представляющих собой известные количества стандартов, которые добавляются к пробе до начала анализа. Например, внутренний стандарт добавляется к пробе почвы. После экстракции и концентрирования требуется измерить только отношение откликов анализируемой пробы и внутреннего стандарта. Это отношение, умноженное на количество внутреннего стандарта, дает количество введенного в

Таблица 15.6. Некоторые ионы при определении количеств полиядерных ароматических углеводородов методом 8275А Агентства по защите окружающей среды.

Соединение	Масса определяемого иона
1,2,4-трихлорбензол	180
Нафталин	128
Аценафтилен	152
Аценафтен	153
Дибензофуран	168
Флуорен	166
4-бромфенилфениловый эфир	248
Гексахлорбензол	284
Фенантрен	178
Антрацен	178
Флуоронатен	202
Пирен	202
Бензантрацен	228
Хризен	228
Бензо[б]флуорантен	252
Бензо[к]флуорантен	252
Бензо[а]пирен	252
Индено(1,2.3-cd)пирен	276
Дибензо[a,h]антрацен	278
Бензо[g,h,i]перилен	276

хромато-масс-спектрометр вещества. Это значение переводится в концентрацию при учете степени разбавления.

Наилучшими являются внутренние стандарты, которые химически очень похожи на анализируемые вещества. Любые потери анализируемого вещества при приготовлении и анализе пробы дублируются потерями внутренних стандартов. В качестве внутренних стандартов могут быть использованы гомологи, но наилучшие стандарты — изотопные модификации измеряемого вещества.

15.5.5. Анализ диоксинов и фуранов методом хромато-масс-спектрометрии. Метод 613 Агентства по защите окружающей среды используется для определения количества 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксина в коммунальных и промышленных сточных водах. Это вещество имеет элементарную формулу $C_{12}H_4O_2Cl_4$ и молекулярную массу 320. В этом методе требуется добавить один из двух возможных изотопномеченных внутренних стандартов. Стандарты синтезируются при использовании изотопов, которые сделают стандарты тяжелее, чем вещество с природным изотопным составом. В случае, если в молекуле 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксина всеми атомами углерода будут ^{13}C, молекулярная масса будет равна 332, а если атомами хлора будут ^{37}Cl, молекулярная масса будет равна 328. Из-за того, что модификации данного вещества природного изотопного состава и изопнозамещенные являются химически идентичными, любые возможные потери вещества при приготовлении и анализе пробы будут одинаковыми для анализируемого вещества и стандартов. В результате измерения отношения масс 320/332 или 320/328 и умножения на количество внутреннего стандарта определяется количество анализируемого вещества в пробе анализируемой сточной воды. При использовании этого метода достигается предел определения 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксина в сточной воде порядка 2 частей на триллион.

15.6. Цитированная литература

1. Boethling R. S., Howard P. H., Meylan W. M., Stiteler W., Beauman J., Tirado N. Group contribution method for predicting probability and rate of aerobic biodegradation. Environmental Science and Technology. 1994. 28: 459–465.
2. Meylan W. M., Howard P. H., Boethling R. S., Aronson D., Printup H., Gouchie S. Improved method for estimating bioconcentration factor (BCF) from octanol-water partition coefficient. Environmental Toxicology and Chemistry. 1999. 18: 664–672.

15.7. Дополнительные источники информации

Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D., editors. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2000.

Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W.H. Freeman, 2003.

Skoog D. A., Holler E. J., Nieman T. A. Principles of Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, 1998.

Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

Интернет-сайт американского Агентства по защите окружающей среды: www.epa.gov

15.8. Вопросы и задачи

1. Какую функцию выполняют гормоны?
   а. Приведите два примера органов, на которые воздействуют гормоны?
   б. Назовите мужской половой гормон.
   в. Назовите женский половой гормон.
2. Какие вещества приводят к нарушениям эндокринной системы?
   а. Накапливаются ли эти вещества в пищевой цепи?
   б. Что такое «трансгенерационные» эффекты?
   в. Относятся ли эти явления только к дикой природе?
3. Имеют ли эстрогены и имитаторы эстрогенов похожее химическое строение?
   а. Действуют ли вещества, которые приводят к нарушениям эндокринной системы, без участия других веществ?
   б. Перечислите, какие эффекты вызывают вещества, имитирующие природные эстрогены?
   в. Оказывают ли влияние на женщин вещества, имитирующие природные эстрогены?
4. Что такое устойчивые органические загрязняющие вещества?
   а. Каким образом происходит их перенос?
   б. Каким образом может происходить перенос устойчивых органических загрязняющих веществ в арктический регион?
   в. Какие меры по решению проблемы устойчивых органических загрязняющих веществ предлагаются Стокгольмским соглашением?
5. В Стокгольмском соглашении внимание сосредоточено на веществах так называемой «грязной дюжины».
   а. Производятся ли вещества этой группы в США в наше время?
   б. Назовите четыре группы веществ, относящихся к «грязной дюжине».
   в. Интенсивно производились 10 веществ из 12 веществ этой группы. Какой источник двух оставшихся веществ?
6. Ответьте на следующие вопросы, касающиеся полихлорированных углеводородов:
   а. Происходит ли биологическое накапливание этих веществ?
   б. Растворимы ли в воде эти вещества?
   в. Разлагаются ли эти вещества?
7. Опишите процесс биологического накапливания полихлорированных углеводородов в пищевой цепи.
8. Назовите четыре встречающихся в природе инсектицида.
9. Какой основной источник 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина?
   а. Происходит ли биологическое накапливание этого вещества?
   б. Растворяется ли оно в воде?
   в. Разлагается ли оно в окружающей среде?

10. Что такое «оранжевый реагент»?
    а. Смесью каких веществ являлся этот реагент?
    б. Напишите реакцию синтеза 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т) из трихлорфенола.
    в. Каким образом при синтезе трихлорфенола в качестве побочного продукта может образовываться 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин?
11. Назовите четыре области промышленного применения полихлорированных бифенилов.
    а. Нарисуйте структуру бифенила.
    б. Нарисуйте структуры нескольких полихлорированных бифенилов.
    в. Горят ли полихлорированные бифенилы?
12. Было показано, что устойчивые органические загрязняющие вещества способны имитировать эстрогены.
    а. Изобразите химическое строение эстрогена.
    б. Является ли строение 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина подобным строению эстрогена?
    в. Способны ли устойчивые органические загрязняющие вещества связываться с местами связывания эстрогена?
13. Устойчивые органические загрязняющие вещества могут оказывать влияние на эндокринную систему.
    а. Назовите четыре экспериментальных факта, которые доказывают это предположение в случае животных.
    б. Назовите два экспериментальных факта, которые доказывают это предположение в случае людей.
    в. Какая функция у эндокринной системы?
14. Сравните список устойчивых, биологически накапливаемых и токсичных химических веществ, составленный американским Агентством по защите окружающей среды, со списком двенадцати загрязняющих веществ Стокгольмского соглашения.
15. Выяснения каких вопросов требует Агентство по защите окружающей среды до начала производства?
    а. На основе какого закона Агентство обязывает проверять все новые химические вещества?
    б. На основе какого закона Агентство обязывает проверять все новые пестициды?
    в. Что такое программа установления устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ («PBT Profiler»)?
16. В программе установления устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ («PBT Profiler») физико-химические свойства используются для оценки многих физических свойств.
    а. Что можно сказать о растворимости химического соединения в воде, если оно имеет высокую температуру плавления?
    б. Если соединение имеет высокое давление пара, то будет ли его способность оказывать воздействие в результате вдыхания выше, чем в случае соединения с низким давлением пара?

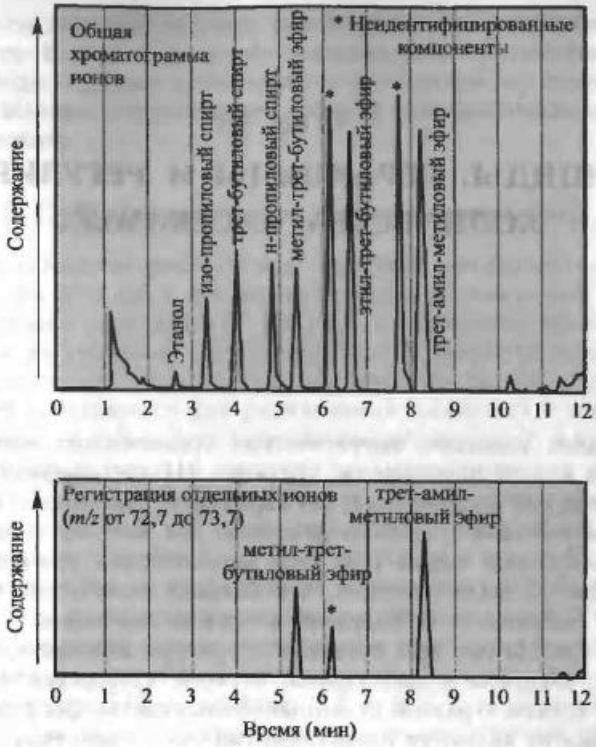
17. Поведение органических соединений в окружающей среде можно оценить на основе коэффициентов распределения в системе октанол–вода.
    а. Как экспериментально определить коэффициент распределения в системе октанол–вода?
    б. В каких единицах измеряется коэффициент распределения?
    в. Почему в этом тесте используется октанол?
18. Какие заключения можно сделать из того, что соединение имеет высокую растворимость в воде?
    а. Быстро ли оно будет адсорбироваться почвой?
    б. Можно ли ожидать, что оно будет быстро разлагаться микроорганизмами?
    в. Можно ли ожидать, что будут происходить быстрые реакции гидролиза и фотолиза?
19. Расположите ДДТ, альдрин, хлордан и диэльдрин в порядке уменьшения логарифмов коэффициентов распределения в системе октанол–вода (табл. 15.3). Установите корреляции между строением молекул этих соединений и значениями коэффициентов распределения. Для каких из этих веществ следует ожидать наименее вероятную способность к биологическому накоплению?
20. Расположите бензол, орто-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол и ДДТ в порядке уменьшения коэффициентов распределения в системе октанол–вода. Установите корреляции между строением молекул этих соединений и значениями коэффициентов распределения. Для каких из этих веществ следует ожидать наименее вероятную способность к биологическому накоплению?
21. Некое сельскохозяйственное предприятие на Среднем Западе США загрязнено альдрином. Предварительные тесты показали, что основное загрязнение находится ниже уровня подземных вод. Средняя концентрация загрязняющего вещества в подземной воде составляет 1 мг/л. Измеренное содержание почвенного углерода составляет 0,2%, поровая вода занимает 50% объема водоносного слоя. Оцените значения коэффициента распределения альдрина в системе октанол–вода, коэффициент сорбции и массу альдрина в расчете на единицу массы почвы.
22. Дайте определение закона Генри.
    а. Что такое константа Генри?
    б. Объясните два различных способа расчета константы Генри.
    в. Какой вывод позволяет сделать большая величина константы Генри относительно судьбы вещества?
23. Что такое антиандрогенный эффект?
24. Сформулируйте три категории, которые используются в программе «PBT Profiler» для описания устойчивости химического вещества.
    а. Как определяется время полураспада вещества в атмосфере?
    б. Как определяется время полураспада вещества в воде, почве и осадке?
    в. По прошествии какого количества периодов полураспада вещество считается разложившимся?
25. Каким образом в программе «PBT Profiler» определяется постоянная токсичность химического вещества?
    а. Что такое экологическая программа взаимозависимости структуры и активности (ECOSAR)?
    б. Что такое зависимость структуры и активности?
    в. Почему при сравнениях используются водные организмы?

26. Для какого из веществ, формальдегида или диэльдрина, следует ожидать, что оно будет испаряться из воды и накапливаться в воздухе?
27. Определите характеристики устойчивости, способности к биологическому накоплению и токсичности гексахлоргексана. С использованием программы «PBT Profiler» установите, устойчиво ли это соединение. Определите время полураспада в воздухе, воде, почве и осадке. Установите, будет ли это вещество накапливаться биологически и следует ли его рассматривать как токсичное.
28. Определите характеристики устойчивости, способности к биологическому накоплению и токсичности бензидина. С использованием программы «PBT Profiler» установите, устойчиво ли это соединение. Определите время полураспада в воздухе, воде, почве и осадке. Установите, будет ли это вещество накапливаться биологически и следует ли его рассматривать как токсичное.
29. Определите характеристики устойчивости, способности к биологическому накоплению и токсичности изосафрола. С использованием программы «PBT Profiler» установите, устойчиво ли это соединение. Определите время полураспада в воздухе, воде, почве и осадке. Установите, будет ли это вещество накапливаться биологически и следует ли его рассматривать как токсичное.
30. Определите характеристики устойчивости, способности к биологическому накоплению и токсичности 3-метилфенола. С использованием программы «PBT Profiler» установите, устойчиво ли это соединение. Определите время полураспада в воздухе, воде, почве и осадке. Установите, будет ли это вещество накапливаться биологически и следует ли его рассматривать как токсичное.
31. Почему разделительная колонка в газовом хроматографе находится в отдельном термостате?
    а. Что такое изотермическое разделение?
    б. Почему в некоторых случаях используется программируемое изменение температуры?
32. Изобразите схему газового хроматографа, который можно применять для анализа устойчивых органических загрязняющих веществ «грязной дюжины».
    а. Каким образом проба вещества вводится в газовый хроматограф?
    б. Почему используют силиконовые стационарные фазы?
    в. Почему в качестве подвижной фазы используют гелий?
33. Поясните следующие характеристики колонок в газовой хроматографии.
    а. Какую длину обычно имеют колонки?
    б. Какой диаметр обычно имеют колонки?
    в. Стационарную фазу какой структуры обычно используют в методе 8180 Агентства по защите окружающей среды?
34. Изобразите схему детектора захвата электронов, используемого в газовой хроматографии.
    а. Поясните, как он работает.
    б. Почему он обладает очень высокой чувствительностью к хлорированным соединениям?
    в. Поясните, можно ли применять этот детектор для определения бензина в почве?
    г. Какой тип детектора можно использовать в газовом хроматографе при определении бензина в почве?

35. При разделении 1 ммоль хлорбензола и 1,50 ммоль 1,2,4-трихлорбензола газовой хроматографией были получены пики с площадями, равными 915 и 1485 относительных единиц соответственно. Когда к некоторой пробе, содержащей 1,2,4-трихлорбензол, добавили 0,50 микромоль хлорбензола, были получены газохроматографические пики с площадями, равными 838 и 814 относительных единиц соответственно. Какое количество 1,2,4-трихлорбензола содержалось в этой пробе?
36. Почему в аналитическом методе 8081 Агентства по защите окружающей среды газохроматографическое разделение должно быть подтверждено на второй газохроматографической колонке? Почему в этом методе не используется хромато-масс-спектрометр?
37. При разделении стандартного раствора, содержащего $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ М тетрахлорбензола и $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ М хлортолуола (внутренний стандарт) в метиленхлориде были получены пики с площадями, равными 398 и 768 относительных единиц соответственно. Один литр речной воды экстрагировали 50 мл метиленхлорида и после отделения водного слоя метиленхлоридный слой был сконцентрирован до 2 мл. Затем к полученному раствору добавили $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ моля хлортолуола, являющегося внутренним стандартом. При газохроматографическом разделении экстракта были получены пики хлортолуола и тетрахлорбензола с площадями, равными 625 и 530 относительных единиц соответственно. Чему равна концентрация тетрахлорбензола в речной воде, выраженная в частях на миллиард?
38. На Интернет-странице Американского каталога методов анализа окружающей среды (www.nemi.gov) найдите следующую информацию:
    а. Два метода определения хлорсодержащих пестицидов в воде с использованием газового хроматографа с детектором захвата электронов.
    б. Метод определения органических веществ в воде хромато-масс-спектрометрией.
    в. Метод определения концентрации бензола в воде.
39. Дайте определение удерживаемого объема в газовой хроматографии.
    а. Что такое время удерживания?
    б. Почему скорость потока поддерживают постоянной?
    в. Каким образом идентифицируются пики в газовой хроматографии?
40. На Интернет-странице Американского каталога методов анализа окружающей среды (www.nemi.gov) найдите следующую информацию:
    а. Два метода определения гептахлора в воде с использованием газового хроматографа с детектором захвата электронов.
    б. Метод определения токсафена в воде хромато-масс-спектрометрией.
    в. Метод определения концентрации мирекса в воде.
41. Изобразите схему масс-спектрометра.
    а. Как в источнике масс-спектрометра получаются ионы?
    б. Может ли масс-спектрометр работать при атмосферном давлении?
    в. Каким образом ионы разделяются по массам?
42. Что такое молекулярный ион?
    а. Что такое осколочный ион?
    б. Что такое молекулярный ион бензо(а)пирена?
    в. Что такое молекулярный ион фенола?
    г. Что такое молекулярный ион дибензила?

43. В осадке был обнаружен пара-хлорбензол. Какие величины m/z и интенсивности следует ожидать для его молекулярного иона (подсказка: посмотрите данные по природному изотопному составу хлора).
44. Изобразите схему хромато-масс-спектрометра.
    а. Каким образом в хромато-масс-спектрометр вводится проба?
    б. Мешает ли гелий, используемый в качестве газа-носителя, масс-спектральному определению массы компонента пробы?
    в. Как в хромато-масс-спектрометрии определяется количество компонента в пробе?
45. В осадках происходит химическая реакция, в ходе которой ртуть превращается в диметилртуть. Какие величины m/z и интенсивности следует ожидать для его молекулярного иона (подсказка: посмотрите данные по природному изотопному составу ртути).
46. В чем различие между хроматограммой всех ионов и хроматограммой отдельного иона?
47. В методе 613 Агентства по защите окружающей среды используется изотопомеченный 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин.
    а. Какой молекулярный ион образуется из этого соединения, меченного изотопом ^{13}C по всем атомам углерода?
    б. Какой молекулярный ион образуется из этого соединения, меченного изотопом ^{37}Cl по всем атомам хлора?
48. На Интернет-странице Американского каталога методов анализа окружающей среды (www.nemi.gov) найдите следующую информацию:
    а. Два метода определения концентрации диоксина.
    б. Метод определения фуранов.
    в. Какой предел определения этих методов?
49. Метил-трет-бутиловый эфир добавляют к бензину для решения проблемы улучшения состояния воздуха (глава 5). Из протекающих хранилищ бензина это вещество попало в окружающую среду и было обнаружено в подземных водах. Методом хромато-масс-спектрометрии метил-трет-бутиловый эфир можно определять на уровне частей на миллиард. Это вещество производится в промышленности и в нем содержатся примеси. Двумя такими примесями являются этил-трет-бутиловый эфир и трет-амил-метиловый эфир.
    а. Какие величины m/z следует ожидать для молекулярных ионов, образующихся из двух последних веществ?
    б. Ниже показана общая хроматограмма пробы (взято из: D. A. Cassada, Y. Zhang, D. D. Snow, and R. F. Spalding, 2000. Trace analysis of ethanol, MTBE, and related oxygenated compounds in water using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. Anal. Chem. 72: 4654). Почему измеренная величина m/z оказалась равной 73? Ниже приведены значения m/z для трех соединений:

метил-трет-бутиловый эфир	этил-трет-бутиловый эфир	трет-амил-метиловый эфир
73	87	87
57	59	73
	57	71
		55



в. Почему отсутствуют пики с величинами m/z более 87?

г. Почему в случае этил-трет-бутилового эфира не образуется пик со значением m/z, равным 73?

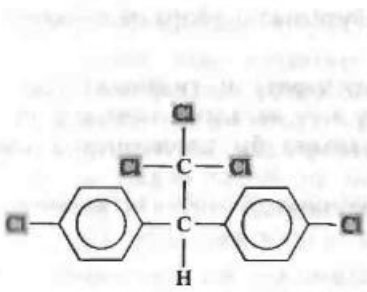
50. Тетрахлордиоксин (несколько изомеров) и гидрокситетрахлордибензофуран (несколько изомеров) имеют одну и ту же элементарную формулу $C_{12}H_4O_2Cl_4$. Предложите метод, который позволил бы одновременно анализировать все компоненты в осадке.

51. Приведите два примера хлорированных фуранов, встречающихся в окружающей среде.

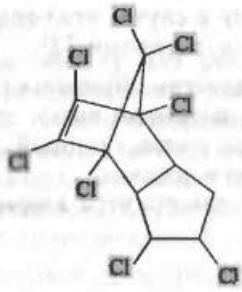
Глава 16

ИНСЕКТИЦИДЫ, ГЕРБИЦИДЫ И РЕГУЛИРОВАНИЕ КОЛИЧЕСТВА НАСЕКОМЫХ

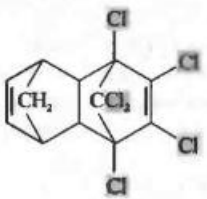
Тремя основными классами синтетических органических инсектицидов, которые используются в настоящее время, являются (1) хлорированные углеводороды, (2) фосфорорганические соединения и (3) карбаматы. Хлорированные углеводороды называются инсектицидами широкого действия, так как они уничтожают насекомых самых разнообразных видов. При этом они способны уничтожать и полезных насекомых. В главе 15 было показано, что большое количество хлорорганических пестицидов было запрещено и выделено в группу устойчивых органических загрязняющих веществ. На рис. 16.1 показаны структуры дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), хлордана, альдрина и диэльдрина, четырех хлорорганических пестицидов, которые входят в список «грязной дюжины». Большинство фосфорорганических соединений и карбаматов являются инсектицидами узкого действия, что означает, что они токсичны только для некоторых видов насекомых. Также они рассматриваются



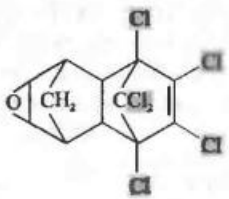
дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ)



хлордан



альдрин



диэльдрин

Рис. 16.1. Примеры устойчивых хлорорганических пестицидов, использование которых было запрещено. Взято из: M. D. Joesten, D. O. Johnston, J. T. Netterville, and J. L. Wood. World of Chemistry (Philadelphia: Saunders College Publishing, 1991).

как неустойчивые соединения, так как при попадании в окружающую среду они быстро разрушаются. В данной главе обсуждаются менее устойчивые инсектициды, аналитические методы, которые используются Агентством по защите окружающей среды для их определения в окружающей среде, и альтернативные методы контроля численности насекомых.

16.1. Фосфорорганические соединения

Все фосфорорганические инсектициды содержат пятивалентный атом фосфора. Подразделяют три подкласса фосфорорганических соединений, различающихся структурными особенностями молекул. На рис. 16.2 показаны примеры соединений всех трех классов и их строения. Соединения типа А являются эфирами фосфорной кислоты и в них отсутствует сера. Пример инсектицида типа А — дихлорофос (или дихлофос), который используется для уничтожения насекомых в хранилищах пищевых продуктов, теплицах и сельскохозяйственных помещениях, а также на крупном рогатом скоте. Дихлофос довольно токсичен для млекопитающих и величина LD_{50} для него составляет 25 мг/кг. В фосфоротиоатах (инсектициды типа Б) по сравнению с соединениями группы А кислород, присоединенный двойной связью к атому фосфора, заменен на серу. Паратион, который относится к группе Б, характеризуется величиной LD_{50}, составляющей всего 3 мг/кг, и является в 20 раз более токсичным для крыс, чем ДДТ. К фосфорорганическим соединениям типа Б также относится диазинон, который используется для уничтожения тараканов, чешуйницы, муравьев и мух в жилых строениях и непищевых помещениях. Диазинон также очень токсичен для птиц (для диких уток LD_{50} составляет 1,4 мг/кг). Ссылаясь на большую опасность для детей, американское Агентство по защите окружающей среды в 2000 году

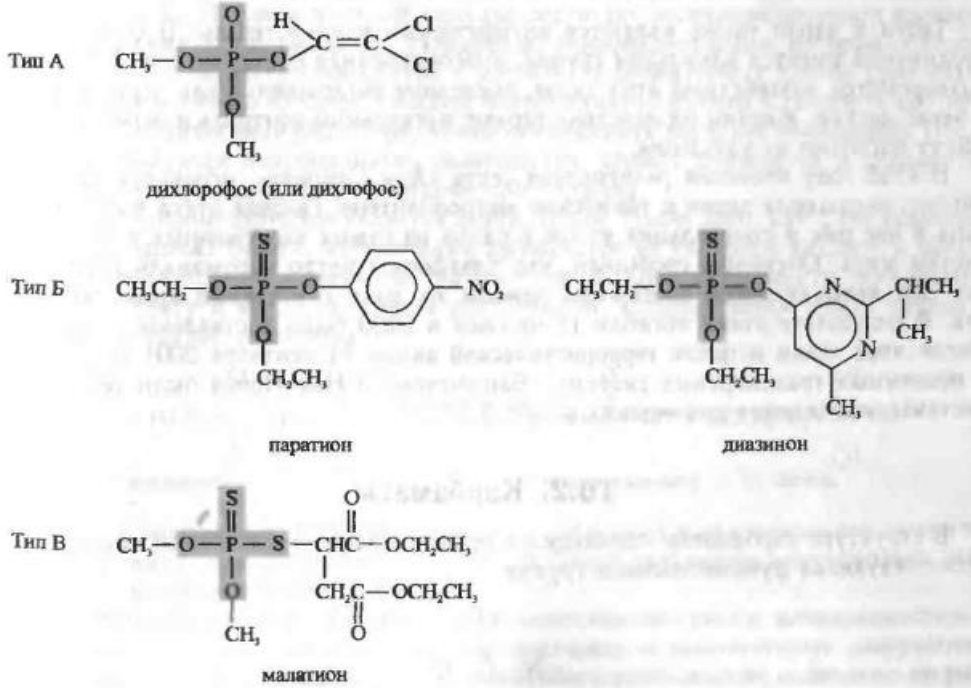
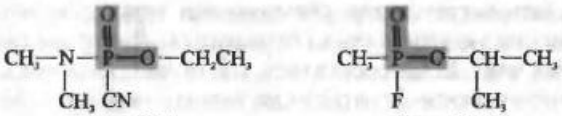


Рис. 16.2. Типы фосфорорганических инсектицидов.

запретило потребительское использование диазинона, продававшегося в качестве домашнего и садового инсектицида. К фосфорорганическим инсектицидам типа В относится малатион, активный компонент аэрозолей против мух. Малатион не очень токсичен для млекопитающих (LD_{50} составляет 880 мг/кг) и применялся в Калифорнии и во Флориде для уменьшения количества средиземноморской фруктовой мухи.

Производство фосфорорганических инсектицидов дешево, и они эффективны против различных насекомых. Фосфорорганические инсектициды относятся к нейротоксинам, которые дезактивируют холинэстеразу — фермент, который играет жизненно важную роль в передаче нервных импульсов вдоль нервных волокон. Попадание фосфорорганических соединений внутрь человека через желудочно-кишечный тракт может привести к нарушению частоты сердечного ритма, конвульсиям и даже к смерти. Из-за этого сельскохозяйственные работники при применении этих веществ должны одевать респираторы и защитную одежду. Другой недостаток фосфорорганических соединений связан с быстрым их распадом в окружающей среде, из-за чего для эффективного действия требуется их частое применение.

Во время Второй мировой войны германские химики разработали фосфорорганические газы табун и зарин нервно-паралитического действия. Табун имеет фруктовый запах, а зарин, который в четыре раза токсичнее табуна, запаха не имеет, и поэтому его труднее обнаружить. После окончания войны американская армия начала производить оба этих яда (они получили названия агент GA и агент GB), а также некоторые другие аналогичные яды.



Табун (GA) Зарин (GB)

Табун и зарин также являются ингибиторами холинэстеразы. В составе обоих соединений имеется алкильная группа, присоединенная к PO_2-группе. Если войска подвергаются воздействию этих газов, последние поглощаются как через кожу, так и через легкие. Жертвы их действия теряют мускульный контроль и через несколько минут погибают от удушения.

В 1995 году японская религиозная секта «Аум Синрике», исповедующая апокалипсис, распылила зарин в токийском метрополитене. Газовая атака была произведена в час пик в понедельник утром в одной из самых загруженных транспортных систем мира. Очевидцы сообщили, что платформы метро напоминали поля битвы, так как задыхающиеся пассажиры лежали на полу с потоками крови из носа и рта. В результате атаки погибли 12 человек и 5000 были доставлены в госпитали. После этой атаки и после террористической акции 11 сентября 2001 года в США в подземных транспортных системах Вашингтона и Нью-Йорка были установлены системы определения химических веществ.

16.2. Карбаматы

В структуре карбаматов, являющихся производными карбаминовой кислоты, имеется следующая функциональная группа:

Примеры — карбарил (севин) и альдикарб (темик) (рис. 16.3).

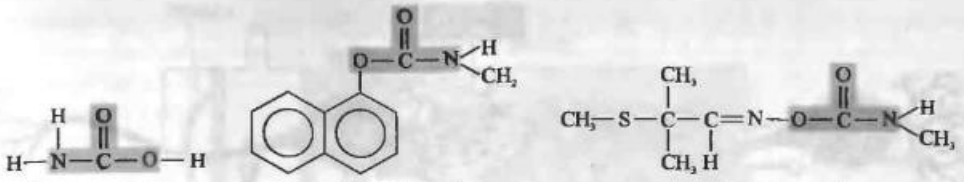


Рис. 16.3. Карбаматные инсектициды, такие как карбарил и альдикарб, являются производными карбаминовой кислоты.

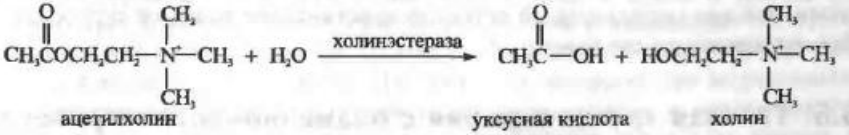
Хлорированные углеводороды и большинство фосфорорганических соединений уничтожают насекомых самых разнообразных типов, в том числе полезных, и поэтому их называют инсектицидами широкого действия. А большинство карбаматов являются инсектицидами узкого действия, что означает, что они токсичны лишь для некоторых типов насекомых. К сожалению, один из видов насекомых, убиваемых этими инсектицидами, — пчелы.

Карбаматы, так же как и фосфорорганические соединения, дезактивируют холинэстеразу. Они быстро разлагаются в тканях животных и разрушаются в окружающей среде. Также они намного менее токсичны для людей и млекопитающих, чем фосфорорганические соединения.

16.3. Передача нервных импульсов

Нервные импульсы передаются вдоль нервных волокон в виде электрических сигналов. Чтобы перейти на конце одного нервного волокна на рецептор следующего нервного волокна, импульс должен преодолеть небольшой промежуток, называемый синапсом (рис. 16.4). Когда нервный импульс достигает окончания нервного волокна, выделяются химические вещества, называемые нейромедиаторами, которые позволяют импульсам преодолеть промежуток и достигнуть рецепторных клеток принимающего импульс нервного волокна. Каждый нейромедиатор должен в точности соответствовать специфическому рецептору, чтобы осуществить передачу сообщения. После получения импульса нейромедиатор разрушается, синапс очищается и становится готовым к приему следующего электрического сигнала.

Важным нейромедиатором является ацетилхолин. После того, как с его помощью импульс преодолеет синапс, ацетилхолин распадается на уксусную кислоту и холин. Реакция катализируется ферментом холинэстеразой. Другие ферменты превращают уксусную кислоту и холин обратно в ацетилхолин, который затем может передать следующий импульс через синапс:



Различные нейротоксины прерывают цикл ацетилхолина в различные его моменты. Они или блокируют рецепторные участки, или блокируют синтез ацетилхолина, или ингибируют фермент холинэстеразу.

Фосфорорганические и карбаматные инсектициды являются антихолинэстеразными ядами, которые дезактивируют холинэстеразу и препятствуют разрушению ацетилхолина. Эти яды связываются с ферментами и тем самым не позволяют им разлагать ацетилхолин. По мере образования ацетилхолина быстро распространяются

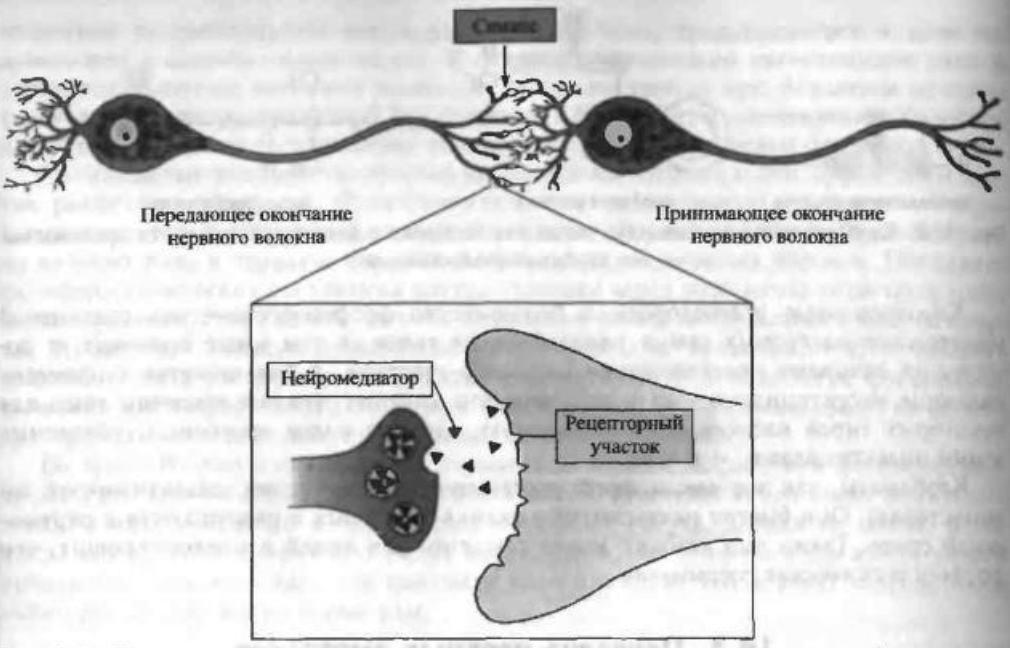


Рис. 16.4. При передаче нервного импульса с одного нервного волокна на другой электрический сигнал вызывает выделение молекул нейромедиатора на передающем окончании одного нервного волокна. Молекулы нейромедиатора пересекают синапс и подходят к рецепторным участкам другого нервного волокна.

нервные импульсы; нервы, мускулы и другие органы испытывают чрезмерное возбуждение. Сердцебиение становится неравномерным, вызывая конвульсии и смерть.

16.4. Анализ фосфорорганических инсектицидов в воде

Метод 614 Агентства по защите окружающей среды описывает метод анализа фосфорорганических инсектицидов в коммунальных и промышленных сточных водах. Этот метод является газохроматографическим и аналогичен методу определения хлорорганических инсектицидов, рассмотренному в главе 15. Из-за того, что в фосфорорганических инсектицидах нет атомов хлора, детектор захвата электронов к этим соединениям сравнительно мало чувствителен. В методе 614 используется газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектором. Этот метод очень селективен, так как используемый детектор чувствителен только к сероорганическим и фосфорорганическим соединениям.

16.5. Газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектором

Пламенно-фотометрический детектор используется для определения пестицидов в воде и пище. Детектор чувствителен к соединениям, содержащим серу и фосфор. Как показано на рис. 16.5, химические соединения, разделенные в капиллярной хроматографической колонке, смешиваются с H_2 и O_2 на входе в детектор. В детекторе органические соединения сжигаются в водородном пламени, в котором соединения серы и фосфора испускают свет в процессе хемилюминесценции. Между пламенем

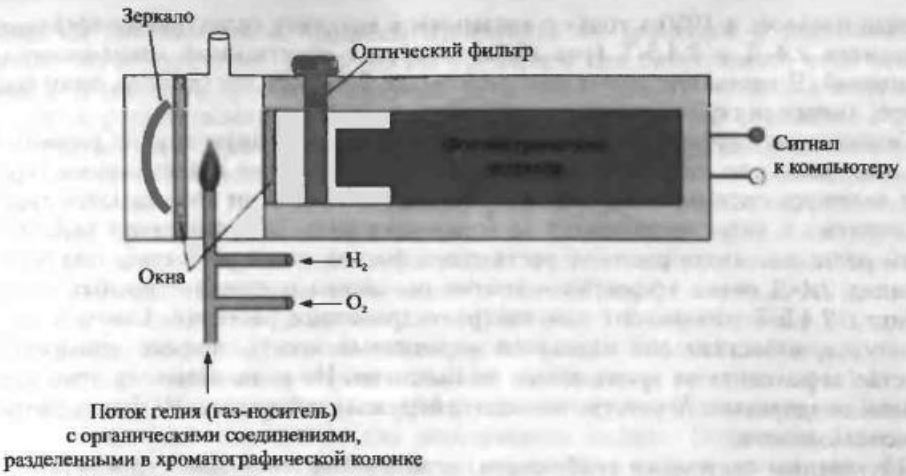


Рис. 16.5. Пламенно-фотометрический детектор. Взято из: Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

и детектором помещен оптический фильтр, обеспечивающий селективность к сере или фосфору. Для обеспечения чувствительности только к фосфорорганическим соединениям используется фильтр с длиной волны 526 нм, а для обеспечения чувствительности только к сероорганическим соединениям — фильтр с длиной волны 394 нм. Количество света, попадающее на детектор, пропорционально количеству соединения в пламени.

16.6. Гербициды

Помимо живых паразитов сельскохозяйственным специалистам приходится бороться с сорняками, которые соревнуются с культурными растениями за питательные вещества и воду. Традиционным методом ограничения роста сорняков является пахота. Обычно при вспашке верхние 25–40 см почвы переворачиваются. При этом сорняки оказываются на глубине и погибают от недостатка воздуха. После этого перед посадкой сельскохозяйственных растений почву боронят, разбивая большие комья. В период роста растений проводят их обработку, уничтожая сорняки.

После введения в практику в 1950-х годах селективных гербицидов необходимость некоторых из этих этапов была значительно уменьшена и в настоящее время непахотное земледелие интенсивно используется в большинстве развитых стран. Для уничтожения сорняков применяют гербициды и затем в одной и той же операции машина нарезает борозды, вносит удобрение и семена и закапывает их. Погибшие в результате воздействия гербицидов сорняки остаются в качестве мульчи, защищающей почву от эрозии и потери воды. Непахотное земледелие при использовании гербицидов позволяет экономить огромное количество энергии и человеческого труда. При этом также уменьшается потеря почвенного слоя в результате эрозии. Методы непахотного земледелия благоприятны и для работников сельского хозяйства, и для водной экосистемы.

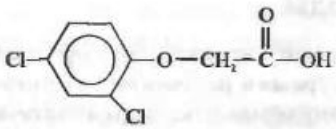
Первые химические вещества, применяемые для ограничения роста сорняков, были неселективными. В качестве таких веществ использовали хлорат натрия ($NaClO_3$), серную кислоту, соли меди и многие другие неорганические вещества. Ценность таких гербицидов была ограниченной, так как они были способны уничтожать и сорняки и культурные растения, на которые они попадали. Массовое использование гер-

бицидов началось в 1950-х годах с введением в практику селективных органических гербицидов 2,4-Д и 2,4,5-Т (рис. 16.6а) и других родственных хлорфеноксильных соединений. В настоящее время приблизительно 50% всех пестицидов, применяемых в мире, являются гербицидами.

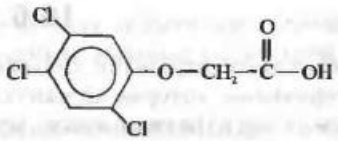
Селективные гербициды уничтожают только определенную группу растений, такую как травы или широколиственные растения. Наиболее селективными гербицидами являются системные гербициды. Это означает, что они поглощаются листьями или корнями и затем переносятся по всему растению. Они действуют подобно гормонам роста, заставляя растение расти столь быстро, что в результате оно погибает. Гербицид 2,4-Д очень эффективен против появления широколиственных сорняков. Гербицид 2,4,5-Т используют для контроля древесных растений. Смесь этих двух гербицидов, известная под названием «оранжевый агент», широко применялась в качестве дефолианта во время войны во Вьетнаме. Из-за вызываемых этим агентом проблем со здоровьем Агентство по защите окружающей среды в 1985 году запретило его использование.

Популярным системным гербицидом, использовавшимся для сдерживания роста многолетних трав, является глифосат, продаваемый под торговой маркой «Раундап» (рис. 16.6б). Из-за способности образовывать ион глифосат притягивается и присоединяется к ионообменным местам почвы, несмотря на очень хорошую растворимость в воде. Глифосат не накапливается биологически. Он усваивается микроорганизмами почвы, и период его полураспада в окружающей среде составляет приблизительно 60 дней.

Действие глифосата основано на ингибировании ферментов, необходимых для синтеза важных аминокислот тирозина и фенилаланина. Остановка этого важного биосинтетического процесса убивает растение. На животных глифосат не действует,

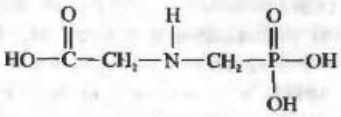


2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д)



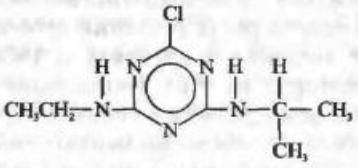
2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т)

а



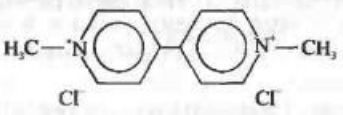
глифосат

б



атразин

в



паракватдихлорид

г

Рис. 16.6. Некоторые распространенные гербициды.

так как их биохимические процессы отличаются от процессов в растениях. Он действует на все растения, и его нельзя применять для селективного уничтожения сорняков. В сельском хозяйстве глифосат используют для уничтожения всех видов растений на участке земли и для его подготовки для непахотной обработки.

Другим важным гербицидом является атразин (рис. 16.6в), который интенсивно используют при производстве зерна по непахотной технологии. Атразин влияет на процесс фотосинтеза. Но он не оказывает эффекта на зерновые культуры и ряд других культурных растений, обладающих способностью превращать гербицид в безопасную форму. Однако сорные растения такой способностью не обладают и быстро погибают. Атразин не накапливается биологически и умеренно растворим в воде. Но он оказывает действие на земноводных. С переносимым по воздуху атразином связывают сокращение популяции лягушек в Скалистых Горах.

В качестве гербицидов также широко применяют паракват — 1,1'-диметил-4,4'-бипиридилийдихлорид (рис. 16.6г) и некоторые родственные соединения, в молекуле которых содержатся два пиридиновых кольца. Гербициды этого типа токсичны для большинства растений, но из-за того, что в почве они быстро распадаются, их можно использовать для уничтожения сорняков до того, как всходят культурные растения. Паракват токсичен для людей и применять его надо очень осторожно. Так как его используют повсеместно, то уже отмечались случаи заражения им пищевых продуктов и питьевой воды.

Анализ гербицидов 2,4-Д и 2,4,5-Т (методика 5.15.1 Агентства по защите окружающей среды) осуществляют экстракцией гербицида из воды, последующим разделением и определением количества газовой хроматографией с детектором захвата электронов. Этот метод аналогичен методу анализа хлорированных пестицидов, описанному в главе 15. С другой стороны, молекулы параквата очень полярные и не могут анализироваться газовой хроматографией. Температура, при которой паракват переходит в газообразное состояние, необходимое для проведения газохроматографического разделения, столь высокая, что происходит распад молекул. Из-за этого для определения концентрации параквата в питьевой воде используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при высоком давлении.

16.6.1. Анализ гербицидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Жидкостную хроматографию широко применяют для анализа химических соединений, которые непросто перевести в газообразное состояние для того, чтобы использовать газовую хроматографию. Большинтсво биологических веществ имеют слишком высокие температуры кипения или разлагаются при температурах ниже температуры кипения и поэтому их нельзя разделять газовой хроматографией. В методе ВЭЖХ используется насос, создающий высокое давление, чтобы заставить растворитель проходить через разделительные колонки, заполненные очень мелкими частицами, обеспечивающими высокоэффективные разделения. В методе 549.1 Агентства по защите окружающей среды ВЭЖХ используется для определения бипиридилиевых гербицидов параквата и диквата.

16.6.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Высокоэффективный жидкостный хроматограф высокого давления состоит из модулей, которые могут быть приобретены по отдельности. Как показано на рис. 16.7, хроматограф состоит из резервуара для растворителя, насоса, перекачивающего растворитель, устройства ввода пробы, разделительной колонки, детектора и системы обработки данных. Хроматограф этого типа очень похож на ионный хроматограф, который описан в главе 9. Разделение, в котором используется один растворитель постоянного состава, называется изократическим элюированием. В некоторых случаях эффективность разделения можно повысить использованием градиентного элюирования, при котором

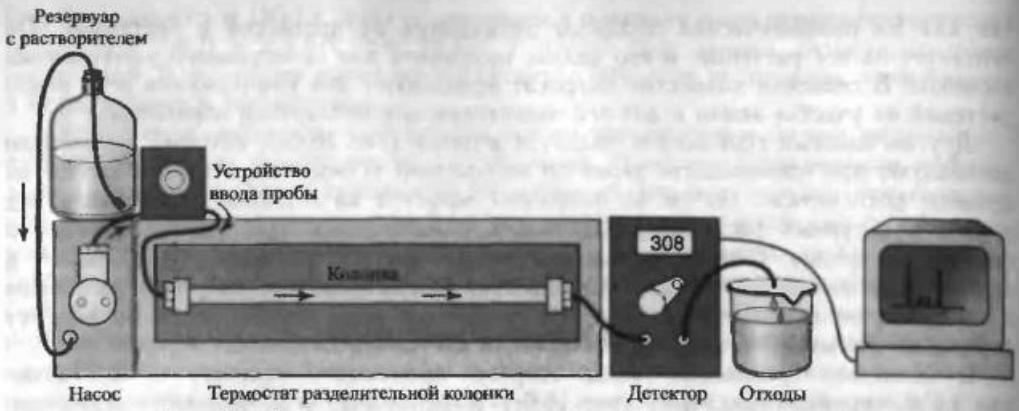


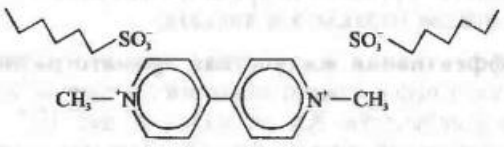
Рис. 16.7. Схема высокоэффективного жидкостного хроматографа.

применяют два растворителя с непрерывным изменением их соотношения. В отличие от газовой хроматографии, в которой подвижная фаза является газообразной, в жидкостной хроматографии через стационарную фазу движется жидкость.

Колонки для ВЭЖХ изготавливаются из нержавеющей стали и способны выдерживать давление до 350 атм. Колонки заполняются частицами стационарной фазы с диаметром от 5 до 30 мкм. В зависимости от вида ВЭЖХ разделения применяют частицы стационарной фазы из диоксида кремния, оксида алюминия, стекла, сополимера стирола и дивинилбензола или ионообменных смол. В методе 549.1 Агентства по защите окружающей среды используется разделительная колонка, заполненная шариками из сополимера стирола и дивинилбензола с диаметром 5 мкм.

В методе ВЭЖХ можно использовать многие детекторы различных типов: дифференциальный детектор по определению коэффициента преломления, детектор поглощения УФ-излучения, флуоресцентный детектор, испарительный детектор по анализу светорассеяния, электрохимический и масс-спектрометрический детекторы. В методе 549.1 используется УФ-детектор. Диакват анализируется при длине волны 308 нм, а паракват — при длине волны 257 нм. Поглощение УФ света при 308 нм прямо пропорционально концентрации параквата в пробе. Предел определения этим методом составляет менее 1 части параквата на миллиард.

Жидкая подвижная фаза готовится в результате смешивания буферного водного раствора с 1-гексансульфокислотой. Введенные в хроматограф бипиридилиевые гербициды, являющиеся четвертичными аммониевыми катионами, образуют ионные пары с анионами гексансульфокислоты:



Гексановый заместитель сульфокислоты притягивается к неполярной стационарной фазе, и ионные пары распределяются между жидкой и стационарной фазами. На рис. 16.8 показаны хроматограммы параквата, детектируемого при 257 нм, и диквата, детектируемого при 308 нм.

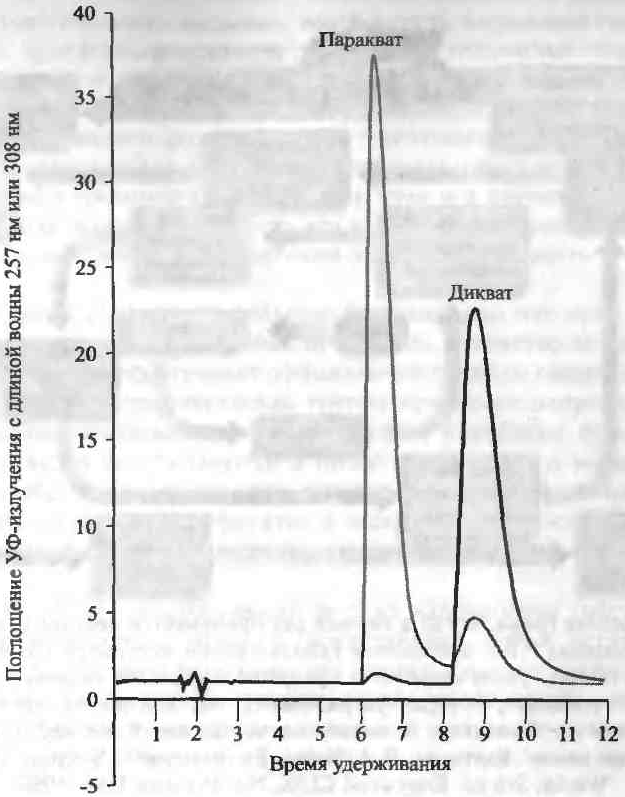


Рис. 16.8. Разделение параквата и диквата методом ВЭЖХ. Любезно предоставлено: Analytical Sales and Services, Inc., Pompton Plains, NJ.

16.7. Проблемы, вызываемые синтетическими пестицидами

Синтетические пестициды позволили снизить заболевания болезнями, переносимыми насекомыми, и значительно повысить урожайность зерновых культур. Но их применение также привело ко многим проблемам. Основные проблемы состоят в том, что у паразитов повышается устойчивость и пестициды представляют опасность для окружающей среды и для здоровья людей.

16.7.1. Пестицидная гонка. Из-за генетической изменчивости некоторые насекомые определенной популяции имеют более высокую устойчивость к пестицидам, чем другие. Когда некоторый участок впервые обрабатывают пестицидом, погибает большая часть насекомых, но более усточивые экземпляры выживают и дают потомство. При повторяющихся обработках одним и тем же пестицидом каждое поколение содержит бóльшую долю устойчивых насекомых. Контролировать насекомых становится возможным только в результате применения все большей дозы пестицида. Со временем может потребоваться новый, более эфективный пестицид. Другая проблема состоит в том, что после того, как удастся установить контроль над вредителями, часто происходит восстановление, при котором насекомые появляются в еще большем количестве.

Если одновременно с вредителями погибают полезные насекомые, природная экосистема нарушается и возникают дополнительные проблемы. Погибают пчелы,

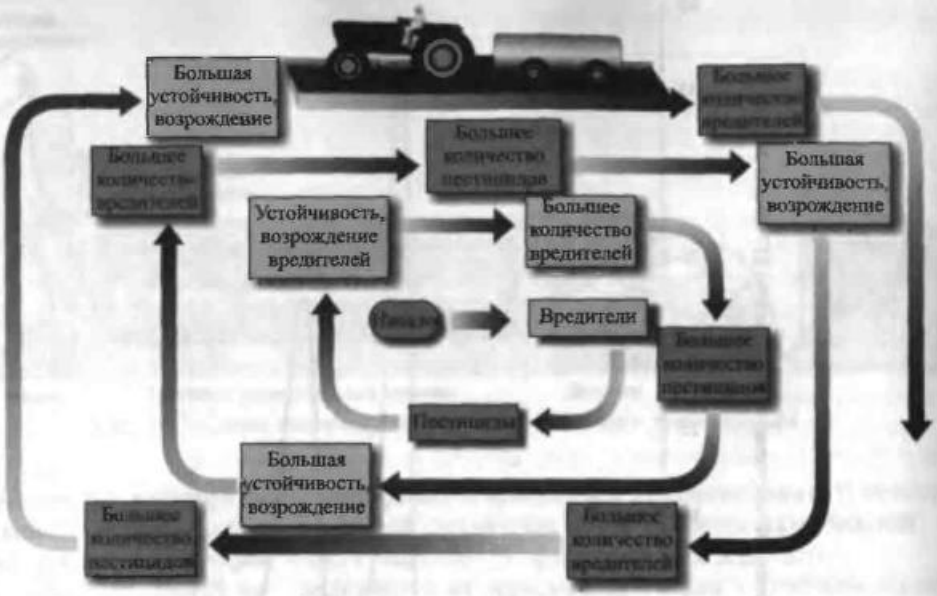


Рис. 16.9. Пестицидная гонка. Когда в первый раз применяется пестицид, погибает большинство вредных насекомых. При повтороном использовании пестицида количество насекомых, устойчивых к пестициду, увеличивается и требуется применять большее количество пестицида. Популяция насекомых, которая удерживалась под контролем, часто возраждается и требуется применять все большие и большие количества все более эффективных пестицидов в этом бесконечном цикле. Взято из: B. J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 3rd ed. Engewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1990.

которые опыляют культурные растения. Размножаются вредители, которые обычно уничтожаются их естественными врагами, и это вызывает вторичный всплеск количества вредителей. Работники сельского хозяйства оказываются вовлечены в пестицидную гонку (рис. 16.9), постепенно затрачивая все больше денег на бóльшие количества и большее разнообразие пестицидов, которые становятся все менее эффективными.

16.7.2. Влияние на здоровье людей. Наибольшему риску в результате действия пестицидов подвергаются сельскохозяйственные работники и работники предприятий, производящих пестициды. Зафиксировано большое количество случаев заболеваний и гибели людей, связанных с пестицидами. В частности, в слаборазвитых странах такие случаи имели место среди сельскохозяйственных работников, которые при применении пестицидов не предпринимали адекватные меры предосторожности или оказывались на обработанной территории до того, как пестицид распадется в безопасную форму. В этом отношении особенно опасны фосфорорганические соединения.

Самый ужасный случай в истории произошел в 1984 году в городе Бопале в Индии на предприятии компании «Юнион Карбайд», когда произошел выброс высокотоксичного газообразного метилизоцианата (CH_3NCO), используемого в производстве карбарила (севина) и других пестицидов. Погибло более 3000 человек и 14 000 получили тяжелые повреждения, такие как слепота, повреждения мозга, бесплодие, заболевания печени и почек. Много тысяч человек получили менее тяжелые повреждения.

Постоянную озабоченность вызывает возможность загрязнения воды устойчивыми пестицидами, просачивающимися через почву в подземные воды. Обеспокоившим примером оказался случай загрязнения родниковой воды этилендибромидом ($BrCH_2CH_2Br$), произошедшим в нескольких районах, где пестициды были применены в качестве почвенного фумиганта для уничтожения корневых нематод. Это вещество также применяли для защиты запасов зерна и впоследствии были зафиксированы недопустимые уровни его содержания в муке и в других пищевых продуктах. Хотя еще в 1970 году было показано, что это вещество вызывает рак у лабораторных животных, производителям и пользователям удавалось отложить его запрет вплоть до 1984 года.

В настоящее время существует большое беспокойство, что вред здоровью могут наносить остатки пестицидов в пищевых продуктах. Агентство по защите окружающей среды постепенно пересматривает официальные пределы содержаний пестицидов в пищевых продуктах. Потребительская группа призывает запретить большинство использований метилпаратиона, используемого для обработки фруктов, таких как персики, которые часто употребляются в пищу младенцами и маленькими детьми. Особенное беспокойство вызывают дети, так как в расчете на единицу веса обычно они съедают бóльшие количества фруктов и овощей, чем взрослые, а также потому, что у них проявляется бóльшая чувствительность к нейротоксинам и канцерогенам, чем у взрослых.

Биохимик Брюс Эймс, разработавший тест на канцерогены (обсуждался в главе 13), полагает, что опасность, которую представляют собой остатки пестицидов, преувеличивается. Он обратил внимание, что многие пищевые продукты, которые мы употребляем, такие как картофель, томаты, соевое масло, грибы, сельдерей, вино и пиво, содержат токсичные химические вещества, в том числе канцерогенные, и поэтому влияние природных токсинов намного превышает любое воздействие остатков пестицидов.

Помимо возможного воздействия пестицидов через пищу и воду, люди часто подвергаются воздействию пестицидного тумана, который переносится на большое расстояние от обрабатываемых районов. Другая проблема обусловлена огромными количествами гербицидов и других пестицидов, которые ежегодно применяются для обработки частных газонов, полей для гольфа и других несельскохозяйственных площадей. В США законодательство требует, чтобы Агентство по защите окружающей среды регистрировало и рассматривало возможность использования всех пестицидов.

16.8. Альтернативные методы регулирования количества насекомых

Ежегодно в мире вредители уничтожают третью часть всех производимых пищевых продуктов. Только в США ежегодные потери урожая из-за насекомых оцениваются в сумму свыше 4 миллиардов долларов. Общая численность насекомых в мире оценивается как приблизительно миллиард миллиардов (10^{18}), и 0,01% (10^{14}) составляют сельскохозяйственные вредители. Очевидно, что без определенных форм контроля численности вредителей произошло бы резкое падения производства питания и было бы невозможно прокормить население мира. К счастью, в настоящее время существуют некоторые альтернативы массовому применению синтетических пестицидов. В данном разделе будут рассмотрены биологические и химические методы контроля численности насекомых, которые не представляют собой угрозу для окружающей среды и здоровья людей.

16.8.1. Химические средства общения. *Феромоны.*

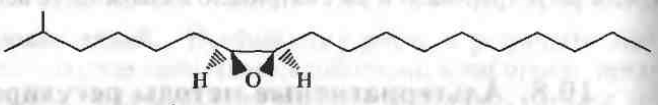
Феромоны представляют собой химические вещества, которые выделяются насекомыми и другими видами животных в качестве средств общения. Они используются для того, чтобы метить пути передвижения и территорию, привлекать партнеров. К настоящему времени были выделены из насекомых или синтезированы в лабораториях и применены для контроля численности вредителей ряд специфичных феромонов насекомых, которые выделяются женскими особями для привлечения мужских особей. Феромоны, эффективное действие которых проявляется на уровне пикограммовых количеств ($1 \cdot 10^{-12}$ г), можно использовать для привлечения мужских особей вредных насекомых в ловушки или их можно распылять над сильно зараженной насекомыми площадью. На обработанной территории самцы издают запах самок и это настолько сбивает с толку, что они перестают спариваться. Для контроля численности насекомых в настоящее время доступны приблизительно 30 феромонов насекомых.

Феромоны представляют собой привлекательный с точки зрения охраны окружающей среды способ контроля численности вредителей. Они специфичны для определенных видов и поэтому оказывают действие только на определенных вредителей. Феромоны разлагаются биологически, нетоксичны и эффективно действуют при очень низких концентрациях. Однако они дороги и их производство является очень трудным. Чтобы получить достаточное количество материала для анализа, требуется собрать многие тысячи насекомых. Много проблем представляют также идентификация и синтез требующихся феромонов.

Половые феромоны.

Ночная бабочка вида Lymnatria dispar не встречалась в Северной Америке и была завезена в США людьми, которые хотели основать производство шелка. Когда бабочки попали на свободу, они быстро размножились и из-за того, что могли питаться более чем 500 видами растений, уничтожили леса на севере США. Было установлено, что половой аттрактант женских особей бабочки — (Z)-7,8-эпокси-2-метилоктадекан. Синтетической приманке было дано торговое название Дисперлюр (Disparelur). Служба охраны лесов США размещает ловушки с данным веществом в лесах, чтобы изучать заражение бабочкой данного вида. Эти данные позволяют планировать стратегию борьбы с заражением.

Рис. 16.10. Ловушка для японских жуков.



Дисперлюр (Disparlure), половой аттрактант бабочки вида Lymnatria dispar, (Z)-7,8-эпокси-2-метилоктадекан

Половым феромоном женских особей японского жука Poplilla japonica является R-(Z)-5-(1-деценил)дигидро-2(3H)-фуранон. Синтетический перепарат этого вещества продается под торговым названием Джапанилюр (Japonilur). Ловушки с этим веществом, привлекающим мужских особей японского жука, знакомы многим в Америке, так как присутствуют во многих садиках перед домами (рис. 16.10). На самом деле размещение ловушки у вас перед домом может привести к большему урону вашему саду, так как привлеченные жуки часто питаются еще на пути к ловушке. Ловушка является

эффективной, но вам следовало бы подарить ее вашему соседу. В этом случае японские жуки из вашего сада заманивались бы в сад вашего соседа (не правда ли, прекрасный подарок).

Половой аттрактант мужских особей японского жука Poplilla japonica, Джапанилюр (Japonilur)

Обратите внимание, что по химическому строению половые аттрактанты ночной бабочки и японского жука являются сложными химическими соединениями со специфичной стереохимией. Так как молекула феромона должна соответствовать активному участку на усиках насекомого, то стереоизомер с аналогичным строением, но с отличной геометрией, не будет соответствовать рецептору. Из-за этого синтез таких феромонов является сложным, многостадийным процессом и стоимость синететического феромона очень высока. К счастью, в каждой ловушке требуется лишь ничтожное количество феромона.

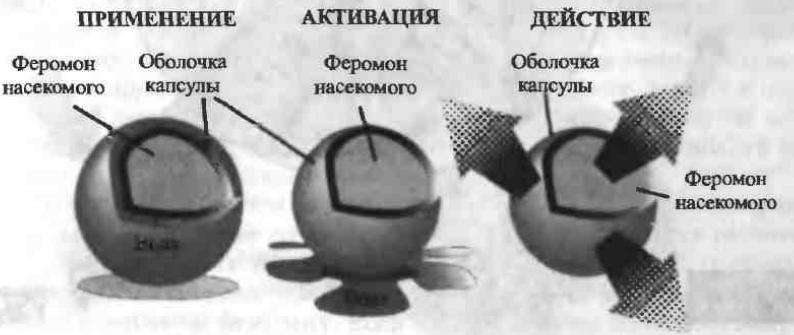


Рис. 16.11. Капсулированный феромон медленно выделяется из пространства в центре капсулы через оболочку капсулы. Вода через оболочку капсулы не проникает и не может гидролизовать феромон. Данный рисунок любезно предоставлен корпорацией 3М (создан в мае 1998 г.). Без разрешения корпорации 3М последующая репродукция недопустима.

Корпорация 3М производит феромон, прерывающий спаривание насекомых, в виде аэрозоля. Как показано на рис. 16.11, феромон помещается в микроскопические полимерные капсулы. Когда препарат распыляется в окружающей среде, активные вещества медленно выделяются. В том месте, где проведена обработка феромонным перепаратом 3М, в воздухе присутствует феромон и мужские особи не способны следовать за шлейфом женских особей. В результате нарушается процесс спаривания. Вследствие этого откладывается меньшая масса яиц и меньшее количество яиц в расчете на единицу массы, меньшее количество личинок приводят к меньшим потерям урожая. Корпорация 3М производит распыляемые феромоны для контроля многих насекомых, заражающих фруктовые деревья: виноградной ягодной моли, черноголовых огненных червей, спаржевых червей, сверлильщиков персиковых деревьев и восточных фруктовых мух. Распыляемые феромоны с медленным выделением активного вещества очень эффективны для контроля количества насекомых в коммерческих садах.

Половые аттрактанты направлены на препятствие спариванию взрослых насекомых (рис. 16.12). Если спаривание происходит, то феромоны не влияют на юве-

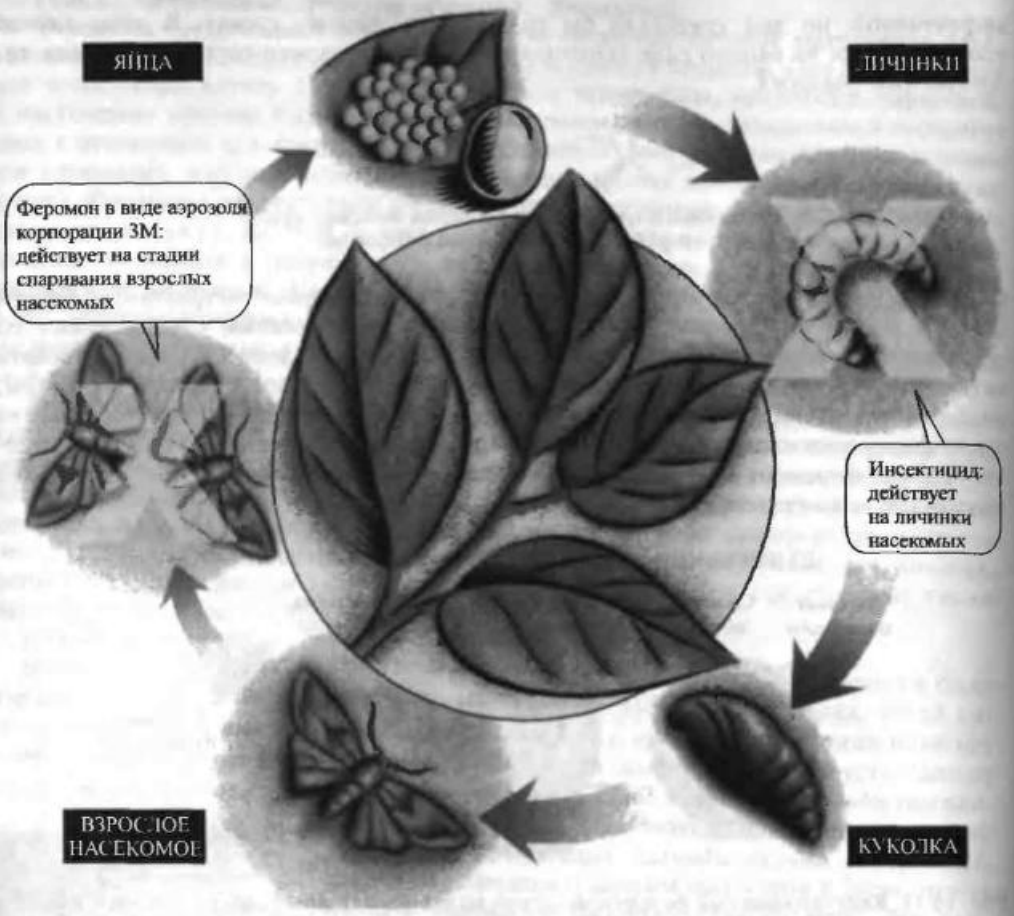


Рис. 16.12. Феромоны действуют на взрослых насекомых, в то время как коммерческие пестициды действуют на личинки насекомых. Данный рисунок любезно предоставлен корпорацией 3М (создан в мае 1998 г.). Без разрешения корпорации 3М последующая репродукция недопустима.

нильные формы, такие как личинки и гусеницы, которые наносят основной вред. Напротив, коммерческие пестициды поражают личинки насекомых.

Групповые и поисковые феромоны.

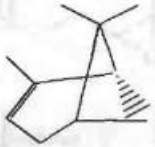
Бытовые насекомые, такие как тараканы и пчелы, посылают химические сигналы для привлечения других представителей данного вида с целью защиты или для указания пути к новому источнику пищи. Термиты вида Zootermopsis nevaensis, чтобы пометить свой путь, используют капроновую кислоту. Каждый из них постукивает кончиком брюшка по земле, чтобы усилить запах следа.

Капроновая кислота,
феромон термитов вида Zootermopsis nevaensis

Капроновую кислоту можно использовать для того, чтобы увести термитов из дома и направить в ловушку.

Некоторые виды термитов при опасности выделяют феромон тревоги. Феромон тревоги передает сигнал опасности, и они начинают убегать. Ниже показаны химические строения феромонов тревоги термитов видов Drepanotermes rubiceps и Nasutitermes exitosus.

Феромон тревоги термитов вида Drepanotermes rubiceps



Феромон тревоги термитов вида Nasutitermes exitosus

Применение феромонов тревоги в основании дома заставит термитов покинуть его.

Ювенильные гормоны.

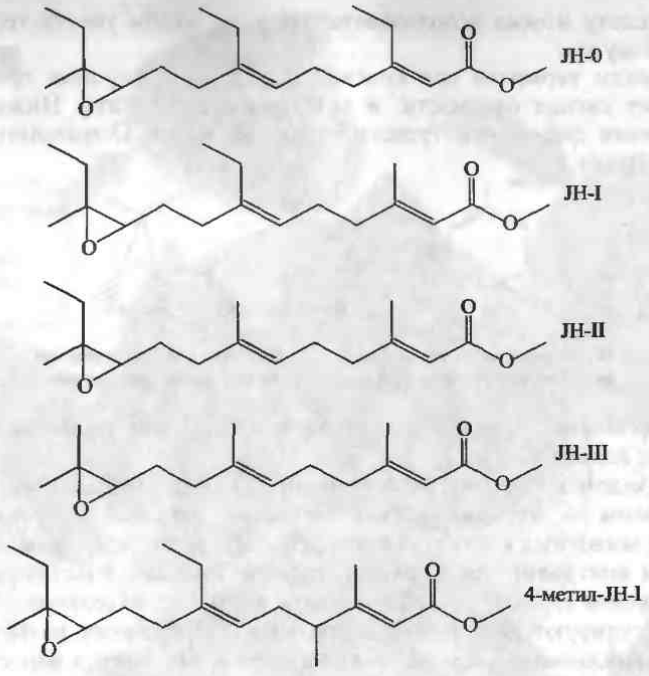
Другим подходом в борьбе с насекомыми является использование ювенильных гормонов. Гормоны — это химические вещества, которые получаются в особых растительных и животных клетках. Они переносятся с потоком крови к специфичным тканям, где они контролируют и служат промежуточными участниками многих видов физиологической активности. Ювенильные гормоны, выделяемые недоразвитыми насекомыми, регулируют ранние стадии развития. В процессе развития насекомого образование ювенильных гормонов прекращается и образуется взрослое насекомое. Если на недоразвившихся насекомых распылить ювенильные гормоны, то они остаются недоразвившимися и неспособными спариваться.

Ювенильный гормон является жизненно важным компонентом эндокринной системы насекомого. Ювенильные гормоны производятся и выделяются расположенной в основании мозга насекомого железой, называемой corpus allatum, поступают в гемолимфу и переносятся связывающими белками. В клетки они попадают в результате диффузии через клеточную мембрану. Если ювенильные гормоны попадают на яйца насекомых, то они не выводятся. Если ювенильными гормонами обработать личинки, то они не развиваются в нормальные куколки.

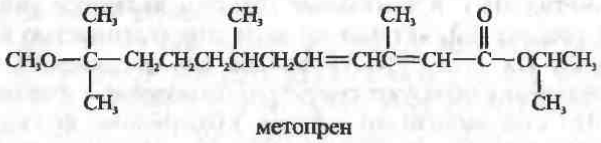
В 1972 году автор данной книги работал с группой ученых, которые выделили и идентифицировали ювенильный гормон лошадиной мухи Mustica bullata. Было выращено более 500 фунтов мух, измельчено и экстрагировано. Экстракт был подвергнут последовательному хроматографическому разделению, в результате которого было получено только 200 нг ювенильного гормона.

В различных насекомых были найдены по крайней мере пять встречающихся в природе структурно аналогичных соединений с ювенильной активностью: JH-0, JH-I, JH-II, JH-III и 4-метил-JH-I. Ювенильные гормоны являются уникальной группой сесквитерпеновых соединений, которые со всей определенностью были обнаружены только у насекомых. Их структура уникальна для соединений, встечающихся у животных. Эти соединения образуют семейство производных фарнезоловой кислоты. Представляется, что они выполняют многие эндокринные функции, в том числе влияя на рост, развитие и метаморфизм. У взрослых насекомых многих видов ювенильные гормоны регулируют репродуктивное развитие и влияют на сексуальное поведение. Также ювенильные гормоны участвуют в других видах процессов в различных тканях, в том числе в мозге, в жировом теле, летательных мускулах и добавочных железах.

Эпоксидные функциональные группы во всех встречающихся в природе ювенильных гормонах легко гидролизуются до диолов, что уменьшает активность ювениль-



ных гормонов. Были синтезированы соединения, похожие на ювенильные гормоны. Эти соединения структурно подобны ювенильным гормонам и стабильны. Их действие на личинки насекомых подобно действию ювенильных гормонов. Первый коммерческий аналог ювенильных гормонов, принятый в 1975 году Агентством по защите окружающей среды, называется метопреном (рис. 16.13). Лабильные эпоксидные функциональные группы, присутствующие в ювенильных гормонах, в метопрене заменены на устойчивые к гидролизу метоксидные группы. В результате этого метопрен более стабилен, чем ювенильные гормоны, и дешевле для производства. В различных композициях метопрен и родственные соединения были использованы для регулирования численности комаров, блох, тараканов и ряда других насекомых, являющихся вредителями в зрелом состоянии. Ювенильные гормоны не столь полезны против сельскохозяйственных вредителей в недоразвитом состоянии. Например, если их использовать против гусениц, то их эффект проявляется в том, что гусеницы быстрее растут и уничтожают большее количество растений в течение более длительного периода времени.



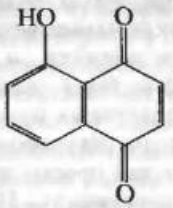
метопрен

Рис. 16.13. Метопрен является первым коммерческим аналогом ювенильных гормонов.

Алламоны.

Алламоны являются химическими соединениями, отвечающими за коммуникацию между видами и обеспечивающими определенное преимущество тем видам, которые их выделяют. Например, скунсы, чтобы предотвратить нападение на них хищников, выбрасывают струю мочи, в которой содержатся меркаптаны с омерзи-

тельным запахом. Растения и деревья также могут защищать себя от насекомых с помощью токсичных химических веществ, которые синтезируются в ответ на стресс. Например, в грецком орехе в качестве природного инсектицида синтезируется юглон:



юглон
листья грецкого ореха (Juglans)

Возможны и другие регуляторы роста насекомых, которые прерывают развитие на различных стадиях. Постоянно создаются все новые виды таких препаратов. Многообещающая разработка в этом направлении связана с ингибиторами роста хитина, которые нарушают образование хитина, вещества, составляющего основу оболочки насекомых. Без защитной оболочки насекомое обезвоживается и погибает.

16.9. Биологическое регулирование

В методах биологического регулирования вредители контролируются естественными врагами, в том числе хищниками, паразитами и вызывающими заболевания бактериями и вирусами. Чтобы быть эффективными, насекомые-хищники должны быть выбраны очень тщательно. Богомолы и божьи коровки, которые продаются коммерчески для использования в домашних садах, обычно малоэффективны в плане контроля вредителей. Численность богомолов быстро уменьшается из-за того, что они поедают и друг друга. Они готовы поедать полезных насекомых так же, как и насекомых-вредителей. Божьи коровки, если их выпустить не на стадии кормления, просто разлетаются.

Ядовитой для многих питающихся листьями гусениц является природная почвенная бактерия Bacillus thuringiensis. Представленная в продаже в виде порошка под названием Дипель, бактерия в течение многих лет использовалась садоводами. В виде аэрозоля ее также применяют против ночной бабочки. В 1972 было разрешено использование вируса против коробочных червей вида Heliothus zea, личинок моли, которые поражают сердцевину зерна (зерновые черви) и коробочки хлопчатника (хлопковые черви).

Хотя для идентификации подходящих биологических агентов требуются большие исследования, а их производство является трудным и дорогим, методы биологического сдерживания имеют много преимуществ. В общем случае этими методами уничтожаются только определенные виды, в то время как для других видов биологические агенты нетоксичны. Если такие агенты найдены, то их действие сохраняется, так как вредители не приобретают устойчивости к своим естественным врагам.

16.10. Стерилизация

Другим способом сдерживания вредителей является стерилизация насекомых. В этом случае разводится большое число вредных насекомых и затем под действием радиации они стерилизуются. Стерилизованные насекомые выпускаются в интересующем районе, и они спариваются с нормальными насекомыми, но при этом не дают

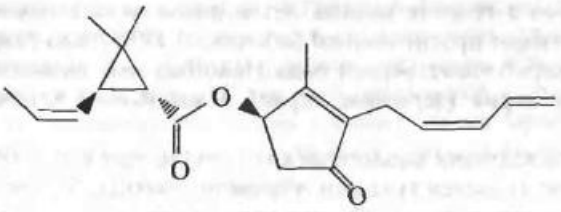
потомства. Этот метод эффективен только в том случае, если число стерилизованных насекомых достаточно для того, чтобы подавить природную популяцию нестерильных насекомых. Такая процедура дорога и имеет ограниченное применение, но она была очень успешно применена против смертельно опасного вредителя, имеющего английское название screwworm fly, и откладывающего яйца в открытых ранах крупного рогатого скота. В ране образуются личинки, и в результате инфекции животное часто погибает. Также стерилизация была успешно применена для сдерживания определенных видов тропических фруктовых мух.

Описанные альтернативные методы регулирования численности насекомых дают не столь быстрый результат и их не так просто использовать, как обычно применяемые синтетические органические инсектициды. Но они имеют много преимуществ с точки зрения охраны окружающей среды.

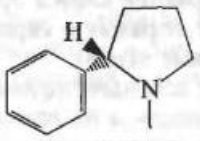
16.11. Будущее сельского хозяйства: снижение зависимости от химикатов

Давление со стороны защитников окружающей среды и потребителей, а также опасение, что рынок может отказаться от продуктов, содержащих остатки пестицидов, заставили работников сельского хозяйства вводить сельскохозяйственные технологии, в меньшей степени базирующиеся на массовом использовании синтетических удобрений и пестицидов. В штате Калифорния, где выращивается примерно 50% овощей и 40% фруктов и орехов от всего производства в США, число фермеров, не применяющих синтетических химикатов, значительно увеличилось за последние 10 лет. Они полагаются на интегрированное управление численностью насекомых, технологию, которая впервые была применена в 1960-х годах.

В этой технологии несколько методов ограничения насекомых объединены в тщательно спланированную по времени программу. Ее успешное осуществление базируется на знании метаболических процессов сельскохозяйственных растений и жизненных циклов специфичных для данных растений вредителей, а также на понимании взаимодействия вредителей с окружающей их средой. В технологии используются половые аттрактанты, стерилизация мужских особей, природные пестициды, такие как никотин, различные сорта растения пиретрум и природные враги.



пиретрин
(Chrisantemium)



никотин
(Nicotiana tobaccum)

Из-за того, что многие вредители питаются одной определенной растительной культурой, для предупреждения заражения насекомыми, грибками и микробами в результате их накопления в почве и растительных остатках введен прием чередования сельскохозяйственных культур от года к году. Времена посадки и уборки урожая подстраиваются таким образом, чтобы количество насекомых, погибающих из-за недостатка пищи в период между урожаями, было максимальным.

В программе интегрированного управления численностью насекомых не происходит полное уничтожение всех насекомых, а достигается поддержание их количества на уровне, достаточном для предотвращения экономических потерь. Данная програм-

ма не исключает использование синтетических пестицидов, а резервирует их для селективного использования на возможно более низком уровне и только там, где это абсолютно необходимо. Данные программы, которые обычно должны быть индивидуальными для каждой растительной культуры и соответствовать определенному типу почвы и климатическим условиям, дороги в плане подготовки и в них требуется большее вложение интенсивного человеческого труда, чем в обычные методы. Но в долгосрочной перспективе они становятся менее дорогими.

В 1989 году подход интегрированного управления численностью насекомых получил поддержку со стороны сельскохозяйственного отдела американского исследовательского совета. Было рекомендовано делать акцент на биологических методах ведения сельского хозяйства, включая интегрированное управление численностью насекомых, использование навоза и чередования культур для восстановления плодородия почвы, мульчирования и других нехимических средств борьбы с сорняками. В 1996 году подход интегрированного управления численностью насекомых был одобрен американским исследовательским советом, который выпустил документ, рекомендующий снижение применения синтетических пестицидов в сельском хозяйстве.

Потребители могли бы сыграть важную роль в уменьшении использования пестицидов, если бы они спокойнее относились к сорнякам на своих газонах (или переключились бы на другие грунтовые покрытия вместо травяных), или если бы они спокойно воспринимали бы фрукты и овощи с некоторыми дефектами. В настоящее время применяются многие пестициды не для повышения урожайности, а лишь для получения внешнего вида продукции, удовлетворяющей запросам многих потребителей.

16.12. Новые виды сельскохозяйственных растений

Производство зерна в мире резко увеличилось во второй половине XX века (рис. 16.14). Среди наиболее важных факторов, обусловивших такой рост, следующим после использования удобрений и пестицидов является появление новых видов растений, используемых для питания. В 1960-х годах в Индии, Южной Америке, во многих развивающихся странах путем селекционного скрещивания были выведены новые высокоурожайные зерновые культуры. Это позволило утроить урожайность.

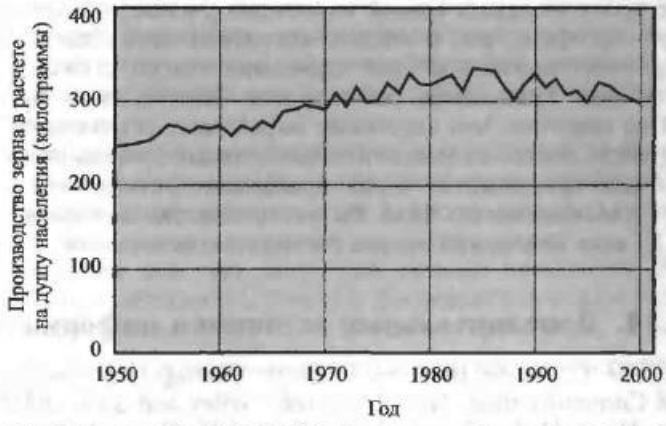


Рис. 16.14. Производство зерна в мире в расчете на душу населения в период с 1950 года по 2000 год. Производство зерна в расчете на душу населения достигло максимума в 1984 году. Взято из: Vital Signs, 1999, p.35. Используется с разрешения Всемирного института наблюдений, Вашингтон, США (World Watch Institute, Washington, DC, www.worldwatch.org).

Были также выведены растения с такими качествами, как устойчивость к грибковым заболеваниям и насекомым.

Выведение растений с новыми свойствами — медленный процесс, требующий по крайней мере 10 лет трудоемкой работы. Методы генной инженерии позволяют снижать время, необходимое для выведения новых растений, вплоть до 1 года. В 1994 году Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (Food and Drug Administration) утвердило генно-инженерные томаты, названные «the Flavr Savr.». Для этих томатов процессы засыхания и гниения замедлены, и таким образом можно дожидаться полного созревания плодов на стеблях, не срывая их.

16.13. Можно ли прокормить мир в будущем?

Ожидается, что потребности в пище возрастут вдвое по сравнению с сегодняшним уровнем к середине XXI века. Обеспечить такой рост будет очень трудно из-за того, что во многих странах уже используются те технологии, которые дали резкое увеличение производства зерна в XX веке — удобрения, новые виды растений, пестициды, ирригация. Казалось бы, что альтернативой может быть распашка большей площади, однако деградация почвы и перевод земель на новые виды использования значительно сокращают доступные для земледелия площади. Из-за того, что на всех континентах понижается горизонт грунтовых вод и многие реки пересыхают, не достигая морей, в большинстве стран ирригация не позволяет увеличивать урожаи.

Можно ожидать, что дополнительное применение удобрений повысит урожайность в некоторых развивающихся странах, однако развитые страны уже используют максимальные количества удобрений, эффективные при существующем разнообразии культур.

Маловероятно, что генная инженерия увеличит урожаи много выше сегодняшнего уровня. Специалисты в области физиологии растений не ожидают, что доля продуктов фотосинтеза, переходящих в зерно, может быть увеличена выше 60%. В настоящее время для растений, используемых в пищу, эта доля составляет 50–55%. В любом случае ученые надеются увеличить производство зерна, создав новые растения, устойчивые к засухе и способные расти на засоленных почвах.

В последнее время методами генной инженерии ученые создали растения, в том числе кукурузу, картофель, рис и хлопок, способные производить белок бактерии Bacillus thuringiensis, смертельный для насекомых токсин с высоким уровнем его концентрации на всем протяжении сезона роста. Многие люди выступают против таких растений из опасения, что насекомые выработают устойчивость против белка Bacillus thuringiensis, одного из немногих эффективных природных пестицидов.

В то время как производство зерна продолжает замедляться, потребности в питании в мире увеличиваются. Если бы не произошло снижение скорости роста населения, в XXI веке неизбежно возник бы недостаток питания.

16.14. Дополнительные источники информации

Whitford F. The Complete Book of Pesticide Management: Science, Regulation, Stewardship and Communication, New York: John Wiley and Sons, 2002.

Fong W.G., Moye H.A., Seiber J.N., Toth J.P. Pesticide Residues in Foods: Methods, Techniques and Regulations. New York: John Wiley and Sons, 1999.

Primentel D., editor. Techniques for Reducing Pesticide Use: Economic and Environmental Benefits. New York: John Wiley and Sons, 1997.

Lee P. W., Aizawa H., Barefoot A. C., Murphy J. J. Handbook of Residue Analitical Methods for Agrochemicals. New York: John Wiley and Sons, 2003.

Интернет-сайт американского Агентства по защите окружающей среды: www.epa.gov

16.15. Вопросы и задачи

1. Существуют три основных класса синтетических органических инсектицидов. К какому из этих классов относится паратион?
2. Что означает термин «устойчивый пестицид»? Приведите пример.
3. Содержит ли перечень «грязной дюжины» устойчивых органических загрязняющих веществ какие-либо фосфорорганические или карбаматные пестициды?
4. Опишите основные структурные особенности, присущие всем фосфорорганическим инсектицидам. Чем характеризуются:
   а. Фосфорорганические инсектициды группы А?
   б. Фосфорорганические инсектициды группы Б?
   в. Фосфорорганические инсектициды группы В?
5. Какой из следующих фосфорорганических инсектицидов наиболее токсичен: малатион, диазинон, паратион или дихлофос?
6. Являются ли карбаматы инсектицидами широкого спектра действия? Изобразите функциональную группу карбамата.
7. В чем различие строения инсектицида диазинона и нервно-паралитического газа табун?
8. Являются ли карбаматные инсектициды устойчивыми?
9. Что такое нейротоксины? Приведите три примера природных химических веществ, являющихся нейротоксинами.
10. Какова функция ацетилхолина?
11. Покажите, каким образом фосфорорганические инсектициды дезактивируют фермент холинэстеразу.
12. Изобразите схему газового хроматографа, предназначенного для анализа фосфорорганических инсектицидов по методу 614 Агентства по защите окружающей среды.
13. Изложите способ проведения анализа фосфорорганических инсектицидов по методу 614 Агентства по защите окружающей среды, начиная с отбора пробы и заканчивая результатом анализа (концентрацией фосфорорганического инсектицида в пробе).
14. Почему при анализе фосфорорганических инсектицидов по методу 614 Агентства по защите окружающей среды в газовом хроматографе используется пламенно-фотометрический детектор, а не детектор захвата электронов, который применяется при анализе хлорированных инсектицидов?
15. Опишите принцип действия детектора захвата электронов. Каким образом достигнута его селективность только к фосфорорганическим соединениям?
16. Ответьте на следующие вопросы, касающиеся гербицидов:
    а. Какие химические соединения использовались в качестве первых гербицидов?
    б. Что такое системный гербицид?
    в. Какой состав имел оранжевый агент и для чего его использовали?
17. Что означает непахотное земледелие?

18. Что такое вспашка почвы?
19. Изобразите химическое строение глифосата.
    а. Какую торговую марку имеет это вещество?
    б. Способно ли оно уничтожать сорняки селективно?
    в. Почему оно связывается почвой?
    г. Каково время его полураспада в окружающей среде?
20. Почему глифосат уничтожает сорняки и не наносит вреда млекопитающим?
21. Изобразите химическое строение гербицида атразина.
    а. К какому классу химических соединений он принадлежит?
    б. Уничтожает ли он зерновые культуры?
    в. Происходит ли его биологическое накопление?
22. Изобразите химическое строение гербицида параквата.
    а. К какому классу химических соединений он принадлежит?
    б. Каким образом данный гербицид уничтожает сорняки?
    в. Токсичен ли он для людей?
23. Каким образом следует провести анализ содержания гербицида 2,4,5-Т в подземной воде?
24. Изобразите схему изократического высокоэффективного жидкостного хроматографа. Укажите основные его узлы.
25. В чем различие между градиентной и изократической ВЭЖХ? Объясните, каким образом обеспечивается градиентный режим.
26. В главе 6 описана ионная хроматография, используемая для разделения ионов. Применяется ли градиентный режим в ионной хроматографии?
27. Почему при хроматографическом анализе параквата в подвижную фазу добавляют гексансульфокислоту?
28. Перечислите четыре различные стационарные фазы, используемые при ВЭЖХ-разделениях. Какая стационарная фаза используется в методе 549.1 Агентства по защите окружающей среды?
29. Как можно определить содержание гербицида параквата в подземной воде? Опишите детали метода определения.
30. Перечислите четыре типа детекторов, которые можно использовать в ВЭЖХ. Какой детектор используется в методе 549.1 Агентства по защите окружающей среды?
31. Объясните, что понимается под «пестицидной гонкой»?
32. Является ли этилендибромид устойчивым пестицидом?
    а. Запрещено или нет использование этилендибромида?
    б. В каких случаях он применялся?
33. Почему такую озабоченность вызывает проблема воздействия остатков пестицидов на детей?
34. Что такое феромон?
    а. Каким образом феромон используют для борьбы с насекомыми?
    б. Какое количество феромона требуется при этом?
    в. Все ли феромоны являются половыми аттрактантами?
    г. Позволяют ли половые феромоны бороться с личинками насекомых?

35. Перечислите пять преимуществ применения половых феромонов для борьбы с насекомыми.
36. Являются ли вещества, которыми муравьи метят свои дорожки, феромонами? Как такие вещества можно использовать для борьбы с муравьями?
37. Являются ли вещества, которыми термиты подают сигнал тревоги, феромонами? Как такие вещества можно использовать для борьбы с термитами?
38. Что такое ювенильные гормоны насекомых? Какую функцию играет ювенильный гормон в развитии насекомого? Какие функциональные группы содержатся в его структуре?
39. Как половые аттрактанты используются для сокращения численности насекомых?
40. Что такое аналог ювенильного гормона?
    а. Зачем синтезируют аналоги ювенильных гормонов?
    б. Оказались ли аналоги ювенильных гормонов эффективным средством борьбы с насекомыми?
    в. Что произойдет, если аналогами ювенильных гормонов воздействовать на недоразвитых насекомых?
41. Эффективны ли ювенильные гормоны в борьбе с сельскохозяйственными вредителями?
42. Что такое алламон? Приведите два примера.
43. Что такое регулятор роста насекомых?
44. Порошок препарата Дипель является биологическим средством для борьбы с вредителями садов. Каким образом его применяют для уничтожения гусениц, поедающих листья?
45. Как для снижения численности насекомых можно использовать стерилизацию?
46. Чем альтернативные методы контроля насекомых отличаются от средств их уничтожения?
47. Чем метод интегрированного управления численностью насекомых отличается от методов, в которых используются синтетические пестициды?
48. В методе интегрированного управления численностью насекомых используются два природных инсектицида — никотин и пиретрин. Каков источник этих веществ?
49. Когда был достигнут максимум производства зерна?
50. Почему ирригацией засушливых земель не удается увеличивать производство зерна в мире?
51. Каким образом генную инженерию можно использовать для увеличения производства зерна?
52. Что такое бактерия Bacillus thuringiensis? Как можно применять данную бактерию в методе интегрированного управления численностью насекомых?

Глава 17

АСБЕСТ

Асбест — общее название, данное шести типам природных силикатных минералов, которые использовались в коммерческой продукции. Первое зафиксированное применение асбеста относится еще к 2500 году до нашей эры: на территории Финляндии асбест из местного источника брали для придания прочности глиняной посуде и гончарным изделиям. С того времени асбест использовали для защиты от огня и в качестве изоляционного материала при высоких температурах в различных областях промышленности.

Асбест применяли в сотнях различных продуктов, которые теперь часто называют асбестсодержащими материалами. Широкое использование асбеста было вызвано тем, что имеются его большие запасы, он легко добывается и имеет низкую стоимость. Из-за его уникальных свойств (устойчивость к огню, высокая химическая устойчивость, высокая прочность на разрыв, низкая тепло- и электропроводность) асбест очень хорошо подходил для очень многих промышленных применений.

После изобретения в 1900 году машины Хатчека стало возможно непрерывное производство асбоцементных листов. Асбест использовали для производства плиток для наружной обшивки зданий и изготовления кровли, стеновых листов, соединительных элементов, цементных труб, изоляции для труб, покрытия для пола, высокотемпературных наполнителей, противовоздушного изолятора, изолятора бойлеров и плетеных изделий, таких как асбестовые перчатки и одеяла. Во время Второй мировой войны военно-морской флот США широко применял асбест для изоляции труб паровых котлов и для защиты сварщиков, которые производили ремонтные работы судов, от горячего металла. Несколько позже потребность в асбесте резко увеличилась в быстро растущей автомобильной промышленности после создания асбестовых тормозов, сцепления и прокладок.

В течение первых трех четвертей XX века производство асбеста в мире росло со скоростью 3–4% в год, достигнув максимума в 1977 году (рис. 17.1). В течение 60-х и 70-х годов из-за заболеваний, вызываемых асбестовыми волокнами, в мире произошло значительное уменьшение использования асбеста. В 1980-х и 1990-х годах потребление асбеста снижалось на 5% ежегодно. В 1989 году американское Агентство по защите окружающей среды запретило применение большинства содержащих асбест продуктов. В 1991 году федеральный суд отменил запрет на использование асбеста из-за того, что не было достаточного доказательства, что асбестовые уплотнения и набивка опасны так же, как и остальные асбестсодержащие продукты. В результате судебного решения запрещенными остались такие асбестсодержащие продукты, как картон для пола и рифленая коммерческая или специальная бумага.

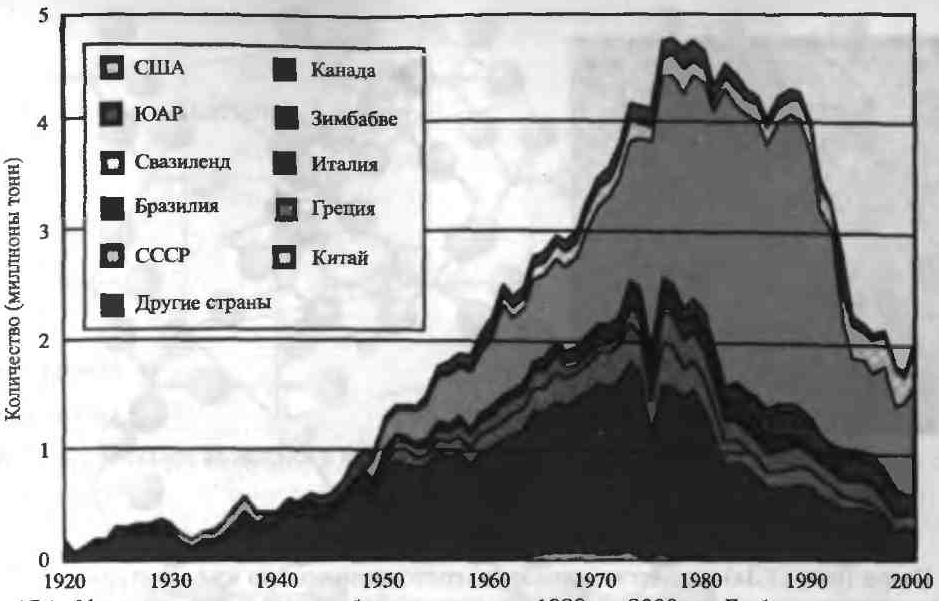


Рис. 17.1. *Мировое производство асбеста в период с 1920 по 2000 гг. Любезно предоставлено Геологической службой США.*

Кроме того, осталось запрещение использования асбеста в продуктах, в которых ранее он не использовался.

Слово «асбест» является общим термином для шести различных типов асбеста, которые принадлежат к классу минералов, называемых силикатами.

17.1. Силикаты

Основная структурная единица всех силикатов — тетраэдр SiO_4, в котором центральный атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, расположенными в углах (рис. 17.2). Из-за того, что радиус атома кремния приблизительно в три раза меньше радиуса атома кислорода, атом кремния хорошо вписывается между четырьмя атомами кислорода. Атом кремния является четырехвалентным элементом, а кислород двухвалентным, поэтому атомы кислорода в силикатах связаны одновременно с двумя соседними атомами кремния. Из-за этого происходит образование длинных цепей, плоских слоев или сложных трехмерных решеток.

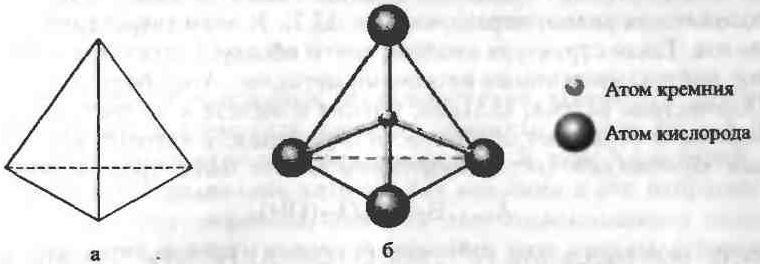


Рис. 17.2. (а) Тетраэдр. (б) Тетраэдрическая структурная единица SiO_4 силикатов.

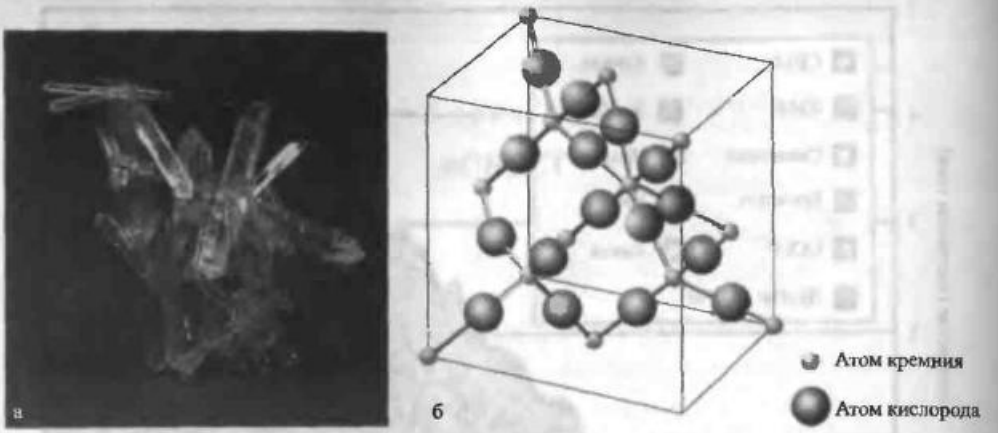


Рис. 17.3. (а) Образец кварца. (б) В кварце атомы кремния и кислорода образуют трехмерную решетку.

17.2. Трехмерные решетки и слои

Кварц (рис. 17.3а) является силикатом, состоящим только из структурных единиц SiO_4, образующих трехмерную решетку (рис. 17.3б). В слюде структурные единицы SiO_4 связаны в плоских решетках, в которых каждый тетраэдр соединен с тремя другими (рис. 17.4). Из-за плоского расположения тетраэдров SiO_4 слюда легко разделяется на тонкие пластинки (рис. 17.4). Обычно слюда представляет собой минерал мусковит, жемчужно-белый минерал, пластины которого до того, как стало доступно стекло, в Средние века в Европе вставляли в окна. К этой группе минералов также относятся тальк, мягкий минерал, используемый для изготовления порошкообразного талька, и каолинит, глинистый минерал, из которого делают фарфоровую посуду.

17.3. Длинноцепочечные силикаты: асбест

Асбест является общим термином для шести различных минералов, образованных двойными цепями из тетраэдров SiO_4 (рис. 17.5). Семейство минералов асбеста можно подразделить на волокна серпентина и волокна амфиболов (рис. 17.6). Группа серпентина содержит единственный минерал хризолит. Как показано на рис. 17.6, существует пять разновидностей амфиболов: антофилитовый асбест, грюнеритовый асбест (амозит), рибекитовый асбест (крокидолит), тремолитовый асбест и актинолитовый асбест.

17.4. Амфиболы

Решетка всех амфиболов представляет собой двойную цепь, построенную из двух рядов расположенных рядом тетраэдров (рис. 17.7). К этим тетраэдрам присоединены атомы металлов. Такая структура двойной ленты образует плоскость с отрицательными зарядами, нейтрализованными катионами металлов. Амфиболы различаются между собой количеством натрия, кальция, магния и железа в их составах. Химические составы амфиболов отражают особенности окружения, в которых они образовались. Усредненный химический состав амфиболов может быть представлен следующим образом:

$$A_{0-1}B_2C_5T_8O_{22}(OH)_2,$$

где A = Na, K; B = Na, Ca, Mg, Fe^{2+}, Mn, Li; C = Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti, Mg, Mn, Cr; T = = Si, Al. Амфиболы можно рассматривать как ряд минералов, в которых один из

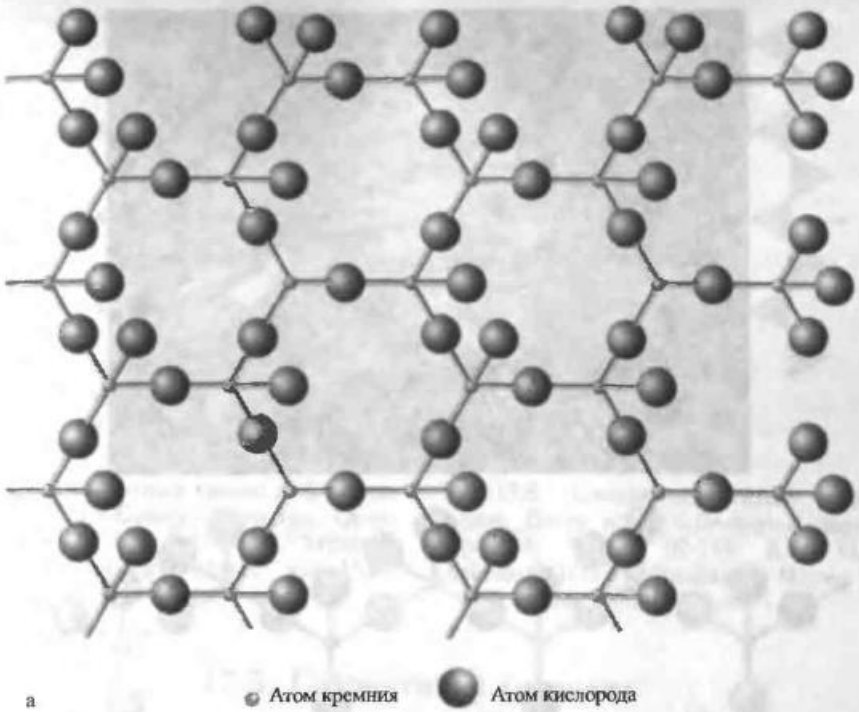
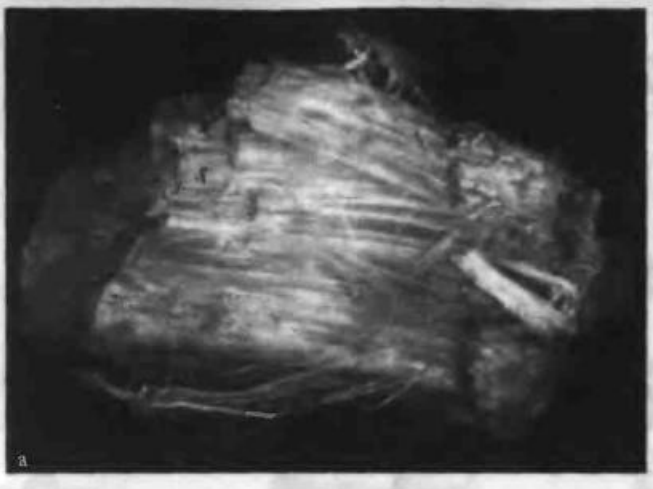


Рис. 17.4. (а) В слюде атомы кремния и кислорода образуют плоскую решетку. (б) Образец слюды можно легко разделить на тонкие пластинки.

катионов в определенном положении последовательно заменяется другим. Например, если ион магния в тремолите частично заменить на ион Fe^{2+} в положении C, то в результате получается минерал актинолит. В кристаллической структуре способны располагаться различные катионы без внесения в нее напряжений. Далее обсуждаются только три амфибола, так как для промышленного использования добывались только крокидолит и амозит, а тремолит, хотя и не имел промышленного использования, встречается в виде примеси в хризолите и тальке.



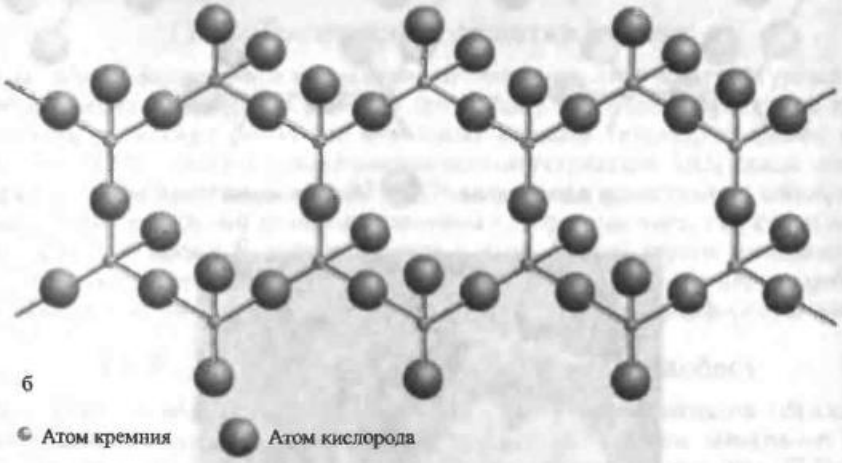


Рис. 17.5. (а) Волокна асбеста. (б) В асбесте атомы кремния и кислорода образуют длинные цепи. Два параллельных ряда тетраэдров SiO_4 соединены через атомы кислорода с образованием двойных цепей.

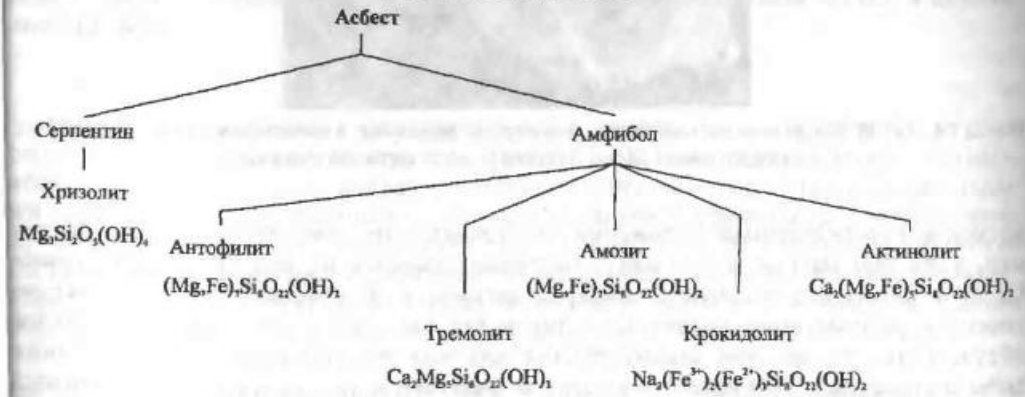
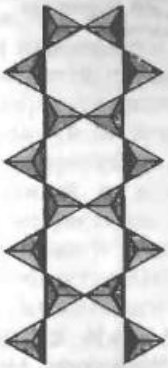
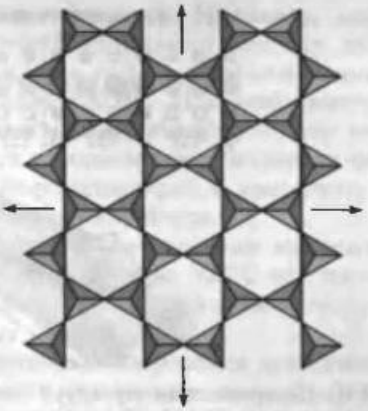


Рис. 17.6. Классификация типов асбеста.



$(Si,Al)_4O_{11}$

Рис. 17.7. Силикатный каркас амфиболов. Взято из: U.S.Geological Survey, Open-File Report 02-149, R.L. Virta, Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining and Uses, Online Version 1.0.



$(Si,Al)_4O_{11}$

Рис. 17.8. Силикатный каркас серпентинов. Взято из: U.S.Geological Survey, Open-File Report 02-149, R.L. Virta, Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining and Uses, Online Version 1.0.

17.5. Серпентины: хризолит

В хризолите, единственном серпентине, в силикатных тетраэдрах с атомами кислорода связаны атомы магния. Силикатные тетраэдры организованы таким образом, что образуется листовой силикат (рис. 17.8). Хризолитовые волокна находятся в виде жил в каменных породах. На рис. 17.9 показано, что хризолитовые волокна образовались под прямыми углами к стенкам трещины. Большинство хризолитовых волокон извлекаются из месторождений, в которых длина волокна наиболее часто составляет приблизительно 1 см, хотя в некоторых месторождениях длина волокон достигает нескольких сантиметров.

Рис. 17.9. Каменная порода с жилой серпентинового минерала хризолита.

Хризолит представляет собой магниевый силикат. Его стехиометрический состав выражается формулой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Геотермальные процессы, в которых образовался хризолит, также привели к одновременному образованию других неволокнистых минералов, таких как магнетит, брусит, кальцит, доломит и тальк. Волокна хризолита могут быть очень тонкими со средним диаметром приблизительно 25 нм. Промышленные волокна хризолита представляют собой агрегаты из таких отдельных волокон. Обычно их диаметр находится в интервале от 0,1 мкм до 100 мкм, а длина варьируется от миллиметра до нескольких сантиметров, хотя бóльшая часть используемых хризолитовых волокон короче 1 см.

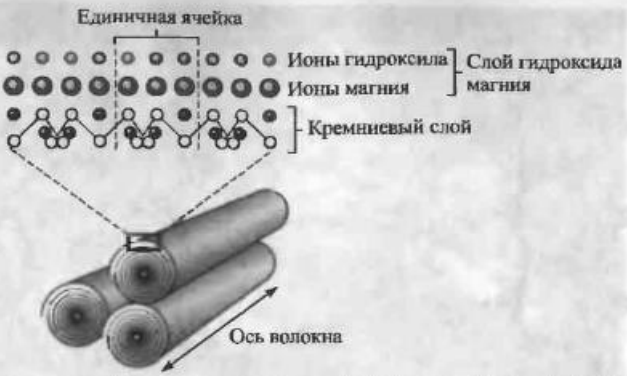


Рис. 17.10. Поверхностная структура хризолитовых волокон. Взято из: U.S.Geological Survey, Open-File Report 02-149, R.L. Virta, Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining and Uses, Online Version 1.0.

В хризолите между плоскостями из кремниевых тетраэдров интеркалированы октаэдрические бруцитовые слои с формулой $(Mg_6O_4(OH)_8)^{4-}$ (рис. 17.10). Силикатный и бруцитовый слои имеют общие атомы кислорода, расстояние между которыми в силикатном слое было бы равно 0,305 нм и в бруцитовом слое 0,342 нм. Несовпадение расстояний О—О приводит к искривлению в слоях, распространяющемуся вдоль предпочтительной оси. В результате этого образуется трубчатая структура, обнаруживаемая в хризолите. Замена магния в бруцитовом слое на другие катионы ограничена структурными напряжениями, которые образуются в результате различия радиусов магния и других металлов.

Хризолит, наиболее распространенный тип асбеста в США, образует изогнутые волокна. В настоящее время хризолит — единственный тип асбеста, добываемый в промышленном масштабе. В 1999 году все производство хризолита приходилось на долю единственной фирмы в штате Калифорния. Бóльшая часть хризолита, продаваемого в США, добывалась в провинции Квебек в Канаде. Небольшая часть тремолитового асбеста поступает из Индии. В Южной Африке коммерческое производство крокидолита (голубого асбеста) было прекращено в середине 1990-х годов.

17.6. Физические свойства асбестовых минералов

Асбест широко использовался в промышленности из-за высокой устойчивости к нагреванию и к химическим реагентам, а также из-за низкой стоимости по сравнению со всеми искусственными материалами. Его применяли в качестве огнезащитного материала, в цементных строительных материалах (кровля, трубы), в трущихся изделиях (тормоза и сцепления), в сальниках и уплотнениях, а также в асфальтовых покрытиях. В результате по оценкам 20% строений, включая госпитали, школы и другие общественные и частные строения, содержат асбестсодержащие материалы.

Преимущества промышленного использования хризолита определяются его полезными свойствами: устойчивостью к нагреванию и коррозии, высокой прочностью к растяжению, низкой электропроводностью и высоким коэффициентом трения.

17.7. Термические свойства асбеста

Асбестовые волокна можно рассматривать как гидратированные силикаты. Они устойчивы к нагреванию. В зависимости от типа волокна они способны выдержи-

вать повторяющееся воздействие очень высоких температур. Например, хризолит устойчив вплоть до температуры 550°С, при которой начинается точечное дегидратирование слоя бруцита. Этот процесс продолжается при дальнейшем повышении температуры и завершается при температуре около 1200°С. При этой температуре хризолит оказывается превратившимся в силикат магния, который в свою очередь при такой температуре перекристаллизовывается с образованием минерала форстерита. В зависимости от примесей (тремолит), присутствующих в хризолите, такая конверсия может протекать даже при более высокой температуре.

Другой причиной, по которой хризолит является столь полезным минералом, — его прочность на растяжение. При нагревании хризолита до 500°С его прочность на растяжение немного увеличивается. Но при дальнейшем повышении температуры выше 500°С прочность резко падает.

Поведение волокнистого амфибола при постепенном нагревании аналогично поведению хризолита. Из-за того, что в амфиболах содержание воды (гидроксила) меньше, реакция их дегидроксилирования начинается при более низкой температуре (обычно в интервале от 400°С до 600°С в зависимости от типа амфибола). Продуктами термического разложения амфиболов являются магнетит, гематит и кварц. В отличие от хризолита прочность на растяжение амфиболов начинает уменьшаться уже при температуре около 200°С.

17.8. Химическая устойчивость асбеста

Из-за высокой химической устойчивости асбест нашел широкое применение при производстве, хранении и транспортировке химических продуктов в различных отраслях промышленности. Из-за того, что его поверхность образована бруцитом, представляющим собой минерал гидроксида магния, хризолит является основным минералом и проявляет очень высокую устойчивость против воздействия сильных щелочей, но с другой стороны быстро взаимодействует с сильными кислотами.

Самый устойчивый из всех видов волокнистого асбеста — крокидолит. Он имеет высокую прочность на растяжение и устойчив в кислотах. Амозит очень устойчив при нагревании и очень гибок. Однако он очень чувствителен к кислотам и щелочам. Кроме того, он обладает меньшей прочностью на растяжение, чем хризолит или крокидолит, и из него трудно изготовить пряжу или одежду.

17.9. Заболевания, вызываемые асбестом

Из-за того, что волокнистый асбест является природным материалом и способен переноситься воздухом, практически каждый из нас соприкасается с ним. Чтобы вызвать заболевания, асбест должен вдыхаться в течение продолжительного периода времени. В этом случае асбестовые волокна накапливаются в легких и плевре, несмотря на существующие механизмы очистки легких от инородных частиц. При увеличении воздействия риск возникновения заболевания также возрастает. Следовательно, если свести к минимуму воздействие волокнистого асбеста и его накопление, то риск заболеваний уменьшается. К сожалению, небольшие количества асбеста могут вызывать рак.

Наибольшую опасность представляют взвешенные в воздухе частицы асбеста. До тех пор, пока асбестсодержащий материал не поврежден, волокна асбеста не попадают в воздух. При осмотре строений, в которых присутствует асбест, инспекторы проверяют состояние асбестсодержащих материалов. Со временем их состояние ухудшается. Самую большую озабоченность вызывает рыхлый асбест, который

Агентством по защите окружающей среды определяется как асбестсодержащий материал, который «в сухом состоянии может крошиться, распыляться и превращаться в порошок в результате воздействия человеческой руки». На рыхлость асбеста также может указывать отслаивание краски или повреждение материала. Многие подрядчики, работающие с асбестом, рекомендуют наносить на асбест пластиковые покрытия, чтобы он меньше крошился и распылялся.

В результате накапливания волокнистого асбеста в легких могут возникать несколько типов заболеваний. Асбестоз представляет собой повреждение тканей легких, в результате которого уменьшается упругость легких и затрудняется их способность к газообмену, что приводит к недостаточному поступлению кислорода в кровь. Асбестоз затрудняет дыхание, уменьшая объем легких и увеличивая сопротивление току воздуха. Это заболевание очень медленно прогрессирует с латентным периодом от 15 до 30 лет. Другим заболеванием, которое вызывается асбестом, является мезотелиома, представляющее собой форму рака плевральной выстилки. Это заболевание, единственная известная причина возникновения которого — воздействие асбеста. Когда это заболевание диагностируется, практически всегда состояние оказывается неизлечимым. Так же как и другие связанные с асбестом заболевания, мезотелиома имеет длительный латентный период от 10 до 20 лет. Рак легких представляет собой злокачественную опухоль бронхов, которая прорастает через окружающие ткани и часто препятствует прохождению воздуха. Период от воздействия асбеста до проявления рака легких составляет от 20 до 30 лет. Следует заметить, что курение и воздействие асбеста вызывает синергический эффект, обусловливающий чрезвычайную восприимчивость к раку легких. Курильщики, работающие в связанных с асбестом областях, подвергаются в 50–90 раз большему риску возникновения рака легких, чем некурящие люди, так как совместное действие двух факторов многократно умножает риск и вероятность возникновения заболевания.

17.10. Респираторная система

Каждый взрослый мужчина вдыхает приблизительно 3000 мл воздуха при каждом вдохе и 10–20 $м^3$ в день. Легкие представляют собой специальный орган, в котором происходит поглощение кислорода из воздуха и перенос его в кровь в обмен на выделяющийся из крови диоксид углерода, выдыхаемый с воздухом. На рис. 17.11 показано, что верхние дыхательные пути начинаются в носу и во рту.

Для защиты легких существует механизм выбрасывания опасных компонентов из респираторной системы. Волоски в носу выполняют функцию фильтра от крупных частиц. Верхние дыхательные пути респираторной системы, бронхи имеют выстилку в виде клеток, содержащих маленькие волоски, называемые ресничками. Когда с дыханием попадает частичка вещества, реснички помогают переносу частички по слизистому покрову вверх по направлению к гортани, откуда она может быть удалена с кашлем. Чем выше в дыхательном тракте окажутся частицы, тем выше вероятность того, что они будут удалены в результате действия механизма очистки легких. Те частицы, которые проникают глубоко в альвеолы легких, вероятнее всего будут накапливаться там.

Когда частицы вдыхаются глубоко в легкие, система лимфатических сосудов, находящихся в легких, удаляет разнообразные материалы из маленьких воздушных пузырьков в результате их транспорта по протокам в лимфатические узлы. На животных получены некоторые доказательства того, что длинные волокна частиц удерживаются в легких более длительное время, чем короткие волокна. Эту закономерность можно ассоциировать с неспособностью макрофагов заглатывать и удалять или разрушать волокна, длина которых существенно больше их собственной длины.

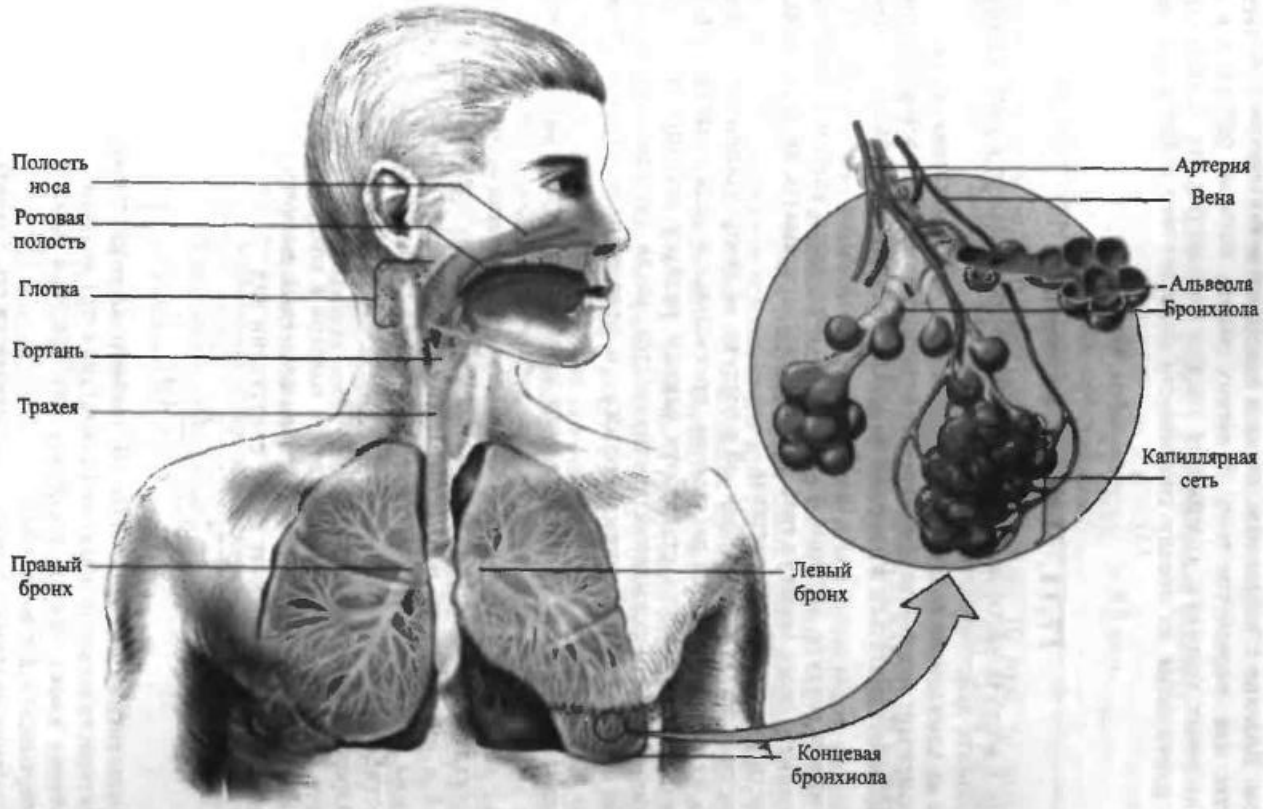


Рис. 17.11. Респираторная система человека. Средние диаметры компонентов в системе тока воздуха составляют: трахея — 20 мм, бронх — 8 мм, респираторная бронхиола — 0,5 мм, альвеолярный ход — 0,22 мм.

Исследование препарированных человеческих легких часто показывает наличие в их глубине большего числа коротких (< 5 мкм) волокон. Другой механизм защиты легких — процесс, в котором инородная частица изолируется в результате обволакивания белком. Волокно с покрытием, которое содержит значительное количество железа, известно как железистое тело. В легких людей, которые работают в исключительно пыльных условиях, содержатся тысячи железистых тел. Существуют определенные разногласия по поводу способности волокнистого асбеста вызывать заболевания.

17.11. Перенос волокон

Взвешенные в воздухе частицы (и волокна асбеста) осаждаются в респираторной системе в результате действия четырех механизмов:

1. Частицы из вдыхаемого воздуха осаждаются под действием гравитации.
2. Когда происходит изменение направления воздушного потока, частицы по инерции продолжают двигаться в прежнем направлении, пока не ударяются в стенки легких.
3. Взвешенные в воздухе частицы постоянно подвергаются ударам в результате столкновения с ними молекул газа, которые могут вызывать их осаждение на поверхности респираторной системы.
4. Чтобы частица оставалась взвешенной в воздухе, ее центр должен быть удаленным от всех поверхностей на расстояние, превышающее радиус частицы. Когда расстояние от поверхности становится равным радиусу частицы, происходит осаждение. Скорость осаждения увеличивается, когда частицы двигаются во все более маленьких воздушных протоках и отношение радиуса частицы к диаметру протока увеличивается.

В альвеолах легких находится значительное количество частиц, размер которых обычно менее 10 мкм. Удивительно то, что в глубине легких были обнаружены волокна асбеста с длиной от 50 мкм до 200 мкм. Поскольку волокна асбеста удаляются из потока воздуха по тому же самому механизму, что и другие частицы, а именно седиментацией и инерционным осаждением, то кажется удивительным, что столь длинные волокна переносятся глубоко в легкие. Из-за того, что величина скорости осаждения частицы пропорциональна ее аэродинамическому диаметру, важно понять, как оценить аэродинамический диаметр волокна.

В результате изучения процесса осаждения волокон в воздухе получено выражение, которое связывает аэродинамический эквивалентный диаметр (De) с реальным диаметром волокна. Это выражение имеет следующий вид:

$$De = 66D\left[\frac{B}{(2+4B)}\right]^{2,2},$$

где De — эквивалентный аэродинамический диаметр, D — реальный диаметр волокна, B — характеристическое отношение (длина/диаметр) волокна.

Это выражение имеет важное следствие для процесса вдыхания волокон и их способности переноситься с воздухом.

Скорость падения волокна в основном определяется его диаметром и сравнительно мало зависит от длины, особенно в случае, когда характеристическое отношение имеет большое значение. Если волокно имеет достаточно маленький диаметр, то скорость падения может быть достаточно малой, в результате чего волокно переносится без осаждения. Если для того, чтобы частицы попали в легочное воздушное

Пример 17.1.

Чему равен аэродинамический эквивалентный диаметр асбестового волокна с диаметром 1,5 мкм и длиной 6 мкм?

Решение.

Подставляем значения в формулу и рассчитываем величину:

$$De = 66 \cdot 1{,}5\left[\frac{4}{2+4(4)}\right]^{2{,}2} = 3{,}5 \text{ мкм}.$$

пространство, они должны иметь диаметр не более 10 мкм, то волокна асбеста с диаметром 3,5 мкм независимо от длины также обладают такой способностью.

17.12. Регламентирование использования асбеста

Из-за того, что влияние асбеста больше всего происходит на рабочих местах, ответственность по вопросам регулирования взвешенных частиц асбеста в воздухе возложена на Министерство охраны труда США. Действующий в настоящее время стандарт на содержание волокнистого асбеста в воздухе выражается в виде допустимого предела воздействия. В настоящее время эта величина определена равной 0,1 волокна/мл при измерении в течение 8-часового периода времени. Допустимый предел воздействия является усредненной по времени величиной, которая определяет воздействие на рабочего в течение нормального 8-часового рабочего дня. Для выражения количества взвешенного в воздухе асбеста применены два различных индекса концентрации. Оба индекса выражают число волокон в единице объема воздуха. Первоначально использовали единицу, выражающую количество миллионов частиц в кубическом метре воздуха. В настоящее время применяют единицу, выражающую количество волокон в 1 кубическом сантиметре (частиц/см^3). С годами величина допустимого предела воздействия снижалась, по мере того как лучше становились известны риски от воздействия асбеста. Стандарты, действовавшие в различные периоды времени, перечислены в табл. 17.1. Постепенное снижение предельного уровня содержания асбеста в воздухе определялось не научными причинами, а противодействием производящих асбест компаний.

Таблица 17.1. Допустимые пределы воздействия асбеста в различные периоды времени.

Годы	Усредненная по времени величина содержания асбеста в воздухе
1948–1968	5 миллионов частиц в кубическом футе*
1968–1969	12 волокон/см^3
1970–1978	5 волокон/см^3
1978–1991	2 волокна/см^3 0,5 волокна/см^3 амозита или тремолита 0,2 волокна/см^3 крокидолита
1991–1997	0,2 волокна/см^3 для всех типов асбеста
1997–наст. время	0,1 волокна/см^3

* Эквивалетно 12 волокон/см^3

Министерство охраны труда США как федеральная организация было создано в 1971 году. С этого времени были введены положения, требующие предотвращать концентрации асбеста выше уровня, рекомендованного различными добровольными организациями, такими как Американская конференция правительственных промышленных гигиенистов. Эта организация предложила свои стандарты в надежде убедить представителей промышленности снизить пределы воздействия. Еще в 1957 году этой организацией была признана возможность возникновения мезотелиомы у рабочих в результате воздействия асбеста даже на самом низком уровне. Первоначально использование существовавших стандартов было направлено на то, чтобы дать старт деятельности Министерству охраны труда. В 1974 году из-за угрозы здоровью Министерство охраны окружающей среды запретило использование асбеста для изоляции и защиты от огня. Многие населенные пункты начали убирать асбест из общественных зданий, в первую очередь из школ. В 1980 году Агентство по защите окружающей среды указало асбест в качестве известного канцерогенного вещества.

Удаление асбеста не только очень дорого, но и при его осуществлении также, вероятно, в воздух выделяются его волокна и рабочие оказываются подверженными воздействию необычно высоких его уровней. В настоящее время Агентство по защите окружающей среды рекомендует в тех случаях, когда асбест не является хрупким, оставлять его на месте, закрывая пластиком.

В 1986 году был подписан закон о чрезвычайных действиях в связи с опасностью воздействия асбеста. По требованиям этого закона общественные и частные некоммерческие начальные и средние школы должны проверять наличие асбестсодержащих строительных материалов в своих зданиях. Агентство по защите окружающей среды выпустило нормативы, по которым школы при проведении первой инспекции и периодическом повторении инспекции через каждые 3 года должны руководствоваться законом о чрезвычайных действиях в связи с опасностью воздействия асбеста. Школы, которые не будут соответствовать требованиям данного закона, будут подвергнуты мерам, предусмотренным федеральным Агентством по защите окружающей среды или агентства по защите окружающей среды данного штата. Кроме того, был установлен стандарт «чистоты» школы на уровне 0,1 волокна/см^3.

17.13. Аналитические методы идентификации асбестовых волокон

Все аналитические методы, которые были описаны выше, предназначены для определения концентрации интересующего химического вещества в окружающей среде в результате измерения одной из его фундаментальных характеристик (массы, поглощения УФ-излучения, испускания рентгеновского излучения и так далее). Однако в случае асбеста концентрация его частиц в воздухе определяется на основании измерения макроскопических свойств — размера и формы волокна. В этих методах применяются микроскопы, которые предназначены для идентификации волокон асбеста и установления их количества. Аналитический метод должен быть в состоянии различать волокна. Например, на многих промышленных производствах используются стекловата или стекловолокно, которые имеют волокнистую структуру. При отборе проб воздуха на рабочих местах также могут быть собраны другие типы волокон, такие как волосы, шерсть и хлопок. Используемые методы должны быть в состоянии точно определить, являются ли волокна асбестом и каково их количество.

17.13.1. Методы определения общего содержания асбеста. Министерство охраны труда США не только выпускает стандарты безопасности на рабочих местах, но также и устанавливает аналитические методы определения потенциально опасных

материалов. В методе 191 Министерства охраны труда для идентификации, является ли материал асбестом, предписано использовать оптический микроскоп с поляризованным светом.

Оптическая микроскопия.

Оптический микроскоп используется для определения типа минерала в геологическим образце свыше 100 лет. Минералы, в которых атомы расположены в случайном порядке, называются аморфными материалами. Минералы, в которых атомы организованы в определенном порядке, называются кристаллическими материалами. Классифицировать материалы можно на основании наблюдения того, каким образом свет взаимодействует с тонкими слоями минералов.

Изотропные материалы, к которым относятся газы, жидкости и кристаллы с кристаллической решеткой, при наблюдении по всем направлениям имеют одинаковые свойства. Они имеют единственное значение коэффициента преломления и не проявляют различия по отношению к свету, проходящему черех них по разным направлениям. Шесть типов асбеста являются кристаллическими и анизотропными. При исследовании анизотропного материала при изменении направления наблюдения расположение атомов кажется различным. Фотоны света при прохождении через волокна асбеста по различным направлениям будут сталкиваться с различным электрическим окружением, которое будет влиять на величину пути и длительность прохождения пучка света. Все типы асбеста представляют собой силикаты с одинаковым расположением атомов, однако это расположение неодинаково по направлениям. Методы, которые излагаются в данном разделе, основаны на том, что свет при прохождении через волокна асбеста в различных направлениях будет вести себя различным образом, но предсказуемо.

Анализируемый образец должен быть сухим и достаточно тонким для того, чтобы быть помещенным на предметное стекло микроскопа и накрытым покровным стеклом. Если материал имеет слишком большую толщину, можно срезать слой скальпелем.

Анализ состоит из трех частей: определения, имеется ли асбест в образце, какой тип асбеста присутствует в образце и каково его количество.

Микроскопия с поляризованным светом.

Помимо информации о форме, цвете и размерах различных минералов микроскопия с поляризованным светом позволяет различать изотропные и анизотропные материалы. Изучение анизотропных свойств волокон асбеста используется для идентификации асбестов.

Плоскополяризованный свет.

В соответствии с волновой теорией света световые волны осциллируют (вибрируют) под прямыми углами к направлению движения света в пространстве. Осцилляции происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к направлению движения света. На рис. 17.12а схематично показаны осцилляции светового пучка, которые видны наблюдателю, смотрящему на свет вдоль направления пучка. Если пучок пропускается через лист поляризационного материала, то прошедший свет осциллирует только в одном направлении (рис. 17.12б). Такой свет называется плоскополяризованным светом. Если перед глазом поместить вторую поляризационную линзу, то для того, чтобы свет проходил через нее, линии про-

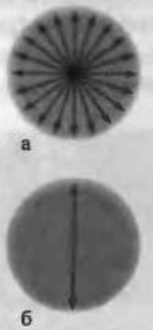


Рис. 17.12. (а) Свет, проходящий через первую поляризационную линзу, поляризован в одной плоскости и легко проходит через вторую поляризационную линзу, которая расположена таким же образом. (б) Если повернуть вторую поляризационную линзу, то свет не будет проходить.

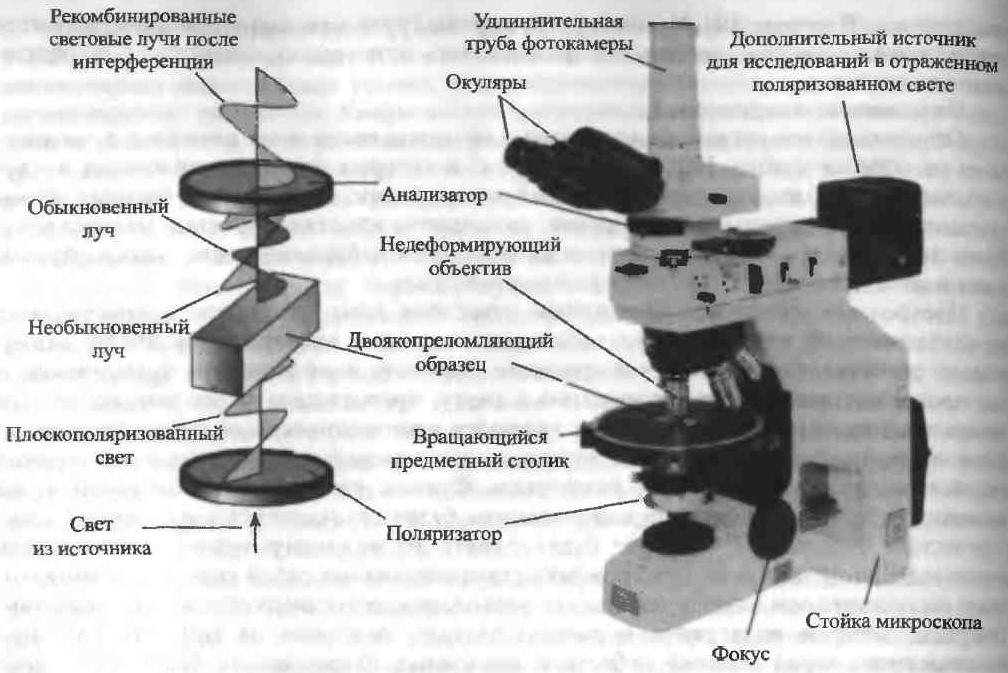


Рис. 17.13. Микроскоп с поляризованным светом.

хождения света через линзы должны быть выставлены параллельно. Если вращать вторую линзу, то через нее будет проходить не плоскополяризованный свет.

Микроскоп с поляризованным светом.

На рис. 17.13 показано, что в поляризационном микроскопе имеются два поляризационных фильтра: поляризующая линза, которая зафиксирована, и анализирующая линза. Предметный столик, расположенный между двумя линзами, может легко вращаться.

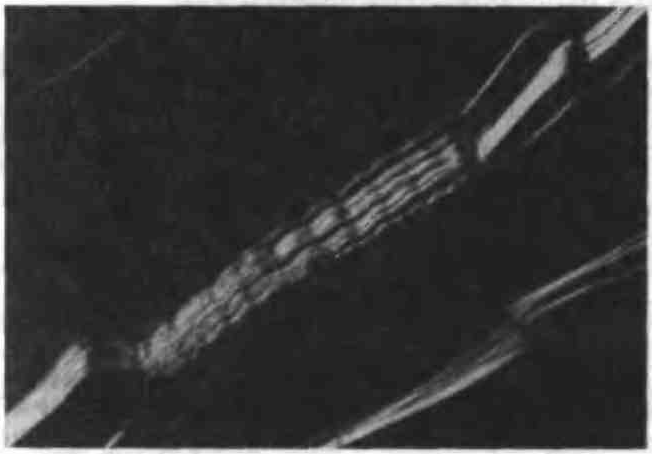


Рис. 17.14. Вид волокон хризолита под микроскопом с плоскополяризованным светом. При вращении столика микроскопа окраска волокон изменятся.

Помимо информации о морфологии волокна и цвете образца плоскополяризованный свет позволяет определить, проявляет ли образец свойство плеохроизма свойство вещества показывать различное поглощение цветов при облучении поляризованным светом с различных направлений. Наблюдаемые цвета изменяются зависимости от ориентации кристалла и могут наблюдаться только в плоскополяризованном свете.

Волокнистый асбест является анизотропным материалом и проявляет свойств плеохроизма. В плоскополяризованном свете хризолитовые волокна кажутся завитыми, как поврежденный волос, в то время как крокидолитовый и амозитовый асбесты имеют прямые волокна. На рис. 17.14 показан вид волокон хризолита под микроскопом с плоскополяризованным светом. Если вращать столик микроскопа, то окраска волокон асбеста начинает изменяться (синяя, желтая и красная). В случае стеклянных волокон изменение окраски при вращении столика микроскопа не происходит. Из-за того, что стеклянные волокна анизотропны, вращение в плоскополяризованном свете на них не влияет. С помощью данного метода можно определять количество асбеста в образце.

17.14. Методы определения частиц асбеста в воздухе

Анализ взвешенных в воздухе частиц асбеста является технически сложным. Волокна асбеста могут быть предельно малыми и их общее количество в средней по размеру комнате, в которой имеются асбестсодержащие материалы, может достигать несколько миллионов. Пропустить весь воздух, находящийся в комнате, через фильтр не практично. Поэтому улавливается и подсчитывается лишь небольшая часть от общего количества волокон асбеста. Если на основании нескольких изолированных проб описывать содержание волокон асбеста во всей комнате, может быть внесена значительная ошибка. Кроме того, волокна асбеста могут быть похожими на волокна волос, одежды, стекла, бумаги и других материалов. Поэтому идентификация и определение количества волокон асбеста требует использования сложного оборудования и высококлассных специалистов.

Национальный институт охраны труда, являющийся исследовательским отделом Министерства охраны труда, разработал два документа по определению частиц асбеста, взвешенных в воздухе. В методе 160 Министерства охраны труда (ранее был известен как метод 7400 Американской конференции правительственных промышленных гигиенистов) для определения взвешенных в воздухе частиц асбеста используется фазово-контрастная микроскопия.

В методе 160 используется сбор взвешенных в воздухе волокон на фильтре. Затем фильтр растворяется и проводится анализ под микроскопом с плоскополяризованным светом. Под микроскопом подсчитываются только волокна с длиной более 5 мкм и с характеристическим отношением 3 : 1 (длина в три раза превышает толщину).

Рис. 17.15. Ротационный л пастный насос с подсоедине ным фильтром.

17.14.1. Отбор проб воздуха. Для определения концентрации волокон асбеста в воздухе воздух с постоянной скоростью прокачивается через фильтр. Применяется ротационный лопастный насос (рис. 17.15), скорость которого может устанавливаться в интервале

от 3 до 20 л/мин. Время отбора пробы и скорость подбираются такими, чтобы плотность содержания волокон на фильтре составляла от 100 до 1300 волокон/мм^2. Наибольшая проблема при отборе пробы — фильтр перегружается пылью, не являющейся частицами асбеста. В процессе отбора пробы состояние фильтра можно проверять в небольшой вспышке света. Если на фильтре имеется видимый слой пыли, то его требуется заменить на новый. После сбора пробы фильтр закрывается и опечатывается для доставки в лабораторию.

Чтобы исключить попадание загрязнения во время работы с пробой, используются пустые пробы. Чистый фильтр обрабатывается таким же образом, как и фильтр с собранной пробой, с единственным отличием, что через этот фильтр воздух не прокачивался. Пустой фильтр открывается в том же месте, где производится сбор пробы. Открытые пустые фильтры выдерживаются в течение 30 секунд и затем закрываются и опечатываются для доставки в лабораторию.

Фильтр можно поместить вне помещения для измерения фонового уровня взвешенного в воздухе асбеста в этом районе. Фильтр можно разместить так, чтобы собирать пробы из зоны дыхания рабочего. Насос, работающий от батарей, размещается на поясе рабочего, а шланг пропускается по плечу к фильтру, прикрепленному к воротнику. Рабочий выполняет работу в обычном режиме и в это время в зоне его дыхания измеряется количество волокон асбеста. В процессе подготовки проб для анализа фильтры аккуратно открываются, тщательно собирается полученный материал в соответствии со специальным протоколом для получения оптически ровного слоя.

Фазово-контрастная микроскопия.

Фазово-контрастная микроскопия, впервые описанная в 1934 году голландским физиком Фритцем Зернике, является оптическим методом с контрастным усилением, который можно использовать для получения высококонтрастных изображений прозрачных образцов. В этоме методе используется оптический механизм преобразования очень малых изменений по фазе в соответствующие изменения в амплитуде. Эти изменения могут быть визуализированы как различия в контрасте изображения. Окуляр фазово-контрастного микроскопа снабжен специальным устройством (окулярная шкала Уолтона–Бекетта), которая позволяет измерять длину и ширину объектов в поле зрения микроскопа. Подготовленный образец помещается на механический

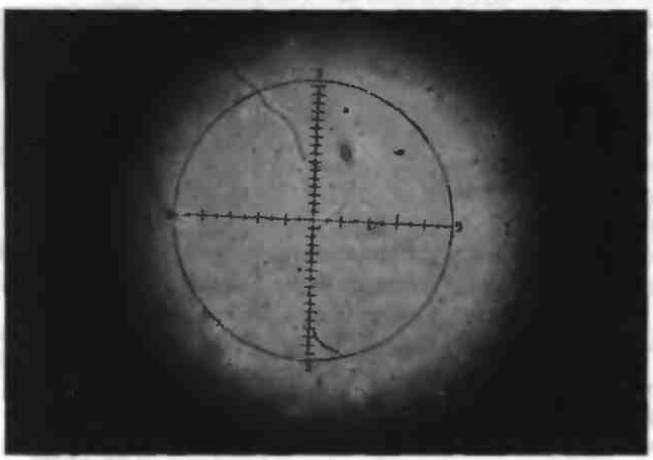


Рис. 17.16. Типичное изображение фильтра, который используется для измерения взвешенных в воздухе волокон асбеста.

предметный столик микроскопа, и микроскоп фокусируется. Изображения волокон асбеста под фазово-контрастным микроскопом выглядят на общем фоне более темными (рис. 17.16). Подсчитываются волокна с диаметрами более 0,2 мкм в соответствии с методикой, изложенной в примере 17.2.

Пример 17.2.

В качестве примера на рис. 17.17 показано изображение под микроскопом. Существует методика Министерства охраны труда США для подсчета волокон асбеста. Учитывается волокно асбеста, для которого характеристическое отношение длины к диаметру равно 3 : 1 и более, а длина превышает 5 мкм. На представленном изображении волокна пронумерованы. Единичные волокна 1–6 находятся в пределах обозначенной окружности и не пересекают ее границу. Каждое из этих волокон учитывается как одно целое волокно. Волокно 7 пересекает окружность один раз и так как оно частично находится вне окружности, то оно учитывается как половина волокна. Волокно 8 слишком короткое для учета. Объект 9 на самом деле представляет собой два пересекающихся волокна и учитывается как два волокна. Волокно 10 находится вне окружности и поэтому не учитывается. Волокно 11 пересекает окружность два раза и поэтому также не учитывается. Волокно 12, хотя и расщепленное, пересекает окружность и учитывается как половина волокна. Таким образом, в данном примере результатом подсчета оказались девять волокон.

Дополнительное правило подсчета заключается в следующем: «Если возникает вопрос, является ли волокно асбестом или нет, следует помнить, что в случае сомнения волокно учитывается как асбест».

При подсчете концентрации взвешенных в воздухе частиц (АС) используется следующее уравнение:

$$\frac{\left[\left(\frac{\text{FB}}{\text{FL}}\right) - \left(\frac{\text{BFB}}{\text{BFL}}\right)\right] \times 49}{ft} = \text{AC},$$

где FB — общее количество волокон длиннее 5 мкм, FL — общее число учитываемых полей на фильтре, BFB — общее число волокон длиннее 5 мкм на чистом фильтре, BFL — общее число учитываемых полей на чистом фильтре, f — скорость потока при отборе пробы (л/мин), t — время отбора пробы (мин).

Использование фазово-контрастной микроскопии имеет следующие преимущества:

1. Данный метод позволяет учитывать только волокна и не учитывать другие частицы.
2. Оборудование не является дорогим.
3. Определение концентрации взвешенных в воздухе волокон асбеста можно провести быстро и непосредственно на рабочем месте.
4. Метод фазово-контрастной спектроскопии применяется уже более 20 лет и все получаемые результаты можно сопоставить с более ранними данными.

Недостатки метода фазово-контрастной спектроскопии сводятся к следующему:

1. Метод не позволяет идентифицировать волокна как асбест. В методе не используется проверка того, что подсчитанные волокна являются асбестом. В расчет включаются все волокна.
2. Метод не позволяет определять волокна с диаметром менее 0,2 мкм, и волокна с диаметром менее этой величины оказываются неучтенными.

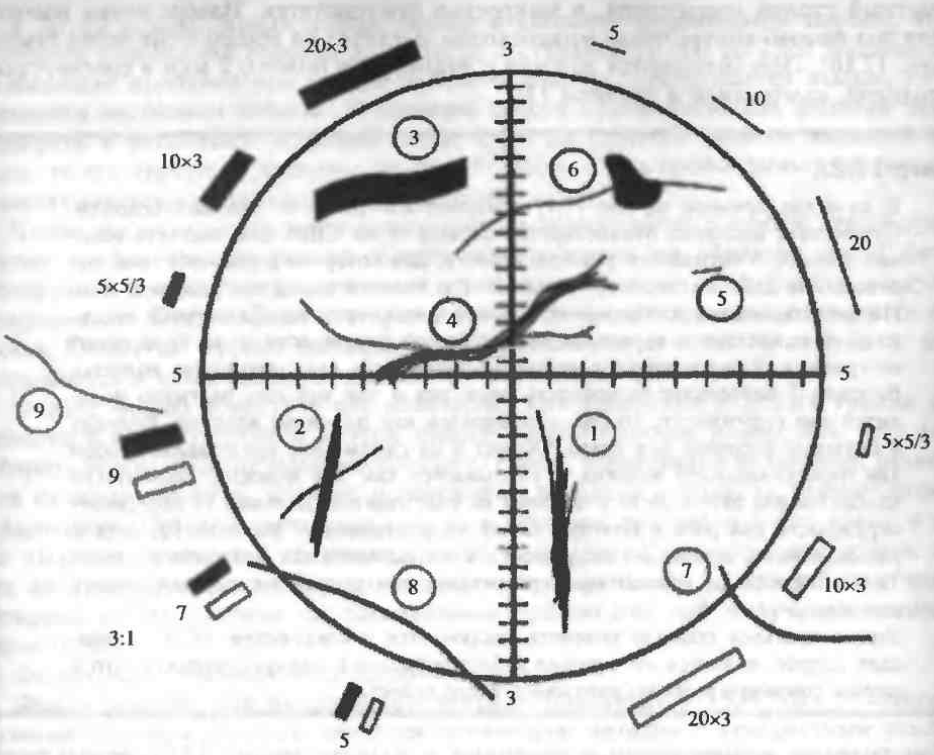


Рис. 17.17. Пример Министерства охраны труда США, который используется при подсчете волокон асбеста. Любезно предоставлено: Jim Murray/Criterion Laboratories, Inc.

3. Волокна асбеста, которые выделяются из трущихся материалов (из тормозов и сцепления) и из набивок сальников могут быть короче 5 мкм. Такие волокна также оказываются неучтенными.

Для преодоления недостатков метода фазово-контрастной спектроскопии Национальный институт охраны труда США утвердил метод 7402, в котором для идентификации и подсчета волокон асбеста на фильтре используется просвечивающая электронная микроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия является предпочтительным методом определения проб асбеста, собранного в окружающей среде, так как позволяет детектировать волокна малого размера (с диаметром 0,0002 мкм) и отличать волокна асбеста от волокон другой природы. Метод просвечивающей электронной микроскопии рекомендован для использования Калифорнийской службой оценки санитарного состояния окружающей среды и рисков.

Метод просвечивающей электронной микроскопии основан на том же самом принципе, что и оптическая микроскопия, но вместо светового потока применяют пучок электронов. Электроны из электронного источника проходят через образец подобно тому, как пучок света проходит через пробу в световом микроскопе. На рис. 17.18 показано, что вместо стеклянных линз, направляющих свет с определенными длинами волн через образец, в электронном микроскопе электроны через пробу направляют электромагнитные линзы. Из-за того, что длина волны электронов на-

Рис. 17.18. Схема электронного микроскопа.

много меньше длины волны света, достигаемое разрешение электронного микроскопа намного выше, чем разрешение светового микроскопа. Таким образом, электронный микроскоп способен различать самые тонкие детали структуры. На рис. 17.19 показано изображение хризолитового асбеста из месторождения в провинции Квебек (Канада) с увеличением в 10 000 раз. Обычными в электронной микроскопии являются увеличения от 1 000 до 500 000 раз. Из-за такого высокого разрешения электронного микроскопа пучок можно сфокусировать на отдельное волокно из массы волокон, собранных в грязном промышленном помещении.

Рис. 17.19. Изображение хризолитового асбеста из месторождения в провинции Квебек (Канада), полученное на электронном микроскопе.

Некоторая часть электронов, ударяющихся о поверхность, отражается обратно по направлению к электронному источнику. Эти электроны называются отраженными электронами. Над изучаемым образцом можно поместить детектор электронов и регистрировать изображение, получаемое с помощью отраженных электронов. Некоторая часть электронов после столкновения с поверхностью проникает через образец и их можно измерять с помощью детектора, расположенного под образцом. Кроме того, некоторые электроны при столкновении с поверхностью вызывают рентгеновское излучение. Измеряя энергию рентгеновского излучения, при использовании техники рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии можно определить элементный состав поверхности.

Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия.

Электроны, бомбардирующие атомы на поверхности вещества, способны наносить удары по внутренним электронным оболочкам атомов и выбивать электроны подобно тому, как шар, летящий после удара кием, выбивает другой шар. Самая низкая по энергии электронная оболочка называется «K»-оболочкой. Следующая оболочка называется «L»-оболочкой и следующая — «M»-оболочкой. Вакансия, возникающая в результате излучения электрона, заполняется электроном со внешней оболочки, который перемещается, чтобы заполнить вакансию в более низкой по энергии электронной оболочке (рис. 6.25). Из-за того, что электрон на внешней электронной оболочке обладает большей энергией, когда он падает на более низкий уровень, он выделяет избыточную энергию в виде фотона электромагнитного излучения. Энергия фотона рентгеновского излучения равна разнице между двумя электронными уровнями. Энергии фотонов обозначаются как K-, L- и M-рентгеновские излучения в за-

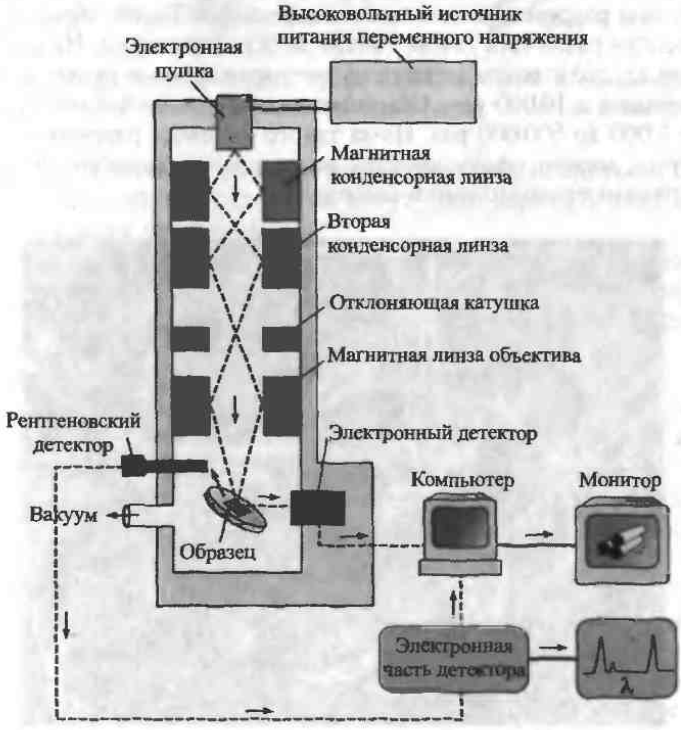


Рис. 17.20. Схема сканирующего электронного микроскопа с ренгеновским энергодисперсионным детектором.

висимости от того, какой энергетический уровень заполняется. Например, при заполнении вакансии в K-оболочке электроном с L-уровня испускается K_α-рентгеновское излучение. Так как разница в энергиях двух электронных уровней всегда одна и та же, сам элемент можно идентифицировать, измерив энергию испускаемого фотона (или фотонов, если выделяется более одного электрона). Интенсивность излучаемых фотонов прямо пропорциональна концентрации элемента в образце, который испускает эти фотоны.

На рис. 17.20 показан ренгеновский энергодисперсионный детектор, измеряющий энергию фотонов ренгеновского излучения. Такой детектор можно присоединить к сканирующему электронному микроскопу. Получаемый спектр используется для идентификации присутствующего элемента, а интенсивность данных фотонов позволяет измерить количество элемента в образце. Так как в данном методе измеряются разницы в энергиях от внутренней электронной оболочки, то метод нечувствителен к тому, как данный элемент связан. Электроны оболочки, участвующей в образовании химических связей, в процессе рентгеновского излучения не участвуют. Метод ренгеновской энергодисперсионной спектроскопии позволяет определять не все элементы, а только те, которые больше бериллия, а определять элементы с низкими атомными числами ($Z < 11$, Na) трудно.

На рис. 17.21 показано полученное на сканирующем электронном микроскопе изображение волокон амозита, собранных на мембранном фильтре, и рентгеновский

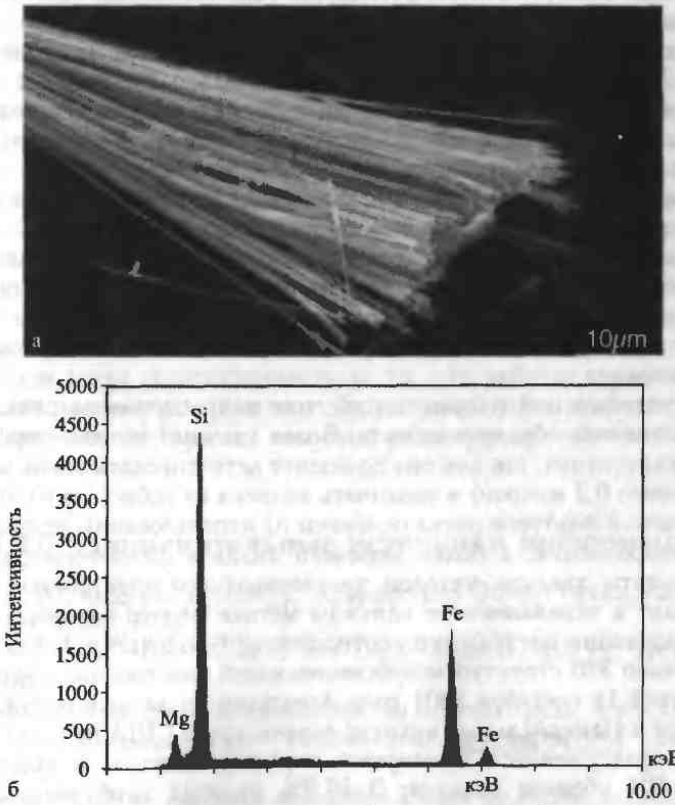


Рис. 17.21. (а) Изображение волокон амозита, собранных на мембранном фильтре. (б) Рентгеновский энергодисперсионный спектр поверхности амозитового волокна.

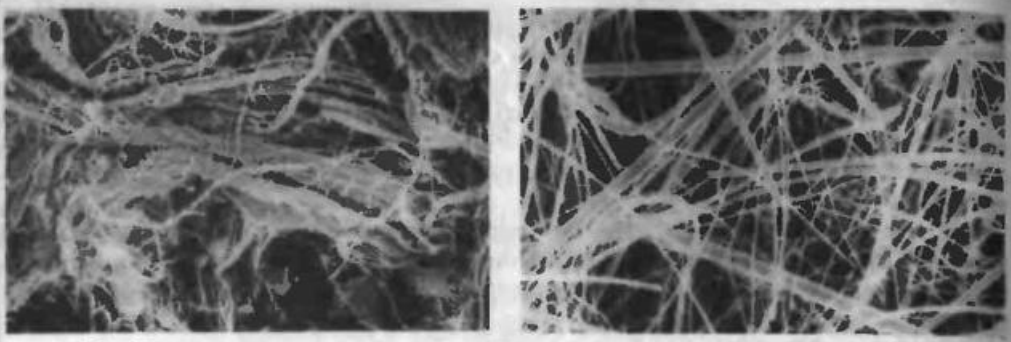


Рис. 17.22. Изображение хризолитовых волокон, полученное на сканирующем электронном микроскопе, в 50 раз меньше, чем стеклянных волокон (справа).

энергодисперсионный спектр их поверхности. На оси абсцисс отложена энергия ренгеновского излучения, выраженная в килоэлектронвольтах, а на оси ординат — интенсивность ренгеновского сигнала. Пик с наибольшей интенсивностью дает рентгеновское излучение атома кремния амозитовых волокон. Следующие по интенсивности пики дают железо и магний. Кислород и водород, два главных элемента амозита, при этом не видны, так как их атомные числа меньше 11. На основе подобных спектров сканирующая электронная микроскопия с рентгеновским энергодисперсионным детектором способна отличить волокно амозита от хризолита.

Под оптическим микроскопом многие волокна различного типа выглядят одинаковыми (рис. 17.22), и из-за этого на основании только физических характеристик идентифицировать их очень трудно. Напротив, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия, объединенная с просвечивающей электронной микроскопией, со всей определенностью будет идентифицировать волокна асбеста.

Сравнение фазово-контрастной и просвечивающей электронной микроскопии. Основным ограничением анализа с помощью фазово-контрастной микроскопии, особенно при анализе объектов окружающей среды, является невозможность отличить волокна асбеста от волокон иной природы, таких как целлюлоза, тальк или гипс. Также микроскопия данного типа неспособна детектировать волокна с диаметрами около 0,2 мкм и менее, из-за чего концентрация асбестовых волокон может быть значительно занижена.

Из-за этих ограничений фазово-контрастная микроскопия не слишком практичный метод для анализа образцов асбеста. Более удачный метод — просвечивающая электронная микроскопия, так как она позволяет детектировать очень малые волокна (с диаметром менее 0,2 микрон) и различать волокна из асбеста и из других материалов. Однако оценки факторов риска основаны на использовании не просвечивающей электронной микроскопии, а более дешевого анализа фазово-контрастной микроскопией. Результаты анализа методом просвечивающей электронной микроскопии обычно переводят в эквивалентные единицы метода фазово-контрастной микроскопии при использовании следующего соотношения: 1 волокно в фазово-контрастной микроскопии равно 320 структурам просвечивающей электронной микроскопии.

После событий 11 сентября 2001 года Агентство по защите окружающей среды штата Нью-Йорк и Национальный интитут охраны труда США провели исследования пыли на месте разрушенного Всемирного торгового центра. В общей сложности было собрано 804 образца воздуха. В 57,9% из этих проб воздуха (446 проб) методом фазово-контрастной микроскопии асбест не был обнаружен. В остальных 359 пробах воздуха просвечивающей электронной микроскопией были зафиксиро-

ваны усредненные по времени концентрации, достигающие 0,024 волокон асбеста в кубическом сантиметре. Эти результаты подтверждают, что бóльшая часть волокон, обнаруживаемых методом фазово-контрастной микроскопии, не является асбестом. Далее анализируется природа этих волокон.

17.15. Судебные тяжбы, связанные с асбестом

В 1935 году было широко признано, что асбестоз угрожает здоровью большой части людей, которые регулярно работают с асбестом. Было известно, что в течение первых нескольких лет заболевание не проявляется. Со временем появляются признаки заболевания. Прекращение контактов с асбестом не останавливает развитие болезни из-за того, что в легких уже оказывается накопленным значительное количество волокон. В 1940-х и 1950-х годах в медицинских статьях появились дополнительные сведения о канцерогенных свойствах асбеста.

Компании, производившие и использовавшие асбест в промышленных продуктах, заключали контракты с учеными на проведение экспериментов, которые показали бы, что волокнистый асбест безвреден. Когда же результаты этих исследований показали совсем обратное, т. е. что асбест вызывает асбестоз и рак, результаты исследований утаивались от общественности. Руководители асбестовой промышленности осознавали, что в их ближайших финансовых интересах лучше не доводить сведения об опасности асбеста до широкой общественности.

Большую работу по выявлению у американских рабочих заболеваний, вызванных асбестом, в 1960-х и 1970-х годах провел Ирвин Селиков в медицинской школе в Нью-Йорке. В судебных процессах до сих пор используются данные работ его и Вильяма Николсона в качестве стандартных сведений по воздействию асбеста на бытовом уровне, а также для демонстрации бытовых заболеваний, вызванных асбестом. В результате их пионерской работы правительственные органы осознали опасность воздействия асбеста и необходимость его ограничения на рабочих местах.

Отсутствие адекватной реакции промышленности, связанной с производством и использованием асбеста, на развитие медицинских знаний об опасности асбеста хорошо задокументировано. Такая бездеятельность десятилетия назад определила нынешнее состояние законодательной процедуры. Длинная цепь тяжелых медицинских и правовых последствий подкрепила принцип, что производитель химических материалов всегда несет ответственность за то, что рабочие, населенный пункт и общество в целом подверглись опасности. Если пренебрегать этой ответственностью, то в последующие десятилетия это вызывает неминуемые человеческие и экономические беды.

17.16. Дополнительные источники информации

Skinner H. C. W., Ross M., Frondel C. Asbestos and Other Fibrous Materials. Oxford: Oxford University Press, 1988.

Castleman B. L. Asbestos: Medical and Legal Aspects, 4th ed. New York: Aspen Publishers, 1996.

Интернет-сайт американского Министерства охраны труда: www.OSHA.gov

Интернет-сайт американского Национального института охраны труда: www.cdc.gov/niosh

NIOSH Method 7400 — Asbestos and Other Fibers by PCM

NIOSH Method 7402 — Asbestos by TEM

NIOSH Method 9000 — Chrysolite by XRD

NIOSH Method 9002 — Asbestos (Bulk) by PLM
Lippmann M. Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects, 2nd. ed. John Willey and Sons, New York, NY, 1999.

17.17. Вопросы и задачи

1. Что является основной химической единицей всех силикатов? Как расположены атомы в данной структурной единице? Проиллюстрируйте ответ химическими структурными формулами.
2. Основные структурные единицы силикатов организованы в виде трехмерной решетки. Укажите, какую структуру имеют перечисленные ниже силикаты:
   а. Тальк;
   б. Хризолит;
   в. Тремолит;
   г. Кварц.
3. Приведите названия представителей следующих семейств:
   а. Серпентин;
   б. Амфибол.
4. Приведите общую формулу семейства амфиболов.
   а. По каким элементам тремолит отличается от актинолита?
   б. Покажите, как при замене ионов металлов амозит превращается в актинолит.
5. Изобразите силикатную кристаллическую решетку следующих минералов:
   а. Амфибол;
   б. Серпентин;
   в. Тальк.
6. Объясните, в каком виде хризолитовый асбест находится в горных породах. Приведите его физические характеристики.
7. Объясните, почему хризолит имеет волнистую форму. Почему в структуре хризолита отсутствуют все иные ионы металлов, кроме ионов магния?
8. а. Какой тип волокон имеет самый распространенный асбест, обнаруженный в США?
   б. Где добывали наиболее широко использовавшийся в США асбест?
   в. Где добывали крокидолит (синий асбест)?
   г. Использовали ли в промышленном масштабе добываемый антофилит?
9. Перечислите четыре полезных свойства асбеста, из-за которых он нашел широкое промышленное применение.
10. Хризолит широко использовался в качестве высокотемпературного изолирующего материала.
    а. При какой температуре он начинает терять воду?
    б. Как изменяется его прочность на растяжение при нагревании до 500°C?
    в. Что происходит с хризолитом при нагревании выше 900°C?

11. Широко обсуждается опасность асбеста.
    а. Перечислите три полезных свойства материалов на основе асбеста.
    б. Приведите три примера промышленного использования асбеста.
    в. Что вызывает большие беспокойства, рыхлый и крошащийся асбест или асбест, заключенный в те или иные изделия (напрмер, асбестсодержащие половые плитки)?
12. Расскажите о следующих видах заболеваний, вызываемых асбестом:
    а. Асбестоз;
    б. Мезотелиома;
    в. Рак легких.
13. В чем заключается синергический эффект, который оказывает табачный дым на рабочих, имеющих дело с асбестом?
14. Назовите отдельные части легких, через которые проходит воздух от момента, когда он попадает в тело, до момента поглощения кровью.
15. Какой объем воздуха вдыхает взрослый мужчина? Какой объем воздуха, выраженный в кубических метрах и в литрах, взрослый мужчина вдыхает за сутки?
16. Назовите три механизма выведения частиц из легких человека.
17. Перечислите четыре механизма осаждения в легких взвешенных в воздухе частиц.
18. Какой диаметр большинства частиц, которые обнаруживаются в глубине легких? Чем волокна отличаются от других частиц?
19. Чему равен аэродинамический эквивалентный диаметр асбестовых волокон, которые имеют перечисленные ниже размеры:
    а. 1,0 мкм в диаметре и 6 мкм длины;
    б. 2,0 мкм в диаметре и 10 мкм длины;
    в. 2,0 мкм в диаметре и 30 мкм длины.
20. Асбестовое волокно имеет диаметр 2,0 мкм и длину 40 мкм. Чему равен аэродинамический эквивалентный диаметр? Будут ли такие волокна вдыхаться глубоко в легкие? Обоснуйте свой ответ.
21. Асбестовое волокно имеет диаметр 3,0 мкм и длину 50 мкм. Чему равен аэродинамический эквивалентный диаметр? Будут ли такие волокна вдыхаться глубоко в легкие? Обоснуйте свой ответ.
22. Когда было создано Министерство охраны труда США? Почему вопросы регулирования взвешенных в воздухе частиц асбеста входят в компетенцию этой организации?
23. Поясните следующие термины, используемые при описании воздействия взвешенных в воздухе частиц асбеста:
    а. Допустимый предел воздействия;
    б. Усредненная по времени величина;
    в. Количество волокон в кубическом сантиметре.
24. При анализе взвешенных в воздухе частиц асбеста на предприятии повсюду были размещены фильтры. Поток воздуха со скоростью 4 л/мин пропускался через фильтры в течение 15 минут. Количество волокон асбеста на фильтрах определялось методом 7400, разработанным Национальным институтом охраны труда США. Ниже приведены полученные результаты. Превышают ли полу-

ченные результаты на каких-то из фильтров допустимый предел воздействия, установленный Министерством охраны труда США, если на каждом фильтре провести подсчет волокон для пяти областей:

а. Фильтр 1: 105 волокон;

б. Фильтр 2: 565 волокон;

в. Фильтр 3: 898 волокон.

25. Чем изотропный материал отличается от анизотропного материала?
26. Изобразите схему микроскопа с поляризованным светом.
27. Дайте определение плеохроизма.
28. Поясните метод 191 Министерства охраны труда США, применяемый для определения асбеста во всем образце.
29. Как отбираются пробы на рабочем месте при проведении анализа взвешенных в воздухе асбестовых волокон?
30. Поясните метод 7400, разработанный Национальным институтом охраны труда США и применяемый для определения взвешенных в воздухе частиц асбеста.
31. Перечислите достоинства и недостатки фазово-контрастной микроскопии, используемой для определения взвешенных в воздухе волокон асбеста.
32. В магазине проведена проверка на содержание асбеста при использовании метода 7400, разработанного Национальным институтом охраны труда США. Одна из областей на фильтре показана на рис. 17.15. Подсчитайте количество волокон в этой области. Предположим, что девять других областей дают идентичные результаты. На чистых фильтрах волокна не обнаруживаются. Скорость потока при отборе пробы составляла 5 л/мин, а время отбора пробы — 60 мин. Превышает ли содержание асбеста в воздухе в магазине стандарты Министерства охраны труда США?
33. На автозаправочной станции, на которой проводится ремонт тормозов, проведена проверка на содержание асбеста при использовании метода 7400, разработанного Национальным институтом охраны труда США. Одна из областей на фильтре показана на рис. 17.16. Подсчитайте количество волокон в этой области. Предположим, что четыре других области дают идентичные результаты. На чистых фильтрах волокна не обнаруживаются. При отборе пробы насос был прикреплен к поясу автомобильного механика и на фильтре собирались частицы из зоны его дыхания. Скорость потока при отборе пробы составляла 5 л/мин, а время отбора пробы во время проведения ремонта тормозов — 30 мин. Превышает ли содержание асбеста в воздухе стандарты Министерства охраны труда США? Большее или меньшее число асбестовых волокон следует ожидать на том же фильтре, если бы подсчет частиц проводился по методу 7402 Национального института охраны труда? Поясните.
34. В каком случае вместо метода 7400 Национального института охраны труда предпочтителен метод 7402?
35. Изобразите схему просвечивающего электронного микроскопа.

а. Каким образом фокусируется пучок электронов?

б. Почему разрешение просвечивающего электронного микроскопа выше, чем у оптического микроскопа?

в. Как получается изображение поверхности?

г. Почему при облучении поверхности возникает рентгеновское излучение?

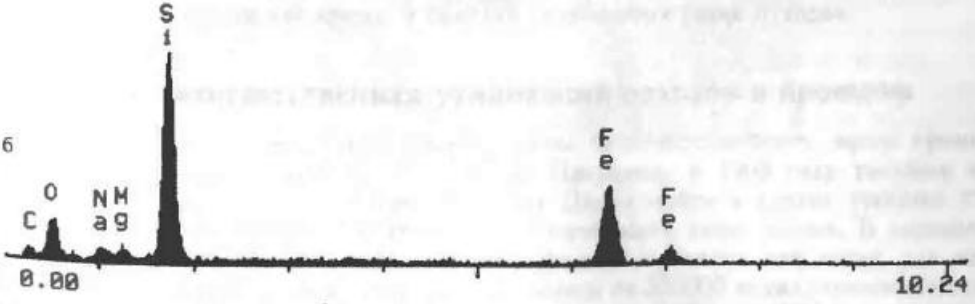
36. Дайте пояснения следующих моментов, касающихся рентгеновского излучения:
    а. Что такое K-, L-, M-электронные оболочки?
    б. Что такое рентгеновский энергодисперсионный спектр?
    в. Почему положения пиков Mg в рентгеновских энергодисперсионных спектрах хризолита и амозита одинаковые?

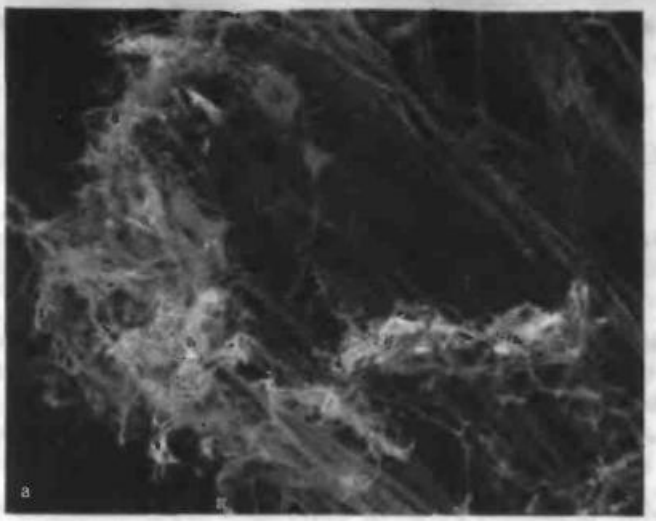
37. Как рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию используют совместно с просвечивающей электронной микроскопией? Изобразите схему и поясните ожидаемые результаты.

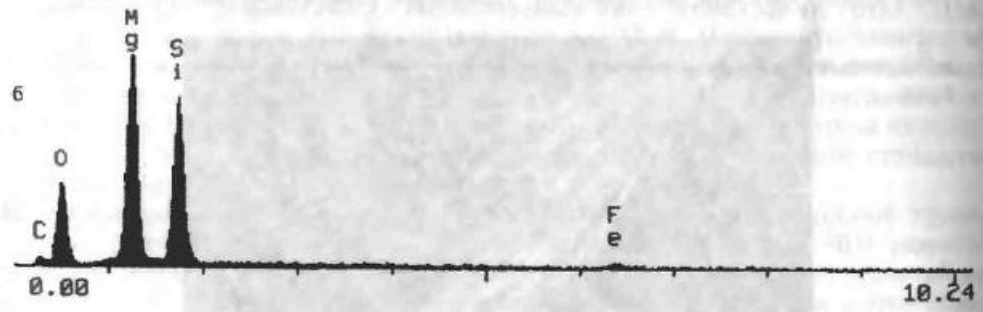
38. Почему на основании данных, приведенных на рис. 17.21, проба идентифицирована как амозит? Изобразите рентгеновский энергодисперсионный спектр, который следует ожидать в случае хризолита.

39. Почему рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия нечувствительна к элементу с атомным номером менее 11?

40. При использовании электронного микроскопа с рентгеновским энергодисперсионным детектированием получен следующий спектр для волокна на фильтре. Следует ли идентифицировать на основании этого спектра материал волокна как крокидолит или как хризолит? Приведите доказательства при ответе.







41. При использовании электронного микроскопа с рентгеновским энергодисперсионным детектированием получен следующий спектр для волокна на фильтре. Следует ли идентифицировать на основании этого спектра материал волокна как крокидолит или как хризолит? Приведите доказательства при ответе.
42. Почему в рентгеновском энергодисперсионном спектре на рис. 17.21б имеются два пика Fe?

Глава 18

УТИЛИЗАЦИЯ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ

В промышленности образуются огромные количества отходов. В США количества отходов в расчете на одного жителя значительно больше, чем в любой другой стране мира. Мы избавляемся от изношенных вещей и от предметов, которые становятся ненужными. Мы выбрасываем продукты питания, бумагу, пустую упаковку и домашние отходы. В промышленности образуются химические отходы, многие из которых содержат токсичные вещества. В результате выполнения национальных программ по созданию ядерного оружия, а также на атомных электростанциях накапливаются радиоактивные отходы. Безопасная утилизация всех этих отходов представляет собой одну из наиболее серьезных проблем, стоящих перед страной в настоящее время.

До тех пор, пока в 1960-х и 1970-х годах не были приняты законы о регулировании утилизации отходов, защите воздуха и водных ресурсов от загрязнений, отходы всех видов выбрасывали, практически не заботясь о здоровье людей и состоянии окружающей среды. Опасные отходы сжигали, загрязняя атмосферу токсичными выбросами. Их сбрасывали в стоки, реки и ручьи, в мусорные свалки, из которых происходила утечка токсичных веществ, в заброшенные строения и шахты или просто сваливали в каких-то свободных местах и вдоль дорог. Многие люди подвергались воздействию загрязненного воздуха и воды. В настоящее время тысячи мест в США остаются сильно загрязненными опасными химическими реагентами.

При решении задач утилизации отходов последние разделяют на три категории: (1) твердые, (2) опасные и (3) радиоактивные. Недавно Агентство по защите окружающей среды США разрешило смешивать радиоактивные и нерадиоактивные отходы при утилизации. Такая смесь называется смешанными отходами. В данной главе даются определения различных видов отходов, обсуждаются достоинства и недостатки методов утилизации, рекомендуемые для различных категорий отходов. Рассматривается законодательство, регулирующее управление и утилизацию отходов, образующихся в настоящее время, и очистку полученных ранее отходов.

18.1. Безответственная утилизация отходов в прошлом

Можно упомянуть многочисленные примеры безответственного, часто криминального избавления от отходов в прошлом. Например, в 1969 году текущие на поверхности реки в городе Кливленд в штате Огайо нефть и другие горючие отходы вспыхнули и в результате этого были уничтожены семь мостов. В городках Тун и Тиг в штате Теннесси подземная вода была непригодна для питья, так как была загрязнена пестицидами, которые просочились из 350000 металлических бочек, задолго до того выброшенных на свалку. В период с 1952 по 1972 год в карьер

Стрингфеллоу с кислой водой площадью 22 акра около города Риверсайд в штате Калифорния было сброшено приблизительно 130 миллионов литров химических отходов, в том числе отходов предприятия по производству дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ). Загрязненные воды из этого места до сих пор продолжают мигрировать и представляют угрозу для подземных запасов воды. Многие из 17 000 бочек с отходами в штате Кентукки (это место называется «долиной бочек») протекли, и это приводит к загрязнению почвы и ближайших водоемов. На огромном, площадью около 1 500 квадратных километров, Хенфордском оружейном комплексе в штате Вашингтон имеются свыше 1000 отдельных мест, где хранятся радиоактивные и опасные отходы. Загрязнение на данном предприятии столь велико, что провести полную очистку, вероятно, невозможно никогда.

Наиболее известный случай безответственного выбрасывания опасных отходов в США произошел в районе Лав Кенел в городе Ниагара-Фолс в штате Нью-Йорк, когда зимой 1978 года токсичные химические отходы, захороненные задолго до того, начали просачиваться из земли. Из-за этого пришлось эвакуировать многих жителей города.

18.2. Определение твердых отходов

В соответствии с определением Агентства по защите окружающей среды США твердые отходы включают мусор, ил и осадки предприятий по переработке отходов, отходы станций очистки воздуха и все другие выбрасываемые материалы, которые подлежат контролю. Хотя к таким отходам применяют термин «твердые отходы», на самом деле они могут быть твердыми, жидкими, полутвердыми или содержать газообразные материалы. Твердые отходы, которые подлежат утилизации, образуются в сельском хозяйстве, при добыче полезных ископаемых, в промышленности, в торговле и в коммунальном хозяйстве (рис. 18.1). Большинство сельскохозяйственных отходов, которые в основном состоят из навоза и растительных остатков, запахиваются в землю. Отходы, которые получаются в результате добычи ископаемых и, что самое главное, при их последующей переработке, в основном оставляются в местах добычи. Неопасные промышленные отходы, муниципальные отходы, твердые осадки и ил, образующиеся на станциях переработки сточных вод, которые не компостируются с образованием удобрений, обычно утилизируются на свалках или сжигаются. Некоторые промышленные и муниципальные отходы во все больших объемах перерабатываются для повторного использования.

18.3. Утилизация муниципальных твердых отходов

Муниципальные твердые отходы, которые более часто называют мусором, обычно собирают в домах, институтах и зданиях коммерческих предприятий. Они включают пищевые отходы, бумагу, стекло, металлические банки, пластиковую упаковку, садовые обрезки, многие другие выбрасываемые бытовые предметы. Составы коммерческих и бытовых твердых отходов различаются. Они зависят даже от того, богатые или бедные районы, из которого они поступают. Обычно мусор, собираемый в США, имеет состав, показанный на рис. 18.2. В 2001 году в США было произведено 229 миллионов тонн муниципальных твердых отходов. Отходы включают даже такие компоненты, как мебель, домашние приборы, автомобили и шины. В год на одного американца приходится приблизительно 1 тонна муниципальных отходов, намного больше, чем на одного жителя других развитых стран мира (рис. 18.3).

Рис. 18.1. В США основным источником твердых отходов (51% от общего объема отходов) является сельское хозяйство. При добыче полезных ископаемых и в промышленности образуется 38% и 8% соответственно. Объем муниципальных отходов, поступающих с коммерческих предприятий, из домов, школ и так далее, составляет 3% от общего количества.

Рис. 18.2. Весовой состав муниципальных твердых отходов. Состав зависит от уровня достатка жителей района и от того, является данный район преимущественно жилым или коммерческим. В определенные времена года садовые отходы (листья, ветки, трава) составляют более 25% общей массы отходов. Взято из доклада Агентства по защите окружающей среды, Character of Municipal Solid Waste in United States, 1997, Update.

Рис. 18.3. В США количество отходов в расчете на одного человека превышает количество отходов в любой другой развитой стране мира.

18.3.1. Муниципальные твердые отходы и законодательство. Вплоть до 1960 года муниципальные твердые отходы вывозили на открытые свалки, где их просто сгружали, а часто и поджигали. На свалках размножались крысы, мухи и другие вредители. При горении мусора происходило загрязнение воздуха дымом и неприятными запахами. После принятия в 1965 году закона об утилизации твердых отходов в этой области был установлен строгий контроль. Особенно важным было принятие в 1976 году закона об охране и вторичном использовании ресурсов. В разделе закона, касающемся твердых отходов, было предписано закрыть или существенно модернизировать все существующие в США открытые свалки. Было запрещено открывать новые открытые свалки и были установлены строгие стандарты для мест утилизации отходов. Закон сделал акцент на необходимость повторного использования и регенерации ресурсов с целью уменьшения количества отходов. Федеральным организациям, ведающим снабжениями товарами и продуктами, было предписано использовать материалы вторичной переработки, когда это возможно. Министерство энергетики получило задание проводить исследования и разработки методов получения энергии с использованием твердых отходов. С 1983 года Агентство по защите окружающей среды потребовало при открытии новых мест захоронения отходов руководствоваться новыми, еще более строгими стандартами. В настоящее время приблизительно 65% всех муниципальных отходов поступают на организованные свалки. Остальные перерабатываются с целью повторного использования, сжигаются или компостируются. По мере получения новых сведений по вопросам, касающимся отходов, Агентство по защите окружающей среды время от времени изменяет нормативы по управлению и утилизации отходов и сообщает об этих изменениях в издании Federal Register. Например, в середине 2003 года были опубликованы новые критерии классификации предприятий по утилизации твердых отходов и инструкции.

18.3.2. Мусорные свалки. Санитарные мусорные свалки, использовавшиеся до 1983 года, состояли из вырытых в грунте траншей, в которые сваливали мусор и затем уплотняли его бульдозерами. Ежедневно слой мусора засыпали слоем грунта. При засыпании мусора грунтом уменьшался доступ для паразитов, вредителей и птиц, а также частично устранялся запах. После полного заполнения такой полигон оставался непригодным для строительства, так как в течение многих лет грунт продолжал оседать. Но это место можно засеять травой и превратить в привлекательную зону отдыха.

В случае мусорных свалок всегда существовала опасность, что соли металлов и другие химические реагенты с жидкостью, просачивающейся из гниющего мусора, могли проникнуть через нижний слой грунта и привести к загрязнению подземной воды. Хотя в муниципальных твердых отходах опасные материалы не содержатся, часто существует опасность загрязнения подземных вод неиспользованными пестицидами, красками, растворителями и другими опасными отходами, выбрасываемыми домовладельцами (табл. 18.1).

В соответствии с нормами Агентства по защите окружающей среды США, введенными в 1983 году, все мусорные свалки должны удовлетворять следующим стандартам. Они должны располагаться значительно выше уровня грунтовой воды. Дно свалки должно быть покрыто слоем непроницаемой глины и/или пластмассы, не позволяющим жидкости просачиваться. Свалки должны иметь системы сбора и обработки просачивающейся жидкости, подземные воды в районах свалок — регулярно анализироваться. Метан, образующийся в результате анаэробного разложения органических отходов, должен хорошо вентилироваться или, что является предпочтительным, собираться и использоваться в производстве электричества. После

Таблица 18.1. Опасные материалы, которые часто содержатся в домашнем мусоре.

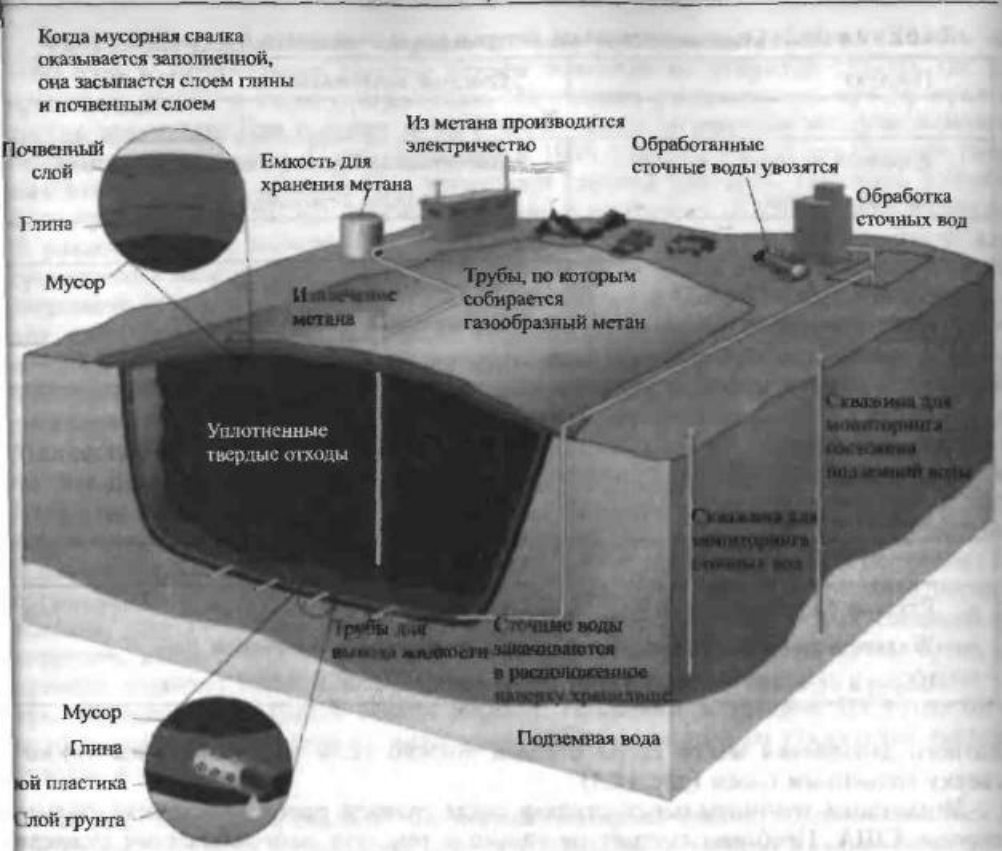
Продукт	Опасные материалы
Пестициды	
Аэрозоли против насекомых	Инсектициды, органические растворители
Другие пестициды	Инсектициды, гербициды
Краски	
Масляные краски	Органические растворители
Латексные краски	Органические полимеры
Автомобильные продукты	
Бензин	Органические растворители
Моторное масло	Органические соединения, металлы
Антифриз	Органические растворители, металлы
Аккумуляторы	Свинец, серная кислота
Другие	
Ртутные батарейки	Ртуть
Жидкость для снятия лака	Органические растворители
Шарики от моли	п-дихлорбензол

полного заполнения место сбора отходов должно быть засыпано слоем глины и сверху почвенным слоем (рис. 18.4).

Утилизация муниципальных отходов стала главной проблемой многих больших городов США. Проблема состоит не только в том, что многочисленные существующие мусорные свалки будут заполнены уже в ближайшие несколько лет, но и в высокой стоимости их содержания. Из-за этого многие муниципалитеты предпочли просто закрыть свалки, а не улучшать их под новые стандарты. Во многих местах власти в качестве альтернативы выбрали процессы сжигания и переработки. Другие вывозят муниципальные твердые отходы за границы штатов в современные большие места утилизации отходов, которые с начала 1990-х годов были открыты во многих сельских районах. Хотя районы, в которые свозятся отходы, получают экономическую прибыль, многих жителей этих районов возмущает ситуация, когда вблизи их жилищ оказывается чужой мусор.

18.3.3. Сжигание. Сжигание муниципальных твердых отходов имеет ряд преимуществ. Объем отходов при этом сокращается приблизительно на 85%. Высокая температура убивает болезнетворные организмы. Отсутствует риск загрязнения подземных вод, а выделяющаяся теплота используется для производства энергии. На некоторых предприятиях перед сжиганием из мусора удаляются железосодержащие металлические предметы, а другие ценные металлы, включая алюминий, извлекаются из золы.

Золу, остающуюся после сжигания, обязательно необходимо проверить и, если в ней не содержатся токсичные металлы или другие опасные вещества, можно утилизировать на свалке. Если же тест покажет наличие в золе опасных примесей, то с ней необходимо обращаться как с опасными отходами по значительно более дорогой процедуре (которая будет обсуждена далее). Наиболее часто в золе встречаются такие металлы, как свинец и ртуть.



с. 18.4. Современные санитарные мусорные свалки устроены таким образом, что любые очные воды собираются и поэтому не могут протекать в подземные воды. Взято из: G. T. Miller, Sustaining the Earth, 3rd. ed. Belmont, CA: Wadsworth, 1991.

Основным недостатком процесса сжигания муниципальных отходов является воз- жность загрязнения атмосферы токсичными химическими веществами, в частно- металлами. Если в сжигаемом мусоре имеются банки, крышки и батарейки, то него в виде переносимых по воздуху частиц выделяются различные токсичные таллы, такие как бериллий, кадмий, хром, свинец и ртуть. В прошлом мусоросжи- тельные предприятия были источником значительного загрязнения воздуха. Но в стоящее время в соответствии со стандартами качества воздуха такие предприя- оборудованы эффективными узлами электростатического осаждения и другими ройствами, которые предотвращают выделения зольного пепла в воздух.

Современные мусоросжигательные предприятия и электростанции, работающие отходах, осуществляют чистое сгорание и потребляют до 3000 тонн мусора еже- вно. Они производят электроэнергию, достаточную для обеспечения 70 000 домов. тя сжигание мусора, вероятно, никогда не будет обеспечивать более 1% энергии, требляемой в США, оно может быть полезным ее источником.

Конечно, никто не желает, чтобы предприятие по сжиганию отходов было рас- ожено по соседству. Из-за того, что такие предприятия работают периодически, ществует опасение, что даже если средняя эмиссия вредных веществ находится в решенных пределах, в пиковые периоды она может быть избыточной. В настоящее

время в США сжигается приблизительно 15% от общего количество твердых отходов, превышающего 200 миллионов тонн в год.

18.3.4. Переработка и извлечение ценных компонентов. Все большее количество отходов в настоящее время перерабатывается. Во многих местах на работе и дома требуют собирать в отдельные контейнеры использованные материалы, такие как газеты, деловую бумагу, алюминиевые банки, стеклянную тару и определенные пластиковые вещи, с тем чтобы их можно было перерабатывать. В некоторых местах посчитали более экономичным построить высокотехнологичные предприятия по извлечению материалов, на которых собранный мусор сортируют. Ежедневно таким образом перерабатывают приблизительно 30% муниципальных твердых отходов.

Все выступают за переработку отходов, но для успешности такая переработка должна быть экономически выгодной. Торговцы и производители не будут заниматься переработкой мусора, если не посчитают устойчивым рынок товаров из переработанных материалов.

18.3.5. Уменьшение отходов. Утилизировать огромные количества муниципальных твердых отходов, ежегодно производимых американцами, становится все более трудно и дорого. Очевидно, что наиболее разумным направлением при решении этой проблемы является уменьшение количества производимого каждым жителем мусора. Это снизило бы стоимость утилизации, сохранило бы ценные ресурсы и уменьшило отрицательные последствия для окружающей среды.

Возможно много путей уменьшения отходов. Например, в бизнесе при переписке можно было бы использовать электронную почту вместо бумаги, можно было бы при печатании и копировании документов использовать обе стороны бумаги, применять посуду длительного пользования вместо одноразовых чашек для кофе. Владельцы жилищ внесли бы свой вклад, если бы состриженную траву оставляли на газонах в качестве удобрения, использовали бы тряпичные салфетки вместо бумажных, экономнее обходились с пищевыми продуктами и не выбрасывали их, не использовали бы пластиковые тарелки и другую подобную посуду и приходили бы в магазины со своими собственными сумками. Ненужные вещи, такие как старую одежду и мебель, можно было бы жертвовать нуждающимся для дальнейшего употребления. Уже в нескольких американских штатах, Пенсильвания и Нью-Йорк, нашли свои эффективные пути снижения количества отходов. Здесь ввели оплату за утилизацию твердых отходов, которая зависит от объема выбрасываемого мусора.

18.4. Проблема опасных отходов

Для того, чтобы защитить жителей от опасностей, связанных с опасными отходами, необходимо решить два вопроса: (1) как правильно обрабатывать и утилизировать опасные отходы, которые образуются сейчас и будут образовываться в будущем, и (2) как очистить отходы, накопившиеся в прошлом. Двумя основными законодательными актами, направленными на решение этих проблем являются Закон об охране и вторичном использовании ресурсов (в редакции 1984 года) и Сводный закон об ответственности за нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности от 1980 года, лучше известный как Superfund program.

18.5. Закон о сохранении и вторичном использовании ресурсов: контроль опасных отходов

До введения Закона о сохранении и вторичном использовании ресурсов в области охраны окружающей среды действовали Закон об охране воздуха 1970 года и Закон

об охране водных ресурсов. Новый закон был направлен на создание новых методов утилизации всех видов отходов и опасных отходов в частности. По закону на Агентство по защите окружающей среды была возложена ответственность за определение опасных отходов и за издание регулирующих документов, направленных на охрану здоровья людей и окружающей среды от неправильной утилизации таких отходов.

18.5.1. Что такое опасные отходы? В соответствии с Законом о сохранении и вторичном использовании ресурсов отходы относятся к категории опасных, если они «(а) приводят или вносят значительный вклад в увеличение смертности или увеличивают серьезные необратимые или обратимые, приводящие к инвалидности, заболевания, или (б) представляют существенное присутствие опасности или потенциальную опасность для здоровья людей или для окружающей среды при неправильной обработке, хранении, транспортировке и утилизации». Такие отходы могут быть в твердой, жидкой или газообразной формах и могут образовываться в результате промышленной, коммерческой, связанной с добычей полезных ископаемых и сельскохозяйственной деятельности или в результате жизни людей в населенных пунктах.

Агентство по защите окружающей среды определяет опасные отходы двумя различными способами. Отходы являются опасными, если на основании присущих им свойства они указаны в списке опасных отходов. Также отходы считаются опасными, если обладают: (1) воспламеняемостью, (2) коррозионностью, (3) химической активностью и (4) токсичностью.

Если попадающие под такие характеристики отходы обрабатываются таким образом, что теряют эти свойства, то они перестают быть опасными и могут утилизироваться в обычных свалках. Однако отходы, упоминающиеся в перечне опасных, после того, как они образовались, классифицируются как опасные, несмотря на все действия, направленные на их разбавление или перевод в неопасное состояние. Перечисленные в списке отходы не разрешено размещать на свалках. Они должны утилизироваться в соответствии со строгими правилами Агентства по защите окружающей среды. В настоящее время Агентство установило, что если концентрация указанного в списке химического вещества уменьшается ниже установленного допустимого предела, необходимость обходиться с ним как с опасным отпадает.

Ответственность за установление, являются ли отходы опасными, лежит на самом производителе отходов. Если данный вид отходов не содержится в списке Агентства по защите окружающей среды, то производитель обязан установить, не обладают ли данные отходы какой-либо из четырех характеристик, определяющих их как опасные. Если будет установлено, что отходы относятся к категории опасных, должны быть выбраны подходящие методы утилизации. Все компании, которые производят или транспортируют опасные отходы, должны сохранять детальные описания работ, производившихся с отходами, и транспортировки от места происхождения до конечного размещения или уничтожения. Управления химическими предприятиями и операторы станций сжигания отходов обязаны сохранять документальные описания всех опасных химических веществ, которые выбрасываются в воздух, в грунт и в воду. Управляющие мусорных свалок должны поддерживать базу данных о качестве подземной воды. По закону ответственность за опасные отходы от «колыбели до захоронения» возлагается на производителей отходов.

18.5.2. Перечень опасных отходов. В 2004 году список отходов, которые Агентство по защите окружающей среды перечисляет как опасные, содержал более 600 наименований. Отходы классифицируются в соответствии с их происхождением и включают неспецифичные химические реагенты — в основном растворители — производимые многими отраслями промышленности, осадки и побочные продукты,

производимые отдельными видами промышленности, выбрасываемые химические реагенты и химические вещества, получаемые в качестве промежуточных веществ в производственных процессах.

18.5.3. Характеристики опасных отходов. Агентство по защите окружающей среды разработало специальные тесты, которые должны использоваться при установлении, не обладают ли отходы одной из четырех опасных характеристик.

Воспламеняющиеся отходы.

Отходы классифицируются как воспламеняющиеся, если они представляют значительную пожарную опасность. К воспламеняющимся отходам относятся (1) жидкости, такие как бензин, гексан и другие органические растворители с температурой воспламенения (минимальная температура, при которой воспламеняются пары при тестировании) ниже 60°C; (2) воспламеняющиеся сжатые газы, такие как пропан; (3) различные твердые материалы, склонные к устойчивому интенсивному горению в результате поглощения влаги (например, металлические натрий и калий), трения или самопроизвольного химического превращения; и (4) окислители. Окислители включены в список потому, что они интенсифицируют уже горящее пламя. Например, перхлорная кислота является сильным окислителем с опасностью взрыва, который очень энергично взаимодействует с органическими веществами.

Коррозионные отходы.

К коррозионным отходам относятся кислые водные отходы с pH, равным или менее 2,0, и щелочные водные отходы с pH, равным и более 12,5. Отходы с такими очень низкими и очень высокими значениями pH, вероятно, будут опасно взаимодействовать с другими отходами и вымывать металлы и другие загрязнители. Если позволить стокам попадать в водные пути, продукты коррозии могут нанести вред водным организмам. К коррозионным также относятся отходы, которые способны вызывать коррозию стали со скоростью более 0,635 см в год. Такой критерий был включен для того, чтобы предотвратить бедствия, которые происходили в прошлом, когда кислоты и другие опасные материалы вытекали из прокорродировавших стальных бочек, в которых их хранили.

Химически активные отходы.

К химически активным отходам относятся материалы, которые взрываются при ударе или нагревании, материалы, склонные к бурному, самопроизвольному химическому превращению, и материалы, которые бурно взаимодействуют с водой. Взрывы, произошедшие в месте хранения отходов в графстве Чешир в Великобритании, были вызваны металлическим натрием, который провзаимодействовал с водой с образованием газообразного водорода:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2.$$

Водород воспламенился со взрывом, провзаимодействовав с кислородом воздуха:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Также как химически активные классифицируются отходы, которые генерируют опасные количества токсичных газов при контакте с водой, слабыми кислотами или слабыми основаниями. Например, из отходов, содержащих цианиды или сульфиды, можно произвести токсичные синильную кислоту и сероводород.

Токсичные отходы.

В большинстве случаев опасность отходов вызвана их токсичностью. Термины «токсичный» и «опасный» часто смешивают, но они не являются синонимами. Термин «токсичные» применяется к веществам, которые наносят вред живым организмам в результате воздействия на их нормальные физиологические процессы. К токсичным

относятся вещества с канцерогенными, мутагенными, тератогенными (вызывают врожденные дефекты) и фитотоксичными (токсичными для растений) свойствами.

Токсичные вещества вызывают особое беспокойство из-за способности загрязнять подземные воды. Тест, используемый для определения, не являются ли отходы токсичными, построен таким образом, чтобы смоделировать выщелачивание, которое могло бы произойти, если бы отходы были захоронены на земле. В данном тесте не жидкие отходы обрабатываются кислым раствором с pH $5{,}0 \pm 0{,}2$ при определенных условиях и определяется количество токсичного вещества, которое растворяется в кислоте. Если концентрация токсичного вещества в экстракте (или в жидкости в случае жидких отходов) превышает уровень, установленный Агентством по защите окружающей среды, отходы рассматриваются как токсичные.

Вначале Агентство по защите окружающей среды в качестве токсичных охарактеризовало всего 14 химических веществ: 8 металлов (мышьяк, барий, кадмий, хром, свинец, ртуть, селен и серебро) и 6 пестицидов (эндрин, линдан, метоксихлор, токсафен, 2,4-Д и 2,4,5-Т (сильвекс)). В 2001 году в качестве токсичных определены уже 600 химических веществ, включая обычные вещества, такие как бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, нитробензол, винилхлорид, используемый при производстве поливинилхлорида, и несколько пестицидов.

18.6. Источники опасных отходов

Промышленность ответственна приблизительно за 40 миллионов тонн опасных отходов, образующихся ежегодно в США. На долю таких видов промышленности, как химическая, нефтехимическая, производство и обработка металлов приходится более 90% этих отходов. На долю небольших учреждений, таких как предприятия сухой чистки, автомобильные заправки и гальванические цеха, приходится небольшая, но все же существенная часть оставшихся 10%. На домашние и сельскохозяйственные отходы ограничения на опасные отходы не распространяются, но если ежемесячный объем опасных отходов превышает 100 кг, его обязаны утилизировать в соответствии с требованиями Агентства по защите окружающей среды. В нефтехимической промышленности используются тысячи различных химических веществ и тысячи различных процессов при очистке сырой нефти и производстве синтетических органических веществ, необходимых для изготовления полимеров, пестицидов, медицинских препаратов и других потребительских продуктов. Во всех этих процессах неизбежно образуются отходы и по оценкам от 10% до 15% являются опасными.

Наибольшую проблему преставляют токсичные металлы и синтетические органические вещества, в частности хлорированные углеводороды. Как видно из табл. 18.2, опасные вещества производятся в самых разнообразных отраслях промышленности. Отходы металлов образуются в основном при их обработке, при производстве красок, текстиля и так далее, где выпускаются или используются пигменты. Хлорированные углеводороды используются при производстве пластмасс (винилхлорид), пестицидов (хлордан, гептахлор и другие), электрических изоляторов (полихлорированные бифенилы) и охлаждающих веществ. Также они используются во многих отраслях промышленности в качестве растворителей (хлороформ, четыреххлористый углерод, перхлорэтилен). В процессах сухой чистки использование перхлорэтилена было значительно снижено, так как он был заменен на «сверхкритический» CO_2, обладающий замечательными свойствами растворителя.

Таблица 18.2. Опасные отходы, образующиеся в промышленности.

Промышленность или продукт	Опасные отходы
Электрические изоляторы	Полихлорированные бифенилы
Электрогальванические покрытия	Токсичные металлы, цианиды
Удобрения	Серная, азотная и фосфорная кислоты, гидроксид натрия, аммиак
Инсектициды и гербициды	Полихлорированные углеводороды, фосфорорганические соединения, карбаматы, дибромид этилена
Железо и сталь	Кислоты (в том числе фтористоводородная), основания, фенолы, бензол, толуол
Кожевенная промышленность	Токсичные металлы, органические растворители
Медицинские перепараты	Токсичные металлы, органические растворители
Цветные металлы	Кислоты, металлы (кадмий, цинк, свинец)
Органические вещества	Многие воспламеняющиеся, коррозионные, химически активные и токсичные вещества
Краски	Токсичные металлы, пигменты (желтый хромовый), органические растворители
Нефтепереработка ископаемых видов топлива	Нефть, фенолы. Другие органические соединения, токсичные металлы, коррозионные вещества (кислоты, основания)
Пластмассы	Мономеры, используемые в производстве полимеров (этилен, пропилен, стирол, винилхлорид, фенол, формальдегид), фталатные пластификаторы
Энергетика; производство пара (станции с использованием ископаемых видов топлива и атомные станции)	Зольная пыль и зола (органические соединения и тяжелые металлы), диоксид серы, влажная накипь
Мыло и моющие средства	Коррозионные вещества (гидроксид натрия, серная кислота)
Синтетический каучук ископаемых видов топлива	Воспламеняющиеся мономеры (стирол, бутадиен, изопрен); антиоксиданты, наполнители и другие компоненты в шинах
Текстиль	Мономеры полимеров, красители (азо- и нитрозосоединения), органические растворители, токсичные металлы
Продукты переработки древесины, бумага	Фенол, формальдегид, коррозионные вещества, сульфид натрия

18.7. Организация утилизации опасных отходов

В 1983 году Американская национальная академия наук выпустила важный доклад, который стал основным фактором, определяющим политику обращения с опасными отходами в США. В докладе описаны три основные направления в обращении с опасными отходами, которые по приоритетности сводятся к: (1) уменьшению

Рис. 18.5. При обращении с опасными отходами возможны три уровня. Наиболее желательны методы верхнего уровня. Менее желательные методы часто являются наименее дорогими. Взято из: National Academy of Sciences.

количеств образующихся отходов, (2) превращению опасных форм отходов в неопасные формы и (3) изоляции отходов в безопасных местах для бессрочного хранения (рис. 18.5). Рассмотрим каждое из этих направлений в порядке очередности.

18.8. Уменьшение отходов: обращение с отходами, переработка и повторное использование

Высокая стоимость утилизации опасных отходов по правилам Агентства по защите окружающей среды привела к экономической привлекательности модернизации промышленных производств с целью минимизации количеств образующихся отходов. Например, на некоторых электрогальванических производствах в настоящее время используются ионообменные смолы для селективного удаления загрязняющих металлов их гальванических ванн. Гальванические растворы, которые ранее выбрасывались как отходы, теперь возвращаются в ванну для повторного использования. Во многих отраслях промышленности осуществляется очистка отходов с целью извлечения химических веществ, которые можно использовать повторно, вернуть в оборот или продать для использования в качестве исходных материалов в других производствах. Например, на предприятиях по производству пестицидов было найдено, что из опасных хлорированных отходов можно извлекать соляную кислоту и затем продавать ее. В Европе в нескольких странах организован успешный обмен отходами, заключающийся в продаже отработанных химических веществ.

18.9. Переработка опасных отходов в менее опасные и безопасные формы

В соответствии с поправками 1984 года к Закону о сохранении и вторичном использовании ресурсов с 1990 года перед захоронением в земле почти все опасные

отходы должны обрабатываться тем или иным образом с целью снижения их опасности. В этом плане возможны три уровня обработки (рис. 18.5). Выбор зависит от типа отходов.

18.9.1. Сжигание и другие способы термической переработки. В случае адекватного контроля для предотвращения загрязнения воздуха сжигание отходов имеет ряд преимуществ в качестве способа детоксикации многих опасных отходов. При достаточно высоких температурах 99,999% токсичных органических соединений распадаются на диоксид углерода, воду и безвредные газы. При этом объем отходов значительно сокращается, а выделяющуюся энергию можно использовать или в качестве источника тепла, или для производства электричества. Все горючие жидкие и твердые опасные отходы, такие как растворители, пестициды и многие органические соединения, присутствующие в отходах процессов нефтепереработки, могут быть разрушены при сжигании.

В Нидерландах, Германии и Дании сжигается от 50% до 80% всех опасных отходов. В США в течение 2004 года таким же образом было сожжено только приблизительно 7% опасных отходов. Скрубберы и другие устройства, которые должны устанавливаться для предотвращения проскока токсичных газов и взвешенных частиц, делают процессы сжигания очень дорогими. Но основным фактором, препятствующим созданию большего количества установок по сжиганию отходов в США, является активное противодействие общественности. Многие полагают, что даже в случае контроля возможность загрязнения воздуха остается, особенно если контролирующие устройства используются или работают неправильно или если установки по сжиганию функционируют с максимальной нагрузкой.

В течение 1970-х и 1980-х годов опасные отходы, в том числе оранжевый агент (дефолиант, использовавшийся во время войны во Вьетнаме; обсуждался в главах 10 и 16), разрушались на морских судах в установках для сжигания. Эту практику прекратили в 1988 году, только после принятия Агентством по защите окружающей среды мер по упорядочению процессов сжигания на море. С 1985 года под контролем Агентства по защите окружающей среды работали несколько передвижных установок для сжигания и уничтожения небольших количеств особенно опасных материалов, включая загрязненные диоксином отходы в почве и в воде.

Определенные опасные органические отходы не требуется сжигать, чтобы перевести их в безопасное состояние. Они могут быть переведены в безопасные биодеградируемые соединения в результате нагревания при повышенном давлении и относительно низких температурах от 450°C до 600°C. В некоторых случаях продукты такой термической обработки могут быть использованы при синтезе новых соединений.

18.9.2. Химическая и физическая переработка. Химические методы превращения опасных отходов в неопасные материалы включают нейтрализацию кислот и оснований, окислительно-восстановительные реакции и удаление металлов и других соединений при осаждении или адсорбции на угле. Кислые отходы, которые образуются в больших количествах при производстве железа и стали, в электрогальванических производствах и других процессах производства и обработки металлов, могут быть нейтрализованы известью. В таком процессе также высаживаются тяжелые металлы, которые затем можно вернуть в производство. Токсичные соли хрома (VI) в отходах можно химически восстановить до намного менее опасных солей хрома (III). Цианиды, которые используются во многих промышленных процессах, в том числе при извлечении золота и серебра из их руд, можно окислить гипохлоритом натрия (NaOCl) до намного менее токсичного цианата (NCO^-). Далее цианат можно окислить хлором с образованием диоксида углерода и азота. В текстильной промыш-

ленности для удаления токсичных красок из жидких отходов можно использовать адсорбцию на угле.

Определенные отходы можно перевести в неопасную или менее опасную форму в результате иммобилизации в твердую массу. Например, отходы можно смешать с цементом или известью с образованием бетонного блока, который затем можно утилизировать на свалке. Если существует вероятность, что бетон окажется в кислой среде, то его эрозию можно предотвратить, поместив в пластиковый контейнер. Этот метод полезен в случае определенных жидких отходов и в случае осадков, образующихся в огромных объемах при очистке дымовых газов на угольных электростанциях. В осадках, которые образуются в процессе снижения выбросов диоксида серы, содержатся $CaSO_4$ и зольная пыль с токсичными металлами.

18.9.3. Биологическая переработка. Для очистки почвы, загрязненной токсичными органическими соединениями, во все бóльших масштабах используются микроорганизмы. Микроорганизмы, часто в смеси с питательной средой, разлагают отходы и таким образом детоксифицируют их. Окисление при действии солнечного света способствует дальнейшему разложению. Такую технологию биологического улучшения состояния в первую очередь применяют при обработке почвы, загрязненной нефтью. Также ее применяют при обработке отходов предприятий нефтепереработки и бумажных комбинатов. Такой вариант недорог, но при его выборе вначале следует убедиться, что отходы не содержат токсичные металлы или другие неразлагаемые биологически химические соединения, которые могут загрязнять почву или подземные воды. При использовании методов генной инженерии микробиологи работают над созданием особых микроорганизмов, которые способны эффективно детоксифицировать полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, трихлорэтилен и другие соединения, устойчивые к биологическому разложению.

18.10. Бессрочное хранение опасных отходов

Опасные отходы, которые нельзя вернуть в оборот или превратить в безопасные формы, должны сохраняться. Методы бессрочного хранения включают (1) захоронение в охраняемых свалках, (2) закачивание в глубокие скважины и (3) накопление в резервуарах. Однако ни один из этих методов не обеспечивает полностью безопасное хранение. Поэтому в поправки 1984 года к Закону о сохранении и вторичном использовании ресурсов были включены ограничения на поверхностное размещение опасных отходов. С 1990 года было запрещено утилизировать необработанные опасные материалы на поверхности земли, за исключением особых случаев, в которых Агентство по защите окружающей среды определяет, что невозможны другие варианты. С 1990 года отходы, для которых не было установлено такое определение, автоматически запрещаются для утилизации на поверхностных свалках и должны утилизироваться в соответствии с нормами Агентства по защите окружающей среды. В результате введения этих положений закона произошло резкое сокращение случаев неправильной утилизации.

18.10.1. Охраняемые хранилища отходов. Охраняемым хранилищем отходов является расположенное под землей место для длительного хранения опасных отходов в бочках (рис. 18.6). Строгие технические условия Агентства по защите окружающей среды на конструкцию сводят к минимуму возможность распространения загрязняющих веществ в случае протечки бочки. Хранилище должно быть расположено в плотной непроницаемой глине на расстоянии не менее 165 м от водных источников в районе, в котором не происходят наводнения, землетрясения или другие

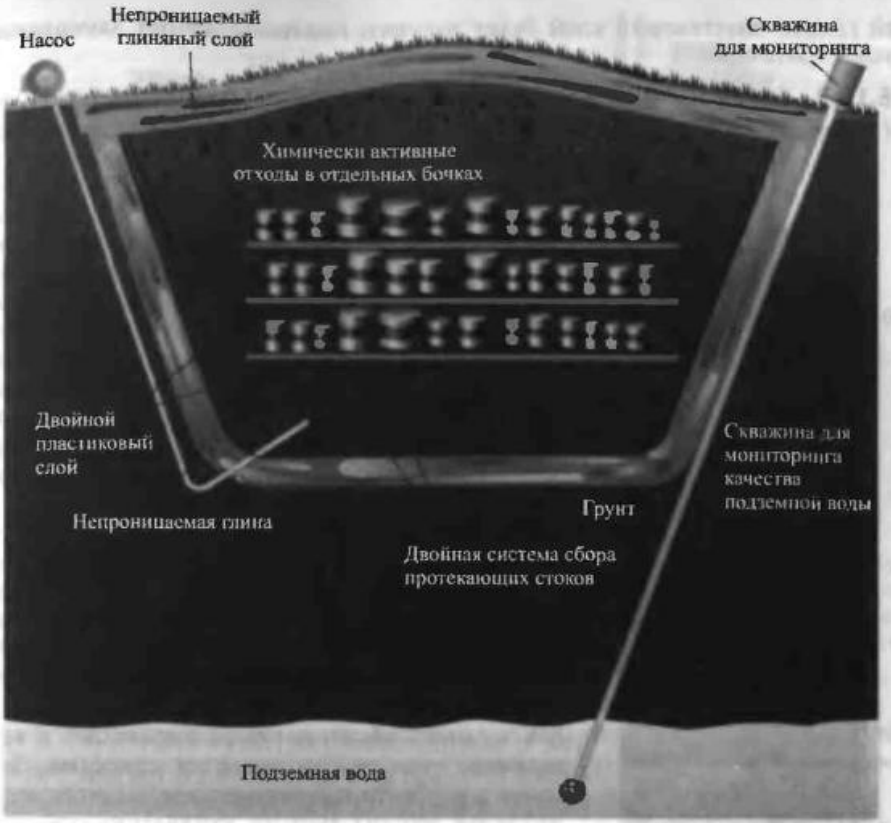


Рис. 18.6. В хранилищах для долговременного хранения опасные отходы содержатся в бочках. Боковые стороны и дно хранилища выложены пластиком. Поверх слоя гравия, на котором стоят бочки, проложены трубы, собирающие протекающие стоки. Осуществляется непрерывный мониторинг состава подземных вод под хранилищем. Хранилище сверху закрыто непроницаемой глиной для предотвращения просачивания воды в него. Взято из: B.J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 6th. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1998.

бедствия. В идеале хранилище должно находиться в пустынной местности вдали от любых водных источников. Дно и боковые стороны котлована, в котором размещены бочки, должны быть выстелены двумя слоями непроницаемого, армированного пластика, а бочки должны быть установлены на слой гравия. Под гравием должна проходить сеть труб, которая собирает любые протечки из бочек и просачивающуюся дождевую воду. Сточные воды должны закачиваться наверх и обрабатываться. После заполнения данное место должно быть закрыто слоем непроницаемого пластикового материала, который в свою очередь закрывается слоями песка, гравия и глины. По контуру верхней части хранилища должен быть организован отвод воды. В течение по крайней мере 30 лет должен осуществляться мониторинг качества подземной воды в районе охраняемого хранилища.

Многие критики утверждают, что несмотря на строгие правила Агентства по защите окружающей среды все хранилища постепенно станут протекать и, следовательно, не должны использоваться для содержания материалов, которые сохраняют свои опасные свойства неопределенно долго. Они утверждают, что со временем некоторые бочки прокорродируют и протекут. Живущие в норах животные проникнут

в слой глины, пластиковый слой будет нарушен при температурах замерзания или разрушен протечками.

18.10.2. Закачивание в глубокие подземные слои. В прошлом опасные жидкие отходы часто закачивали в глубокие скважины. Эта технология первоначально была разработана в нефтяной промышленности для закачивания рассолов (растворов солей), которые поднимались на поверхность вместе с сырой нефтью. Жидкие отходы закачиваются в глубокие скважины, пробуренные в слое сухой пористой каменистой породы, расположенной намного глубже любых используемых подземных вод и ниже слоя непроницаемой каменной породы (рис. 18.7). Отходы постепенно просачиваются в пористый материал и оказываются запертыми под непроницаемым слоем каменной породы. Ствол скважины окружается непроницаемой оболочкой, чтобы предотвратить загрязнение в процессе закачивания отходов.

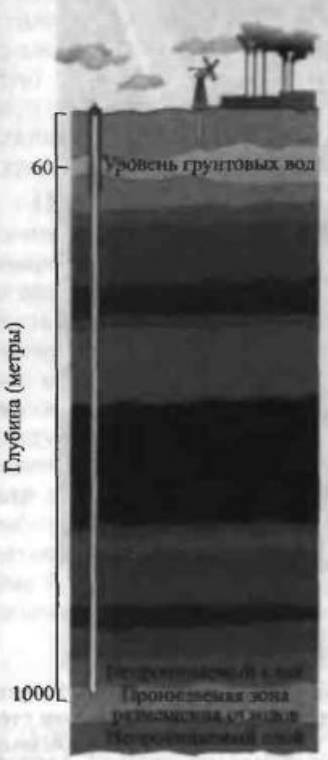


Рис. 18.7. Закачивание в глубокие скважины используется для утилизации жидких опасных отходов. Жидкие отходы закачиваются в глубокую скважину, пробуреиную в слой сухой, пористой каменной породы, расположенной намного ниже любых подземных вод и ниже слоя непроницаемой каменной породы. Ствол скважины покрывается герметической оболочкой, предотвращающей загрязнение подземной воды.

По Закону о сохранении и вторичном использовании ресурсов ограничения на поверхностное размещение отходов должны распространяться также и на закачивание в глубокие подземные слои, однако в законе имеется лазейка, по которой разрешено закачивание необработанных опасных отходов в случае, когда компания может доказать, что миграция отходов из места закачивания не произойдет в течение времени, пока отходы остаются опасными. Закачивание в глубокие подземные слои является одним из наименее дорогих методов утилизации отходов. После введения правил, ограничивающих утилизацию таких отходов в свалках, компании использовали лазейку для увеличения количества отходов, утилизируемых в глубоких скважинах. Критики утверждают, что даже правильно осуществляемое закачивание в скважины может привести к загрязнению подземных вод. Со временем оболочка скважины прокорродирует. Кроме того, всегда существует опасность, что землетрясения могут разрушить непроницаемые слои и привести к миграции опасных материалов.

18.10.3. Поверхностные бассейны. Использование поверхностных бассейнов — недорогой метод утилизации отходов, в основном применяемый для размещения небольших количеств опасных отходов, растворенных в больших объемах воды. Сточная вода обычно закачивается прямо с предприятия, на котором она образуется, в бассейн, дно которого имеет выстилки из непроницаемой глины, пластмассового материала или из обоих материалов с целью предотвращения протечек в нижние слои грунта или в подземную воду (рис. 18.8). По мере испарения воды небольшие количества опасных отходов оседают и накапливаются на дне бассейна. Если скорость испарения равна скорости поступления отходов, поверхностный бассейн можно использовать

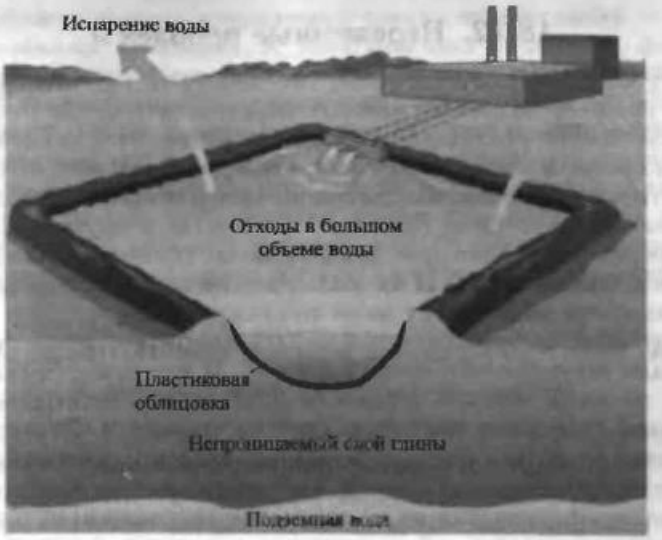


Рис. 18.8. Поверхностный бассейн используется для сбора небольших количеств опасных отходов, растворенных в большом объеме воды. Вода постепенно испаряется, и опасные вещества накапливаются на дне бассейна, облицованном глиной или пластиком для предотвращения протечек в грунт. Взято из: B. J. Nebel, Environmental Science: The Way the World Works, 6th. ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1998.

практически неопределенно долго. Как и все остальные методы поверхностной утилизации отходов, утилизация в поверхностных бассейнах рано или поздно, вероятно, приведет к загрязнению окружающей среды.

18.11. Методы Агентства по защите окружающей среды для анализа твердых отходов

Публикация SW-846 Агентства по защите окружающей среды под названием «Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods» («Методы исследования твердых отходов, физико-химические отходы») является официальным сборником методов анализа и отбора проб, которые были разработаны и приняты в соответствии с требованиями закона об охране и вторичном использовании ресурсов. Данный документ в первую очередь руководство для управляемых и управленческих организаций, в котором сформулированы допустимые, хотя и необязательные, требования по отбору проб и анализу.

Это издание — многотомный документ, который со временем по мере поступления новой информации претерпевает изменения. Оно выпускается Агентством по защите окружающей среды с 1980 года и к настоящему времени существует уже третья редакция. Отдел твердых отходов Агентства по защите окружающей среды непрерывно рассматривает достижения в области аналитических приборов и методов анализа и включает их в периодически обновляемый сборник SW-846 с целью внесения изменений в регулирующие программы, развития методов обработки твердых отходов и повышения их экономической эффективности. Все методы анализа опасных отходов можно найти на Интернет-странице Агентства по защите окружающей среды (www.epa.gov).

18.12. Нерешенные проблемы

Обществу требуются продукты, такие как электричество, пластмассы, бензин и пестициды, в процессе получения которых образуются опасные отходы. Но никто не хочет, чтобы отходы утилизировались по соседству. Этот синдром NIMBY (not in my back yard — не в моем дворе) препятствует утилизации отходов. Но в то же время он вместе с экономическими факторами заставил производителей искать пути уменьшения количеств отходов. Начиная с 1980-х годов внутренние модификации процессов, переработка и повторное использование устойчиво снижали количества опасных отходов. Однако огромная их часть продолжает производиться и удовлетворяющих всех способов обращения с ними по-прежнему нет.

В 1979 году было оценено, что только 10% опасных отходов утилизировалось безопасными для окружающей среды способами. В настоящее время ситуация намного лучше, но из-за высокой стоимости правильной утилизации огромные количества отходов до сих пор выбрасываются нелегально. У Агентства по защите окружающей среды нет возможности отслеживать тысячи производителей опасных отходов и, соответственно, часто нет возможности заставить выполнять правила обращения с опасными отходами от их получения до утилизации. Также Агентство должно бороться с организованной преступностью, которая, как известно, вовлечена в проблемы опасных отходов. Например, в штатах Нью-Джерси и Нью-Йорк были обнаружены контролируемые преступностью сборщики мусора, которые смешивали бытовой мусор с опасными отходами и нелегально сбрасывали такие смешанные отходы в муниципальные свалки.

18.13. Программа очистки мест накопления опасных отходов

Раскрытие бедствия в районе Лав Кенел в городе Ниагара-Фолс в штате Нью-Йорк в 1978 году и возрастающее количество доказательств, что существуют и другие многочисленные опасные заброшенные места сброса отходов, показали, что в области законодательства требуется обратиться к проблемам, возникшим в прошлом. Сводный закон об ответственности за нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности от 1980 года ввел в действие программу, известную под названием Superfund program, которая направлена прежде всего на (1) выявление существующих мест захоронения опасных отходов и (2) учреждение доверительного фонда для финансирования мероприятий по очистке таких мест.

В соответствии с данным законодательством стороны, ответственные за создание загрязненных мест захоронения отходов, ответственны также и за их очистку. Если они отказываются это выполнять, то на Агентство по защите окружающей среды возлагается обязанность произвести очистку и затем предъявить иск невыполнившим свои обязанности сторонам в трехкратном размере. В тех случаях, когда ответственность не может быть установлена, Агентство по защите окружающей среды обязано произвести очистку за счет средств фонда, обеспеченных совместно федеральным правительством и правительством штата, а также налогами на предприятия химической и нефтехимической промышленности.

Агентством по защите окружающей среды был составлен национальный приоритетный список мест, в которых необходимо провести очистку, и вскоре выяснилось, что фонд в размере 1,6 миллиардов долларов, предназначенный для очистных мероприятий в течение первых 5 лет действия программы, совершенно неадекватен. Было обнаружено много больше опасных мест, чем ожидалось, а их очистка оказалась намного более трудной. В 1990-х годах в Сводный закон об ответственности за

нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности дважды вносились изменения. К 1994 году был установлен фонд в размере 13,6 миллиардов долларов. Первоначально Агентство по защите окружающей среды перечислило 38 000 мест, очистку которых предстояло провести, но недавно их число было уменьшено до 14 000. Приблизительно 1300 мест из них включены в национальный приоритетный список. В 2004 году пятью штатами с наибольшим числом мест из этого списка были Нью-Джерси (113), Пенсильвания (92), Калифорния (96), Нью-Йорк (90) и Мичиган (67). Отделом оценки технологических решений было установлено, что в США может быть порядка 10 000 мест сброса опасных отходов. Стоимость очистки этих мест может достигать 100 миллиардов долларов.

18.14. Аналитические методы в программе очистки мест накопления опасных отходов

В соотвествии с выполнением Сводного закона об ответственности за нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности от 1980 года и поправок от 1986 года Агентство по защите окружающей среды разработало стандартные аналитические методы измерения различных загрязняющих веществ в пробах из известных мест, загрязненных опасными веществами, или подозреваемых в загрязнении. Среди загрязняющих веществ в таких местах имеется ряд неорганических веществ и цианиды, которые анализируются методами эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, атомной абсорбцией и колориметрическими методами. Центр аналитических процедур и качества данных Службы чрезвычайных ситуаций и их устранения предоставляет аналитические услуги по определению неорганических веществ в воде, почве и осадках в ходе выполнения программы очистки мест накопления загрязняющих веществ. В серии стандартизованных процедур и строгой цепи сохранения данных получаются данные известного и задокументированного качества. Контакты осуществляются через контрактную службу программы.

Таблица 18.3. Методы и приборы.

Анализируемые вещества и элементы	Приборы	Методы
Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, K, Se, Ag, Na, Tl, V, Zn	Индуктивно связанная плазма	Обработка кислотой с последующим анализом методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой
As, Pb, Tl, Se	Атомная абсорбция с графитовой печью	Обработка кислотой с последующим анализом атомно-абсорбционной спектрометрией с графитовой печью
Ca, Mg, Na, K	Пламенная атомная абсорбция	Обработка кислотой с последующим анализом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией
Hg	Атомная абсорбция с холодным паром	Обработка кислотой и перманганатное окисление с последующим анализом атомно-абсорбционной спектрометрией с холодным паром
CN	Неавтоматическая и полуавтоматическая колориметрия	Дистилляция с последующим колориметрическим анализом

Аналитические методы и оборудование, используемые при анализе определенных неорганических веществ, перечислены в табл. 18.3.

В местах накопления опасных отходов среди загрязняющих веществ беспокойство Агентства по защите окружающей среды вызывают различные легкоиспаряющиеся и плохоиспаряющиеся органические соединения, пестициды и полихлорированные бифенилы, которые анализируются методами хромато-масс-спектрометрии и хроматографии с детектором захвата электронов. В табл. 18.4 перечислены определяемые органические соединения и требуемые предельные их количества. Центр аналитических процедур и качества данных Службы чрезвычайных ситуаций и их устранения предоставляет аналитические услуги по определению органических веществ в воде, почве и осадках в ходе выполнения программы очистки мест накопления загрязняющих веществ. В серии стандартизованных процедур и строгой цепи сохранения данных получаются сведения известного и задокументированного качества.

Таблица 18.4. Список определяемых органических соединении и требуемые предельные их количества при осуществлении программы очистки мест накопления опасных отходов*.

	Предельные количества		
	Вода (мкг/л)	Почва нижнего слоя (мкг/кг)	Калибровочный уровень (мкг/л)
Легкоиспаряющиеся соединения			
1. Дихлордифторметан	10	10	0,50
2. Хлорметан	10	10	0,50
3. Винилхлорид	10	10	0,50
4. Бромметан	10	10	0,50
5. Хлорэтан	10	10	0,50
6. Трихлорфторметан	10	10	0,50
7. 1,1-дихлорэтен	10	10	0,50
8. 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан	10	10	0,50
9. Ацетон	10	10	10
10. Дисульфид углерода	10	10	0,50
11. Метиацетат	10	10	0,50
12. Хлористый метилен	10	10	0,50
13. транс-1,2-дихлорэтен	10	10	0,50
14. Метил-третбутиловый эфир	10	10	0,50
15. 1,1-дихлорэтан	10	10	0,50
16. цис-1,2-дихлорэтен	10	10	0,50
17. 2-бутанои	10	10	10

* Для легкоиспаряющихся соединений предельные количества в среднем слое почвы приблизительно в 130 раз больше предельных количеств в нижних слоях почвы. Для плохоиспаряющихся соединиений предельные количества в среднем слое почвы приблизительно в 30 раз больше предельных количеств в нижних слоях почвы.

Таблица 18.4. Продолжение.

	Предельные количества		
	Вода (мкг/л)	Почва нижнего слоя (мкг/кг)	Калибровочный уровень (мкг/л)
18. Хлороформ	10	10	0,50
19. 1,1,1-трихлорэтан	10	10	0,50
20. Циклогексан	10	10	0,50
21. Четыреххлористый углерод	10	10	0,50
22. Бензол	10	10	0,50
23. 1,2-дихлорэтан	10	10	0,50
24. Трихлорэтен	10	10	0,50
25. Метилциклогексан	10	10	0,50
26. 1,2-дихлорпропан	10	10	0,50
27. Бромдихлорметан	10	10	0,50
28. цис-1,3-дихлорпропен	10	10	0,50
29. 4-метил-2-пентанон	10	10	10
30. Толуол	10	10	0,50
31. транс-1,3-дихлорпропен	10	10	0,50
32. 1,1,2-трихлорэтан	10	10	0,50
33. Тетрахлорэтен	10	10	0,50
34. 2-гексанон	10	10	0,50
35. Дибромхлорметан	10	10	10
36. 1,2-дибромэтан	10	10	0,50
37. Хлорбензол	10	10	0,50
38. Этилбензол	10	10	0,50
39. Ксилол (общий)	10	10	0,50
40. Стирол	10	10	0,50
41. Бромоформ	10	10	0,50
42. Изопропилбензол	10	10	0,50
43. 1,1,2,2-тетрахлорэтан	10	10	0,50
44. 1,3-дихлорбензол	10	10	0,50
45. 1,4-дихлорбензол	10	10	0,50
46. 1,2-дихлорбензол	10	10	0,50
47. 1,2-дибром-3-хлорпропан	10	10	0,50
48. 1,2,4-трихлорбензол	10	10	0,50

Таблица 18.4. Продолжение.

Предельные количества		
	Вода (мкг/л)	Почва нижнего слоя (мкг/кг)
Плохоиспаряющиеся соединения		
49. Бензальдегид	10	330
50. Фенол	10	330
51. бис-(2-хлорэтиловый) эфир	10	330
52. 2-хлорфенол	10	330
53. 2-метилфенол	10	330
54. 2,2'-оксибис(1-хлорпропан)	10	330
55. Ацетофенон	10	330
56. 4-метилфенол	10	330
57. N-нитрозо-ди-н-пропиламин	10	330
58. Гексахлорэтан	10	330
59. Нитробензол	10	330
60. Изофорон	10	330
61. 2-нитрофенол	10	330
62. 2,4-диметилфенол	10	330
63. бис-(хлорэтокси)метан	10	330
64. 2,4-дихлорфенол	10	330
65. Нафталин	10	330
66. 4-хлоранилин	10	330
67. Гексахлорбутадиен	10	330
68. Капролактам	10	330
69. 4-хлор-3-метилфенол	10	330
70. 2-метилнафталин	10	330
71. Гексахлорциклопентадиен	10	330
72. 2,4,6-трихлорфенол	10	330
73. 2,4,5-трихлорфенол	25	830
74. 1,1'-бифенил	10	330
75. 2-хлорнафталин	10	330
76. 2-нитроанилин	25	830
77. Диметилфталат	10	330
78. 2,6-динитротолуол	10	330

Таблица 18.4. Продолжение.

Предельные количества		
	Вода (мкг/л)	Почва нижнего слоя (мкг/кг)
79. Аценафтилен	10	330
80. 3-нитроанилин	25	830
81. Аценафтен	10	330
82. 2,4-динитрофенол	25	830
83. 4-нитрофенол	25	830
84. Дибензофуран	10	330
85. 2,4-динитротолуол	10	330
86. Диэтилфталат	10	330
87. Флуорен	10	330
88. 4-хлорфенилфениловый эфир	10	830
89. 4-нитроанилин	25	830
90. 4,6-динитро-2-метилфенол	25	830
91. N-нитрозодифениламин	10	330
92. 4-бромфенилфениловый эфир	10	330
93. Гексахлорбензол	10	330
94. Атразин	10	330
95. Пентахлорфенол	25	830
96. Фенантрен	10	330
97. Антрацен	10	330
98. Карбазол	10	330
99. Ди-н-бутилфталат	10	330
100. Флуорантен	10	330
101. Пирен	10	330
102. Бутилбензилфталат	10	330
103. 3,3'-дихлорбензидин	10	330
104. Бензо(а)антрацен	10	330
105. Хризен	10	330
106. бис-(2-этилгексил)фталат	10	330
107. Ди-н-октилфталат	10	330
108. Бензо(b)флуорантен	10	330
109. Бензо(k)флуорантен	10	330
110. Бензо(а)пирен	10	330
111. Индено(1,2,3-cd)пирен	10	330

Таблица 18.4. Окончание.

Предельные количества		
	Вода (мкг/л)	Почва нижнего слоя (мкг/кг)
112. Дибензо(a,h)антрацен	10	330
113. Бензо(g,h,i)перилен	10	330
Пестициды/хлорированные ароматические соединения (арохлоры) (пестициды/полихлорированные бифенилы)		
114. альфа-гексахлорциклогексан	0,05	1,7
115. бета-гексахлорциклогексан	0,05	1,7
116. дельта-гексахлорциклогексан	0,05	1,7
117. гамма-гексахлорциклогексан (линдан)	0,05	1,7
118. Гептахлор	0,05	1,7
119. Альдрин	0,05	1,7
120. Гептахлорэпоксид	0,05	1,7
121. Эндосульфан I	0,05	1,7
122. Диэльдрин	0,10	3,3
123. 4,4'-ДДЕ	0,10	3,3
124. Эндрин	0,10	3,3
125. Эндосульфан II	0,10	3,3
126. 4,4'-ДДД	0,10	3,3
127. Эндосульфансульфат	0,10	3,3
128. 4,4'-ДДТ	0,10	3,3
129. Метоксихлор	0,50	17
130. Эндринкетон	0,10	3,3
131. Эндринальдегид	0,10	3,3
132. альфа-хлордан	0,05	1,7
133. гамма-хлордан	0,05	1,7
134. Токсафен	5,0	170
135. Ароклор-1016	1,0	33
136. Ароклор-1221	2,0	67
137. Ароклор-1232	1,0	33
138. Ароклор-1242	1,0	33
139. Ароклор-1248	1,0	33
140. Ароклор-1254	1,0	33
141. Ароклор-1260	1,0	33

18.15. Радиоактивные отходы

Хотя не существует никаких сомнений, что радиоактивные отходы опасны для здоровья и окружающей среды, очень немногие их них регулируются Сводным законом об ответственности за нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности и вместо этого подпадают под действие Закона об атомной энергии от 1954 года (и более поздних дополнений к нему), ответственность за испольнение которого несет Министерство энергетики США. Министерство энергетики было создано в 1977 году вместо существовавшей до этого Комиссии по атомной энергии, и именно оно, а не Министерство обороны США, управляет производством атомного оружия. Министерство энергетики также отвечает за обращение с радиоактивными отходами, получаемыми на предприятиях по производству атомного оружия и на коммерческих атомных электростанциях. Так же как и в случае опасных отходов, радиоактивные отходы делятся на две категории: (1) отходы, накопленные в прошлом и не утилизированные правильно, и (2) отходы, образующиеся в настоящее время.

18.15.1. Источники радиоактивных отходов. Основными источниками наиболее опасных радиоактивных отходов в США являются предприятия по производству ядерного оружия и атомные электростанции. Предприятия по производству ядерного оружия, которые расположены в 12 штатах (табл. 18.5), дают по крайней мере в 10 раз больше отходов, чем атомные электростанции. Сравнительно небольшие количества намного менее опасных радиоактивных отходов образуются в госпиталях, в исследовательских лабораториях, на некоторых промышленных предприятиях, в процессах добычи полезных ископаемых и при обработке урана, используемого в качестве ядерного топлива.

В ядерных реакторах получают отходы, которые в основном содержат радиоизотопы с периодами полураспада от нескольких дней до многих лет, включая стронций-90 (период полураспада 28 лет), цезий-137 (период полураспада 30 лет) и плутоний-239

Таблица 18.5. Места расположения предприятий по производству ядерного оружия.

Штат	Место расположения
Айдахо	Айдахо Фол
Вашингтон	Хенфорд
Калифорния	Лоуренсовская Ливерморская национальная лаборатория
Канзас	Канзас-сити
Колорадо	Роки Флэтс
Невада	Невада-Тестсайт
Нью-Мексико	Лосаламосская национальная лаборатория, Сандийские национальные лаборатории, экспериментальная станция изоляции отходов
Огайо	Фернальд, Маунт Плант
Теннесси	Ок-Ридж
Техас	Пантекс
Флорида	Пинеллас
Южная Каролина	Саванна Ривер

(период полураспада 24 400 лет). Так как уровень радиоактивности снижается до пренебрежимо низкого уровня только по прошествии 10 периодов полураспада, то отходы с плутонием-239, являющимся α-излучателем, будут оставаться смертельно опасными десятки тысяч лет. Плутоний-239 используется в качестве ядерного топлива в программе создания ядерного оружия. В течение многих лет, пока в 1977 году программа не была прекращена, он производился при переработке урана. Также плутоний-239 образуется в реакторах-размножителях, которые используются в нескольких европейских странах для производства электроэнергии. Но в США работают только несколько экспериментальных реакторов такого типа.

18.15.2. Классификация радиоактивных отходов. В зависимости от того, как образуются радиоактивные отходы, их классифицируют как высоко- или низкоактивные. Высокоактивные отходы, все содержащие плутоний-239, состоят из отработанных сборок топливных стержней из ядерных реакторов с коммерческих атомных электростанций и с оружейных предприятий и из некоторых других отходов с высокой радиоактивностью, получающихся на предприятиях по производству ядерного оружия. Все остальные радиоактивные отходы рассматриваются как низкоактивные.

Низкоактивные отходы образуются в госпиталях, исследовательских лабораториях и на некоторых промышленных предприятиях. Большинство из них являются разбавленными и содержат изотопы с периодами полураспада, не превышающими несколько сотен лет. Один из видов низкоактивных отходов — отходы, содержащие трансурановые элементы (с атомными номерами, превышающими атомный номер урана), которые образуются на предприятиях по производству ядерного оружия. Такие отходы обычно разбавленны, но при этом опасны, так как они содержат элементы с большими временами полураспада, в том числе плутоний.

18.16. Наследие прошлого

После Второй мировой войны на оружейных предприятиях по производству плутония, необходимого для создания ядерных боеголовок (табл. 18.5), накопились радиоактивные отходы, большое количество из которых являются высокоактивными. В течение 40 с лишним лет производство оружия было приоритетным, даже несмотря на загрязнение окружающей среды и опасность для здоровья людей. В течение этого периода большинство отходов захоранивали непосредственно в земле, в бассейнах и прудах или помещали в емкости, в которых часто случались протечки.

В результате такой практики в районах расположения предприятий по производству ядерного оружия в США окружающая среда сильно загрязнена радиоактивными материалами. Еще хуже ситуация в местах производства ядерного оружия на территории прежнего Советского Союза, где радиоактивные отходы сбрасывались еще более безответственно. На нескольких предприятиях миллиарды литров жидких радиоактивных отходов закачивались в землю вблизи основных рек и теперь эти отходы угрожают поверхности и подземным водам. На одном из советских оружейных предприятий на Урале, известном как Челябинск-65, в расположенное поблизости озеро Карачай было сброшено такое большое количество радиоактивных отходов, что если бы человек оставался на берегу этого озера в течение одного часа, то получил бы смертельную дозу радиации.

Известно, что на оружейном предприятии в Саванна Ривер в штате Южная Каролина в США, на котором производится газообразный радиоактивный тритий, используемый для усиления взрывной мощности ядерного оружия, газообразный тритий с периодом полураспада 12,3 года с 1950 года выбрасывали в воздух и в воду вокруг предприятия. Также подозревают, что на этом предприятии в окружающую

среду в течение многих лет осознанно сбрасывали радиоактивные жидкие отходы. Протечки из старых емкостей для хранения жидких радиоактивных отходов на предприятии в Саванна Ривер по-прежнему представляют большую угрозу радиоактивного загрязнения реки и подземных вод в этом районе. В настоящее время все четыре реактора там закрыты. На другом оружейном предприятии вблизи городка Фернальд в шатате Огайо в США по оценкам в период между 1951 и 1985 годами в атмосферу было выброшено по крайней мере 1,5 миллиона килограммов урановой пыли и других радиоактивных материалов.

Самым большим, наиболее загрязненным и наиболее опасным оружейным предприятием в Соединенных Штатах является занимающий площадь 216 квадратных километров Хенфордский комплекс вблизи города Ричленд в штате Вашингтон, который до остановки в 1987 году производил оружейный плутоний. Ранее на этом предприятии непосредственно в землю сбрасывали миллиарды литров радиоактивных жидких отходов. Отходы, которые хранились в емкостях, протекли, загрязнив несколько кубических метров почвы не только радиоактивным материалом, но и другими опасными побочными продуктами, включая токсичные растворители и тяжелые металлы. Некоторые из этих отходов продолжают мигрировать через почву в реку Колумбия.

Другое сильно загрязненное оружейное предприятие расположено в месте, называемом Скалистыми равнинами (Роки Флэтс), около города Денвер в штате Колорадо. До закрытия в 1989 году там производились плутониевые «детонаторы», которые запускают цепные ядерные реакции в боеголовках. Из прокорродировавших емкостей для хранения радиоактивные отходы на данном предприятии протекали в течение многих лет.

Особенное беспокойство вызывают 300 миллионов литров высокоактивных жидких отходов, накопившихся при производстве ядерного оружия на предприятиях в Хенфорде и в Саванна Ривер (рис. 18.9). Многие из емкостей для хранения протекают, а отходы в некоторых емкостях являются потенциально взрывоопасными. В одной наиболее проблемной емкости в Хенфорде, содержащей смесь радиоактивных осадков, токсичных растворителей и химических веществ неизвестного состава, образуется газообразный водород и данную емкость необходимо вентилировать. Некоторые ученые полагают, что электрическая искра способна легко воспламенить водород, приведя к взрыву расположенных поблизости емкостей и выбросу огромных количеств радиоактивности.

Одна из наибольших проблем — установление, какие именно химические вещества находятся в емкостях. Со временем Министерство энергетики планирует удалить отходы из емкостей, превратить в стеклообразное состояние (сплавлением с песком с образованием радиоактивного стекла) и затем поместить в хранилище на постоянное хранение.

По оценкам, общая задача очистки предприятий по производству ядерных вооружений в США и других мест, загрязненных радиоактивными отходами, будет стоить по крайней мере 600 миллиардов долларов и на ее осуществление потребуются десятилетия. Проведение очистки сдерживают отсутствие приемлемых технологий утилизации и сложность выбора места для постоянного хранения отходов.

18.17. Правила утилизации радиоактивных отходов

Правила утилизации радиоактивных отходов зависят от того, являются ли они высокоактивными или низкоактивными, и от того, где они были произведены: на коммерческих или на оружейных предприятиях. Во всех случаях отходы должны

Рис. 18.9. Высокоактивные жидкие радиоактивные отходы хранят в стальных емкостях с двойной оболочкой. Каждая емкость может вместить более 4 миллионов литров отходов. (а) Емкости на различных стадиях их монтажа. После завершения монтажа емкости будут закрыты сверху слоем земли толщиной 2–3 метра. (б) Сечение типичной двухслойной емкости для хранения отходов.

транспортироваться на большие расстояния по стране до мест централизованной утилизации.

18.17.1. Низкоактивные радиоактивные отходы. До 1970 года большая часть низкоактивных отходов, образующихся в США, сбрасывалась в море. Когда такая практика была запрещена, низкоактивные отходы стали захоранивать в неглубокие, часто необлицованные траншеи. Отходы, которые в некоторых случаях содержали и военные жидкие отходы с высокой радиоактивностью, предполагалось помещать в непроницаемые каменные породы, но во многих таких местах все же возникли протечки. В настоящее время получаемые на коммерческих предприятиях низкоактивные отходы в стальных бочках должны помещаться в облицованные траншеи в соответствии с правилами Ядерной регулирующей комиссии. В течение 1970-х годов штаты, на территории которых были расположены лицензированные данной

комиссией несколько предприятий по утилизации, отказались принимать отходы, полученные за пределами их границ. Увеличивались проблемы, связанные с перевозкой радиоактивных отходов на большие расстояния. В 1980 году в связи с этими проблемами Конгресс США принял закон о политике в области обращения с низкоактивными отходами, по которому 1986 год (позднее это год был изменен на 1992) был установлен в качестве срока прекращения ответственности каждого штата за утилизацию своих собственных низкоактивных коммерческих отходов. Штаты имеют право заключать договоры с другими штатами, по которым один из штатов предоставляет место для размещения отходов другим штатам, участвующим в договоре. Поиск таких мест вызывает бурные общественные и политические баталии. Поэтому многим штатам до сих пор не удается соответствовать положениям закона.

Для создания мест непрерывного хранения высокоактивных отходов оружейных предприятий в 1983 году Министерство энергетики США начало строительство хранилища в соляном слое на глубине 800 метров под территорией, принадлежащей федеральным властям, вблизи города Карлсбад в штате Нью-Мексико. Данное хранилище, известное под названием Экспериментальная станция изоляции отходов, состоит из квадратной сети туннелей и камер протяженностью более 1,5 километра. В 1999 году спустя годы противостояния с группами защиты окружающей среды и другими скептиками, не верящими в возможность длительного хранения отходов, хранилище, стоимость строительства которого составила почти 2 миллиарда долларов, наконец приняло первую часть отходов. Содержащиеся в стальных бочках отходы состоят в основном из защитной одежды, инструментов, оборудования и почвы, загрязненных плутонием-239. Предполагается, что доставка отходов из мест производства ядерного оружия будет продолжаться по крайней мере в течение следующих 30 лет.

18.17.2. Высокоактивные радиоактивные отходы. До создания постоянного хранилища высокоактивных отходов отработавшие топливные стержни из ядерных реакторов хранятся под водой в емкостях в местах расположения реакторов. Вода экранирует радиацию и отводит тепло, образующееся в стержнях. В настоящее время на 72 ядерных электростанциях по всей стране хранятся 77 000 тонн высокоактивных топливных стержней, многие из которых находятся не в местах хранения.

В результате обсуждения проблемы в 1982 году Конгресс США принял закон о политике в области ядерных отходов, который установил график строительства подземного хранилища глубоко под землей в геологически стабильном районе для постоянного хранения высокоактивных отходов. Первоначально хранилище планировалось для размещения отходов только с коммерческих ядерных реакторов, но по новым планам оно будет также принимать отходы, получаемые в результате демонтажа оборонного оружия, в том числе плутоний из отслуживших срок ядерных боеголовок после его перевода в стеклообразную матрицу.

В 1987 году Министерство энергетики США выбрало гору Юкка в 150 километрах северо-западнее Лас-Вегаса в штате Невада в качестве места для подземного хранилища (рис. 18.10). Данное место отвечало двум важным критериям. Это очень сухое место с годовым уровнем осадков только 15 сантиметров. Гора образована плотным вулканическим туфом, который рассматривается как один из самых лучших материалов для поглощения тепла и радиоактивности. Строительство предполагалось завершить в 1998 году, но на самом деле оно затянулось из-за сильного противодействия жителей штата. В 2002 году Конгресс США разрешил начало строительства в этом месте и Министерство энергетики начало осуществлять данный мандат. Существует опасение, что в течение 10 тысяч лет, необходимых, чтобы отработанные топливные элементы разложились до безопасных уровней, могут

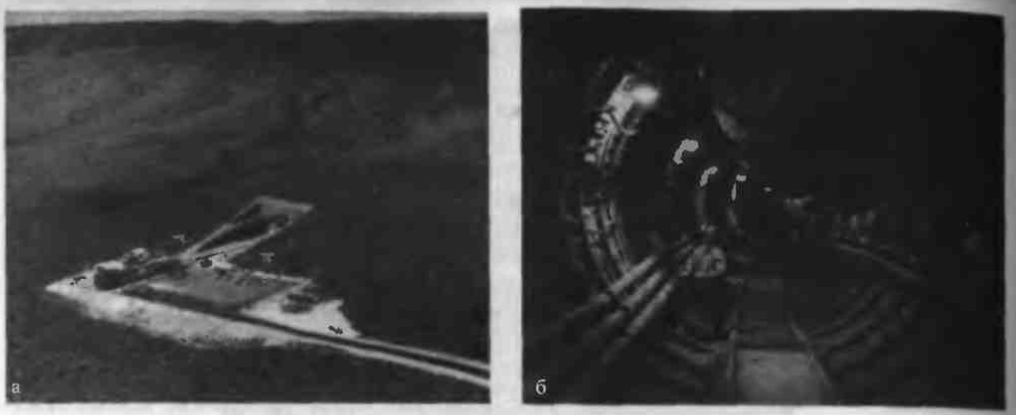


Рис. 18.10. Подземное хранилище в горе Юкка. (а) Южный вход в хранилище. (б) Внутренний вид шахты внутри горы.

произойти землетрясения и вулканические извержения. Некоторые геологи полагают, что вода может просочиться в камеры хранилища, которые будут загрязнены радиоактивными материалами, и далее попасть в подземные воды. Ожидают, что хранилище, строительство которого уже сто́ит 19 миллиардов долларов, не будет готово до 2013 года.

Министерство энергетики в соответствии с законом о политике в области ядерных отходов в течение многих лет собирало средства с предприятий ядерной энергетики на строительство постоянного хранилища. Министерству энергетики не удалось построить хранилище к 1998 году, определенному в качестве года завершения строительства, и в настоящее время, под давлением предприятий ядерной энергетики, оно рассматривает строительство временного поверхностного хранилища. Данное хранилище для отработанных стержней должно было быть построено на территории резервации Мескалеро Апач вблизи города Аламогордо в штате Нью-Мексико. Хотя проживающие по соседству с данной резервацией люди протестуют против строительства, коренное население, индейцы апачи, которые видят данное предприятие как необходимый источник доходов, отстаивают свое мнение, так как они как суверенный народ могут принимать решение без одобрения жителей и властей штата.

Утилизация радиоактивных отходов является одной из наиболее трудных проблем, стоящих перед Министерством энергетики. Позиция защитников окружающей среды и общественности по проблеме радиоактивных отходов и мест их захоронения уже не сводится к тезису «не в моем дворе» (not in my back yard), а звучит шире — «не на планете Земля» (not on planet Earth).

18.18. Технологии утилизации радиоактивных отходов

Было рассмотрено несколько технологий захоронения высокоактивных отходов, в том числе в глубоких океанских впадинах, отправка отходов на Солнце или в космическое пространство, ядерные превращения опасных изотопов посредством бомбардировки нейтронами с получением безопасных или менее опасных изотопов. Ни один из этих вариантов не является реалистичным или из-за высокой стоимости, или по причинам недостаточной безопасности осуществления, или из-за неосуществимости данной технологии в настоящее время.

В настоящее время рекомендуемый способ утилизации высокоактивных отходов состоит в их концентрировании, переводе в стеклообразное состояние в процессе

сплавления с песком при температуре порядка 1000°С и помещении полученной расплавленной массы в емкости из коррозионно-устойчивой нержавеющей стали. Стекло при этом будет оставаться радиоактивным, но очень устойчивым против протечек из контейнеров. До тех пор, пока канистры не будут помещены в постоянное хранилище, они должны сохраняться под бетонной защитой.

18.19. Вызовы времени после окончания холодной войны

В конце 1980-х годов с окончанием холодной войны США прекратили производство плутония-239. Утилизация огромных количеств излишнего плутония из демонтированных ядерных боеголовок в настоящее время представляет серьезную проблему в США и в России.

Министерство энергетики США отвергло вариант хранения плутония в качестве решения этой проблемы из-за опасения, что плутоний могут выкрасть террористы или какие-либо страны, которые ищут возможность создания ядерного оружия. Было решено принять две стратегии утилизации. Согласно первому варианту плутоний должен быть иммобилизован в стекло, как только что упоминалось, и в таком виде храниться под землей. В данном варианте плутоний рассматривается как ненужный отход и его энергетическая ценность не используется. Во втором варианте плутоний должен быть переработан. Он должен быть окислен и смешан с обычным урановым топливом с образованием «смешанного оксида», который можно использовать в качестве топлива при производстве энергии на коммерческих ядерных электростанциях. Смешанный оксид будет использован только один раз и в дальнейшем плутоний, оставшийся после извлечения топливных стержней из реактора, экстрагироваться из него не будет. Ожидается, что предприятие по иммобилизации высокоактивных материалов в стекло и предприятие по производству «смешанного оксида» будут открыты в районе Саванна Ривер в штате Южная Каролина к 2013 году. В России для утилизации оружейного полутония предполагается использовать второй вариант.

Многие люди недовольны решением Министерства энергетики США по изготовлению «смешанного оксида» на основе оружейного плутония, так как оно кажется противоречащим долговременной политике США против регенерации плутония. Как было показано в главе 13, в отработанных топливных стержнях коммерческих ядерных электростанций содержатся уран и плутоний, который может быть извлечен для производства нового ядерного топлива. Переработка ядерного топлива осуществляется в Японии, в Великобритании и во Франции, но в США этого не делают из-за опасения, что плутоний может быть похищен и использован для изготовления ядерного оружия.

18.20. Дополнительные источники информации

Hemond H. F., Fechner-Levy E. J. Chemical Fate and Transport in the Environment. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2000.

Harris D. C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W.H. Freeman, 2003.

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. Instrumental Analysis, 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers, 1998.

Rubison K. A., Rubison J. F. Contemporary Instrumental Analysis. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000.

Levine A. G. Love Canal: Science, Politics and Peaple. Lexington, MA: Lexington Books, 1982.

Интернет-страница американского Агентства по защите окружающей среды: www.epa.gov

18.21. Вопросы и задачи

1. Как устроены санитарные мусорные свалки? Чем они отличаются от старых мусорных свалок?
2. Назовите наиболее значительные законы, введенные для регулирования обращения с твердыми отходами.
3. Перечислите достоинства и недостатки установок для сжигания мусора. Каким образом вы сами предпочли бы утилизировать мусор, образующийся в вашем доме: на мусорной свалке или в установке для сжигания? Поясните свой ответ.
4. Что такое зольная пыль? Чем она опасна?
5. Какое вещество, образующееся в установках для сжигания мусора, является наиболее опасным?
6. Почему большая часть мусора не перерабатывается для последующего использования? Назовите три действия, которые необходимо предпринять в вашем городе, чтобы способствовать переработке мусора.
7. Осуществляется ли регулирование заброшенных мусорных свалок или мест захоронения муниципальных твердых отходов в соответствии со сводным законом об ответственности за нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности?
8. Объясните термин «опасные отходы». Кто несет ответственность за установление, являются ли отходы опасными? На кого возлагается ответственность за опасные отходы от момента их получения до захоронения?
9. Дайте определение следующих терминов:

   а. Легковоспламеняющиеся отходы;

   б. Коррозионные отходы;

   в. Химически активные отходы;

   г. Токсичные отходы.

10. Каким образом классифицируется отработанная серная кислота из автомобильных аккумуляторов: как легковоспламеняющиеся или коррозионные отходы?
11. Следует ли серную кислоту до правильной утилизации хранить в стальных контейнерах? Контейнеры какого типа следует использовать?
12. Известно, что пикриновая кислота, использованная в процессах травления меди, взрывается при нагревании или ударе. Каким образом следует классифицировать отработанную пикриновую кислоту?
13. Многие печатники используют углеводородные растворители для того, чтобы смыть чернила с ладоней и с оборудования. Температуры воспламенения таких растворителей лежат ниже 60°С. Каким образом следует классифицировать отходы углеводородных растворителей?
14. Каким образом следует классифицировать отходы свинца из автомобильных аккумуляторов?
15. Каким образом следует классифицировать отходы гидроксида натрия?
16. Что следует делать с отходами азотной кислоты, чтобы снизить коррозионность?

17. Почему процессы сжигания отходов значительно больше используют в Европе, чем в США?
18. Перечислите три вида технологии постоянного хранения опасных отходов. Если бы вам требовалось принять решение относительно отходов, содержащих диоксин, то могли бы вы рекомендовать один из этих вариантов?
19. Почему закачивание отходов в глубокие скважины составляет проблему для населения, проживающего поблизости?
20. Насколько глубоко под землей (в среднем) находится подземная вода? Насколько глубоко под землю в скаважины закачивают опасные отходы?
21. Что такое поверхностные бассейны для хранения отходов?
22. Что такое программа, известная под названием Superfund program?
23. Из каких источников поступают средства для финансирования программы, известной под названием Superfund program?
24. Что такое Национальный приоритетный список?
25. Что означает термин «не в моем дворе» (not in my back yard)?
26. Назовите два способа уменьшения опасных отходов производящими компаниями.
27. Некоторые люди выступают за способ утилизации токсичных материалов путем сброса в океан вдали от мест жительства людей. Согласны ли вы, что это удачный вариант?
28. Где в США до 1970 года захоранивали низкоактивные ядерные отходы?
29. Какое федеральное ведомство США регулирует обращение почти со всеми радиоактивными отходами?
30. Каковы два основных источника радиоактивных отходов?
31. Регулируется ли обращение с радиоактивными отходами Законом об охране и вторичном использовании ресурсов?
32. Период полураспада цезия-137, образующегося в ядерных реакторах, составляет 30 лет. Если предположить, что в настоящее время реактор остановлен, то сколько потребуется времени до того момента, когда излучение цезия в реакторе станет неопасным?
33. Через какое число периодов полураспада излучение в радиоактивных отходах можно будет считать пренебрежимо слабым? Сколько лет составит это время в случае плутония-239?
34. Что делали с радиоактивными отходами на Хенфордском предприятии по производству плутония в городе Ричленде в штате Вашингтон?
35. Объясните, что такое остекловывание радиоактивных отходов?
36. Ядерное разоружение должно привести к извлечению больших количеств плутония из демонтируемого ядерного оружия. Предложите вариант мирного использования этого плутония.
37. В чем содержание Закона о политике в области обращения с низкоактивными отходами? Должен ли штат с высокой плотностью населения, такой как штат Нью-Йорк, нести ответственность за утилизацию радиоактивных отходов предприятий этого штата?
38. Что такое экспериментальная станция изоляции отходов? Должен ли штат Нью-Мексико иметь право голоса при решении вопросов относительно Экспериментальной станции изоляции отходов?
39. Что делают с отработанными топливными стержнями с ядерных электростанций? Где будет постоянно храниться радиоактивный материал из этих стержней?
40. Радиоактивные отходы какого типа регулируются Законом о политике в области ядерных отходов?

41. В каком штате Министерство энергетики США планирует постоянное хранение отходов из коммерческих ядерных реакторов?
42. Почему радиоактивный материал из отработанных топливных стержней не перерабатывают с целью повторного использования?
43. В чем состоит рекомендуемая процедура захоронения высокоактивных отходов?
44. Что такое трансмутация? Как ее можно было бы использовать для уменьшения количества радиоактивных отходов, подлежащих захоронению?
45. Были предложения отправлять радиоактивные отходы на Солнце или в космическое пространство. Укажите две причины, почему это предложение является неудачным.
46. Были предложения блоки списываемых ядерных электростанций бетонировать не разбирая. Перечислите достоинства и недостатки варианта с бетонированием по сравнению с разборкой. Рассмотрите фактор облучения рабочих и населения, а также стоимость.
47. Что такое «смешанный оксид» в проблеме утилизации плутония из списанных ядерных зарядов?
48. С окончанием холодной войны большое число старых ядерных боеголовок будут списаны, и плутоний необходимо будет утилизировать. Укажите три способа осуществления такой утилизации.
49. Из каких материалов необходимо изготавливать контейнеры для высокоактивных отходов?
50. Найти место для захоронения высокоактивных отходов очень трудно. Перечислите три пункта критериев при выборе такого места.
51. В чем состоит наиболее распространенный способ утилизации медицинских отходов?
52. Что означает распространенный термин «не на планете Земля» (not on planet Earth)?

Приложения

Приложение А. Произведения растворимости соединений

Формула	$pK_{пр}$	$K_{пр}$
Бромиды: $L = Br^-$		
CuL	8,3	$5 \cdot 10^{-9}$
AgL	12,30	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$
Hg_2L_2	22,25	$5{,}6 \cdot 10^{-23}$
TlL	5,44	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$
HgL_2 (д)	18,9	$1{,}3 \cdot 10^{-19}$
PbL_2	5,68	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$
Карбонаты: $L = CO_3^{2-}$		
MgL	7,46	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$
CaL (кальцит)	8,35	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$
CaL (арагонит)	8,22	$6{,}0 \cdot 10^{-9}$
SrL	9,03	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$
BaL	8,30	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$
Y_2L_3	30,6	$2{,}5 \cdot 10^{-31}$
La_2L_3	33,4	$4{,}0 \cdot 10^{-34}$
MnL	9,30	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$
FeL	10,68	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
CoL	9,98	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
NiL	6,87	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
CuL	9,63	$2{,}3 \cdot 10^{-10}$
Ag_2L	11,09	$8{,}1 \cdot 10^{-12}$
Hg_2L	16,05	$8{,}9 \cdot 10^{-17}$
ZnL	10,00	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
CdL	13,74	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
PbL	13,13	$7{,}4 \cdot 10^{-14}$
Хлориды: $L = Cl^-$		
CuL	6,73	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$
AgL	9,74	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$

Формула	$pK_{ПР}$	$K_{ПР}$
Hg_2L_2	17,91	$1,2 \cdot 10^{-18}$
TlL	3,74	$1,8 \cdot 10^{-4}$
PbL_2	4,78	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Хроматы: $L = CrO_4^{2-}$		
BaL	9,67	$2,1 \cdot 10^{-10}$
CuL	5,44	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Ag_2L	11,92	$1,2 \cdot 10^{-12}$
Hg_2L	8,70	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Tl_2L	12,01	$9,8 \cdot 10^{-13}$
Фториды: $L = F^-$		
LiL	2,77	$1,7 \cdot 10^{-3}$
MgL_2	8,18	$6,6 \cdot 10^{-9}$
CaL_2	10,41	$3,9 \cdot 10^{-11}$
SrL_2	8,54	$2,9 \cdot 10^{-9}$
BaL_2	5,76	$1,7 \cdot 10^{-6}$
LaL_3	18,7	$2 \cdot 10^{-19}$
ThL_4	28,3	$5 \cdot 10^{-29}$
PbL_2	7,44	$3,6 \cdot 10^{-8}$
Гидроксиды: $L = OH^-$		
MgL_2 (аморфный)	9,2	$6 \cdot 10^{-10}$
MgL_2 (кристаллический брусит)	11,15	$7,1 \cdot 10^{-12}$
CaL_2	5,19	$6,5 \cdot 10^{-6}$
$BaL_2 \cdot 8H_2O$	3,6	$3 \cdot 10^{-4}$
YL_3	23,2	$6 \cdot 10^{-24}$
LaL_3	20,7	$2 \cdot 10^{-21}$
CeL_3	21,2	$6 \cdot 10^{-22}$
UO_2 ($\rightleftarrows U^{4+} + 4OH^-$)	56,2	$6 \cdot 10^{-57}$
UO_2L_2 ($\rightleftarrows UO_2^{2+} + 2OH^-$)	22,4	$4 \cdot 10^{-23}$
MnL_2	12,8	$1,6 \cdot 10^{-13}$
FeL_2	15,1	$7,9 \cdot 10^{-16}$
CoL_2	14,9	$1,3 \cdot 10^{-15}$
NiL_2	15,2	$6 \cdot 10^{-16}$

Формула	$pK_{ПР}$	$K_{ПР}$
CuL_2	19,32	$4,8 \cdot 10^{-20}$
VL_3	34,4	$4,0 \cdot 10^{-35}$
CrL_3 (в)	29,8	$1,6 \cdot 10^{-30}$
FeL_3	38,8	$1,6 \cdot 10^{-39}$
CoL_3 (а)	44,5	$3 \cdot 10^{-45}$
VOL_2 ($\rightleftarrows VO^{2+} + 2OH^-$)	23,5	$3 \cdot 10^{-24}$
PdL_2	28,5	$3 \cdot 10^{-29}$
ZnL_2 (аморфный)	15,52	$3,0 \cdot 10^{-16}$
CdL_2 (β)	14,35	$4,5 \cdot 10^{-15}$
HgO (красный) ($\rightleftarrows Hg^{2+} + 2OH^-$)	25,44	$3,6 \cdot 10^{-26}$
Cu_2O ($\rightleftarrows 2\ Cu^+ + 2OH^-$)	29,4	$4 \cdot 10^{-30}$
Ag_2O ($\rightleftarrows 2\ Ag^+ + 2OH^-$)	15,42	$3,8 \cdot 10^{-16}$
AuL_3	5,5	$3 \cdot 10^{-6}$
AlL_3 (α)	33,5	$3 \cdot 10^{-34}$
GaL_3 (аморфный)	37	10^{-37}
InL_3	36,9	$1,3 \cdot 10^{-37}$
SnO ($\rightleftarrows Sn^{2+} + 2OH^-$)	26,2	$6 \cdot 10^{-27}$
PbO (желтый) ($\rightleftarrows Pb^{2+} + 2OH^-$)	15,1	$8 \cdot 10^{-16}$
PbO (красный) ($\rightleftarrows Pb^{2+} + 2OH^-$)	15,3	$5 \cdot 10^{-16}$
Иодиды: $L = I^-$		
CuL	12,0	$1 \cdot 10^{-12}$
AgL	16,08	$8,3 \cdot 10^{-17}$
CH_3HgL ($\rightleftarrows CH_3Hg^+ + I^-$) (б, ж)	11,46	$3,5 \cdot 10^{-12}$
CH_3CH_2HgL ($\rightleftarrows CH_3CH_2Hg^+ + I^-$)	4,11	$7,8 \cdot 10^{-5}$
TlL	7,23	$5,9 \cdot 10^{-8}$
Hg_2L_2 (д)	27,95	$1,1 \cdot 10^{-28}$
SnL_2 (ж)	5,08	$8,3 \cdot 10^{-6}$
PbL_2	8,10	$7,9 \cdot 10^{-9}$
Фосфаты: $L = PO_4^{3-}$		
$MgHL \cdot 3H_2O$ ($\rightleftarrows Mg^{2+} + HL^{2-}$)	5,78	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$CaHL \cdot 2H_2O$ ($\rightleftarrows Ca^{2+} + HL^{2-}$)	6,58	$2,6 \cdot 10^{-7}$
SrHL ($\rightleftarrows Sr^{2+} + HL^{2-}$) (б)	6,92	$1,2 \cdot 10^{-7}$

Формула	$pK_{ПР}$	$K_{ПР}$
$BaHL$ ($\rightleftarrows Ba^{2+} + HL^{2-}$) (б)	7,40	$4,0 \cdot 10^{-8}$
LaL (д)	22,43	$3,7 \cdot 10^{-23}$
$Fe_3L_2 \cdot 8H_2O$	36,0	$1 \cdot 10^{-36}$
$FeL \cdot 2H_2O$	26,4	$4 \cdot 10^{-27}$
$(VO)_3L_2$ ($\rightleftarrows 3VO^{2+} + 2L^{3-}$)	25,1	$8 \cdot 10^{-26}$
Ag_3L	17,55	$2,8 \cdot 10^{-18}$
Hg_2HL ($\rightleftarrows Hg_2^{2+} + HL^{2-}$)	12,40	$4,0 \cdot 10^{-13}$
$Zn_3L_2 \cdot 4H_2O$	35,3	$5 \cdot 10^{-36}$
Pb_3L_2 (в)	43,53	$3,0 \cdot 10^{-44}$
GaL (е)	21,0	$1 \cdot 10^{-21}$
InL (ж)	21,63	$2,3 \cdot 10^{-22}$
Сульфаты: $L = SO_4^{2-}$		
CaL	4,62	$2,4 \cdot 10^{-5}$
SrL	6,50	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaL	9,96	$1,1 \cdot 10^{-10}$
RaL (б)	10,37	$4,3 \cdot 10^{-11}$
Ag_2L	4,83	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Hg_2L	6,13	$7,4 \cdot 10^{-7}$
PbL	6,20	$6,3 \cdot 10^{-7}$
Сульфиды: $L = S^{2-}$		
MnL (розовый)	10,5	$3 \cdot 10^{-11}$
MnL (зеленый)	13,5	$3 \cdot 10^{-14}$
FeL	18,1	$8 \cdot 10^{-19}$
CoL (α)	21,3	$5 \cdot 10^{-22}$
CoL (β)	25,6	$3 \cdot 10^{-26}$
NiL (α)	19,4	$4 \cdot 10^{-20}$
NiL (β)	24,9	$1,3 \cdot 10^{-25}$
NiL (γ)	26,6	$3 \cdot 10^{-27}$
CuL	36,1	$8 \cdot 10^{-37}$
Cu_2L	48,5	$3 \cdot 10^{-49}$
Ag_2L	50,1	$8 \cdot 10^{-51}$
Tl_2L	21,2	$6 \cdot 10^{-22}$

Формула	$pK_{пр}$	$K_{пр}$
ZnL (α)	24,7	$2 \cdot 10^{-25}$
ZnL (β)	22,5	$3 \cdot 10^{-23}$
CdL	27,0	$1 \cdot 10^{-27}$
HgL (черный)	52,7	$2 \cdot 10^{-53}$
HgL (красный)	53,3	$5 \cdot 10^{-54}$
SnL	25,9	$1{,}3 \cdot 10^{-26}$
PbL	27,5	$3 \cdot 10^{-28}$
In_2L_3	69,4	$4 \cdot 10^{-70}$

Символы α, β или γ после некоторых химических формул относятся к конкретной кристаллической форме (которую обычно обозначают греческими буквами). Данные взяты из A.E. Martell and R.M. Smith, Critical Stability Constants, Vol. 4 (New York: Plenum Press, 1976).

Данные соответствуют 25°C и нулевой ионной силе, если не указаны какие-то иные условия: (а) 19°C; (б) 20°C; (в) 38°C; (г) 0,1 *M*; (д) 0,5 *M*; (е) 1 *M*; (ж) 4 *M*.

Приложение Б. Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 25°C

Кислота	Протонированная форма	K_a	pK_a	Основание	Депротонированная форма	K_b	pK_b
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75	Ацетат	CH_3COO^-	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,25
Алюминий (III)	$Al(H_2O)_6^{3+}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	5,14	Гидроксиалюминий	$Al(OH)^{2+}$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аммоний	NH_4^+	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	9,25	Аммиак	NH_3	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Мышьяковая кислота	H_3AsO_4	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$	2,24	Дигидроарсенат	$H_2AsO_4^-$	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$	11,76
Дигидроарсенат	$H_2AsO_4^-$	$1{,}10 \cdot 10^{-7}$	6,96	Гидроарсенат	$HAsO_4^{2-}$	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	7,04
Гидроарсенат	$HAsO_4^{2-}$	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$	11,50	Арсенат	AsO_4^{3-}	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,50
Мышьяковистая кислота	$As(OH)_3$	$5{,}1 \cdot 10^{-10}$	9,29	Дигидроарсенит	$H_2AsO_3^-$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	4,71
Борная кислота	$B(OH)_3$	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,14	Борат	$B(OH)_4^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	5,86
Диоксид углерода	CO_2	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	6,35	Гидрокарбонат	HCO_3^-	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,65
Гидрокарбонат	HCO_3^-	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	10,33	Карбонат	CO_3^{2-}	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,67
Муравьиная кислота	$HCOOH$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	3,75	Формиат	$HCOO^-$	$5{,}6 \cdot 10^{-11}$	10,25
Фтористоводородная кислота	HF	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,46	Фторид	F^-	$2{,}9 \cdot 10^{-11}$	10,54
Цианистая кислота	HCN	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	9,31	Цианид	CN^-	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	4,69
Гидросульфат	HSO_4^-	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,00	Сульфат	SO_4^{2-}	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	12,00
Сероводород	H_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	7,00	Гидросульфид	HS^-	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	7,00
Гидросульфид	HS^-	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,96	Сульфид	S^{2-}	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,04
Гипохлористая (хлорноватистая) кислота	$HClO$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,52	Гипохлорит	ClO^-	$3.3 \cdot 10^{-7}$	6,48
Железо (III)	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,19	Гидроксижелезо (III)	$FeOH^{2+}$	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	11,8
Метиламмоний	$CH_3NH_3^+$	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$	10,66	Метиламин	CH_3NH_2	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	3,34

Кислота	Протонированная форма	K_a	pK_a	Основание	Депротонированная форма	K_b	pK_b
Азотистая кислота	HNO_2			Нитрит	NO_2^-		
Фенол	C_6H_5OH	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,89	Фенолят	$C_6H_5O^-$	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	4,11
Фосфориая кислота	H_3PO_4	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	2,15	Дигидрофосфат	$H_2PO_4^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-12}$	11,85
Дигидрофосфат	$H_2PO_4^-$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	7,20	Гидрофосфат	HPO_4^{2-}	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	6,80
Гидрофосфат	HPO_4^{2-}	$4{,}2 \cdot 10^{-13}$	12,38	Фосфат	PO_4^{3-}	$2{,}4 \cdot 10^{-2}$	1,62
Кремниевая кислота	$Si(OH)_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,66	Тригидросиликат	$H_3SiO_4^-$	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,34
Сернистая кислота	H_2SO_3	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	1,76	Гидросульфит	HSO_3^-	$5{,}81 \cdot 10^{-13}$	12,24
Гидросульфит	HSO_3^-	$6{,}43 \cdot 10^{-8}$	7,19	Сульфит	SO_3^{2-}	$1{,}56 \cdot 10^{-7}$	6,81

Источник: P. Atkins, Physical Chemistry, 6th ed. (New York: W.H. Freeman and Co., 1998).

Приложение В. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах

Для упрощения во всех уравнениях вместо иона H_3O^+ записан ион H^+.

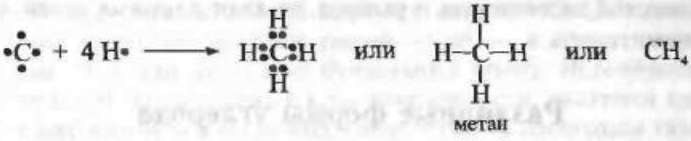
Полуреакция восстановления	E°/v	pE°	pE° (w)
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,075	+35,1	+28,1
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,763	+29,8	+22,8
$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 6H_2O$	+1,692	+28,6	+19,3
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1,630	+27,6	+20,6
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,396	+23,6	+23,0
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36	+23,0	+6,67
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$	+1,25	+21,1	+12,7
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24	+21,0	+28,0
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,230	+20,8	+6,80
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229	+20,8	+13,8
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,955	+16,1	+6,77
$NO_3^- + 3H^+ + e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,940	+15,9	−5,11
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89	+15,0	+22,0
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	+0,882	+14,9	+6,15
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,837	+14,2	+7,15
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771	+13,0	+13,0
$CH_2O + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	+0,411	+6,94	−0,06
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,40	+6,76	+13,8
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow S + 4H_2O$	+0,353	+5,96	−3,37
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	+0,248	+4,20	−3,68
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	+0,170	+2,87	−4,13
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00	0,00	−7,00
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow [CH_2O] + H_2O$	−0,071	−1,20	−8,20
$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	−0,50	−8,45	−8,45
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0,828	−14,0	−7,00

Источник: Harris D.C. Quantitative Chemical Analysis, 6th ed. New York: W.H. Freeman, and Co., 2003.

Приложение Г. Соединения углерода: введение в органическую химию

Почему углерод образует такое большое количество соединений? Ответ определяется его атомарным строением. Углерод с атомным номером 6 обладает четырьмя валентными электронами. Когда он образует соединения путем обобществления таких валентных электронов с другими атомами углерода или атомами других элементов, выполняется правило октета. При образовании одинарных углерод–углеродных связей обобществляются пары электронов:

Когда атом углерода соединяется с четырьмя атомами водорода с образованием метана, происходит обобществление его четырех валентных электронов с атомами водорода, в результате чего образуются четыре прочные ковалентные связи:



Углерод образует большее количество соединений, чем любой другой элемент, прежде всего из-за того, что атомы углерода соединяются между собой очень многими способами. Углеродная молекула может содержать одну одинарную углерод–углеродную связь или же тысячи таких связей. Атомы углерода могут связываться в линейные цепи, разветвленные цепи или образовывать циклы (рис. Г.1). Помимо одинарных углерод–углеродных связей углерод способен образовывать двойные углерод–углеродные связи или тройные связи. При всех этих различных типах связывания атомы углерода образуют по четыре ковалентные связи.

Из всех элементов только углерод способен образовывать столь длинные цепи, построенные из его атомов. Некоторые элементы, такие как кислород (O), азот (N) и хлор (Cl), образуют устойчивые двухатомные молекулы. Сера (S), кремний (Si) и

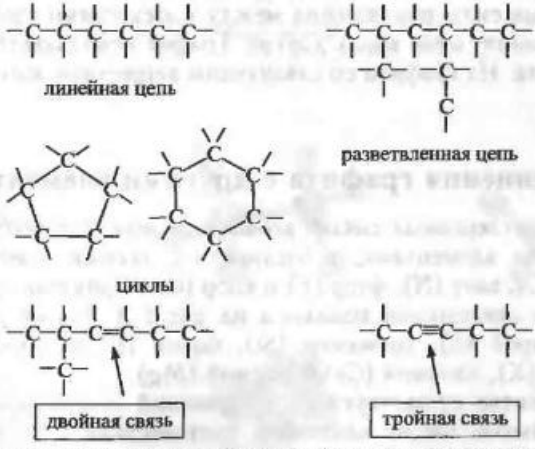
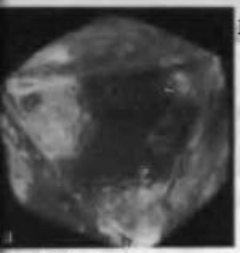
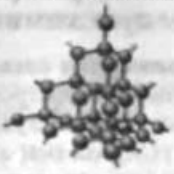


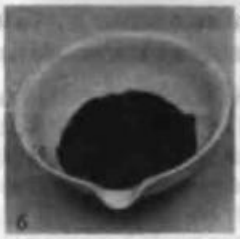
Рис. Г.1. Атомы углерода способны соединяться с образованием линейных цепей, разветвленных цепей или циклов. Помимо одинарных углеро-углеродных связей также могут образовываться двойные и тройные связи.



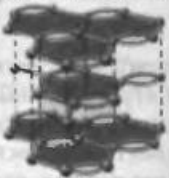
Кристаллическая структура



Алмаз



Кристаллическая структура



Графит

Рис. Г.2. Две различные формы углерода: (а) в алмазе атомы углерода образуют прочную трехмерную решетку; (б) в графите атомы углерода образуют плоскости, соединенные между собой слабыми силами притяжения.

Фосфор (P) образуют неустойчивые цепи, включающие от четырех до восьми одних и тех же атомов, но ни один из элементов не способен образовывать столь длинные цепи, как углерод. Даже кремний (Si) и германий (Ge), которые находятся в той же группе периодической системы, что и углерод, не дают длинных цепей, образованных только их атомами.

Различные формы углерода

Элементарный углерод существует в двух очень сильно различающихся кристаллических формах: в формах алмаза и графита. В алмазе каждый атом углерода прочными ковалентными связями соединен с четырьмя другими атомами углерода, так что в результате образуется гигантская трехмерная решетка из атомов углерода (рис. Г.2а). Такой тип углерод–углеродного связывания определяет стабильность и исключительную твердость алмаза. Для того, чтобы произошло химическое превращение алмаза, в кристаллической решетке должно быть разорвано большое количество прочных связей.

Графит совершенно отличен от алмаза. Это мягкий, черный, скользкий материал с гексагональной решеткой углерода, расположенного в плоскостях (рис. Г.2б). Каждый атом углерода в решетке соединен с тремя другими атомами углерода двумя одинарными и одной двойной связями. Графит является скользким потому, что межмолекулярные силы притяжения между плоскостями сравнительно слабые и плоскости легко скользят одна вдоль другой. Графит используется в качестве сухого смазочного материала. Из графита со связующим веществом изготавливают грифели карандашей.

Соединения графита с другими элементами

Помимо углерод–углеродных связей атомы углерода образуют прочные ковалентные связи с другими элементами, в частности с такими неметаллами, как водород (H), кислород (O), азот (N), фтор (F) и хлор (Cl). Примеры простых соединений углерода с другими элементами показаны на рис. Г.3. Также углерод связывается с фосфором (P), серой (S), кремнием (Si), бором (B) и такими металлами, как натрий (Na), калий (K), кальций (Ca) и магний (Mg).

Огромное количество существующих соединений углерода можно разделить на сравнительно небольшое число классов в соответствии с содержащимися в них функциональными группами. Функциональной группой называется определенная группировка из атомов, которая содержится в каждой молекуле определенного класса и которая в основном определяет химическое поведение данного класса. Примерами

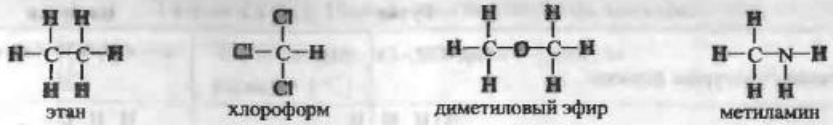


Рис. Г.3. Некоторые соединения, в которых атомы углерода ковалентно связаны с атомами других видов.

функциональных групп являются –Cl, –OH, –COOH и $-NH_2$. Прежде чем рассмотреть различные функциональные группы, изучим углеводороды — соединения, из которых образованы все остальные соединения углерода.

Углеводороды

Углеводороды образованы атомами углерода и водорода. Существуют четыре класса углеводородов: алканы, содержащие только одинарные –C–C– связи; алкены, которые содержат одну или несколько двойных связей –C=C–; алкины, которые содержат одну или несколько тройных связей –C≡C–, и ароматические углеводороды, содержащие одно или несколько бензольных колец. Источником многих органических соединений, используемых в промышленности, являются сложные смеси углеводородов, содержащиеся в огромных количествах в природном газе и нефти.

Алканы. Самым простым алканом является метан (CH_4), основной компонент природного газа. Строение молекулы можно представить различными способами (рис. Г.4). В развернутой структурной формуле изображают четыре ковалентные связи. Модель, построенная из шариков и палочек, и объемная модель показывают пространственное расположение атомов. Из них видно, что молекула метана имеет форму тетраэдра. Объемная модель дает наиболее точное представление реальной

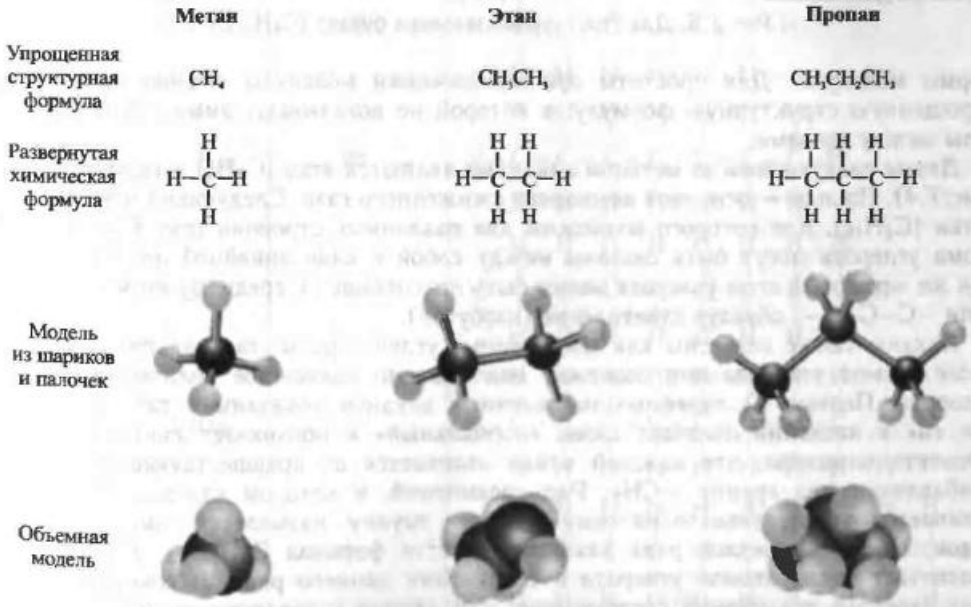


Рис. Г.4. Органические молекулы можно изобразить различными способами, как показано здесь для первых трех членов ряда алканов.

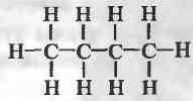
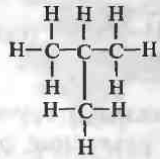
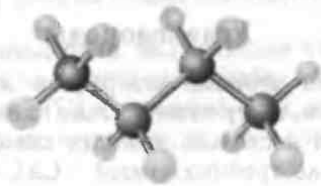
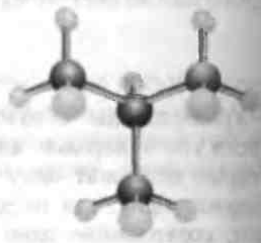
	Бутан	Изобутан
Упрощенная структурная формула	$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$	$CH_3–CH(CH_3)–CH_3$
Развернутая химическая формула		
Модель из шариков и палочек		
Объемная модель		
Температура кипения	-0,5 °C	-10 °C
Температура плавления	-135 °C	-145 °C

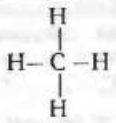
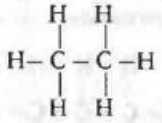
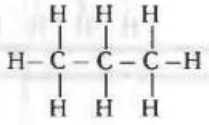
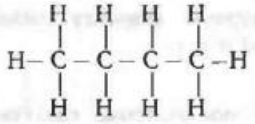
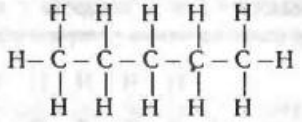
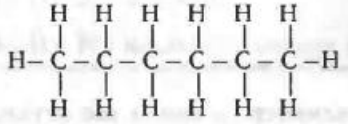
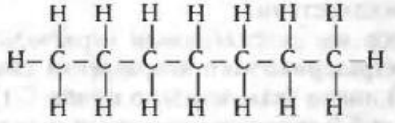
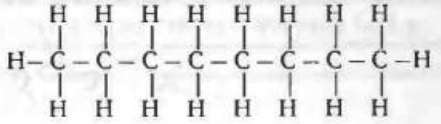
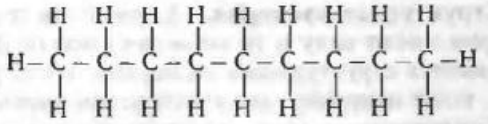
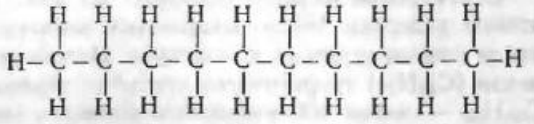
Рис. Г.5. Два структурных изомера бутана (C_4H_{10}).

ормы молекулы. Для простоты при изображении молекулы обычно используют прощенную структурную формулу, в которой не показывают химические связи и глы между связями.

Двумя следующими за метаном алканами являются этан (C_2H_6) и пропан (C_3H_8) рис. Г.4). Пропан — основной компонент сжиженного газа. Следующий член ряда — утан (C_4H_{10}), для которого возможны два различных строения (рис. Г.5). Четыре тома углерода могут быть связаны между собой в виде линейной цепи (н-бутан) ли же четвертый атом углерода может быть присоединен к среднему атому углерода епи –С–С–С–, образуя ответвление (изобутан).

Алканы также известны как насыщенные углеводороды, так как при заданном исле атомов углерода они содержат максимально возможное количество атомов одорода. Первые 10 линейных насыщенных алканов показаны в табл. Г.1. Симол «н» в названии означает слово «нормальный» и обозначает линейную цепь. Обратите внимание, что каждый алкан отличается от предшествующего ему на рибавляющуюся группу $–CH_2$. Ряд соединений, в котором каждое соединение тличается от следующего на одну и ту же группу, называется гомологическим ядом. Общей формулой ряда алканов является формула C_nH_{2n+2}, в которой n бозначает число атомов углерода в соединении данного ряда. В гомологическом яду свойства соединений систематично изменяются с увеличением молекулярной ассы. Данные табл. Г.1 показывают, что в ряду линейных алканов температура ипения закономерно повышается с увеличением числа атомов углерода. Первые

Таблица Г.1. Первые десять линейных алканов.

Название	Формула	Температура кипения (°C)	Структурная формула
Метан	CH_4	−162	
Этан	C_2H_6	−88,5	
Пропан	C_3H_8	−42	
н-бутан	C_4H_{10}	0	
н-пентан	C_5H_{12}	36	
н-гексан	C_6H_{14}	69	
н-гептан	C_7H_{16}	98	
н-октан	C_8H_{18}	126	
н-нонан	C_9H_{20}	151	
н-декан	$C_{10}H_{22}$	174	

Пример Г.1.

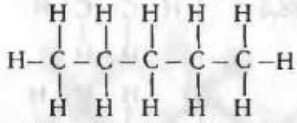
Напишите структурную формулу линейного алкана C_5H_{12}.

Решение.

Напишите пять атомов углерода, связанных между собой в виде линейной цепи:

C–C–C–C–C

Присоедините атомы водорода к атомам углерода таким образом, чтобы у каждого атома углерода образовались по четыре ковалентных связи.

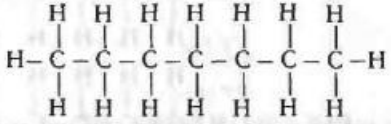


Пример Г.2.

Напишите структурную формулу линейного углеводорода с формулой C_nH_{2n+2}, в которой $n = 7$.

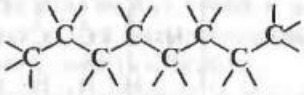
Решение.

Напишите семь атомов углерода, связанных между собой в виде линейной цепи, и присоедините атомы водорода к каждому атому углерода таким образом, чтобы у каждого атома углерода образовались по четыре ковалентных связи:



четыре алкана являются газами, а все остальные соединения, показанные в данной таблице, — жидкостями.

До сих пор мы рассматривали неразветвленные цепи как линейные. На самом деле из-за тетраэдрического направления связей углерода его атомы располагаются не на прямой линии (как показано в табл. Г.1), а так, как показано на рисунке ниже и на рис. Г.4 и Г.5 моделью из шариков и палочек:



Структурная изомерия. Химические соединения, такие как бутан и изобутан, которые имеют одну и ту же молекулярную формулу (C_4H_{10}), но разные структуры, называются структурными изомерами. Из-за различного строения (рис. Г.5) их свойства, такие например, как температуры кипения и плавления, также различаются.

Структурные изомеры образуют все алканы, которые содержат четыре или более атомов углерода. Число возможных изомеров резко увеличивается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Например, бутан (C_4H_{10}) образует два изомера, декан ($C_{10}H_{22}$) теоретически способен образовать 75 изомеров, а алкан с формулой $C_{30}H_{62}$ — свыше 400 миллионов изомеров (табл. Г.2). Большинство таких изомеров не существуют в природе и никогда не были синтезированы, но большое число возможностей объясняет многообразие соединений углерода. В изомерах с большими

числами атомов углерода большая концентрация атомов делает структуры слишк неустойчивыми для существования.

Номенклатура алканов. Органические соединения называются по правил Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Как показанс

Таблица Г.2. Число возможных изомеров некоторых алканов.

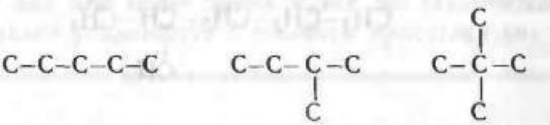
Молекулярная формула	Число возможных изомеров
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4 347
$C_{20}H_{42}$	336 319
$C_{30}H_{62}$	4 111 846 763

Пример Г.3.

Приведите структурные и краткие формулы изомеров пентана.

Решение.

Пентан содержит пять атомов углерода. Три возможных изомера имеют следующий углеродный каркас:



Присоедините атомы водорода, учитывая, что каждый атом водорода имеет четыре связи. Все изомеры имеют одну и ту же краткую формулу C_5H_{12}.

Пример Г.4.

Приведите структурные и краткие формулы изомеров гексана (C_6H_{14}).

Решение.

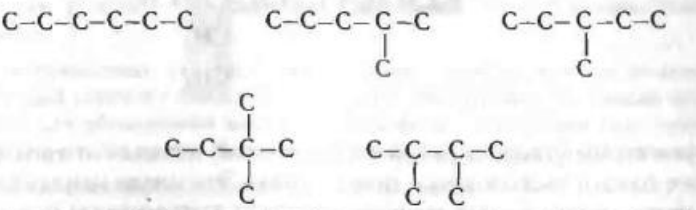


Таблица Г.3. Некоторые распространенные алкильные группы.

Название	Группа
Метил	$-CH_3$
Этил	$-CH_2-CH_3$
н-пропил	$-CH_2-CH_2-CH_3$
н-бутил	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
изопропил	$-CH(CH_3)_2$

табл. Г.1, первая часть названия каждого алкана, за исключением первых четырех членов класса, образуется от греческого слова, обозначающего число атомов углерода в молекуле. Суффикс -ан означает соединение ряда алканов.

Прежде чем рассмотреть правила ИЮПАК для обозначения разветвленных алканов, необходимо рассмотреть названия группировок, образующихся в результате отщепления одного атома водорода от молекулы алкана. Например, в результате отщепления атома водорода от молекулы метана (CH_4) образуется метильная группа $-CH_3$. Аналогичное отщепление атома водорода от молекулы этана (C_2H_6) дает этильную группу $-C_2H_5$. Так как группы такого типа образуются из алканов, они называются алкильными группами. Примеры некоторых распространенных алкильных групп приведены в табл. Г.3.

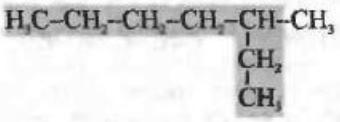
Разветвленные алканы называются в соответствии со следующими правилами.

1. Находим самую длинную цепь атомов углерода и устанавливаем название образующего соединения. Рассмотрим пример:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

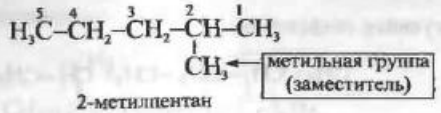
Самая длинная цепь содержит пять атомов углерода, следовательно, образующим соединением является пентан.

Иногда формула соединения оказывается записанной таким образом, что установить самую длинную цепь не так просто. Например, в изображенном ниже алкане образующим соединением является не гексан (шесть атомов углерода в наиболее длинной цепи), как может показаться на первый взгляд, а гептан (семь атомов углерода в наиболее длинной цепи):

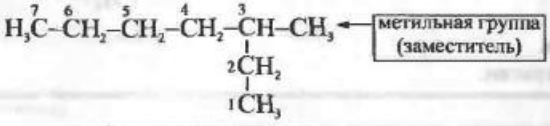


2. Нумеруем атомы углерода самой длинной цепи, начиная от того конца, который наиболее близко расположен к ответвлению. Это число используем для обозначения места расположения группировки (или заместителя) в ответвлении.

Используем данное правило для предыдущих примеров и находим:



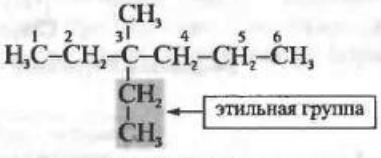
а 2-метилпентан



б 3-метилгептан

В названиях соединений номера отделяются от слов через тире и образующие названия располагаются последними. В соединении «а» метильная группа присоединена к атому углерода с номером 2, а в соединении «б» метильная группа присоединена к атому углерода с номером 3. Таким образом, названиями соединений в этих примерах являются 2-метилпентан и 3-метилгептан.

3. Если у одного и того же атома углерода находятся два или более заместителей, номер данного атома углерода используется дважды или более. Заместители перечисляются в алфавитном порядке. В соответствии с этим приведенное ниже соединение имеет название:

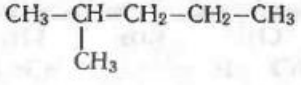


3-метил-3-этилгексан

4. Если имеются два или более одних и тех же заместителей, то количество таких заместителей указывается с помощью приставки ди-, три-, тетра- и так

Пример Г.5.

Назовите следующее соединение:



Решение.

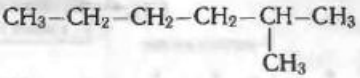
а. Находим самую длинную цепь атомов углерода и устанавливаем название образующего соединения. Самая длинная цепь содержит пять атомов углерода. Следовательно, образующим соединением является пентан.

б. Нумеруем атомы углерода самой длинной цепи, начиная от того конца, который наиболее близко расположен к ответвлению. Это число используем для обозначения места расположения группировки (или заместителя) в ответвлении. Метильная группа находится во 2-ом положении.

в. Данное соединение называется 2-метилпентан.

Пример Г.6.

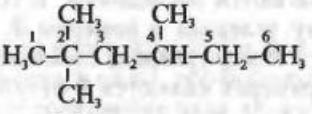
Назовите следующее соединение:



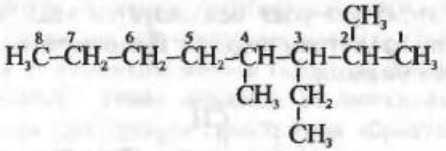
Решение.

2-метилгексан.

далее. Так, указанные ниже соединения имеют названия 2,2,4-триметилгексан и 2,4-диметил-3-этилоктан:



2,2,4-триметилгексан

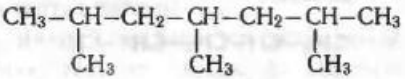


2,4-диметил-3-этилоктан

Реакции алканов. Алканы являются сравнительно мало активными соединениями. Подобно всем углеводородам, алканы — горючие соединения, однако для их сгорания необходима искра или внешнее пламя, инициирующие разрыв связей.

Пример Г.7.

Назовите следующее соединение:

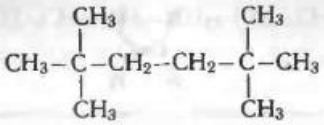


Решение.

1. Находим самую длинную цепь атомов углерода и устанавливаем название образующего соединения. Самая длинная цепь содержит семь атомов углерода. Следовательно, образующим соединением является гептан.
2. Нумеруем атомы углерода самой длинной цепи, начиная от того конца, который наиболее близко расположен к ответвлению. Это число используем для обозначения места расположения группировок (или заместителей) в ответвлении. В положениях 2, 4 и 6 находятся метильные группы.
3. Данное соединение называется 2,4,6-триметилгептан.

Пример Г.8.

Назовите следующее соединение:



Решение.

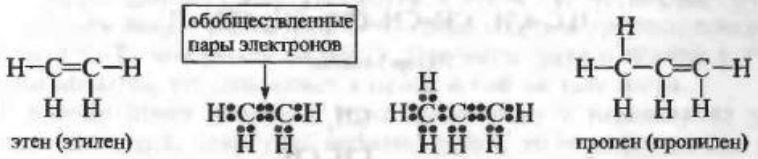
2,2,5,5-тетраметилгексан.

В результате сгорания алканов в воздухе образуются диоксид углерода и вода, как показано ниже для метана и бутана:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \text{теплота}$$
$$2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O + \text{теплота}.$$

Реакции сгорания алканов — экзотермические и в них выделяются значительные количества теплоты. Эти реакции являются для нас источниками энергии, когда мы сжигаем природный газ, бензин или другие виды углеводородного топлива.

Алкены. Алкенами называются углеводороды, в которых содержатся одна или более двойных углерод–углеродных связей (–C=C–). Двумя наиболее простыми алкенами являются этен (C_2H_4), который обычно называют этиленом, и пропен (C_3H_6), который обычно называют пропиленом. При образовании двойной связи два атома углерода обобществляют две пары электронов с формированием устойчивой октетной конфигурации.



На рис. Г.6 показаны различные способы представления структуры алкенов. Алкены обозначаются с помощью суффикса -ен. Общей формулой алкенов является C_nH_{2n}.

Алкены называют ненасыщенными углеводородами, так как они не содержат максимальное возможное число атомов водорода. В присутствии катализатора, такого как платина (Pt), они взаимодействуют с водородом с образованием основного насыщенного алкана:

$$\underset{\text{этен}}{H_2C{=}CH_2} + H_2 \xrightarrow{Pt} \underset{\text{этан}}{H_3C{-}CH_3}.$$

Третьим членом ряда алкенов является бутен (C_4H_8). Двойная связь может занимать два различных положения и поэтому существуют два изомера:

$$\underset{\text{1-бутен}}{H_2\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3} \qquad \underset{\text{2-бутен}}{H_3\overset{1}{C}{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{4}{C}H_3}.$$

При установлении названий алкенов первое правило изменяется: самая длинная углеводородная цепь нумеруется с того конца, который дает наименьшее число двойных углерод–углеродных связей (–C=C–). Затем нумеруются и называются заместители, так же как и в случае алканов, с тем лишь отличием, что вместо окончания -ан

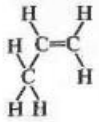
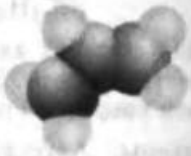
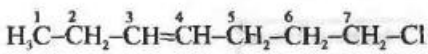
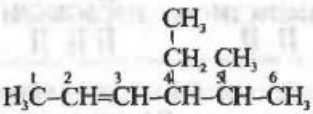
	Этен (этилен)	Пропен (пропилен)
Упрощенная структурная формула	C_2H_4 $CH_2{=}CH_2$	C_3H_6 $CH_3CH{=}CH_2$
Развернутая химическая формула		
Модель из шариков и палочек		
Объемная модель		

Рис. Г.6. Два первых соединения ряда алкенов.

используется окончание -ен. В соответствием с этим приведенные ниже химические соединения называются 7-хлор-3-гептен и 5-метил-4этил-2-гексен:



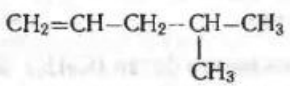
7-хлор-3-гептен



5-метил-4этил-2-гексен

Пример Г.9.

Назовите следующее соединение:



Решение.

1. Самая длинная цепь содержит пять атомов углерода. Следовательно, образующим соединением является пентен.
2. Двойная связь находится между атомами углерода 1 и 2.
3. Метильная группа находится у атома углерода 4.
4. Данное соединение называется 4-метил-1-пентен.

Пример Г.10.

Назовите следующее соединение:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Решение.

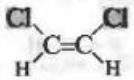
1-октен.

Этен (который часто называют этиленом) — наиболее важный исходный материал в промышленности химического органического синтеза. В огромных количествах он производится при крекинге нефти и используется в основном для производства полиэтилена. Также этилен является исходным веществом при производстве этиленгликоля (основного компонента антифриза для автомобильных радиаторов), других видов пластмасс и многих химических веществ. Пропен (который часто называют пропиленом) используют для производства полипропилена и других пластмасс.

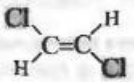
Существует природный источник этена. Он выделяется из фруктов и овощей и вызывает изменение окраски кожуры при их созревании (в том числе при изменении зеленой окраски томатов на красную). Чтобы избежать повреждения фруктов и овощей при транспортировке, многие производители собирают их еще зелеными, перевозят в таком виде до места предназначения и затем обрабатывают газообразным этеном, чтобы получить правильную окраску. Однако считается, что при этом по вкусу и запаху такие продукты обычно уступают продуктам, созревшим в естественных условиях.

Цис-трансизомерия. Группы, которые присоединены к одинарной углерод–углеродной связи, при обычной температуре способны свободно вращаться по отношению друг к другу вокруг данной связи. Например, в этане две метильные группы могут свободно вращаться вокруг одинарной С–С связи. Однако группы, присоединенные к двойной связи С=С, вращаться не могут. Две метиленовые группы в этене заторможены таким образом, что они лежат в одной и той же плоскости.

Если по одному атому водорода, присоединенному к каждому из углеродных атомов в молекуле этена, заместить атомами хлора, то образуются два различных соединения:



цис-1,2-дихлорэтен



транс-1,2-дихлорэтен

Эти два соединения имеют одно и то же название — дихлорэтен, а различают их с помощью приставок цис- и транс-.

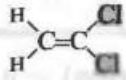
Хотя эти соединения имеют одну и ту же элементарную формулу, они не являются идентичными (то есть их нельзя наложить одно на другое таким образом, чтобы все атомы и связи совпали) и по физическим свойствам они также различаются:

	цис-1,2-дихлорэтен	транс-1,2-дихлорэтен
Температура кипения	60,3°С	47,5°С
Температура плавления	–80,5°С	–50°С

Два эти соединения не являются структурными изомерами, так как атомы, присоединенные ко всеми атомам в них, в обоих случаях одни и те же. Например, в обоих этих изомерах каждый атом углерода соединен с другим атомом углерода, атомом

хлора и атомом водорода. Различаются только их пространственные расположения. Такой тип изомерии называется цис-трансизомерией.

Если к одному и тому же атому углерода возле двойной связи присоединены две идентичные группировки, тогда цис-трансизомерия невозможна. Например, 1,1-дихлорэтен является структурным изомером цис- и трансизомеров, но он сам существует только в одной форме и не образует цис- и трансизомеров:



1,1-дихлорэтен

Алкины. Алкины представляют собой углеводороды, которые содержат одну или несколько тройных связей (–C≡C–). Самым простым алкином является этин (C_2H_2), который более известен под названием ацетилен. Следующий член ряда — пропин (C_3H_4). При образовании тройной связи два атома углерода обобществляют три пары электронов, создавая устойчивую октетную конфигурацию:

или

H–C≡C–H

этин (ацетилен)

или

$H_3C–C≡C–H$

пропин

На рис. Г.7 показаны различные способы представления структуры этина.

Ацетилен широко используют в промышленности. При горении ацетилена в кислороде в пламени достигается очень высокая температура (приблизительно 3000°C) и это используется для резки и сварки металлов. Также ацетилен очень важен как исходное вещество при производстве пластмасс и синтетического каучука.

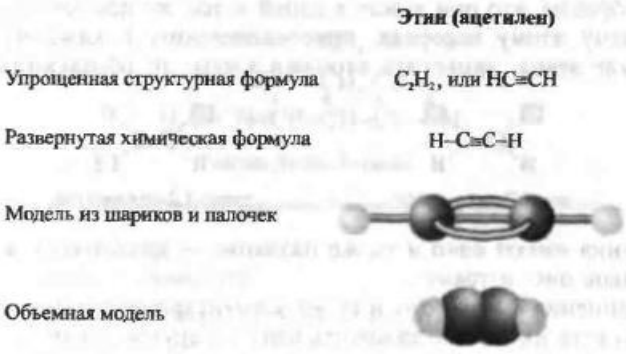


Рис. Г.7. Различные способы представления строения этина (ацетилена).

Насыщенные углеводородные циклы (циклоалканы). Атомы углерода способны соединяться не только в линейные и разветвленные цепи, но также и в циклы. Алканы, соединеные в циклы, называются циклоалканами. Структуры четырех наиболее простых циклоалканов показаны на рис. Г.8. В наиболее упрощенном изображении формул каждый угол многоугольника представляет собой атом углерода, к которому присоединены два атома водорода, а линии представляют собой одинарные C–C связи.

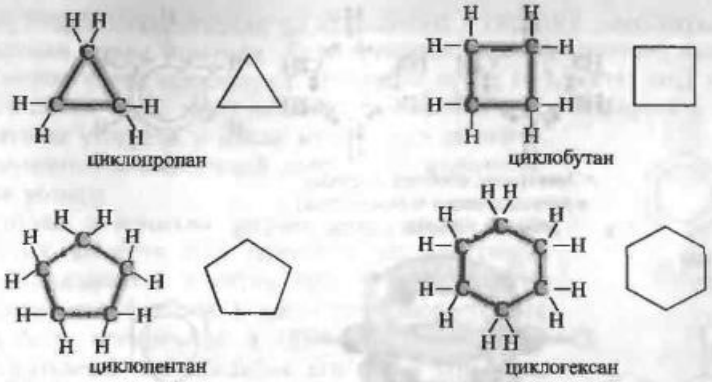


Рис. Г.8. Развернутые и упрощенные структурные формулы циклоалканов.

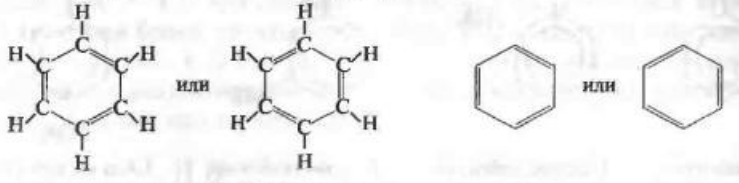
От циклопропана к циклогексану увеличивается угол между связями в цикле и повышается стабильность. Циклогексан является соединением, образующим глюкозу и многие другие сахара и углеводы, жизненно важные для метаболизма животных и людей.

Углеводороды также могут образовывать циклы, в которых некоторые углерод–углеродные связи являются двойными, как показано на примере следующих шестичленных циклических соединений:

Ароматические углеводороды

Намного более важное ненасыщенное циклическое углеводородное соединение — бензол (C_6H_6). Соединения, являющиеся производными бензола, называются ароматическими, так как многие впервые описанные соединения такого типа проявляли приятный запах.

Структура бензола. Майкл Фарадей открыл бензол в 1826 году, но его структура оставалась тайной еще 40 лет. Молекулярная формула C_6H_6 указывала, что это очень ненасыщенный углеводород, но в то же время бензол вел себя не так, как ненасыщенные алкены и алкины. Позднее, в 1865 году немецкий химик Август Кекуле предложил циклическую структуру из шести атомов углерода, соединенных чередующимися одинарными и двойными связями, так что к каждому атому углерода оказывался присоединен один атом водорода:



Хотя такая структура объясняет многое в химии бензола, она не способна объяснить все установленные экспериментальные факты. Известно, что связи между атомами

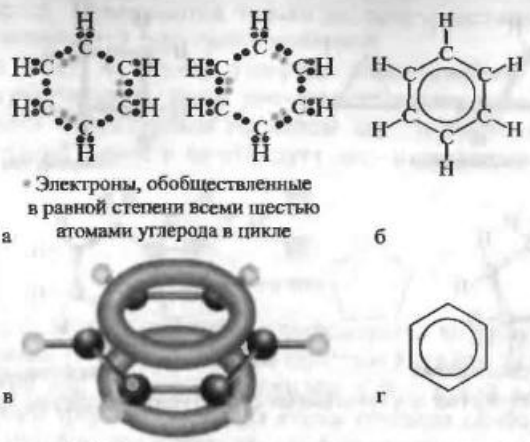
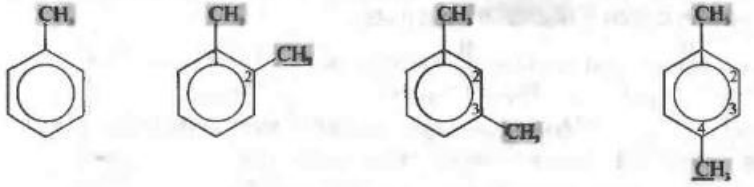


Рис. Г.9. Молекула бензола. (а) Все шесть углерод–углеродных связей в бензоле одинаковые. Шесть электронов, ассоциированных с тремя двойными связями, обобществлены в равной степени шестью атомами углерода в цикле. (б) Круг в середине цикла отражает шесть обобществленных электронов. (в) Можно представить, что шесть обобществленных электронов располагаются выше и ниже цикла из атомов углерода. (г) Обычно бензол изображают в таком упрощенном виде.

углерода в цикле не являются ни одинарными, ни двойными. Они короче обычных одинарных связей и длиннее обычных двойных связей, и все они одинаковые. Шесть электронов, ассоциированных с тремя двойными связями, обобществлены в равной степени всеми атомами углерода в цикле (это изображено на рис. Г.9а и в более упрощенном виде на рис. Г.9б). Поэтому говорят, что обобществленные электроны делокализованы. Это можно представить так, что они движутся выше и ниже плоскости углеродного кольца (рис. Г.9в). Такая структура приводит к более высокой стабильности — ароматические соединения устойчивее соединений с обычными двойными углерод–углеродными связями. Формулу бензола можно записать более кратко, не записывая атомы углерода и водорода, а делокализованные электроны представляя в виде круга в центре цикла (рис. Г.9г).

Алкилпроизводные бензола. В результате замещения атомов водорода в бензоле на алкильные группы получаются другие многочисленные углеводороды. Самое простое соединение этого ряда метилбензол (более распространено название толуол) получается в результате замещения одного атома водрода на метильную группу ($-CH_3$). Если два атома водорода замещать метильными группами, то могут получиться три различных диметилбензола (обычно их называют ксилолами) (рис. Г.10).

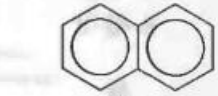


метилбензол (толуол) | 1,2-диметилбензол (ортоксилол) | 1,3-диметилбензол (метаксилол) | 1,4-диметилбензол (параксилол)

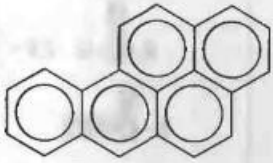
Рис. Г.10. В результате замещения одного атома водорода в бензоле на метильную группу получается толуол, а в результате замещения двух атомов водорода на метильные группы получается один из трех ксилолов.

Положение второго заместителя по отношению к первому заместителю указывают, перенумеровав атомы углерода. Если имеются два заместителя, как в ксилоле, то вместо номеров часто используют приставки орто- (о-), мета- (м-) и пара- (п-). Если имеются более двух заместителей, то необходимо использовать нумерацию. Нумеровать атомы углерода в цикле надо таким образом, чтобы для положений заместителей получались минимально возможные номера.

Бензол, толуол и ксилолы широко используют в качестве исходных веществ при производстве пластмасс, пестицидов, медикаментов и сотен других органических веществ. Применение бензола в качестве лабораторного растворителя было прекращено в 1970 году после того, как было установлено, что вдыхание его паров понижает содержание лейкоцитов у людей и вызывает лейкемию у лабораторных крыс.



нафталин ($C_{10}H_8$)



бензо(а)пирен ($C_{20}H_{12}$)

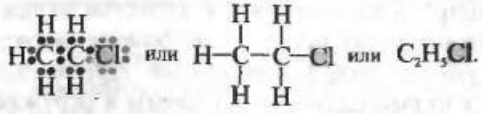
Рис. Г.11. Два полициклических ароматических углеводорода.

Полициклические ароматические соединения. Бензольные кольца могут объединяться с образованием полициклических ароматических соединений (рис. Г.11). Наиболее простым соединением такого типа является нафталин, использующийся в качестве репеллента против моли. В результате присоединения последующих бензольных колец образуются многообразные конденсированные многоциклические соединения, такие как бензо(а)пирен, известный канцероген, содержащийся в табачном дыме.

Функциональные группы

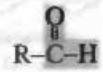
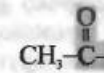
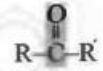
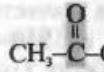
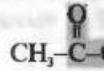
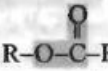
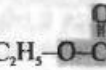
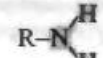
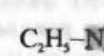
Большинство органических соединений являются производными углеводородов, которые получаются в результате замещения одного или более атомов водорода в молекуле исходного углеводорода на другие атомы или группы атомов. Такие атомы или группы атомов, называемые функциональными группами, лежат в основе классификации органических соединений. Большинство химических реакций с участием органических соединений происходят в местах расположения функциональных групп. Функциональные группы, как и означает этот термин, определяют, каким образом молекулы функционируют в целом. Молекулы, содержащие одни и те же функциональные группы, проявляют похожее химическое поведение. В табл. Г.4 показаны основные классы органических соединений, получающиеся в результате замещения атомов водорода в углеводородах функциональными группами, а также приведены примеры соединений каждого класса.

Галогенпроизводные органических соединений. Галогенпроизводные органических соединений — это производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены одним или более атомами галогенов: фтора, хлора, брома или иода. Галогены, которые находятся в группе VIIA периодической системы, образуют прочные ковалентные связи в результате обобществления одного из семи валентных электронов, как показано ниже на примере хлорэтана:



хлорэтан

Таблица Г.4. Классы органических соединений с различными функциональными группами

Общая формула класса	Название класса	Пример	Название соединения
R–X	Галогенид	CH_3–Cl	Хлорметан (метилхлорид)
R–OH	Спирт	C_2H_5–OH	Этанол (этиловый спирт)
R–O–R′	Эфир	C_2H_5–O–C_2H_5	Диэтиловый эфир (этиловый эфир)
	Альдегид		Этаналь (ацетальдегид)
	Кетон		Пропанон (ацетон)
	Карбоксильная кислота		Уксусная кислота
	Сложный эфир		Этилэтаноат (этилацетат)
	Первичный амин		Этиламин
	Простой амид		Ацетамид

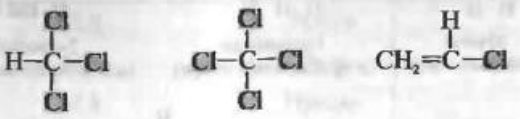
R — атом водорода или углеродсодержащая группа, часто алкильная группа, такая как $-CH_3$ или $-C_2H_5$.

R′ — может быть таким же атомом или группой, как и группа R, или же какой-то другой группой.

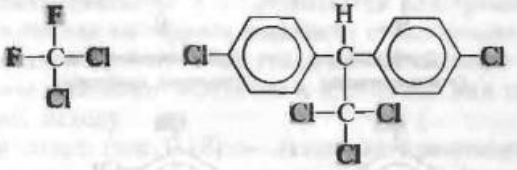
В соответствии с правилами ИЮПАК в названии галогенпроизводных органических соединений перед названием исходного углеводорода указывается галоген. Во многих случаях используются более распространенные названия. Например, трихлорметан обычно называют хлороформом (рис. Г.12).

Галогенпроизводные органических соединений — очень разнообразные вещества и используются во многих областях. На рис. Г.12 приведены некоторые примеры таких соединений. В последние годы было показано, что некоторые из галогенпроизводных органических соединений опасны для здоровья, и их использование было прекращено. Многие годы на предприятиях сухой чистки одежды и в лабораториях использовались хлороформ ($CHCl_3$) и четыреххлористый углерод (CCl_4), являющиеся превосходными растворителями жира и масла. После того, как было показано, что эти вещества являются токсичными и канцерогенными, их заменили более безопасными растворителями, такими как перхлорэтилен. Хлорфторпроизводные алканов, такие как фреон-12, широко применялись в качестве охлаждающих жидкостей и аэрозольных наполнителей до тех пор, пока не было установлено, что их выбросы в атмосферу приводят к уменьшению озонового слоя. Другие галогенпроизводные органических соединений, которые вызывают проблемы в окружающей среде, включают дихлордифенилтрихлорэтан и полихлорированные бифенилы. Два вида пластмас-

сы — поливинилхлорид и тефлон (противопригарное покрытие на кухонной посуде) производятся из таких галогенпроизводных как хлорэтен и тетрафторэтен.



трихлорметан (хлорофором) | тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) | хлорэтен (винилхлорид)



дихлордифторметан (фреон-12) | дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ)

Рис. Г.12. Примеры галогенпроизводных органических соединений.

Пример Г.11.

Назовите следующее соединение по правилам ИЮПАК:

$$CH_3-CH_2-CH_2-Cl$$

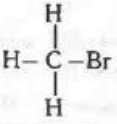
Решение.

1. Образующее соединение содержит три атома углерода. Следовательно, образующим соединением является пропан.
2. Атом хлора присоединен к последнему атому углерода цепи пропана.
3. Нумеруем атомы углерода пропановой цепи таким образом, чтобы атом углерода, к которому присоединен атом хлора, получил наименьший возможный номер.
4. Данное соединение называется 1-хлорпропан.

Пример Г.12.

Напишите формулу бромметана (метилбромида) (CH_3Br).

Решение.



Спирты. Спирты представляют собой производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на одну или более гидроксильную группу (–OH) (рис. Г.13). Кислород имеет шесть валентных электронов, и при образовании спирта

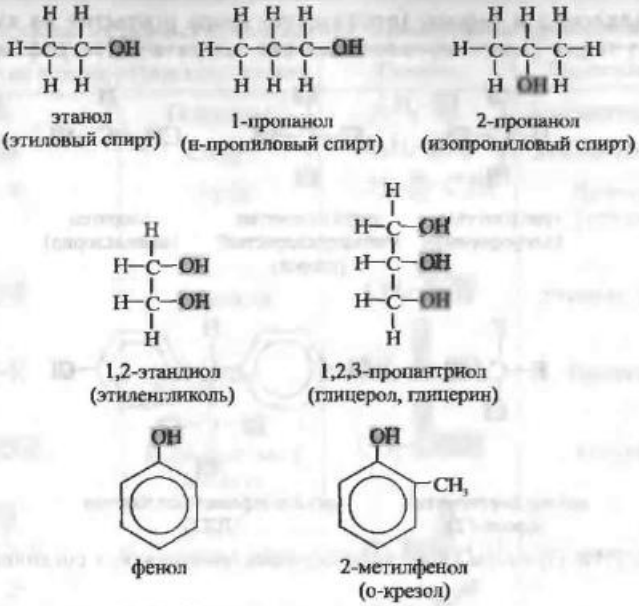
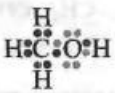


Рис. Г.13. Примеры распространенных спиртов.

он приобретает устойчивую октетную электронную структуру в результате образования одной ковалентной связи с атомом углерода и одной связи с атомом водорода:



метанол
(метиловый спирт)

По правилам ИЮПАК название спирта устанавливается в результате присоединения окончания -ол к названию исходного углеводорода. Так, название метан превращается в метанол, этан — в этанол и пропан — в пропанол.

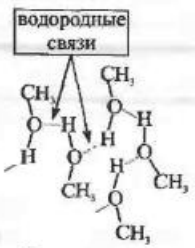


Рис. Г.14. Водородные связи между молекулами метанола.

Спирты, так же как и вода, содержат полярную –ОН-группу, в результате чего между атомами водорода и кислорода соседних молекул могут образовываться водородные связи, как показано на рис. Г.14 на примере метанола. При переводе спирта из жидкого в газообразное состояние требуется затратить энергию для разрыва водородных связей. В результате этого температуры кипения спиртов выше температур кипения алканов, из которых они образованы (табл. Г.5).

Спирты с малой молекулярной массой, такие как метанол и этанол, хорошо растворимы в воде в результате того, что между молекулами воды и спирта устанавливаются водородные связи. Спирты с большей молекулярной массой растворимы хуже из-за того, что увеличение неполярной части молекулы спирта разрушает сетку водородных связей.

Метанол известен как древесный спирт, так как в течение многих лет его получали в результате нагревания древесины твердых пород, таких как клен, береза и орех, при высоких температурах в отсутствии воздуха. Современные методы производства

Таблица Г.5. Сравнение температур кипения спиртов и соответствующих алканов.

Спирт	Температура кипения (°С)	Алкан	Температура кипения (°С)
Метанол	65,0	Метан	−162
Этанол	78,5	Этан	−88,5
1-пропанол	97,4	Пропан	−42
2-пропанол	82,4		

из угля и каменноугольного газа были рассмотрены в главе 12. Метанол используется во многих отраслях промышленности. Он применяется для производства пластмасс и других полимеров, в качестве антифриза жидкости стеклоомывателей и в качестве добавки к бензину. Метанол чрезвычайно токсичен. Попадание внутрь организма всего лишь малого количества может привести к временной или постоянной слепоте или даже к смертельному исходу.

Этанол — этиловый спирт (рис. Г.13) — активный компонент алкогольных напитков. Он получается в результате ферментации углеводов (сахара и крахмала) из фруктов и других растительных источников в процессе, открытом тысячи лет назад. В ходе ферментации микроорганизмы, такие как дрожжи, превращают сахар в спирт и диоксид углерода:

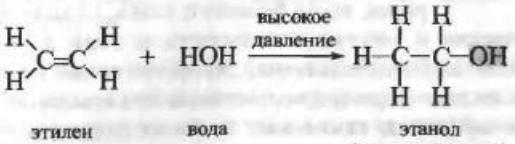
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Этанол называют зерновым или хлебным спиртом, так как его можно получать из зерна, например из ячменя, пшеницы, кукурузы и риса. Пиво обычно производят из ячменя с добавлением хмеля (глава 14). Вино получают из винограда и других фруктов.

Содержание спирта в продукте ферментации определяется присутствующими ферментами. При концентрации спирта, превышающей приблизительно 15%, ферменты начинают разлагаться и реакция прекращается. Содержание спирта можно увеличить дистилляцией. Например, в процессе дистилляции продукта ферментации зерна получают виски. Градус крепости алкогольного напитка равен двум процентным содержаниям (объемным) этанола. Так, 90 градусов крепости рома соответствует 45%-ному содержанию спирта.

Этанол не так токсичен, как метанол, однако приблизительно половина литра чистого этанола, выпитая в течение короткого промежутка времени, для большинства людей, вероятно, окажется смертельной. Этанол быстро попадает в поток крови. Его избыточное употребление вызывает повреждение печени и нервной системы, приводит к физиологическому привыканию.

Помимо того, что этанол является компонентом алкогольных напитков, он применяется во многих областях промышленности. Он используется при производстве многих химических органических веществ, важный промышленный растворитель. В фармацевтической промышленности он используется в качестве компонента сиропов от кашля и других медицинских препаратов, как антисептик при дезинфекции кожи. Этанол, применяемый в промышленности, производится не в ферментативном процессе, а в процессе гидратирования этилена при высоком давлении:



Алкогольные напитки облагаются высокими налогами, но спирт для промышленного применения такими налогами не облагается. Чтобы избежать таких налогов, производители должны денатурировать спирт, то есть привести его в состояние, непригодное для употребления людьми, путем добавления небольших количеств токсичных веществ. В качестве таких добавок часто используют метанол или бензол, так как эти вещества не изменяют свойства спирта как растворителя.

Пропанол, следующий за этанолом в ряду спиртов, может существовать в двух формах: 1-пропанол (н-пропиловый спирт) и 2-пропанол (изопропиловый спирт) (рис. Г.13). Аптечный спирт для протирки, являющийся эффективным средством дезинфекции, — это 70%-ный раствор 2-пропанола.

Важный спирта, содержащий более одной гидроксильной группы в молекуле, — этиленгликоль (1,2-этандиол) и глицерол (глицерин или 1,2,3-пропантриол) (рис. Г.13). Этиленгликоль, содержащий две полярные —ОН-группы, очень хорошо растворим в воде и может смешиваться с ней в любой необходимой пропорции. Из-за водородного связывания он имеет относительно высокую температуру кипения. Эти свойства делают этиленгликоль идеальным веществом при использовании в качестве основного компонента постоянного антифриза. Глицерол — нетоксичная, прозрачная, сиропообразная жидкость. Из-за наличия трех гидроксильных групп его часто добавляют к продуктам личной гигиены, таким как лосьоны для рук, кремы для бритья и мыло, чтобы поддерживать кожу влажной и мягкой. Также глицерол часто используют в качестве смазочного вещества, при производстве взрывчатых и ряда других химических веществ.

Наиболее простым ароматическим спиртом является фенол (рис. Г.13), который был первым широко применявшимся дезинфицирующим веществом. Британский хирург Йозеф Листер первым ввел его в практику в 1867 году. Однако из-за того, что фенол вызывал ожоги кожи в тех случаях, когда оказывался в виде не очень сильно разбавленного раствора, скоро он был заменен более безопасными родственными соединениями. Метилпроизводное фенола — о-крезол — основной компонент креозота, используемого для консервации древесины.

Эфиры. Соединения, в которых к одному и тому же атому кислорода присоединены две углеводородные группы, называются эфирами (табл. Г.4). Состав эфиров выражается общей формулой R–O–R′, где R и R′ могут быть как одинаковыми, так и различными группами (рис. Г.15). Наиболее хорошо известен диэтиловый эфир, который часто называют просто эфиром:

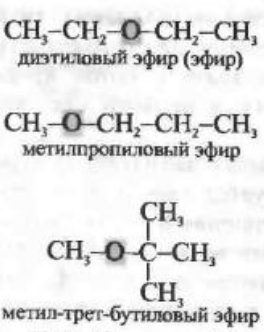


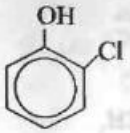
Рис. Г.15. Примеры эфиров.

$$CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3.$$
диэтиловый эфир (эфир)

Эфир действует как общий анестетик. Его введение в практику для этой цели в середине 1840-х годов революционным образом изменило медицину. Стали возможными хирургические операции, которые не проводились ранее из-за болевого шока. Общие анестетики вызывают бессознательное состояние и нечувствительность к боли в результате временного подавления центральной нервной системы. Эфир не является идеальным анестетиком, так как он очень сильно горючее вещество, а его вдыхание вызывает некоторые неприятные побочные эффекты, такие как тошнота и раздражение респираторного тракта. В настоящее время эфир вытеснен другими более эффективными анестети-

Пример Г.13.

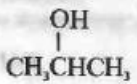
Укажите функциональные группы в каждом из следующих соединений. Назовите, какое из этих веществ является эфиром, спиртом и фенолом.



а

CH_3-O-CH_3

б



в

Решение.

1. Функциональная группа OH присоединена к бензольному кольцу. Это соединение — фенол. Также оно содержит хлор. Оно называется 2-хлорфенол (или орто-хлорфенол).
2. Функциональная группа O находится между двумя атомами углерода. Это соединение — эфир. Это диметиловый эфир.
3. Функциональная группа OH присоединена к атому углерода. Это соединение — спирт. Оно называется 2-пропанолом.

Пример Г.14.

Приведите структурную формулу 1-пропанола.

Решение.

$$HO-CH_2-CH_2-CH_3$$

ками, такими как фторированные эфиры, в которых атомы водорода замещены на атомы фтора.

Коммерчески важный эфир — метил-трет-бутиловый (рис. Г.15), который после прекращения использования тетраэтилсвинца в качестве вещества, повышающего октановое число бензина, наиболее часто с той же целью используется добавка к бензину. Однако из-за того, что метил-трет-бутиловый эфир был обнаружен в подземных водах, его использование было запрещено в штате Калифорния в США.

Альдегиды и кетоны. Альдегиды и кетоны — родственные семейства соединений (табл. Г.4). В соединениях обоих типов содержатся карбонильные группы, в которых атом углерода соединен двойной связью с атомом кислорода. В альдегидах карбонильный углерод присоединен по крайней мере к одному атому водорода, а в кетонах карбонильный углерод соединен с двумя атомами углерода:

Самым простым альдегидом является формальдегид (рис. Г.16). В виде 40%-ного раствора в воде, называемого формалином, формальдегид используется в качестве консерванта биологических образцов, а также в качестве бальзамической жидкости. Также он применяется как исходное вещество при производстве определенных поли-

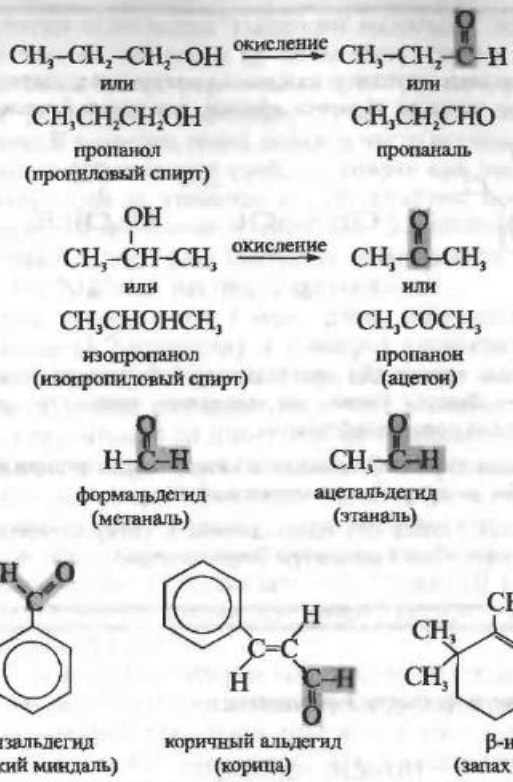
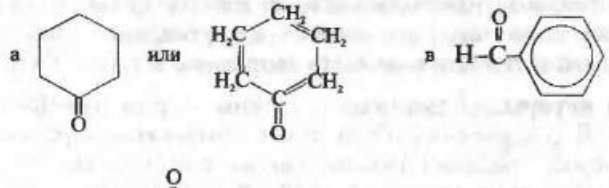


Рис. Г.16. Примеры альдегидов и кетонов.

Пример Г.15.

Укажите, какие из этих веществ являются альдегидом или кетоном.

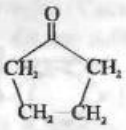


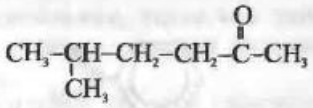
Решение.

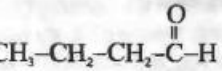
1. Атом углерода группы C=O присоединен к двум другим атомам углерода. Это соединение — кетон, это циклогексанон.
2. Атом углерода группы C=O присоединен к двум другим атомам углерода. Это соединение — кетон, это 2-бутанон.
3. Атом водорода присоединен к группе C=O. Это соединение — альдегид, это бензальдегид.

Пример Г.16.

Укажите, какие из этих веществ являются альдегидом или кетоном.

а или 

в 

б 

Решение.

а. кетон.

б. альдегид.

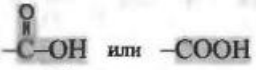
в. кетон.

меров. Формальдегид обладает неприятным запахом. Предполагают, что он проявляет канцерогенные свойства.

По правилам ИЮПАК в названиях альдегидов и кетонов используются, соответственно, суффиксы -аль и -он, но для многих веществ этих групп известны более распространенные названия. Получают альдегиды и кетоны окислением соответствующих спиртов, как показано на рис. Г.16 на примерах получения пропаналя и пропанона.

Ацетон, самый простой кетон, является превосходным растворителем. Он смешивается во всех пропорциях как с водой, так и с неполярными жидкостями, и используется для удаления лака, краски и лака для ногтей. Многие ароматические альдегиды и кетоны обладают приятным запахом (рис. Г.16) и некоторые из них, включая бензальдегид и коричный альдегид, содержащийся в горьком миндале и корице, используются для придания аромата пищевым блюдам. Аромат многих цветов, например фиалок, вызывается выделением небольших количеств кетонов.

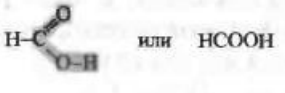
Карбоксильные кислоты. Органические кислоты содержат карбоксильную группу, в которой атом углерода присоединен двойной связью к атому кислорода и одинарной связью к гидроксильной группе:



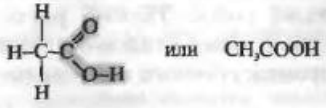
карбоксильная группа

Примеры карбоксильных кислот показаны на рис. Г.17.

В названии карбоксильных кислот к названию исходного углеводорода прибавляется суффикс -овая и слово «кислота». Двумя самыми простыми карбоксильными кислотами являются метановая и этановая кислоты, которые лучше известны под более распространенными названиями муравьиной и уксусной кислот:



муравьиная кислота
(метановая кислота)



уксусная кислота
(этановая кислота)

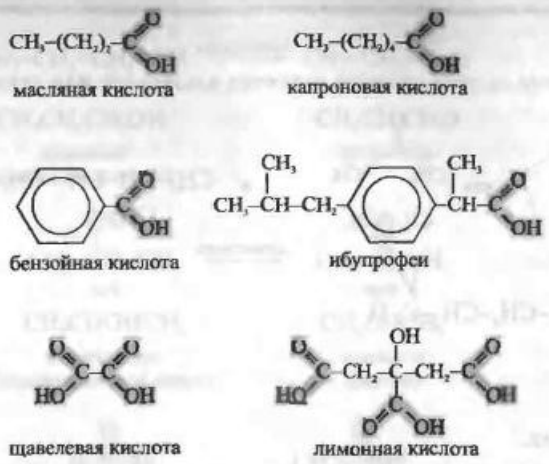
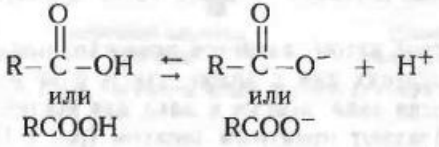
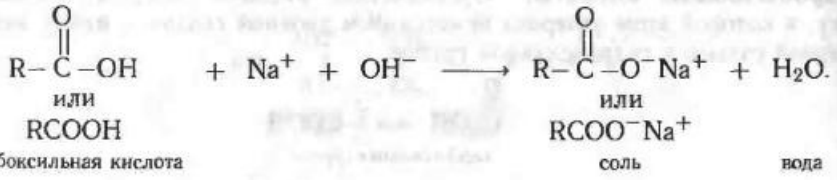


Рис. Г.17. Примеры карбоксильных кислот.

В отличие от таких неорганических кислот, как соляная кислота (HCl) и азотная кислота (HNO_3), карбоксильные кислоты — слабые кислоты и диссоциируют с образованием ионов в очень малой степени. Большинство из них диссоциированы менее чем на 2%. В результате диссоциации карбоксильной группы отщепляется кислотный ион водорода:



Стрелки показывают, что равновесие сдвинуто в сторону недиссоциированной формы. Так же как и неорганические кислоты карбоксильные кислоты нейтрализуются основаниями с образованием солей:



Бензоат натрия, являющийся натриевой солью бензойной кислоты, используется в качестве консерванта пищевых продуктов. Имеется много природных источников карбоксильных кислот. Муравьиную кислоту производят муравьи, пчелы и другие насекомые.

Органической кислотой, с которой сталкиваются наиболее часто, является уксус, представляющий собой 5%-ный раствор уксусной кислоты в воде. Его получают аэробной ферментацией этилового спирта в ходе окислительного процесса, в котором в качестве промежуточного соединения образуется ацетальдегид:

Уксусную кислоту используют в качестве исходного вещества при производстве текстильных материалов и пластмасс. Некоторые простые карбоксильные кислоты имеют очень неприятный запах. Масляная кислота отвечает за запах прогорклого масла и частично за запах тела. Сильный запах определенным сортам сыра придают карбоксильные кислоты с более длинными цепочками, такие как капроновая кислота. Карбоксильные кислоты с 12 и более атомами углерода называют жирными кислотами.

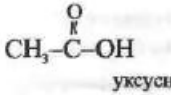
Многие встречающиеся в природе карбоксильные кислоты содержат более одной карбоксильной группы. Лимонная кислота, которая присутствует в плодах всех цитрусовых культур и придает им характерный терпкий запах, содержит три карбоксильные группы. Щавелевая кислота с двумя карбоксильными группами токсична в больших дозах. Она присутствует в ревене, томатах и других овощах. Она является сильным окисляющим агентом, используемым для удаления ржавчины и пятен чернил.

Сложные эфиры. Сложные эфиры (табл. Г.4) — производные карбоксильных кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен группой R′:

сложный эфир

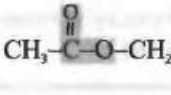
или RCOOR′.

Например, сложный эфир этилацетат образуется при замещении атома водорода в –COOH группе уксусной кислоты этиловой группой:



уксусная кислота

или CH_3COOH

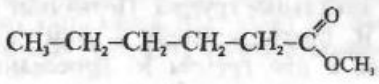


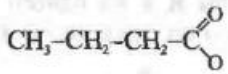
этилацетат

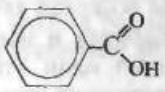
или $CH_3COOC_2H_5$.

Пример Г.17.

Укажите, какие из этих веществ являются карбоксильными кислотами, а какие — кетонами.

а 

б 

в 

Решение.

1. Метильная группа присоединена к группе Это соединение является метиловым сложным эфиром, это метилгексонат.
2. Атом водорода присоединен к группе Это соединение — масляная кислота.
3. Как и в предыдущем случае, это соединение является кислотой, это бензойная кислота.

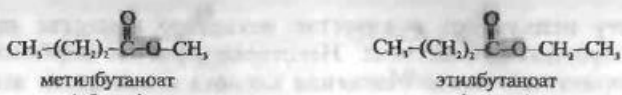


Рис. Г.18. Два сложных эфира, определяющих запах яблока и ананаса, различаются единственной $-CH_2$-группой.

Названия сложных эфиров образуются от названий кислот, из которых они получаются. Сложные эфиры широко встречаются в природе и придают вкус многим фруктам и запах многим цветам. Большое количество сложных эфиров было синтезировано в качестве добавок, придающих вкус и запах блюдам и напиткам. Интересно заметить, что всего лишь небольшое изменение в группе R способно значительно изменить восприятие запаха сложного эфира. Различие запаха яблока и ананаса, например, связано всего лишь с одной $-CH_2$-группой (рис. Г.18).

Многие ароматы духов определяются сложными эфирами. Например, бензилацетат является основным компонентом масла жасмина. Этилацетат — полезный растворитель лаков, красок и лака для ногтей.

Пример Г.18.

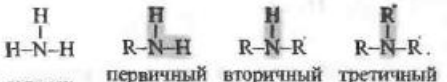
Напишите формулы следующих веществ: (а) уксусной кислоты, (б) метилацетата и (в) пентановой кислоты.

Решение.

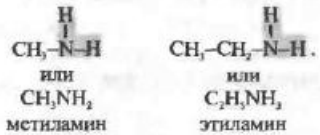
1. CH_3COOH.
2. CH_3COOCH_3.
3. $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$.

Амины и амиды. Многие важные органические соединения, как встречающиеся в природе, так и синтетические, содержат азот. Два важных класса органических соединений, содержащих азот, — амины и амиды.

Амины можно представить как производные аммиака (NH_3), в котором один, два или три атома водорода заменены на алкильные группы. Первичные амины содержат два атома водорода и одну группу R, присоединенные к атому азота. Вторичные амины содержат один атом водорода и две группы R, присоединенные к атому азота, а в третичных аминах имеются три группы R и ни одного атома водорода, присоединенных к атому азота. Общие формулы этих трех типов аминов показаны ниже:



Двумя самыми простыми аминами являются метиламин и этиламин:



При разложении большинства органических материалов выделяются амины, многие из которых имеют неприятный рыбный запах. Запахи, ассоциирующиеся со

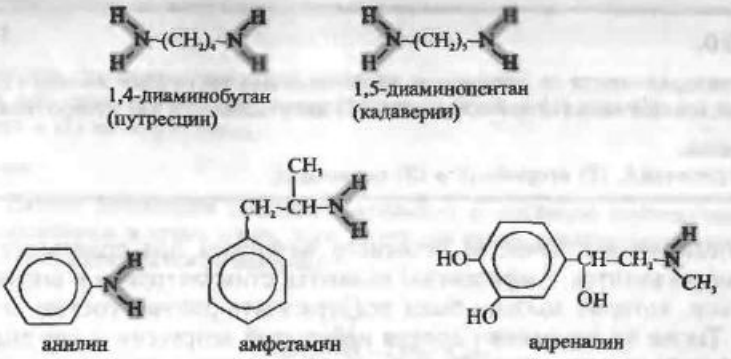


Рис. Г.19. Примеры аминов.

станциями переработки сточных вод и мясоперерабатывающими предприятиями, в основном вызваны аминами. Двумя особенно неприятными аминами являются кадаверин и путресцин, образующиеся в результате бактериального разложения белков. Также частично этими аминами обусловлен запах разлагающегося мяса (рис. Г.19).

Важные амины, которые в своей структуре содержат бензольные кольца, — анилин, амфетамин и эпинефрин (обычно называемый адреналином) (рис. Г.19).

Пример Г.19.

Изобразите строение следующих веществ и укажите, какие из них первичные, вторичные и третичные амины.

1. Пропиламин $C_3H_7NH_2$.
2. Метилбутиламин $CH_3NHC_4H_9$.
3. Триметиламин $(CH_3)_3N$.

Решение.

1. Данное соединение содержит пропильную группу, присоединенную к атому азота амина. Азот имеет три связи. Так как имеется только одна алкильная группа, то данное соединение является первичным амином:

$$CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}}-H.$$

2. Данное соединение имеет по одной метильной и бутильной группе, присоединенных к атому азота. Это вторичный амин:

$$CH_3-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_2CH_2CH_2CH_3.$$

3. Данное соединение имеет три метильных группы, присоединенные к атому азота. Это третичный амин:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_3.$$

Пример Г.20.

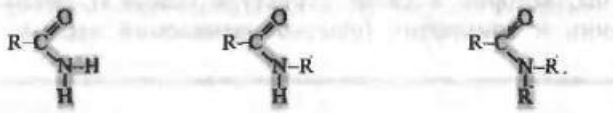
Укажите, являются ли первичным, вторичным или третичным аминами следующие соединения: (1) триоктиламин, (2) дибутиламин и (3) изопропиламин?

Решение.

(1) третичный, (2) вторичный и (3) первичный.

Анилин используется в качестве исходного материала при производстве красок и некоторых медикаментов. Амфетамины являются стимуляторами и широко использовались людьми, которые должны были поддерживать рабочее состояние или боевую готовность. Также их применяют против небольшой депрессии и для подавления аппетита при борьбе с ожирением. Эпинефрин и родственное соединение артеренол или норадреналин выделяются надпочечниками и играют важную роль в ограничении кровяного давления и минутного сердечного выброса.

Амиды являются производными карбоксильных кислот, в которых группа –OH заменена аминогруппой (–NH_2, или –NHR, или –NRR′). В отличие от аминов атом азота в амидах присоединен к группе –C=O. Ниже показаны общие формулы трех типов амидов:



или $RCONH_2$ простой амид

или $RCONHR'$ монозамещенный амид

или $RCONR'R''$ дизамещенный амид

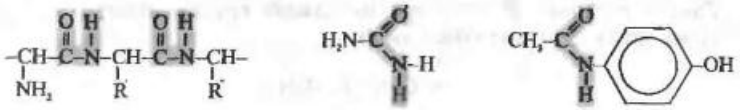
Один из простейших амидов — ацетамид. В названии амида используется название соответствующей карбоксильной кислоты или ее иона:

или CH_3COOH уксусная кислота

или CH_3CONH_2 ацетамид

Амидные функциональные группы присутствуют во многих важных биологически активных соединениях, в том числе в белках и в мочевине, конечном продукте человеческого метаболизма пищевых белков (рис. Г.20).

Большое количество амидов было синтезировано с целью их использования в качестве медицинских препаратов. Например, ацетаминофен, активный компонент обезболивающего препарата тиленола, — это амид (рис. Г.20). Также амиды являются важными промежуточными веществами при производстве нейлона и других полимеров.



часть белка мочевина ацетаминофен

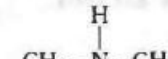
Рис. Г.20. Примеры амидов.

Пример Г.21.

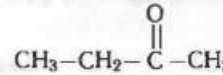
Изобразите строение следующих веществ и укажите, к каким классам веществ они принадлежат: (1) метилэтиламин, (2) 3-пентанон, (3) масляная кислота и (4) метилацетамид.

Решение.

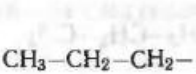
1. Данное соединение содержит метильную и этильную группы, присоединенные к атому азота. Азот имеет три связи, следовательно, третья связь занята атомом водорода:



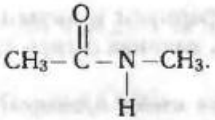
2. Данное соединение содержит пять атомов углерода и к третьему атому углерода присоединен атом кислорода кетонной группы:



3. Данное соединение содержит четыре атома углерода и является карбоксильной кислотой:

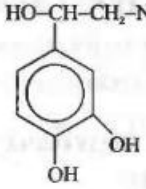


4. Данное соединение образовано из ацетамида в результате присоединения метильной группы:



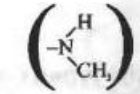
Пример Г.22.

Назовите все функциональные группы эпинефрина, который используется для снятия аллергических реакций:

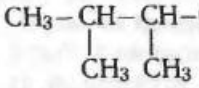
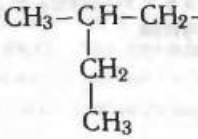
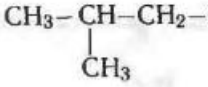
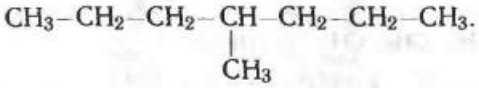


Решение.

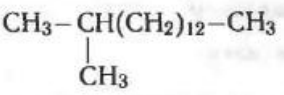
Три спиртовых группы и вторичная аминогруппа:



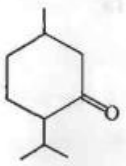
Вопросы и задачи

1. Напишите названия следующих алканов:
   а. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$;
   б. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$;
   в. $CH_3-CH_2-CH_3$;
   г. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$.
2. Напишите названия следующих алканов:
   а. 
   б. 
   в. 
   г. 
3. Почему углерод образует так много соединений с кислородом, азотом и водородом?
4. Напишите структурные формулы и названия членов гомологического ряда насыщенных углеводородов, начиная с двух атомов углерода и заканчивая шестью атомами углерода.
5. Какой самый малый алкан имеет изомеры?
6. Нарисуйте и назовите изомеры пентана.
7. Назовите и нарисуйте изомеры гексана, которые в названиях содержат слово «бутан».
8. Нарисуйте структурные формулы следующих соединений:
   а. цис-2-бутен;
   б. 1-гексен;
   в. пропен;
   г. 1-пентен.
9. Нарисуйте структурные формулы следующих соединений:
   а. циклогексен;
   б. 3-метил-1-бутен;
   в. 3,6-диметил-2-октен;
   г. 2-метил-2-бутен.
10. Нарисуйте пять различных структурных изомеров углеводорода с формулой C_6H_{14}.
11. Какое другое распространенное название имеет этин?

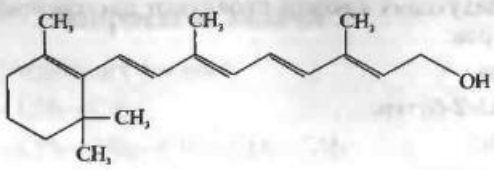
12. Какие из следующих алкенов проявляют цис-трансизомерию? Нарисуйте структуры изомеров:
    а. 1-бутен;
    б. 2-метил-2-бутен;
    в. 2-бутен;
    г. 1-хлорпропен.
13. Какие из следующих алкенов проявляют цис-трансизомерию? Нарисуйте структуры изомеров:
    а. 3-метил-4-этил-3-гексен;
    б. 2-пентен;
    в. 2,3-дихлор-2-бутен;
    г. 1-пентен.
14. Нарисуйте структуры каждого из следующих соединений:
    а. 2,3-дихлорпентан;
    б. 1,4-дихлорциклогексан;
    в. 3-этилпентан;
    г. 1-бромбутан.
15. Нарисуйте структуры каждого из следующих соединений:
    а. 2,3-диметил-2-бутен;
    б. цис-2-бутен;
    в. 1,1-диметилциклопентан;
    г. 2,3-дихлорбутан.
16. Назовите функциональные группы каждого из следующих соединений:
    а. Ацетон, CH_3COCH_3;
    б. Масляная кислота, $CH_3CH_2CH_2COOH$;
    в. Метилацетат, CH_3COOCH_3.
17. Назовите все функциональные группы каждого из следующих соединений:
    а. Глутаровый альдегид, $OHCCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$;
    б. Глицин, H_2NCH_2COOH;
    в. Щавелевая кислота, HOOCCOOH.
18. Назовите все функциональные группы каждого из следующих соединений:
    а. Половой аттрактант женских особей тигровой моли



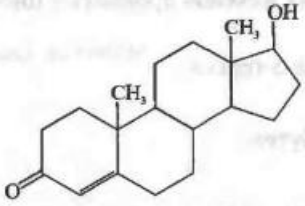
    б. Компонент масла перечной мяты



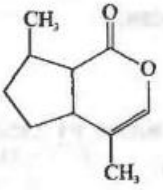
в. Витамин А



г. Тестостерон



д. Непеталактон, компонент кошачей мяты



е. Анестетик следующего строения

$$CH_2{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2.$$

19. Циклогексан и 1-гексен имеют одинаковую молекулярную формулу C_6H_{10}. Напишите их структурные формулы.
20. Назовите следующие соединения:
    а. $(CH_3)_3CCH{=}CHCH_2CH_3$;
    б. $CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_4CH_3$;
    в. $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$.
21. Нарисуйте формулы следующих веществ:
    а. Метилацетилен;
    б. Метилпропилацетилен;
    в. Метилбутилацетилен.
22. Напишите общие формулы следующих классов веществ:
    а. Карбоксильная кислота;
    б. Кетон;
    в. Спирт;
    г. Сложный эфир.

23. Напишите общие формулы следующих классов веществ:
    а. Амин;
    б. Амид;
    в. Эфир;
    г. Альдегид.
24. Какие химические названия имеют следующие материалы:
    а. Спирт для протирки;
    б. Древесный спирт;
    в. Зерновой спирт;
    г. Антифриз.
25. Напишите структурную формулу ароматического спирта фенола.
26. Метанол окисляется в две стадии. Какое вещество получается в результате первой стадии окисления?
27. Из каких двух веществ можно получить сложный эфир этилацетат?
28. Какое вещество следует использовать в реакции с амином, чтобы получить амид?
29. Какое вещество следует использовать в реакции со спиртом, чтобы получить сложный эфир?
30. Вещество какого типа отвечает за фруктовый запах банана?
31. Какое вещество делает укусы некоторых насекомых болезненными?
32. Чем этиленгликоль отличается от этанола?
33. Для чего используется изопропиловый спирт?
34. Напишите структурную формулу ароматической карбоксильной кислоты — бензойной кислоты.
35. Какое объемное процентное содержание спирта в 96-градусном виски?
36. Этиловый спирт получают в процессе ферментации. Напишите два вещества, которые взаимодействуют с образованием этилового спирта.
37. Почему при приготовлении сиропа от кашля используют этиловый спирт, а не метиловый?
38. Что образуется в результате окисления этилового спирта?
39. Напишите химическую реакцию, иллюстрирующую кислотные свойства уксусной кислоты.
40. Какова разница между альдегидом и кетоном?
41. Нарисуйте структуру следующих веществ:
    а. ДДТ: пара-дихлордифенилтрихлорэтан;
    б. ДДЭ: пара-дихлордифенилдихлорэтен;
    в. Нафталин;
    г. Пентахлорфенол.
42. Нарисуйте структуру следующих веществ:
    а. Формальдегид;
    б. Этилацетат;
    в. Этиловый спирт;
    г. Ацетон.

43. Нарисуйте структуру следующих веществ:
    а. Уксусная кислота;
    б. Метиламин;
    в. Метиловый спирт;
    г. Фенол.
44. Сравните запах масляной кислоты и метилбутирата.
45. Укажите, являются ли первичным, вторичным или третичным аминами следующие соединения:
    а. Этиламин;
    б. Метиламин;
    в. Диметиламин;
    г. Диэтиламин;
    д. Триметиламин;
    е. Триэтиламин.
46. Назовите следующие функциональные группы:
    а. $-NH_2$;
    б. $-CHO$;
    в. $-COOH$;
    г. $-COOCH_3$.
47. Назовите следующие функциональные группы:
    а. $-CONH_2$;
    б. $-OH$;
    в. $-CO-$;
    г. $-O-$.
48. Напишите структурные формулы каждого из веществ, для которых известно следующее:
    а. Четыре атома углерода с двойной связью у атома углерода 2;
    б. Кетон, содержащий три атома углерода;
    в. Карбоксильная кислота, содержащая 12 атомов углерода и двойную связь у атома углерода 6.
49. Напишите структурные формулы каждого из веществ, для которых известно следующее:
    а. Метиловый эфир с четырьмя атомами углерода, линейная цепь, карбоксильная кислота;
    б. Третичный амин с тремя этиловыми группами;
    в. Альдегид, содержащий два атома углерода;
    г. Метиламид пропионовой кислоты.

50. Напишите структурные формулы следующих ароматических соединений:
    а. Толуол;
    б. 1,3-диметилбензол (метильные группы находятся в орто-, мета- или пара-положении?);
    в. пара-диметилбензол.
51. Нарисуйте структурные формулы следующих ароматических соединений:
    а. Мета-дихлорбензол;
    б. 1,2-диметилбензол;
    в. 3-бромтолуол.
52. Сколько структурных формул можно нарисовать для тетрахлорбензола?
53. Чем бензол отличается от циклогексана?
54. Какое соединение получится, если один атом водорода в молекуле бензола заменить на метильную группу?
55. Нарисуйте строение и назовите молекулу, которая образуется при конденсации двух бензольных колец.
56. В каком положении будут находиться две этильных группы, если их присоединить к противоположным углам бензольного кольца?

Приложение Д. Ответы на задачи и вопросы с четными номерами

Глава 1

2. Так как в наше время реакции ядерного синтеза протекают в звездах, то логично принять, что эти реакции образования атомов протекали в течение тысячелетий. Большое количество водорода во Вселенной — это избыточный реакционный материал, а не продукт реакций ядерного синтеза.
4. Железо, кислород, кремний и магний. Распределения элементов по массам не происходит из-за того, что некоторые элементы соединяются с другими с образованием химических соединений. Распределение элементов на Земле определялось температурами плавления и плотностями химических соединений.
6. Связанная в минералах вода выделялась при нагревании внутренней части Земли. Водород и кислород, выделявшиеся из внутренней части Земли, соединялись между собой со взрывом.
8. В процессе фотосинтеза энергия Солнца превращает диоксид углерода и воду в простые углеводы и кислород.
10. Железные банки корродируют быстрее с образованием ржавчины. Алюминий корродирует медленнее с образованием оксида алюминия.
12. Проволока, трубы и монеты.
14. Пивные банки, кухонная утварь и домашние приборы.
16. Свойства стали зависят от процентного содержания углерода. Сталь с низкими содержанием углерода — мягкая, а сталь с высоким содержанием углерода — твердая.
18. б. Африка.
20. Слово «биотический» относится к живым объектам в окружающей среде, таким как растения, животные, грибки и бактерии. Слово «абиотический» относится к неживым объектам и понятиям окружающей среды, таким как температура, дождь, питательные вещества и солнечный свет.
22. Потребители неспособны использовать энергию Солнца для получения необходимой пищи. Для получения питательных веществ и энергии они должны потреблять растения или другие живые организмы. Потребителей можно подразеделить на четыре основные группы: травоядные, плотоядные, всеядные и падальщики.
24. Энергия выражает способность произвести работу или произвести изменение. Четырьмя формами энергии являются химическая, электрическая, кинетическая и потенциальная энергии.
26. При любом превращении энергии некоторая ее часть теряется в форме теплоты. Для того, чтобы при работе автомобильного двигателя выделяющаяся теплота не разрушила его, двигатель необходимо охлаждать.
28. 100 единиц.
30. Эти люди не обладают достаточными количествами растительных ресурсов, чтобы обеспечивать ими животных, которые в свою очередь обеспечили бы людей адекватным питанием.
32. C, H, N, O и S, P, Fe, Mg, Ca.
34. а. 0,54 М;

    б. 0,027 М;

    в. 0,054 М.

36. а. 5,15 г;

    б. 5,15%;

    в. 0,54 ммоль/мл.

38. 0,05 *M*.

40. а. 100 ppb;

    б. 250 ppm;

    в. 1 ppm.

42. 0,5 ppm, 500 ppb.

44. а. 0,00056 *M*;

    б. 0,54 ppm.

46. Диоксид углерода из атмосферы, фотосинтез.

48. Разлагают сложные органические соединения на более простые химические вещества и возвращают их в почву.

50. Сахар, $C_6H_{12}O_6$.

52. $N_2 + O_2 \rightarrow NO_3^-$ (нитрат).

54. Азотсодержащие удобрения с полей с потоками дождевой воды попадают в реки и ручьи. Необработанные человеческие нечистоты содержат большие количества азота.

56. Возделывать фиксирующие азот растения, такие как клевер, и запахивать их в обратно в почву. Разбрасывать навоз и позволить почвенным бактериям раложить его.

58. CuCl, CuBr, CuI.

60. AgI, $[Ag] = 9{,}1 \cdot 10^{-9}$.

62. 0,2 ppm, 200 ppb.

Глава 2

2. а. 8192;

    б. Геометрически.

4. 35 лет.

6. 2,8%.

8. Кислоты, попадающие в почву, делают ее кислой, а карбонат кальция нейтрализует кислоты и делает ее нейтральной.

10. Повысится.

12. Соединения кальция имеют щелочную реакцию. Они нейтрализуют кислоту, находящуюся в почве.

14. В почве с более высоким содержанием песка лучше циркуляция воздуха, а также лучше поступление воды и питательных веществ.

16. Кварц попал в почву с песком или в результате разрушения больших отложений кварца.

18. 16,4 смаль/кг или мэкв/100 г. Да. Данная почва благоприятна для земледелия.

20. Гуминовые вещества.

22. Фульвокислота < гуминовая кислота < гумус.

24. Карбоксильные, фенольные, гидроксильные, алифатические гидроксильные и карбонильные функциональные группы.

26. $\alpha H_3PO_4 = 0$, $\alpha H_2PO_4^- = 0{,}8$, $\alpha HPO_4^{2-} = 0.2$, $\alpha PO_4^{3-} = 0$.

28. pH = 3,5.

30. pH = 0,6.

32. Минеральные компоненты почвы.
34. $CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$.
36. K^+[почва] $+ H_3O^+ + NO_3^- \rightarrow H_3O^-$[почва] $+ K^+ + NO_3^-$.
38. Нитрат (NO_3^-).
40. (1) Почвенные бактерии, (2) бактерии, живущие в узелках корней бобовых растений, (3) синезеленые водоросли.
42. Во влажной среде мочевина медленно разлагается с выделением аммония.
44. Суперфосфат, получаемый из фосфатных минералов или из костей.
46. 0,875.
48. Суперфосфат является относительно хорошо растворимой формой фосфора. Он имеет химическую формулу $Ca(H_2PO_4)_2$ и образуется в результате химической реакции серной кислоты с фосфатным минералом.
50. Азот, фосфор и калий.
52. б. В этом удобрении более высокое содержание фосфора.
54. Если все время использовать синтетические удобрения, не добавляя одновременно органический материал, необходимый для образования гумуса, то почва становится плотной, теряет способность удерживать питательные вещества и воду, а также способность фиксировать азот. В результате для обеспечения урожая необходимо добавлять все большие количества удобрений. Постепенно почва становится все более минерализованной и подверженной эрозии. Другой проблемой является то, что наиболее распространенные удобрения не обеспечивают необходимые количества микроэлементов.
56. В настоящее время водород, необходимый для синтеза аммиака, получают из нефти. Небольшие молекулы углеводородов, таких как пропан (C_3H_8), взаимодействуют с паром в присутствии катализатора с образованием диоксида углерода и водорода:

$$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 10H_2.$$

Таким образом, стоимость синтетических удобрений привязана к стоимости и доступности нефти. Если бы водород производился электролизом воды, то стоимость удобрений не зависела бы от нефти, диоксид углерода не выделялся бы в атмосферу, и экономилась бы энергия, необходимая для получения пара в традиционном способе.

58. Кальций, магний, сера. Внесение извести в почву обеспечивает поступление в нее кальция и магния.
60. Бор, медь, железо, марганец, молибден, цинк. Нет. Иногда их добавляют к семенам.
62. Навоз: 1–2–1. Эти величины намного меньше, чем в синтетических удобрениях.
64. $C/N > 60$. Нет. Такая смесь оказалась бы бедной, и бактериям не хватало бы питания.

Глава 3

2. См. рисунок 3.1.
4. 0,0115 атм.
6. Относительная влажность показывает, насколько атмосфера насыщена парами воды.

8. Постройте зависимость давления от расстояния от поверхности Земли (в км). При расстоянии, равном 0, давление равно 760 мм рт. ст. При расстоянии, равном 6 км, давление равно 380 мм рт. ст.
10. Максимум излучения Солнца сдвинется с 480 нм до 380 нм. На поверхность Земли будет попадать электромагнитное излучение более высокой энергии, и это будет оказывать пагубное влияние на млекопитающих.
12. Аэрозоль состоит из очень мелких частиц, которые остаются взвешенными в атмосфере и вес которых недостаточен для осаждения на поверхность Земли. Твердые частицы в воздухе имеют диаметры более 1 мкм, и такие частицы осаждаются.
14. а. Вулканический пепел, дым от лесных пожаров, переносимые ветром частицы почвы, пыльца, бактерии и океанские брызги.

    б. Зольная пыль, сажа, волокна асбеста, цементная пыль и удобрения.
16. Голубой свет с более короткой длиной волны, чем красный, больше рассеивается взвешенными в воздухе частицами. Небо мы видим в рассеянном свете, и поэтому оно имеет синий цвет.
18. а. Взвешенные в воздухе твердые частицы с диаметрами менее 2,5 мкм.

    б. Взвешенные в воздухе твердые частицы с диаметрами менее 10 мкм.
20. Чем меньше диаметры частиц, тем они опаснее. Малые частицы попадают глубоко в легкие.
22. 10 дней.
24. Буква «v» в единице ppbv означает, что величины рассчитаны через объемы.
26. а. 0,05 ppmv.

    б. 98 мкг/м^3.

    в. $1{,}2 \cdot 10^{12}$ молекул/см^3.
28. При изменении отражательной способности Земли с 0,31 до 0,38 ее температура изменилась бы с 255 К до 247 К. Увеличение взвешенных в воздухе частиц охладило бы планету.
30. Венера расположена ближе к Солнцу, чем Земля, и получает большее количество излучения. Вода под воздействием интенсивного УФ-излучения в процессе фотолиза разложилась на радикалы атомарного водорода и гидроксила. Из атомарного водорода образовался молекулярный водород и рассеялся в космосе. Из-за потери водорода вода образоваться вновь не могла. В то же самое время в результате вулканической деятельности выделялся диоксид углерода. Из-за того, что вода отсутствовала и диоксид углерода не мог в ней раствориться, карбонатные минералы образоваться не могли. Диоксид углерода накопился в атмосфере и привел к огромному парниковому эффекту.
32. Из-за очень близкого расположения к Солнцу Венера имеет слишком высокую температуру. В ее атмосфере слишком высокое содержание диоксида углерода. Марс имеет слишком низкую температуру из-за слишком большой удаленности от Солнца. Он обладает слишком маленькой атмосферой. Земля находится на идеальном расстоянии от Солнца и имеет низкую концентрацию парниковых газов, которые нагрели планету достаточно для того, чтобы вода существовала в газообразном, жидком и твердом состоянии и поддерживала жизнь.
34. Диоксид углерода.
36. При колебаниях и вращении таких двухатомных молекул, как N_2 и O_2, не происходит изменения суммарного дипольного момента.
38. Область длин волн от 7,5 до 13 мкм, в которой может пройти излучение с поверхности Земли.
40. 200 лет.

42. Процесс с положительной обратной связью имеет место, когда глобальное потепление увеличивает испарение воды из океанов, что в свою очередь приводит к повышению концентрации пара воды в воздухе. Повышенное количество пара воды вызывает большее поглощение ИК-излучения, что в свою очередь приводит к более сильному нагреванию поверхности Земли. Процесс с отрицательной обратной связью происходит, когда увеличивается облачность тропосферы. Это ведет к более сильному отражению падающего солнечного излучения и к охлаждению поверхности Земли.
44. $CH_4 \cdot 6H_2O$.
    а. Глубоко в океане.
    б. Малые молекулы занимают свободные места в центре трехмерной решетки молекул воды (льда).
    в. Глобальное потепление повышает температуру океана и из гидрата метана выделяется метан.
46. Выделяется из почвы, озер и океанов в результате микробиологической денитрификации нитратов.
48. Фторпроизводные углеводородов содержат атомы водорода, присоединенные к углероду.
50. Более важна область от 7 до 8,5 мкм. Поглощение метаном в области от 3 до 4 мкм не так важно, так как все ИК-излучение в этой области поглощают вода и диоксид углерода.
52. Первоначальная концентрация метана в атмосфере до промышленного развития по оценкам была равна 700 ppbv. Таким образом, в результате антропогенного выделения метана его концентрация в атмосфере увеличилась приблизительно на 1000 ppbv. Хотя концентрация фреона-11 меньше (268 ppbv) концентрации метана, ИК-поглощение фреоном приблизительно в 175 раз больше, чем метаном. Фреон оказывает больший парниковый эффект.
54. $\ddot{N} = N = \ddot{O}$.
    При колебании этой молекулы суммарного изменения дипольного момента не происходит. Закись азота выделяется из почвы, озер и океанов в результате микробиологической денитрификации нитратов.
56. В 2001 году температура воздуха на поверхности Земли повысится на 1°С.
58. Компании, превышающие норматив на снижение загрязнений, продают избыточное снижение другим компаниям, которые не выполняют стандарты на эмиссию парниковых газов.
60. Сформулируйте свой собственный ответ.

Глава 4

2. а. Оксиды углерода (CO, CO_2): транспорт, промышленность.
   б. Оксиды азота: транспорт, сжигание топлива в стационарных устройствах.
   в. Оксиды серы: сжигание топлива в стационарных устройствах.
   г. Легкоиспаряющиеся органические соединения: транспорт.
   д. Взвешенные частицы: сжигание топлива в стационарных устройствах.
4. К вторичным загрязняющим веществам относят вещества, которые образуются в результате химических реакций между основными загрязняющими веществами и другим компонентами атмосферы. Некоторыми примерами таких веществ

являются серная кислота, азотная кислота, сульфаты, нитраты, озон и фотохимические окислители.

6. $$C + O_2 \rightarrow CO.$$
$$CO + O_2 \rightarrow CO_2.$$
Когда имеется достаточно много кислорода, например при сжигании угля в открытом камине, протекают две последовательные реакции и образуется CO_2. Когда количество кислорода ограниченно, реакция задерживается после первой стадии и образуется CO.

8. Из природных источников выделяется в 10 раз больше CO, чем из антропогенных источников.
   а. Природные источники: метан, выделяющийся в результате разложения растительного материала (например, на рисовых полях и с желудочными газами животных) в атмосфере окисляется до CO.
   б. Естественные процессы удаления CO: превращение CO в CO_2 в атмосфере в реакции с гидроксильными радикалами, поглощение CO из атмосферы почвенными микроорганизмами.
   в. В городах повышенная концентрация CO обусловлена автомобилями, твердыми отходами, электростанциями и промышленными процессами.

10. $\ddot{N} = N = \ddot{O}$.

12. Диоксид азота удаляется из атмосферы в виде азотной кислоты и нитратов при выпадении пыли и дождей:
$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3.$$

14. Двухтактный двигатель:
   а. Работает при много большем числе оборотов в минуту;
   б. Работает при более высокой температуре;
   в. Выделяет намного больше углеводородов;
   г. Намного дешевле.

16. При большем содержании топлива в смеси количество NO в выхлопных газах снизится, а содержание CO и углеводородов увеличится.

18. В каталитическом дожигателе выхлопных газов уменьшается содержание одновременно трех загрязнителей воздуха. Оксид азота восстанавливается до NO, CO окисляется до CO_2, углеводороды окисляются до воды и CO_2.

20. а. $CO + O_2 \rightarrow CO_2$.
   б. $2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O$.
   в. $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$.

22. Свинец, в случае его присутствия в выхлопных газах, осаждается на поверхности катализатора в дожигателе выхлопных газов и мешает протеканию каталитической реакции.

24. а. Сжигание топлива в стационарных устройствах (в основном угольных).
   б. В угле содержится пирит FeS_2.
   в.
$$2SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3.$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

26. 0,11 ppm.
28. pH = 4,0.
30. (1) Обессеривание дымовых газов: оксиды азота вымываются из дымовых газов щелочным раствором. (2) Сжигание во взвешенном слое: гранулированный уголь сжигается в присутствии тонкоизмельченной извести ($CaCO_3$).
32. Оксиды серы вымываются из дымовых газов, образующийся раствор взаимодействует с щелочным материалом для перевода серы в твердую фазу:

$$2SO_2 + 2CaCO_3 + O_2 \rightarrow CaSO_4 + 2CO_2.$$

34. Сульфат кальция используют при производстве бетона и в качестве наполнителя асфальтовых дорожных покрытий.
36. Углеводороды и оксиды азота.
38. Из каждой молекулы углеводорода образуются четыре гидроксильных радикала.
40. 2 pptv, 0,002 ppbv.
42. $C_5H_{12} + {}^{\cdot}OH \rightarrow {}^{\cdot}C_5H_{11} + H_2O$. Это реакция отщепления.
44. б. Ксилол.
46. Реакция с 2-октеном быстрее.
48. $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-NO_2$.
50. Диоксид азота.
52. В 1970 году американский закон о контроле за загрязнением воздуха установил стандарты качества воздуха по пяти загрязняющим веществам: взвешенным частицам, диоксиду серы, оксиду углерода, оксидам азота и озону.
54. Американские национальные стандарты качества воздуха устанавливают концентрации, усредненные за определенный период времени, которые не должны превышаться.
56. Метанол, этанол, метил-трет-бутиловый эфир.
58. В табачном дыме содержатся все основные загрязняющие вещества, образующиеся в процессе горения, такие как оксид углерода и оксиды азота. Также в табачном дыме содержатся летучие органические соединения, такие как альдегиды (формальдегид), кетоны (ацетон), углеводороды и органические кислоты.
60. При измерении общей концентрации всех пероксиацетилнитратов в воздухе в качестве индикатора их коллективной концентрации часто используют бензо(а)пирен. Соответствующий метод анализа приведен на Интернет-странице американского Агентства по защите окружающей среды.

Глава 5

2. $6{,}25 \cdot 10^{28}$ молекул.
4. В стратосфере, в нижней части, на высоте 20–30 км.
6. 390 нм, УФА.
8. $\lambda = 126$ нм. Атомы кислорода в молекуле O_2 связаны двойной связью, в то время как атомы азота в молекуле N_2 связаны тройной связью.
10. Озон в стратосфере поглощает 95% излучения УФВ-диапазона, не давая ему попадать на поверхность Земли.
12. Озон образуется и разрушается в сложной серии протекающих в противоположных направлениях реакций, которая называется циклом Чепмена. В целом эти реакции приводят к приблизительно постоянной концентрации (стационарной концентрации) озона в атмосфере.

14. На высоте 40 км это соотношение много меньше 10^{-4}.
16.

$$O_3 + h\lambda(240\text{–}320\ \text{нм}) \rightarrow O_2 + O.$$

Скорость реакции 3 равна $K3\,[O_3]$.

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

Скорость реакции 4 равна $K4\,[O][O_3]$.

18. Разрушение озонового слоя сделает землю уязвимой для УФ-излучения.
20. $H_2O + h\nu \rightarrow {}^{\cdot}H + {}^{\cdot}OH$.
22.

$${}^{\cdot}OH + O_3 \rightarrow {}^{\cdot}OOH + O_2.$$

$${}^{\cdot}OOH + O \rightarrow {}^{\cdot}OH + O_2.$$

Суммарная реакция:

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

24. Закись азота N_2O намного менее реакционная, чем оксид азота NO.
26.

$$NO^{\cdot} + O_3 \rightarrow {}^{\cdot}NO_2 + O_2.$$

$${}^{\cdot}NO_2 + O \rightarrow NO^{\cdot} + O_2.$$

Суммарная реакция:

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

28. Сверхзвуковые самолеты во время полета выбрасывали бы большие количества водяного пара и оксидов азота.
30. а. CF_2ClCF_2Cl;
    б. CF_2ClCF_3;
    в. $CHClF_2$;
    г. CH_3CClF_2.
32. а. 114;
    б. 115;
    в. 122.
34. Время этого соединения было бы больше (приблизительно 230 лет), так как в нем меньше относительное содержание хлора.
36. Нулевым циклом (известным также как цикл задержки) называется процесс, предотвращающий участие определенных компонентов в каталитических циклах. Примером является реакция NO_2 с O_3 с образованием NO_3^-.
38. а. Ниже 195 К.
    б. Было найдено, что образующиеся кристаллы имеют состав $HNO_3 \cdot H_2O$. Это соединение называется тригидратом азотной кислоты.
    в. Диаметр 1 мкм.
40. Эти реакции являются гетерогенными, потому что протекают после адсорбции газа на поверхности частиц льда.
42.

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2{}^{\cdot}Cl.$$

$$2{}^{\cdot}Cl + O_3 \rightarrow 2ClO^{\cdot} + 2O2.$$

$$ClO^{\cdot} + ClO^{\cdot} \rightarrow ClOOCl.$$

$$ClOOCl + h\nu \rightarrow ClOO^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl.$$

$$ClOO^{\cdot} \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2.$$

Суммарная реакция:

$$2O_3 + h\nu \rightarrow 3O_2.$$

44. В нижней части стратосферы, где поляриая концентрация озона иаиболее низкая, имеется достаточно много атомов кислорода для поддержания реакции. Концентрация $ClO^{\cdot}$ должна увеличиваться (на уровне ppb) или димер ClOOCl не будет образовываться.
46. Исследовательский самолет НАСА со сложным аналитическим оборудованием на борту совершил 25 полетов в районе озоновой дыры в стратосфере над Антарктикой. Собранные данные со всей определенностью показали, что при уменьшении концентрации озона, концентрация радикала $ClO^{\cdot}$ увеличивается (рис. 5.6).
48. Галлоны, к которым относятся соединения CF_2ClBr и CF_3Br, очень эффективны при тушении пожаров.
50. а. NO_2.

    б.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2.$$
$$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O.$$

    в. Суммарная реакция: $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$.
52. Монреальский протокол.
54. а. Время жизни фторированных углеводородов намного меньше, чем у фреонов.

    б. Способность разрушать озон у фторированных углеводородов намного меньше, чем у фреонов.

    в. Более горючие, чем фреоны.

Глава 6

2. Увеличится в два раза.
4. Рентгеновское излучение > ИК-излучение > микроволновое излучение.
6. а. 0,64.

    б. 0,98.

    в. 0,50.
8. а. $см^{-1}$ ppm^{-1}.

    б. $см^{-1}$ ppb^{-1}.

    в. $см^{-1}$ $мкг^{-1}$ $м^3$.
10. а. Желтый.

    б. Синий.
12. Нет. Солнечный свет является полихроматическим.
14. а. ppm^{-1} $м^3$.

    б. $м^3/(см)(мг)$.
16. а. Инструментальный спектроскопический способ измерения вдоль края стратосферы Земли называется измерением в надире.

    б. В экспериментах с затемнением наблюдение Солнца или звезды осуществляется таким образом, что линия от объекта к измеряющему прибору проходит через атмосферу.

в. Когда спектральный прибор направляется вдоль края земной атмосферы называется измерением в направлении горизонта.

г. В экспериментах с рассеиванием измеряется солнечное излучение, рассеиваемое при прохождении через атмосферу.

18. а. В ИК-области спектра.

б. На высоте от 10 до 150 км.

в. Вплоть до 1 ppb.

г. Солнечное излучение.

д. Во время восхода или заката Солнца.

20. а. В УФ-области.

б. Измеряется озон.

в. Используется обратное рассеивание.

22. CO, углеводороды и оксиды азота.

24. Нет. Спирты дают меньший сигнал в пламенно-ионизационном детекторе по сравнению с углеводородами. Для оксигенированных видов топлива при анализе необходимо вводить корректирующий коэффициент.

26. Пропан.

28. а. Добавляется озон.

б.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \text{ (химическая активация).}$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \text{ (эмиссия света).}$$

30. В выхлопных газах автомобиля помимо оксида азота NO присутствуют и другие оксиды азота, в том числе NO_2. Если выхлопные газы проходят через нагретый катализатор на основе активированного угля, то NO_2 превращается в NO в соответствии со следующей реакцией:

$$NO_2 + C \rightarrow NO + CO.$$

При анализе выхлопных газов, обработанных таким образом, получается суммарное содержание оксидов азота NO_2 и NO. Для измерения количества оксида азота NO катализатор убирают.

32. См. рисунок 6.20.

а. Нагретая вольфрамовая нить;

б. Гибкая диафрагма;

в. Азот.

34. Нет, калибровочная кривая нелинейная.

36. а. Должен быть известен поток при стандартных условиях, чтобы было возможно рассчитать концентрацию.

б. Да, скорость уменьшается.

в. Поддерживается высокая температура.

38. См. табл. 6.2.

40. 9 мкг/м^3.

42.

	Бурый уголь	Антрацит	Битумизированный уголь
а.	40%	80%	65%
б.	35%	4%	9%
в.	1%	1%	2,8%
г.	5%	10%	11%

44. а. Горящий уголь, сжигание отходов, процессы сушки в печах.

б. Дизельные и бензиновые двигатели.

в. Железо.

46. а. В циклонных сепараторах, в которых отделяются частицы более 2,5 мкм, используется центробежная сила.

б. Импакторы представляют собой простые устройства, в которых поток газа с большой скоростью направляется на собирающую пластину. Газ резко изменяет направление своего движения, в результате чего частицы с $PM_{2,5}$ осаждаются на пластине.

в. В каскаде импакторов частицы разделяются по размерам при движении потока воздуха через сопла разного размера на серию собирающих пластин.

48. См. рис. 6.26. Рентгеновская флуоресценция используется для определения элементного состава поверхности материала. Этим методом можно определять элементы бóльшие бериллия, а определять элементы с малыми атомными номерами ($Z<11$, Na) трудно.

а. Определяются элементы на поверхности взвешенных частиц.

б. Нет, только элементы на поверхности.

в. При оценке рисков, вызываемых зольной пылью, используют метод рентгеновской флуоресценции, потому что при вдыхании частиц металлы на их поверхности будут непосредственно взаимодействовать с легкими.

50. а. У малых элементов нет внешних электронных оболочек.

б. Нет.

в. Нет, на уровне ppm.

Глава 7

2. а. Теплота испарения — это количество теплоты, необходимой для превращения 1 г жидкости в пар при температуре кипения.

б. Из-за высокой теплоемкости воды океаны поглощают большие количества теплоты без заметного повышения температуры воды.

в. Из-за высокой теплоты испарения для испарения небольшого количества воды требуется большое количество теплоты. Вода обладает лучшими охлаждающими свойствами, чем другая жидкость с меньшей теплотой испарения.

4. а. Cl^-, 19 000 ppm.

б. Na^+, 10 600 ppm.

6. а. Na^+.

б. Ca^{2+}.

8. в. Испарение.

10. Плотность воды максимальна при 4°C. Это на 4 градуса выше температуры ее замерзания. Более плотная жидкая вода оседает на дно озера или пруда, а твердая вода (лед) плавает на поверхности. Это позволяет живущим в воде организмам сохраняться под замерзшей поверхностью.

12. а. Удельной теплоемкостью называется теплоемкость 1 г вещества.

б. Теплоемкость — это количество теплоты, необходимой для повышения температуры данной массы вещества на 1°C. Для нагревания 1 г жидкой воды на 1°C требуется 1 калория теплоты. Вода имеет самую большую теплоемкость среди всех известных жидких и твердых веществ.

в. Джоуль (Дж) является единицей теплоты: 1 калория = 4,183 Дж.

14. Для нагревания свинца требуется 735 Дж. Для нагревания такого же количества воды потребовалось бы 23 849 Дж теплоты.

16. На нагревание воды требуется $4{,}18 \cdot 10^{10}$ Дж. На нагревание этанола потребовалось бы $2{,}46 \cdot 10^{10}$ Дж. Для нагревания воды требуется на $1{,}72 \cdot 10^{10}$ Дж больше, чем на нагревание такого же количества этанола.

18. Вода достигает максимальной плотности при 4°C. Необычное поведение льда является результатом открытой решеточной структуры замерзшей воды, в которой молекулы связаны водородными связями (рис. 7.4).

20. Когда теплый сезон заканчивается и температура понижается, поверхностная вода (эпилимнион) становится плотнее нижнего слоя (гиполимнион). В результате этого поверхностная вода движется вниз, перенося с собой растворенный кислород. Более глубокий слой воды (гиполимнион) поднимается наверх. Такой процесс перемешивания называется переворотом. См. рис. 7.8.

22.
$$H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-.$$
$$Kw = [H^+][OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}.$$

В чистой воде количества H^+ и OH^- равны $[H^+] = [OH^-]$.

$$[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}.$$
$$[H^+] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}.$$
$$\lg [H^+] = 7.$$

24. Повысится до значения 5,56.

26. 8,3 ppm.

28. $[CO_2] = 0$.
$[HCO_3^-] = 2{,}5$ мМ.
$[CO_3^{2-}] = 0$.
$[OH] = 0$.

30. Величина pH дождевой воды равна 5,6 из-за того, что в ней растворен диоксид углерода:
$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+.$$

32. а. $CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$.

б. $2KAlSi_3O_8 + 2H^+ + H_2O \rightarrow Al_2Si2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 2K^+$.

34. Помимо загрязнения воздуха важной причиной закисления может быть естественный процесс формирования почвы. Изменения в использовании земли и последующие изменения в произрастающей растительности, как известно, могут подкислять почву:
$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-.$$

36. Кислые шахтные воды перед сбросом нейтрализуются. Многие шахты были герметизированы, чтобы исключить доступ кислорода и воды, без которых кислоты образоваться не могут. Только такие методы частично оказались успешными.

38. 1000 м.

40. Если уровень воды в реке Миссисипи повысится, по ней смогут плавать большие суда, что будет способствовать развитию экономики. Если из Великих озер будет отведена вода, уровень воды в озерах понизится и это нанесет вред растениям и животным.
42. Когда из естественного водного горизонта удаляется большое количество воды, пористая структура минералов в водоносном горизонте может разрушиться и привести к провалу грунта. Если прекратить отвод воды, грунт не вернется на свой прежний уровень.
44. Когда вода открыта для воздействия солнечного света, большие ее количества испаряются. При испарении чистой воды концентрация растворенных веществ в остающейся воде увеличивается и вода становится более солоноватой.
46. (1) Мойте машину сточной водой из ванны. (2) Готовьте обед с чистой водой. (3) Поливайте огород дождевой водой.
48. Да, нефть будет мешать обоим процессам очистки воды. (Описание обоих методов приведено в главе 7.)
50. В процессе обратного осмоса в солевом отделение создается давление, превышающее осмотическое. При этом чистая вода из солевого отделения проходит через мембрану в отделение чистой воды (рис. 7.19в). В осмотическом процессе избыточное давление не прикладывается и вода переходит из отделения чистой воды через мембрану в отделение с соленой водой.

Глава 8

2. Загрязняющие вещества попадают в водные пути и источники со станций обработки сточных вод, фабрик, электростанций, шахт, морских буровых установок, строительных площадок, предприятий, производящих и использующих пестициды и удобрения, а также в процессе заготовки и траспортировке леса.
4. Холера, тиф, дизентерия. В США количества патогенов этих типов в питьевой воде были значительно снижены в результате дезинфекции воды хлорированием, и случаи самих заболеваний очень редкие.
6. а. Повышение температуры воды уменьшает растворимость кислорода.

   б. Понижение атмосферного давления уменьшает растворимость кислорода в воде.
8. $8{,}2 \cdot 10^{-6}$ М, 0,36.
10. $1{,}9 \cdot 10^{-9}$ М, 580.
12. Колибактерии естественным образом живут в желудочно-кишечном тракте человека. В среднем человек ежедневно с фекалиями выделяет миллиарды этих бактерий. Колибактерии безвредны и не вызывают заболеваний, но их присутствие в воде является индикатором ее загрязнения фекалиями.
14. а. Показатель биологического потребления кислорода — мера способности органического материала в пробе потреблять растворенный кислород.

    б. Показатель биологического потребления кислорода определяется экспериментально в результате добавления гетеротрофических микроорганизмов в разбавленный сток или пробу воды, насыщения пробы воздухом и инкубирования в течение 5 дней. После этого в пробе измеряется содержание кислорода. Биологическое потребление кислорода определеяется в результате сравнения количеств исходного и конечного растворенного кислорода. Снижение количества растворенного кислорода (мг/л) в ходе эксперимента — биологическое потребление кислорода в разбавленной пробе.

16. В реке вода ниже по течению от места сброса органических веществ восстанавливается достаточно быстро после его прекращения, если течение в ней свободное и быстрое. Органический материал при этом разбавляется, и вода насыщается кислородом при попадании на поверхность. В озерах, в которых течение воды очень слабое, восстановление протекает значительно дольше.
18. При эвтрофикации образуется плотный слой из растений, плавающий на поверхности воды. Синезеленые водоросли, бурно разрастающиеся на поверхности, выделяют неприятный запах и продукты разложения.
20. а. По аналогии с величиной pH меру электронной активности в водных растворах опередеряют как отрицательный логарифм электронной активности, обозначаемый pE.

    б. В природных водах величина pE варьируется от -12 до 25.

    в. Да, способствует протеканию процессов окисления.

    г. Нет, способствует протеканию процессов восстановления.
22. $-6{,}8$, способствует протеканию процесса восстановления.
24. 11,06, способствует протеканию процесса окисления.
26. -108 мВ, $pE = -1{,}8$, способствует протеканию процесса восстановления.
28. В пробе, возможно, содержатся несколько веществ, являющихся компонентами различных окислительно-восстановительных систем. Данная проба не дает одно стабильное показание потенциала, а все время увеличивающееся.
30. Для борьбы со льдом на дорожных покрытиях используется соль, которая потом попадает в природные воды. Кроме того, соль в природные воды может попадать со стоками предприятий.
32. Осадки забивают ирригационные каналы и засоряют порты. Токсичные вещества могут сорбироваться на поверхности осадков и концентрироваться в результате этого. В результате подавления фотосинтеза в мутной воде засыпанными оказываются нерестилища.
34. Повышение температуры увеличивает температуру водных организмов, скорость дыхания и потребление кислорода. Растворимость кислорода в воде при повышении температуры уменьшается. Это может оказаться фатальным для некоторых видов рыб. Температура контролирует жизненные циклы живущих в воде организмов.
36. а. $Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^-$.

    б. Хлор взаимодействует с органическими веществами, присутствующими в воде, с образованием хлорированных углеводородов, которые могут обладать канцерогенными свойствами.

    в. Озонирование.
38. Твердые вещества и взвешенные вещества.
40. Аэробные бактерии разлагают все оставшиеся в воде органические материалы, потребляющие кислород.
42. Добавляют сульфат алюминия или известь для осаждения фосфата в виде нерастворимых фосфатов алюминия или кальция. Биологические методы.
44. В отличие от фосфора осадить нитраты непросто, так как нитраты не образуют нерастворимых форм соединений.
46. а. $NH_4^+(\text{водн.}) + 2O_2(\text{водн.}) + H_2O \rightarrow NO_3^-(\text{водн.}) + 2H_3O^+(\text{водн.})$.

    б. $4NO_3^-(\text{водн.}) + 5[CH_2O] \rightarrow 2N_2(\text{газ.}) + 4HCO_3^-(\text{водн.}) + CO_2(\text{водн.}) + 3H_2O$.
48. Целью введения американского Закона о контроле над загрязнением воды было следующее: (1) применение мер Агентством по защите окружающей среды со

строгими мерами наказания, (2) создание системы выявления новых точечных источников загрязнения, (3) установление стандартов качества для сбрасываемых сточных вод, (4) установление стандартов предварительной обработки промышленных стоков перед их сбросом и (5) обеспечение федеральным финансированием строительства новых станций обработки сточных вод.

50. а. Основные стандарты определяют уровни загрязняющих веществ на основе критериев, связанных со здоровьем людей.

б. Второстепенные стандарты основаны на критериях, которые прямо не связаны со здоровьем людей.

52. а. As 0,010 мг/д;

б. Cd 0,005 мг/л;

в. Pb 0,015 мг/л;

г. Бензол 0,005 мг/л;

д. Полихлорированные бифенилы 0,0005 мг/л.

Глава 9

2. Одна и та же проба отправляется во многие лаборатории и в них различными специалистами проводится анализ одним и тем же предлагаемым для сертификации методом для установления воспроизводимости результатов. После того, как экспертный комитет рассмотрит результаты, полученные во всех лабораториях, и установит, что аналитические измерения не зависят от того, в какой лаборатории они получены, данный метод принимается в качестве стандартного.

4. а. Анализируемое вещество — это вещество, которое определяется.

б. Матрица — это среда, в которой содержится анализируемое вещество.

6. Охлаждение до 4°C.

8. В каждую из пяти пробирок, заполненных лактозной средой, добавляется 10 мл питьевой воды. Пробирки инкубируются при 35°C в течение 48 часов. Образование газа или появление кислой среды в пробирках указывает на загрязнение воды колибактериями.

10. Колибактерии содержат β-D-галактозидазу, которая гидролизует хромогенные субстраты, такие как орто-нитрофенил-β-D-галактопиранозид, с выделением хромогена. В результате этого окраска жидкой среды становится желтой. Продается набор для проведения этого теста. Среда с добавленной пробой помещается в водяную баню при 35°C на 30 минут, желтая окраска указывает на наличие колибактерий.

12. Измеряется общее количество углерода в органических соединениях, присутствующих в пробе воды.

а. Органический углерод превращается в диоксид углерода в результате нагревания в присутствии кислорода УФ-облучением или химическими окислителями.

б. Тест на общее содержание органического углерода наилучшим образом характеризует содержание органических веществ в пробе воды. Он не зависит от степени окисления органики в воде и не учитывает присутствие в воде других элементов, таких как азот и неорганические элементы, которые могут оказывать влияние на биологическое потребление кислорода.

в. Образующийся диоксид углерода можно непосредственно измерить недисперсионной ИК-спектроскопией. Также его можно восстановить до метана и затем измерить его пламенно-ионизационным детектором. Кроме того, диоксид углерода можно определить с использованием метода титрования.

14. Рентгеновское излучение, УФ-излучение, видимый свет, ИК-излучение и микроволновое излучение.

16. а. 0,646.

б. 0,503.

в. 0,99.

18. 0,008 ppm^{-1} $см^{-1}$.

20. а. 0,425 ppm^{-1} $см^{-1}$.

б. 1,06 ppm.

22. а. См. рис. 6.1.

б. Дейтериевая лампа.

в. Стеклянные кюветы можно использовать при работе в видимой области, а при работе в УФ-области надо применять кварцевые кюветы.

24. Фосфат в водном растворе взаимодействует с молибдатом аммония в кислых условиях с образованием ванадомолибденофосфорной кислоты, которая имеет желтый цвет. Метод построен таким образом, что интенсивность желтой окраски (400–490 нм) прямо пропорциональна концентрации фосфата.

26. См. рис. 9.11.

а. Микрошприцем.

б. См. рис. 9.9 и 9.10.

в. Кондуктометрический детектор, так как все ионы хорошие проводники тока.

28. Подавитель уменьшает фоновую проводимость элюента.

30. Кондуктометрическое измерение.

32. 2000 мкСм/см.

34. Гидроксильный ион, OH^-. Он проводит ток в три раза лучше других анионов.

36. См. рис. 9.7.

38. а. Постройте калибровочную зависимость.

б. 5,65 ppm.

в. 1,4 ppm.

40. а. 1,5 ppm.

б. 20 ppm.

42. Измеренное значение pH — интенсивный фактор, который является мерой концентрации кислоты и основания, сразу способных в ступать в реакцию. С другой стороны, значение щелочности — это фактор емкости, который показывает способность воды поддерживать реакции с кислотами и основаниями.

44. Щелочность $= [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H_3O^+]$. Кислотность определяется в результате титрования до значения pH = 8,3 в конечной точке титрования.

$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a_1} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}.$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad K_{a_2} = 4{,}69 \cdot 10^{-11}.$$

46. а. Щелочность пробы 1 выше.

б. Проба 1.

48. а. Mg^{2+}, Ca^{2+}, концентрации до 250 ppm.

б. Катионообменную смолу.

в. Азотная кислота, используемая в качетсве элюента, будет подавляться гидроксидом натрия.

г. Кондуктометрический детектор.

50. а. Гамма-спектрометр имеет двойной твердотельный детектор, способный регистрировать γ-излучение при двух длинах волн, и это позволяет идентифицировать излучающий изотоп.

б. В пропорциональном счетчике имеется тонкое окошко, позволяющее проникать через него альфа- и бета-частицам в прибор, аналогичный счетчику Гейгера.

Глава 10

2. Паровые машины, работающие на дровах и угле.
4. Нефть образовалась из микроскопических морских организмов, живших в огромных количествах в прибрежных водах.
6. Природный газ, нефть и вода присутствуют одновременно в коллекторной породе. Вода занимает обычно половину порового пространства коллекторной породы.
8. Природный газ горит чисто, не оставляя остатков. Теплоотдача природного газа при горении в расчете на единицу веса выше, чем у любого другого распрстраненного вида топлива.
10. $2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O + 640$ ккал.

а. 3200 ккал.

б. 3217 ккал.

12. $2C_8H_{18} + 25O_2 \rightarrow 16CO_2 + 18H_2O + 2464$ ккал.
$2C_2H_6O + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O + 678$ ккал.
Два моля октана дают намного больше энергии, чем два моля этанола. Если сравнивать по 100 г каждого вещества, то октан дал бы 1072 ккал, а этанол 542 ккал. Из-за того, что этанол дает меньшее количество энергии в расчете на 1 г, он является менее эффективным видом топлива (в два раза менее эффективным).
14. Сера будет дезактивировать катализатор, используемый на нефтеперерабатывающих предприятиях на стадии крекинга. При горении бензина будет выделяться диоксид серы.

а. 3,7%.

б. 0,1%.

в. Нет, сера в нефти входит в состав органических серосодержащих соединений, таких как тиофен.

16. Фракционная дистилляция — это процесс разделения углеводородов в соответствии с их температурами кипения.

а. Интервал температур кипения.

б. Асфальт — это материал, остающийся в кубе после отгонки легколетучих фракций.

в. Интервал температур кипения бензиновой фракции от 70°C до 180°C.

г. Керосин — это фракция с более высокими температурами кипения от 180°C до 230°C.

18. а. $C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$.

б. В качестве катализатора используют алюмосиликат, импрегнированный калием.

в. В присутствии воздуха будет происходить окисление алкенов.

20. Каталитический реформинг — это процесс, в котором пары углеводородов прямоточного бензина нагреваются в присутствии подходящих катализаторов, например платины, и они превращаются в разветвленные углеводороды.

22. Толуол.

24. Метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метанол и этанол.

26. Метил-трет-бутиловый эфир используют для повышения октанового числа.

а. Метил-трет-бутиловый эфир получают в результате реакции метилового спирта с изобутеном в присутствии кислотного катализатора.

б. Метил-трет-бутиловый эфир был обнаружен в водных источниках и поэтому с точки зрения охраны здоровья Агентство по защите окружающей среды рекомендовало снизить его использование.

28. Структуры бензола, толуола и ксилола приведены в главе 10.

30. Нефтеносные сланцы добываются таким же образом, как и уголь. Для выделения нефти они дробятся и нагреваются в отсутствии воздуха. После выделения нефти остаются большие количества каменной породы. Из-за того, что остающаяся порода является щелочной, и в ней отсутствуют питательные вещества, мало какие растения способны будут расти на ней. При производстве каждого объема нефтеносных сланцев расходуется 2–4 объема воды.

32. Битуминозные пески состоят из песчаника, смешанного с черным, высокосернистым, похожим на смолу веществом, называемым битумом.

34. Битуминозный уголь — мягкий, а антрацит — твердый. Антрацит является лучшим видом топлива, так как он образовался из битуминозного угля под действием нагревания и высокого давления. При этом летучие соединения из него выделились, содержание воды снизилось, а содержание углерода — повысилось.

36. Уголь добывают шахтным или открытым способами. Оба способа оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду. При открытом способе остается разоренная поверхность Земли, если только не предпринять адекватные меры по ее облагораживанию. В обоих способах добычи угля получаются большие количества пустой породы, из которой может вымываться кислота, загрязняющая ближайшие водоемы.

38. $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

40. Многие недостатки угля можно устранить, если превратить его в газ или жидкость. Газообразное топливо можно произвести из угля в соответствии с несколькими различными реакциями газификации. Газ можно легко транспортировать по трубопроводам. В результате его сгорания не остается зола и не образуется диоксид серы.

42. В процессе газификации угля он превращается в синтез-газ:

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO.$$

$$CO + 3H2 \rightarrow CH_4 + H_2O.$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2.$$

Синтез-газ является удобным видом топлива, но из него образуется приблизительно в три раза меньше теплоты, чем при сгорании природного газа.

44. (1) При сгорании ископаемых видов топлива образуется диоксид углерода, являющийся парниковым газом. (2) Добыча ископаемых видов топлива ведет к отрицательными для окружающей среды последствиями.
46. 81%.
48. Расширение всех указанных видов хозяйственной деятельности сопровождается увеличением потребностей в ископаемых видах топлива.
    а. Сельское хозяйство: продукты переработки нефти.
    б. Производство питания: электричество, получаемое при потреблении угля, ядерного топлива, нефти, газа.
    в. Промышленное производство: электричество, получаемое при потреблении угля, ядерного топлива, нефти, газа.
    г. Транспорт: продукты переработки нефти.
50. Теплота, получаемая в результате сжигания угля, превращает воду в бойлере в пар высокого давления. Пар, попадая на лопатки турбины, заставляет вращаться витки обмотки в магнитном поле. При этом движении образуется электрический ток (см. рис. 10.11).
52. В 30 железнодорожных вагонах содержится негорючая порода, которая присутствовала в добываемом угле. Содержимое остальных 70 вагонов сгорает на электростанциях и вылетает через дымовые трубы в виде сгоревшего газа:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2.$$

Уголь + кислород → диоксид углерода.

54. Одна третья часть.
    а. От 10% до 20%.
    б. Диоксид углерода, выделяющийся в результате сгорания ископаемых видов топлива, должен был бы селективно удаляться из дымовых газов и концентрироваться.
56. Глубокие части океанов, соляные куполы, глубокие геологические образования, а также можно было бы превращать диоксид углерода в твердые карбонаты.

Глава 11

2. Гамма-излучение.
4. Масса α-частиц больше, чем β-частиц и у γ-излучения. Из-за их размера α-частицы легко останавливаются снаружи тела, но внутри тела вызывают больше повреждений.
6. а. $^{208}_{81}Tl$.
   б. $^{1}_{1}p$.
   в. $^{226}_{88}Ra$.
8.

	Массовое число	Атомное число
а.	Остается тем же самым;	Увеличивается на 1;
б.	Уменьшается на 4;	Уменьшается на 2;
в.	Не изменяется.	Не изменяется.

10. Химическая активность серы-35 та же самая, что и серы-32.

12. б.
14. в.
16. 17,5 г.
18. 34 мг и 2 мг.
20. Радиоактивность, попадая в трубку Гейгера, ионизирует газообразный аргон, вызывая протекание электрического тока (рис. 11.6).
22. 16,5 лет.
24. 1,5%.
26. В результате химических реакций ядерные отходы не становятся безвредными. Образовавшиеся соединения будут содержать те же самые изотопы.
28. См. табл. 11.4.
30. Единица радиации бэр учитывает скрытые повреждения живых тканей, вызванные различными типами ионизирующего излучения. Для рентгеновского излучения, γ-излучения и β-частиц 1 рад практически равен 1 бэру, но для α-частиц, из-за их большей ионизирующей способности, 1 рад эквивалентен 10–20 бэрам.
32. Да, ее возраст приблизительно 340 лет.
34. $1{,}64 \cdot 10^9$ лет.
36. а. 66 лет.

    б. 132 года.
38. 0,2% от содержащегося урана.
40. ${}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{146}_{57}\mathrm{Br} + 3{}^{1}_{0}\mathrm{n} +$ энергия.
    Медленные нейтроны проникают в ядро урана-235, и вызывают его деление.
42. См. рис. 11.12.
44. Нет, в США отработанные топливные стержни не перерабатываются. Переработка проводится во Франции и в Японии.
46. (1) Размол и химическая обработка урановой руды с целью выделения 80% U_3O_8. (2) Проведение реакции с HF с целью получения UF_6. (3) Концентрирование U-235 из смеси с U-238 диффузией или центрифугированием UF_6. (4) Превращение обратно в твердый U.
48. 30 лет.
50. $\sqrt{352/349}$.
52. (1) Захоронение. (2) Консервация. (3) Разборка.
54. U-235 бомбардируют быстрыми нейтронами для производства Pu-239 (см. главу 11). Так как при делении каждого ядра U-235 образуются 2 или 3 нейтрона, то вместо каждого ядра U-235 образуются 2 или 3 ядра Pu-239.
56. Сформулируйте свое собственной мнение.
58. Дейтерий и тритий участвуют в реакциях ядерного синтеза.
60. В четыре раза.

Глава 12

2. Цилиндрический желоб фокусирует солнечный свет на трубу, проходящую вдоль него. Находящееся в трубе масло или другая жидкость нагревается вплоть до температуры 400°C. Теплота используется для испарения воды и получения пара, который далее может вращать турбину и производить электричество. Для концентрирования солнечного света на центральном приемнике, расположенном на верхней части башни, используется циркулярное расположение гелиостатов. Перенос теплоты в центральный приемник осуществляется перекачиванием расплавленной нитратной соли. Соль нагревается приблизи-

тельно до 550°C и затем закачивается в «горячую» емкость-накопитель или прокачивается через теплообменник для получения перегретого пара. Перегретый пар используется в обычном турбинном генераторе для получения электричества. В системе параболических зеркал солнечный свет концентрируется на приемнике, расположенном в фокальных точках зеркал. Приемник поглощает энергию, отраженную концентраторами, и содержащаяся в нем жидкость нагревается приблизительно до 750°C. Из-за того, что в данной системе жидкость нагревается до более высокой температуры, чем в центральном приемнике и в параболоцилиндрическом концентраторе, достигается и более высокая эффективность. Из-за более простого устройства параболические зеркала очень привлекательны для использования в отдаленных районах.

4. Параболическое зеркало, так как жидкость, осуществляющая перенос теплоты, нагревается до более высокой температуры.
6. См. рис. 12.3.
   а. B, Al, In, Tl.
   б. N, P, Sb, Bi.
   в. Ge, GaSe, CdTe.
8. Древесина, сельскохозяйственные растительные отходы, сахарный тростник и мусор. Выделяется малое количество энергии.
10. Углекислый газ, который выделяется при горении биомассы, недавно поглотился растением из атмосферы.
12. а. Метан, содержащийся в биогазе, можно превратить в метанол:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H.$$

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH.$$

   б. Ферментация сахара и крахмала:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

   в. $(CH_2O)_n$ + анаэробные бактерии $\rightarrow CH_4$.
14. Газохол — это смесь 10%–20% этанола с бензином.
   а. Для использования метанола требуется значительная переделка обычного двигателя.
   б. Этанол можно использовать в двигателях с небольшими их изменениями.
16. а. 16 км/час.
   б. В штате Калифорния.
   в. Дания, Испания, Германия.
   г. Дания.
18. Непостоянство ветра, шум ветряных турбин и их опасность для птиц.
20. а. 80%-ная эффективность, что намного больше, чем в случае угольных генераторов.
   б. Да.
   в. Затапливается земля. Наносы ила задерживаются перед плотиной. Нарушается нерест рыб.
22. а. 1,17 В.
   б. 1,08 В.
   в. 0,56 В.

24. Эта часть энергии теряется в виде теплоты.
26. См. рис. 12.6.
    а. $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$.
    б. $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$.
    в. В материале мембраны имеются фиксированные сульфогруппы, не способные передвигаться. Протоны перепрыгивают с одной сульфогруппы на другую.
28. Из платины.
    а. Платина является очень дорогим материалом.
    б. Можно использовать пористый углерод, покрытый платиной.
30. Это такой газ (например, H_2), критическая температура которого лежит ниже температуры окружающей среды. Какое бы давление не приложить к такому газу, он не сконденсируется в жидкость.
32. Топливный элемент фосфорнокислотного типа имеет эффективность порядка 85%, когда работает для одновременного получения электричества и теплоты, и эффективность от 36% до 42%, когда получается только электроэнергия. Эффективность угольных электростанций составляет от 33% до 35%.
    а. Нет. Топливный элемент фосфорнокислотного типа производят меньшее количество энергии в расчете на единицу веса, чем топливные элементы других типов.
    б. Нет.
    в. Да.
34. Основным достоинством топливного элемента с прямой подачей метанола является то, что метанол легче транспортировать, чем водород. Основной недостаток — то, что такой элемент очень дорогой и разработан хуже, чем другие топливные элементы.
36. Меньшее количество энергии теряется в виде теплоты.
38. Топливные элементы с расплавленным карбонатом работают при очень высоких температурах (650°C).
40. См. рис. 12.10.
    а. $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$.
    б. $H_2 + O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$.
    в. Непористый керамический материал.
42. См. рис. 12.11.
    а. $2H_2 + O^{2-} \rightarrow 4H^+ + 4e^-$.
    б. $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$.
    в. KOH.
44. См. рис. 12.11.
    а. $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$.
    б. $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$.
    в. KOH.

46. Водород выделяется из борогидрида натрия $NaBH_4$ при пропускании раствора этого вещества над катализатором.
    а. $NaBH_4$ — твердое вещество.
    б. $NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$.
48. «Энергетические шарики» представляют собой шарики из NaH.
    а. $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$.
    б. Из гидрида натрия получают шарики, которые затем покрываются пластиковой оболочкой.
    в. Гидрид натрия будет производиться из отработанного раствора NaOH, остающегося в емкости после выделения водорода из борогидрида натрия.
50. Наиболее перспективным источником энергии является энергия Солнца.

Глава 13

2. ДДТ плохо поглощается через кожу млекопитающих, но легко проникает через хитиновый панцирь насекомых.
4. В кишечнике. Для доказательства этого необходимо использовать уравнение Гендерсона–Хассельбаха.
6. Через кожу, в результате вдыхания и в результате поглощения через рот.
8. (338мг/кг)(70кг) = 23600 мг ацетаминофена или 48 таблеток.
10. Значения дозы LD_{50} для крыс позволяют предположить, что паракват более токсичен для людей, чем сильвекс.
12. Этиловый спирт окисляется в печени до ацетальдегида, который далее окисляется до уксусной кислоты.
14. Ферменты в печени переводят жирорастворимые вещества в формы, которые растворимы в воде.
16. Мутагены — это химические вещества, способные изменять гены и хромосомы, приводя к врожденным дефектам у потомства. Канцерогены — это вещества, которые вызывают рак по крайней мере у животных, а также с большой вероятностью у людей.
18. ДНК содержит в составе дезоксирибозу. РНК содержит в составе рибозу.
20. CAGTG.
22. РНК содержит в составе рибозу, а ДНК — дезоксирибозу. РНК транскрибирует урасил вместо тимина.
24. ДНК содержится в ядре клетки. У человека 46 хромосом.
26. Транскрипция и трансляция.
28. $NaNO_2 + H^+ \rightarrow HNO_2 + Na^+$.
30. См. механизм реакции на стр. 404.
32. Доброкачественная опухоль не раковая, а злокачественная опухоль — раковая.
34. Бензо(а)пирен, полиароматические углеводороды, бензол, бензидин.
36. Инициация происходит в результате взаимодействия ДНК с генотоксичным канцерогеном, который необратимо связывается с ДНК. Активация происходит спустя годы в ответ на воздействие токсичных агентов или промоутеров.
38. Концентрация канцерогенных веществ в воде достаточно низкая, так что когда люди употребляют для питья умеренное количество воды, они подвергаются воздействию не столь большого количества канцерогенных веществ, чтобы произошла инициация рака.

40. Продолжительность жизни грызунов небольшая, и рак у них развивается быстро.
42. а. Бактерии, которые используются в тесте Эймса, биологически модифицированы таким образом, что они не способны синтезировать аминокислоту гистидин. При отсутствии гистидина бактерии не способны расти.

    б. Тест Эймса выявляет мутагены.

    в. Модифицированные бактерии помещаются в среду, в которой содержатся все ингредиенты, необходимые для роста, кроме гистидина. В среду добавляется анализируемое химическое вещество. Если данное веществол не является мутагеном, рост бактерий не происходит. Если вещество — мутаген, то происходит мутация, при которой бактерии превращаются в форму, способную синтезировать гистидин, и идет рост бактерий.
44. а. Оценка опасности.

    б. Оценка зависимости отклика от дозы.

    в. Оценка воздействия.

    г. Характеристика риска.

Глава 14

2. 10 мг.
4. а. 15 ppb.

    б. 10 ppb.

    в. 5 ppb.

    г. 2 ppb.
6. Смесь ацетилена с воздухом, температура от 2400 K до 2700 K.
8. Для того, чтобы превратить капли воды в аэрозоль.
10. Лампа с полым катодом.

    а. Катод изготовлен из анализируемого металла.

    б. Лампа излучает пучок света с длиной волны, которая необходима для измерения поглощения света анализируемыми атомами в пламени.

    в. Дейтериева лампа имеет широкий спектр излучения и интенсивность излучения с интересующей длиной волны не столь большая, как у лампы с полым катодом.
12. 0,1 мкг/мл.
14. а. Метод чувствительнее к ртути.

    б. На обычном приборе оба металла одновременно проанализировать нельзя.

    в. Нет.
16. а. 15 ppb.

    б. Свинец попадает из старых свинцовых труб и припоя в местах соединения труб.

    в. Да, кислая вода растворяет свинцовые трубы быстрее.

    г. Застоявшаяся вода, которая находилась в трубах в течение нескольких часов.

18. а. Свинцовые краски были запрещены в 1978 году.

б. 2 мг/см^3.

в. Раздел X — это федеральный закон, ограничивающий использование свинцовых красок в правительственных зданиях.

20. См. рис. 6.25.

а. Рентгеновская трубка.

б. Рентгеновское излучение регистрируется под углом 90°, чтобы свести к минимуму перекрывание с падающим рентгеновским излучением.

в. Кремниевая пластина, обработанная литием.

г. Нет, рентгеновский пучок нельзя сфокусировать на маленькое пятно.

22. Концентрация свинца в пыли на салфетке слишком мала для определения рентгено-флуоресцентным методом.

24. 2,5 мкг/л (ppb). Нет, это значение не превышает максимально допустимую концентрацию.

26. а. 283,3 нм.

б. Добавляется нитрат лантана.

в. Из стеклянного контейнера в пробу может выделяться свинец.

28. Основным источником ртути в атмосфере является горящий уголь.

а. Да.

б. Да.

в. Химические вещества, краски, пластмассы, фармацевтические препараты, сталь и электрическое оборудование.

30. а. У ртути слишком низкая температура кипения.

б. В результате реакции с Sn^{2+}.

в. Не используется.

32. а. Добавляется $KMnO_4$.

б. Добавляется большее количество $KMnO_4$.

в. Да. Перед проведением анализа необходимо проверить пробу на наличие в ней летучих органических соединений.

34. Преимущества состоят в более низком пределе определения, отсутствии взрывающихся газов, отсутствии ламп с полым катодом.

а. Нет.

б. См. рис. 14.9.

в. Нет, ртуть имеет слишком низкую температуру кипения.

36. Cd^{2+}(водн.) + $2e^-$ → Cd(газ) → Cd^*(газ).

а. Эмиссионная.

б. Из-за того, что в абсорбционном варианте измеряется разница между двумя сигналами, а в эмиссионном варианте измеряется один сигнал.

в. Аргон является инертным оптически прозрачным газом.

38. Эмиссионный вариант спектроскопии намного селективнее абсорбционного.

40. См. рис. 14.8.

    а. Пробу питьевой воды в прибор вводят непосредственно без предварительной подготовки.

    б. Почву обрабатывают сильной кислотой, далее избыток кислоты нейтрализуют и разбавляют.

    в. В распылителе капли пробы водного раствора превращаются в аэрозоль.

42. а. Деионизованной водой, подкисленной HNO_3 или HCl, промывают систему между измерениями.

    б. Проба для установления реагентного фона должна содержать все те же реагенты и в том же самом объеме, как и при подготовке изучаемых проб. С этой пробой должны быть проведены все те же операции и в нем в результате приготовления должна быть кислота той же концентрации, что и в случае раствора анализируемой пробы.

    в. Выбирается проба, содержащая минимальные концентрации анализируемых веществ и известные концентрации мешающих веществ, которая даст адекватное определение корректирующего коэффициента. Добавьте в пробу интересующие элементы до концентрации порядка 100 мкг/л или в пять раз больше предела определения.

44. Мышьяк нельзя определить методом атомно-абсорбционной спектроскопии с холодным паром.

    а. 613°C в случае мышьяка и 356°C в случае ртути.

    б. Нет, пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией мышьяк определять нельзя.

    в. С низким пределом определения определять нельзя.

46. Мышьяк переводится в гидрид (AsH_3), который при комнатной температуре находится в виде пара (температура кипения −62°C). Газообразный гидрид пропускается в специальную ячейку атомно-абсорбционного спектрометра, в которой происходит разложение на атомы, измеряемые атомно-абсорбционной спектроскопией.

48. As, Sb, Se, Te.

    а. Табл. 14.3.

    б. Да, можно.

    в. Да, можно, но с более высокими пределами определения (табл. 14.1).

50. Отберите пробу. Используйте метод 200.7, чтобы установить, содержатся ли эти металлы в пробе. Далее используйте специальный метод для каждого из металлов.

Глава 15

2. Нарушения эндокринной системы вызывают синтетические химические вещества, которые блокируют, имитируют или каким-либо другим образом мешают работе нормально образующихся гормонов.

    а. Да, накапливаются.

    б. Трансгенерационные эффекты передаются от поколения к поколению.

    в. Нет, эти явления имеют место и у людей.

4. Устойчивые органические загрязняющие вещества способны нарушать функции гормонов.

   а. Перенос происходит с ветром или с водой.

   б. Некоторые устойчивые органические загрязняющие вещества испаряются из воды или с поверхности земли в воздух. Далее они возвращаются на землю со снегом, дождем или туманом.

   в. Стокгольмское соглашение подписали более 90 стран. Это дает надежду снизить или устранить производство, использование и выделение 12 ключевых устойчивых органических загрязняющих веществ, известных под названием «грязной дюжины».

6. а. Да, происходит.

   б. Нет, не растворимы.

   в. Разлагаются крайне медленно.

8. Пиретрин, никотин сульфат, ротенон и чесночное масло.

10. Оранжевым агентом называют дефолиант, который использовался американской армией во время войны во Вьетнаме.

    а. Оранжевый агент является смесью химических соединений 2,4-Д и 2,4,5-Т.

    б. 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота получается в результате взаимодействия 2,4,5-трихлорфенола с хлоруксусной кислотой.

    в. 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин может получаться в результате димеризации 2,4-Д или 2,4,5-Т.

12. а. См. рис. 15.3.

    б. Нет, эти соединения имеют разное строение.

    в. Да.

14. Некоторые из этих загрязняющих веществ, такие как альдрин, диэльдрин, полихлорированные бифенилы и диоксины, включены также в список «грязной дюжины» Стокгольмского соглашения. Но в списке американского Агентства по защите окружающей среды также присутствуют неорганические элементы, такие как ртуть, или металлорганические соединения, содержащие эти элементы.

16. а. Высокая температура плавления указывает на тенденцию низкой растворимости в воде, а низкая температура плавления — что возможно интенсивное поглощение вещества через кожу, желудочно-кишечный тракт или легкие.

    б. Химические вещества с давлением пара, превышающим 10^{-4} мм рт. ст. в основном находятся в паровой фазе и часто обладают повышенным потенциалом воздействия через дыхание, по сравнению с веществами с низким давлением пара.

18. а. Нет, не быстро.

    б. Да, быстро.

    в. Да, быстрые реакции гидролиза и фотолиза.

20.

Органическое соединение	$\log K_{ов}$
ДДТ	6,2
1,2,4-трихлорбензол	4,2
орто-дихлорбензол	3,7
бензол	2,1

По мере того, как ароматические соединения становятся более замещенными хлором, для них повышается склонность накапливаться биологически. Из этих трех соединений наименьшей склонностью накапливаться обладает бензол.

22. а. При постоянной температуре растворимость газа в жидкости пропорциональна парциальному давлению газа, контактирующего с жидкостью. Константа Генри является коэффициентом распределения вещества в системе жидкость–газообразная фаза.

б. В первом способе безразмерная константа Генри равна отношению химической концентрации вещества в газовой фазе (в воздухе) к его концентрации в водной фазе. Контсанту Генри также можно определить как отношение давления пара химического вещества, выраженного в атмосферах, к его растворимости в воде, выраженной в моль/м^3. В этом случае константа Генри имеет размерность атм·м^3/моль.

в. Большая величина константы Генри (> 103) показывает, что вещество будет испаряться из воды и накапливаться в воздухе.

24. а. Программа «PBT Profiler» позволяет оценить время полураспада вещества в атмосфере путем расчета значений для химической реакции с двумя наиболее важными атмосферными окисоителями — гидроксильными радикалами и озоном. Время полураспада рассчитывается непосредственно из констант скоростей реакций гидроксильных радикалов и озона.

б. Время полураспада химического вещества в воде, почве и осадке определяется при использовании раздела программы для расчета полного биологического разложения.

в. По прошествии 6 периодов полураспада.

26. Для диэльдрина.

28. Расчет показывает, что бензидин является устойчивым в почве (период полураспада 75 дней) и в осадке (340 дней), но не устойчив в воздухе (0,1 дня) и в воде (38 дней). Он будет накапливаться биологически в осадках и в почве.

30. 3-метилфенол является устойчивым в осадке (период полураспада 140 дней), но не устойчив в воздухе (0,25 дня) и в воде (15 дней). Он будет накапливаться биологически в осадках и в почве.

32. См. рис. 15.8.

а. С помощью микролитрового шприца.

б. Силиконовые стационарные фазы термически стабильны при высоких температурах и устойчивы химически.

в. Гелий является инертным газом и поэтому вещества пробы не будут с ним взаимодействовать. Гелий не дает фонового сигнала ни при использовании детектора захвата электронов, ни при использовании пламенно-ионизационного детектора.

34. См. рис. 15.12.

а. Детектор захвата электронов состоит из объема с двумя электродами и источника излучения. Бета-излучение источника, содержащего ^{63}Ni, сталкивается с реакционным газом (5% метана в аргоне), пропускаемым через детектор, в результате чего образуется плазма, содержащая электроны и положительные ионы. Электроны притягиваются к аноду, создавая небольшой постоянный ток. Когда в детектор попадают молекулы анализируемой пробы с высоким электронным сродством, они захватывают некоторую часть электронов и скорость накопления электронов на аноде

снижается. Детектор чувствует понижение тока и фиксирует изменение сигнала при прохождении отдельного компонента через детектор. Отклик, генерируемый в детекторе, пропорционален содержанию компонента.

б. Хлорорганические соединения являются очень электроотрицательными, и поэтому легко захватывают электроны.

в. Нет, молекулы углеводородов не захватывают электроны.

г. Пламенно-ионизационный детектор.

36. Существует некоторая вероятность, что какое-то другое органическое соединение может элюироваться с газохроматографической колонки при том же самом времени удерживания, что и анализируемое вещество. После введения соединения во вторую колонку с другой стационарной фазой измеряется второе время удерживания. Невероятно, чтобы второе соединение имело бы одинаковое время удерживания с анализируемым веществом на двух хроматографических колонках.

38. а. 505, 508, 608.

б. 525,2.

в. 1624.

40. а. 505, 508, 608.

б. 505, 508, 608.

в. 8018B, 8270D.

42. Молекулярный ион M^+ образуется при ударе электрона с высокой энергией:

$$M^+ + e^- \rightarrow M^{\cdot +} + 2e^-.$$

Масса молекулярного иона та же самая, что и у анализируемого вещества.

а. Осколочный ион меньше ионов, которые образуются из молекулярных ионов.

б. Масса молекулярного иона бензо(а)пирена равна 252.

в. Масса молекулярного иона фенола равна 94.

г. Масса молекулярного иона дибензила равна 154.

44. См. рис. 15.8.

а. С помощью микролитрового шприца.

б. Нет, гелий имеет массу 4.

в. Общий ионный ток анализируемого компонента сравнивается с калибровочной кривой.

46. Когда записывается хроматограмма всех ионов, записываются интенсивности всех масс в зависимости от времени. Когда используется метод анализа хроматографического пика отдельного иона, масс-спектрометр не анализирует всю область масс, а лишь одну интересующую массу и затем переключается на другую массу.

48. а. 1613, 613.

б. 1613.

в. 1613, 10 пг/л; 613, 0,002 мкг/л.

50. Следует использовать хромато-масс-спектрометр. Газовый хроматограф должен разделить все изомеры на отдельные пики. Если изомеры не разделились газовой хроматографией, фуран даст на масс-спектрометре осколочные ионы, которые будут отличаться по массам от диоксинов.

Глава 16

2. Устойчивый пестицид медленно распадается в окружающей среде (см. главу 15, в которой описано, как определить устойчивость химического вещества).
4. Все фосфорорганические пестициды содержат атом фосфора (рис. 16.2).
   а. Фосфорорганические эфиры, не содержащие серу.
   б. Фосфосфоротиоаты, в которых кислород, присоединенный к фосфору двойной связью, заменен на серу.
   в. Фосфосфородитиоаты, в которых к фосфору присоединены два атома серы.
6. Да, являются (рис. 16.3).
8. Нет, они неустойчивые.
10. Ацетилхолин является нейромедиатором.
12. См. рис. 15.8.
14. Фосфорорганические соединения дает слабый сигнал в детекторе захвата электронов.
16. а. Хлорат натрия, серная кислота, соли меди и другие неорганические соединения.
    б. Гербицид этого типа поглощается листьями и корнями и затем переносится по всему растению.
    в. Оранжевый агент представлял собой смесь двух химических веществ: 2,4-Д и 2,4,5-Т. Он применялся американской армией для уничтожения растительности джунглей во Вьетнаме.
18. Вспашка является традиционным способом борьбы с сорняками. При вспашке верхние 25–40 см переворачиваются и сорняки оказываются под этим слоем. После этого почва боронится, чтобы разбить крупные комки перед посевом.
20. Биохимические процессы в организмах животных отличаются от процессов в растениях.
22. См. рис. 16.7.
    а. Паракват принадлежит к классу бипиридилиевых соединений, содержащих два пиридиновых кольца.
    б. Паракват распыляется на почву и в результате уничтожает появляющиеся сорняки.
    в. Да, паракват токсичен для людей.
24. См. рис. 16.7.
26. Да, в ионной хроматографии используется градиентный режим элюирования.
28. Силикагель, оксид алюминия, смола на основе сополимера стирола и дивинилбензола, ионообменные смолы. В методе 549.1 используется смола на основе сополимера стирола и дивинилбензола.
30. Дифференциальный рефрактометр, УФ-детектор, флуоресцентный детектор, детектор рассеяния света в паре, электрохимический детектор и масс-спектрометр. В методе 549.2 используется УФ-детектор.
32. Да.
    а. Да, этот пестицид запрещен.
    б. Этилендибромид использовался как почвенный фумигант для уничтожения корневых нематод.

34. Феромоны являются средствами химической коммуникации между живыми организмами одного и того же вида.
    а. Феромон используют в ловушках насекомых.
    б. Используются пикаграммовые количества.
    в. Нет, не все феромоны являются половыми аттрактантами.
    г. Нет.
36. Да. Поисковые феромоны можно было бы использовать, привлекая муравьев в ловушки.
38. Ювенильные гормоны регулируют развитие насекомых на ранних стадиях. Они содержат эфирные и эпоксидные функциональные группировки.
40. Молекулы аналогов ювенильного гормона, структурно подобные ему, стабильные и выполняют такие же функции по отношению к личинкам насекомых, как и ювенильный гормон.
    а. Аналоги ювенильных гормонов распадаются не так быстро, как сам ювенильный гормон.
    б. Да.
    в. Под действием аналогов ювенильных гормонов недоразвитое насекомое не выходит из куколки.
42. Алламоны являются средствами химической коммуникации между видами. Такое вещество дает преимущество виду, выделяющему его. Запах скунсов удерживает хищников от нападения. Гусеницы защищают себя от птиц с помощью токсичных веществ.
44. Данный препарат представляет собой природную бактерию Bacillus thuringiensis в виде порошка, применяемого садоводами для уничтожения гусениц. Препарат используют в виде порошка или аэрозоля.
46. Они уничтожают только одни виды и нетоксичны для других.
48. Эти вещества получают из табака и из хризантем соответственно.
50. Доступно очень немного новых посевных площадей.
52. Бактерия Bacillus thuringiensis является природной почвенной бактерией, токсичной для многих гусениц, питающихся листьями. Методами генной инженерии созданы растения, производящие большое количество этой бактерии во время сезона роста.

Глава 17

2. а. Пластины.
   б. Цепи.
   в. Двойные цепи.
   г. Трехмерная решетка.
4. A_{0-1}, $B_2C_5T_8O_{22}(OH)_2$.
6. Волокна хризолита находятся в виде жил в каменных породах. На рис. 17.9 показано, что хризолитовые волокна образовались под прямыми углами к стенкам трещины. Большинство хризолитовых волокон извлекаются из месторождений, в которых длина волокна наиболее часто составляет приблизительно 1 см.
8. а. Хризолит.
   б. Провинция Квебек, Канада.

в. Южная Африка.

г. Нет, антофилит промышленно не использовали.

10. а. При 550°С.

б. Прочность увеличивается.

в. При нагревании выше 900°С происходит дегидроксилирование бруситового слоя, пока он не превратится в силикат магния.

12. а. Рубцевание тканей легких.

б. Рак плевральной выстилки.

в. Злокачественная опухоль в бронхах.

14. Нос и рот, гортань, трахея, бронхи, бронихиолы.

16. В процесс выведения частиц из легких человека задействованы носовые волоски, реснички, слизистые ткани.

18. Короткие волокна с длиной менее 10 мкм. Другие частицы имеют размеры от 50 до 200 мкм.

20. 5,9 мкм. Частицы такого размера в глубокие ткани легких попадать не будут.

22. Министерство охраны труда США было создано в 1971 году. Из-за того, что бóльшая часть вредного воздействия частиц асбеста происходит на рабочих местах.

24. а. Нет. Если просчитать 5 областей, то результат равен 0,017 волокон/см^2.

б. Нет. Если просчитать 5 областей, то результат равен 0,093 волокон/см^2.

в. Да. 0,15 волокон/см^2.

26. См. рис. 17.13.

28. Используется микроскоп с поляризованным светом. Из-за того, что асбестовые волокна являются анизотропными, они изменяют окраску при вращении предметного столика микроскопа.

30. Анализируемый воздух пропускается через фильтры. Затем фильтры открываются, и на них подсчитываются волокна с использованием фазово-контрастного микроскопа.

32. Да, содержание асбеста в воздухе в магазине превышает стандарты Министерства охраны труда США. Если использовать метод 7402, разработанный национальным институтом охраны труда США, то количество подсчитываемых волокон окажется даже больше, так как просвечивающий электронный микроскоп способен детектировать еще меньшие частицы.

34. Когда определяемый асбест физически растерт на маленькие кусочки.

36. а. K, L, M — это ближайшая, вторая и третья электронные оболочки соответственно.

б. Рентгеновский энергодисперсионный спектр — это зависимость интенсивности от энергии рентгеновского излучения, выраженной в электронвольтах.

в. Оба типа асбеста содержат магний. Положения пиков магния одинаковые для обоих минералах потому, что в методе рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии измеряются внутренние электроны.

38. Амозит содержит железо и магний.

40. Крокидолит.

42. Один пик дает потеря электронов K-оболочки, а второй пик — потеря электронов L-оболочки.

Глава 18

2. Закон об охране и вторичном использовании ресурсов.
4. Зольная пыль — это твердый материал, выбрасываемый из дымовых труб. Если в сжигаемом мусоре содержится много банок, крышек от банок и аккумуляторов, то с зольной пылью выделяется много металлов, таких как берилий, кадмий, хром, свинец и ртуть.
6. Большее количество муниципальных твердых отходов, возможно, будут перерабатывать с целью повторного использования содержащихся в них материалов только в том случае, если процесс переработки станет более эффективным и возникнет устойчивый рынок перерабатываемых продуктов.
8. К опасным относят отходы, которые оказывают значительный вред здоровью людей или окружающей среде при неправильной обработке, перевозке, хранении или утилизации. Являются ли отходы опасными, должен установить их производитель. Он же несет полную ответственность за них от производства до утилизации.
10. Коррозионные отходы.
12. Воспламеняющиеся отходы.
14. Токсичные отходы.
16. Нейтрализовать основанием, в результате чего получается вода и соль:

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow H_2O + NaNO_3.$$

18. Опасные отходы, которые не могут быть переработаны или переведены в безопасную форму, должны храниться. Методы постоянного хранения заключаются: (1) в захоронении на охраняемых территориях, (2) в закачивании в глубокие скважины и (3) в хранении в поверхностных бассейнах.
20. Подземная вода находится на глубине 20 метров, а опасные отходы закачивают на глубину 300–400 метров.
22. Это правительственная программа очистки загрязненных территорий, на которых прекращена основная деятельность. Программа финансируется за счет налогов на предприятия химической и нефтяной промышленности.
24. Национальный приоритетный список устанавливает места, где в первую очередь необходимо провести очистку территорий.
26. Извлечение химических веществ от отходов, см. пример на стр. 545.
28. До 1970 года низкоактивные ядерные отходы в США захоранивали в океане.
30. Предприятия по производству ядерного оружия и ядерные электростанции.
32. Должно пройти 10 периодов полураспада, пока радиоактивность не снизится до пренебрежимо низкого уровня. Для изотопа цезия-137 потребуется 300 лет.
34. Радиоактивные отходы хранятся в подземных емкостях.
36. Плутоний можно было бы переработать. В этом случае его следует окислить, смешать с традиционным урановым топливом и получить смесь оксидов, которые можно использовать для производства энергии на коммерческих ядерных электростанциях.
38. Место для постоянного хранения низкоактивных отходов в горах Юкка в штате Нью-Мексико.
40. Радиоактивные отходы с высокой активностью.
42. Правительство США выступает против переработки радиоактивного материала отработанных топливных стержней.

44. Трансмутация — это процесс, в ходе которого один изотоп превращается в другой. В результате бомбардировки нейтронами радиоактивные изотопы можно было бы превращать в другие нерадиоактивные изотопы.
46. Преимущества бетонирования ядерных электростанций заключаются в следующем. В этом случае рабочие подвергаются меньшему воздействию радиоактивности, чем в случае разборки атомных блоков. Радиоактивность снижается бетоном. Этот метод намного дешевле, чем разборка блоков. Недостатки метода бетонирования — при этом получается сооружение, уродующее окружающую местность, а также это место требуется охранять от вмешательства.
48. Иммобилизация в стекло, захоронение в виде отходов, переработка и использование в качестве топлива на ядерных электростанциях.
50. (1) Данное место должно быть очень сухим. (2) Каменистые породы должны быть образованы туфом. (3) Низкая вероятность сейсмической активности.
52. Не на планете Земля.

Предметный указатель

«K»-оболочка 504
«L»-оболочка 504
«M»-оболочка 504

in situ 157

ppb 27
ppm 27

salmonella typhimurium 388

Агентство по защите окружающей среды 425
Американская конференция правительственных промышленных гигиенистов 496

абиотический 22
абсорбция 79
автопротолиз 201
адсорбция 79
азотный цикл 35
активированный осадок 233
активное солнечное нагревание 333
актинолит 487
алеврит 49
алканы 557
алкены 565
алкины 568
алламон 476
альбедо 82
альдегиды 577
альфа-излучение 300
амиды 582
амины 582
амозит 486
амфибол 486
анализируемое вещество 243
анизотропный материал 497
антиклинальный затвор 275
антихолинэстеразные яды 463
антофилитовый асбест 486
антрацит 286
антропогенный 83
ароматический углеводород 569
асбестоз 492
асбестсодержащие материалы 484
астеносфера 14
атмосфера 75
атмосферное окно 97
атомная бомба 299
атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой печью 401
атомно-абсорбционная спектроскопия 396
аэрозоль 79

бензин прямой перегонки 276
бензол 569
бета-излучение 300
биогаз 338
биоконверсия 338
биологические методы контроля 471
биологическое концентрирование 440
биологическое накопление 394
биологическое потребление кислорода 222
биомасса 337
биотический 22
битум 282
битуминозные пески 282
битуминозный уголь 286
боксит 19
большой взрыв 9
бэр (биологический эквивалент рентгена) 309

Вселенная 9

вдыхание 363
верхний почвенный слой 54
ветряные турбины 339
взвешенные частицы с размером 2,5 мкм и менее ($PM_{2,5}$) 182
взвешенные частицы с размером 10 мкм и менее (PM_{10}) 178
водоносный слой 195
возобновляемые ресурсы 18

возрастание в арифметической прогрессии 48
возрастание в геометрической прогрессии 46
воспламеняющиеся отходы 521
время удвоения 48
всеядные 22
вторичная обработка 231
второй закон термодинамики 25
второстепенные загрязняющие вещества воздуха 108
второстепенные питательные вещества 59
высокоактивные отходы 538
высокоэффективная жидкостная хроматография 467

газовая хроматография 441, 464
газодиффузионный процесс 322
газообразный водород 342
галогенпроизводные органических соединений 571
галоны 144
гамма-излучение 300
гелиостаты 333
гемоглобин 110
генетический код 384
генная инженерия 62
гены 369
геотермальная энергия 341
гербициды 465
гигантские планеты 10
гидроксильный радикал 109
гидрофобность 433
гидроэнергия 341
гиполимнологический слой 201
глина 55
глифосат 466
глобальное потепление 75
гомологический ряд 558
гормоны 421
гуано 39
гумин 55
гуминовая кислота 56
гумус 54

двойная спираль 377
действие через внешние покровы 391
делокализованные электроны 570
денитрификация 37
детектор захвата электронов 441
детоксикация 368
детрит 23
диоксид серы 108
диоксин 422
дистилляция 212
дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) 423
доброкачественная опухоль 370
доза 362
допустимый предел воздействия 495
дыхание 32

единица Добсона 137

жирные кислоты 581

загрязнения, вызывающие болезни 219
закачивание в глубокие подземные слои 528
закон Бэра 159
закон Генри 202
закон о контроле над загрязнением воздуха 85
закон о политике в области обращения с низкоактивными отходами 541
закон о политике в области ядерных отходов 541
закон о предотвращении отравлений свинцовыми красками от 1971 года 399
закон о снижении опасности отравления свинцовыми красками в жилищах от 1992 года 400
закон об охране и вторичном использовании ресурсов 516
закон об утилизации твердых отходов 516
закон Стефана Больцмана 91
закон Стокса 87
замедлитель 320
злокачественная опухоль 370
зольная пыль 86

изотропный материал 497
инверсия температуры 128
инсектициды узкого действия 460
инсектициды широкого действия 460
интегрированное управление численностью насекомых 478
инфракрасный анализатор стратосферы в зоне горизонта 168
ионизирующее излучение 307
ионная хроматография 255
ископаемые виды топлива 267
испарение 193

Киотский протокол 103
Кюри 307

кадмий 395
канцерогены 369
карбаматы 460
карбоксильная группа 579
карбоксильная кислота 579
каталитический дожигатель выхлопных газов 115
каталитический реформинг 279
катионообменная емкость 53
кварц 486
кероген 282
кетоны 577
кинетическая энергия 24
кислородный цикл 37
кислотный дождь 112
кислые шахтные воды 207
колибактерии 220
коллекторная порода 274
компостирование 67
конденсация 194
константа Генри 435
кора 13
коррозионные отходы 521
космические лучи 311
коэффициент пропускания 159, 249
коэффициент распределения в системе октанол–вода 431
коэффициент сорбции 431
коэффициент сорбции, отнесенный к содержанию углерода 433
кривая радиоактивного распада 304
критическая масса 317
крокидолит 486
кругооборот воды 191

лампа с полым катодом 397
легированный кремний 336
летучие органические соединения 108
лигнит или бурый уголь 286
люизит 409

Министерство охраны труда США 495
Млечный Путь 9
Монреальский протокол 137

мантия 13
масс-спектрометрия 446
матрица 243
мезосфера 75
мезотелиома 492
мета-замещение 571
металимнологический слой 201
метастабильная молекула 142
метод газового центрифугирования 322
метод мембранной фильтрации 246
метод ферментации многих проб 246
мешочная фильтрация 88
микроскоп с поляризованным светом 497
микроскопия с поляризованным светом 497
микроэлементы 59
минерализованная вода 229
минералы 11
молекулярная спектроскопия следовых количеств в атмосфере 166
молярность 27
молярный коэффициент поглощения 159
морская вода 193
мощность 270
муниципальные твердые отходы 514
мутагены 369
мышьяк 394

Национальный институт охраны труда 499
Национальный институт профессиональной безопасности и здоровья 363

насыщенные углеводороды 558
национальный приоритетный список 530
невозобновляемые ресурсы 18
недиспергирующий инфракрасный двойной детектор 162
нейротоксины 462
нелокализованные источники загрязняющих веществ 219
ненасыщенные углеводороды 565
необработанный канализационный ил 231
неорганический 18
непахотное земледелие 465
непроницаемый слой 50
нефтеносный сланец 282
нефтехимические продукты 283
низкоактивные отходы 538
нитрификация 35
нуклеиновые кислоты 370
нулевые циклы 146

обессеривание дымовых газов 121
обессоливание 212
обогащенный уран 317
обработка земли 526
обратный осмос 212
общее содержание органического углерода 248
озон 108

озоновая дыра 147
озоновый слой 137
окисление-восстановление 225
окислительно-восстановительные реакции 368
окружающая среда 9
оксид углерода 108
оксиды азота 108
октановое число 279
окулярная шкала Уолтона–Бекетта 500
опасные отходы 513
определение ртути атомно-абсорбционной спектроскопией холодного пара 403
оптическая микроскопия 497
оптическая плотность 159, 249
оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой 405
оральное действие 363
оранжевый агент 425
органический 18
орто-замещение 571
орто-нитрофенил-β-D-галактопиранозидный тест 246
осадки 219
осаждение 194
осаждение кислот 207
осмос 213
осмотическое давление 214
основные загрязняющие вещества воздуха 108
основные питательные вещества 49
острое воздействие 362
отдельные пробы 244
отклик или реакция 366
относительная влажность 78
отходы, поглощающие кислород 219
охраняемые хранилища отходов 526

падальщики 22
пара-замещение 571
параболическое зеркало 333
парентеральное действие 365
парниковые газы 92
парниковый эффект 92
пассивное солнечное нагревание 333
патогенные микроорганизмы 220
первичная обработка 231
первый закон термодинамики 25
переворот 201
период полураспада 303
пероксиацетилнитрат 126
песок 49
пестицидная гонка 470
пиретрины 423
пиретрум 478
питательные вещества 22
питьевая вода 192
пищевые цепи 26
плазма 395
пламенно-фотометрический детектор 464
планеты земной группы 10
плодородная земля 49
плоскополяризованный свет 497
плотность 195
плотность потока излучения 158, 249
плотоядные 22
побочные продукты дезинфекции 233
поверхностная вода 209
поверхностный бассейн 528
подземная вода 192
подпочвенный слой 55
подсечно-огневой способ культивации 48
покрывающая порода 275
полихлорированные бифенилы 423
полихлорированные углеводороды 423
полициклические ароматические соединения 571
полиэлектролиты 56
полупроницаемая мембрана 213
полярные стратосферные облака 137
последствия кислотных дождей 204
потенциальная энергия 24
потребители 22
почвенный горизонт 54
пояс стабильности 301
правило 70 48
предел при кратковременном воздействии 363
предпроизводственные уведомления 430
пресная вода 191
приливная энергия 342
природные ресурсы 18
природный газ 267
притяжение Ван-дер-Ваальса 57
пробоотборник постоянного объема 177
программа установления устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ («PBT Profiler») 435
произведение растворимости 33
производители 22
промышленный смог 122
проницаемость 50
просвечивающая электронная микроскопия 502
протонный растворитель 202

Рэйчел Карсон 425

работа двухтактного двигателя внутреннего сгорания 114
работа четырехтактного двигателя внутреннего сгорания 112
рад 308
радиационное заражение 307
радиоактивный 299
радиоактивный распад 303
радиоизотопы 302
радиоуглеродное датирование 314
радон 304
разделительная колонка 441
расплавлению активной зоны реактора 322
распылитель 398
реакции присоединения 368
реакции ядерного синтеза 13
регенеративный (обратимый) топливный элемент 351
регистрационные номера CAS 430
регуляторы роста насекомых 477
релеевское рассеивание 84
рентгеновская флуоресценция 182, 400
рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия 504
ртуть 395
руды 19
рыхлый асбест 491

Солнечная система 9
Стокгольмская конвенция 422

сажа 86
санитарная мусорная свалка 516
сбережение энергии 331
свинец 395
свободные радикалы 109
сводный закон об ответственности за нарушения в области охраны окружающей среды, компенсациях и ответственности 519
сгорание 267
серпентин 486
сжигание во взвешенном слое 121
сжигание отходов 517
сжиженный нефтяной газ 285
сиверт 309
силикаты 485
синапс 463
синергический эффект 492
синтез-газ 283
система детектирования и классификации света 169
скорость осаждения частиц 87
сложные эфиры 581
слюда 486
согенерация 292
солнечная тепловая электростанция 333
солнечная энергия 332
солнечное излучение 75
солоноватая вода 193
спектрометр для построения карты общего содержания озона 169
спирты 573
средства повышения октанового числа 280
сталь 19
стандартный восстановительный потенциал 225
стерилизация насекомых 477
стратегические металлы 20
стратопауза 77
стратосфера 75
структура 49
структурные изомеры 560
счетчик Гейгера 308

Томас Роберт Мальтус 44

табачный дым 131
твердые отходы 514
твердые частицы в воздухе 83
тепловое загрязнение 219
теплоемкость 197
теплота испарения 198
теплота плавления 198
тератогены 369
термосфера 75
терпен 112
тест Эймса на канцерогенность по частоте мутаций 388
токсичность 421
токсичные отходы 521
топливные (тепловыделяющие) стержни 319
топливные элементы 343
топливный элемент с полиэлектролитной мембраной 344
топливный элемент с прямой подачей метанола 347
топливный элемент с расплавленным карбонатом 349
топливный элемент с твердым оксидом 350
топливный элемент фосфорнокислотного типа 346
торф 286

точечные источники загрязняющих веществ 219
травоядные 22
транскрипция 381
трансляция 382
трансмутация 303
тремолит 487
третичная обработка 231
тропопауза 77
тропосфера 75
трофический уровень 26

углеводород 557
углеводороды 267
углеродный цикл 30
удельная теплоемкость 198
удобрения 44
ультрафиолетовое излучение в области B 150
управляющие стержни 319
уравнение Гендерсона–Хассельбаха 365
уравнение состояния идеального газа 89
усреднение по времени 363
усредненная по времени величина 495
устойчивые органические загрязнители 421
устойчивые, биоконцентрируемые и токсичные загрязняющие вещества 429

фазово-контрастная микроскопия 499
феромон 472
фиксация азота 35
фосфорный цикл 37
фосфорорганические соединения 460
фотогальванический элемент 336
фотосинтез 17
фотохимическнй смог 108
фракционная дистилляция 276
фторуглеводороды 153
фульвокислота 56
функциональные группы 556
фураны 422

хемилюминесцентный анализатор 174
химически активные отходы 521
химическое потребление кислорода 223
хлор-фторуглеводороды 145
хлор-фторпроизводные углерода 92, 144
хлорированные углеводороды 460
хлорный цикл 144
хризолит 486
хромосомы 369

цепная реакция 317
цианобактерия 17
цикл гидроксильного радикала 143
цикл каталитического разложения NO_x 144
цикл каталитического разложения озона 143
цикл Чэпмена 140
циклоалканы 568
циклонное разделение 88

щелочной топливный элемент 348
щелочность 204

эвтрофикация 224
экзотермический 271
экосистема 22
экспериментальная станция изоляции отходов 541
электричество 267
электромагнитное излучение 81
электростатическое осаждение 87
эндотермический 272
энергетические шарики 354
энергия 267
энергия связи 272
эпилимнологический слой 201
эрозия 49
эфиры 576
эффект 363
эффективность (коэффициент полезного действия) 291
эффективность использования энергии 331
эффузионный закон Грэхема 321

ювенильные гормоны 475

ядерное деление 315
ядерный реактор с водой под давлением 319
ядерный синтез 316
ядро 13

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора и переводчика 5
Введение 6
Глава 1. **Планета Земля: полезные ископаемые, жизнь и энергия** 9
1.1. Образование Вселенной 9
1.1.1. Галактики и звезды (9). 1.1.2. Планеты нашей Солнечной системы (10). 1.1.3. Солнце (11).
1.2. Формирование слоев Земли 13
1.2.1. Почему Земля нагрелась (13). 1.2.2. Ядро (13). 1.2.3. Маития (14). 1.2.4. Кора (14). 1.2.5. Относительные содержания элементов в Земле (14).
1.3. Формирование океанов и атмосферы 15
1.4. Каменные породы и полезные ископаемые 18
1.5. Каменные породы как природные ресурсы 18
1.6. Руды и металлы 19
1.6.1. Железо (19). 1.6.2. Алюминий (19). 1.6.3. Медь (20). 1.6.4. Стратегические металлы (20).
1.7. Запасы минералов 20
1.8. Происхождение жизни на Земле 21
1.9. Неповторимость Земли 21
1.10. Окружающая среда 22
1.11. Экосистемы 22
1.11.1. Производители и потребители (22).
1.12. Поток энергии через экосистемы 24
1.12.1. Что такое энергия? (24). 1.12.2. Превращения энергии (25). 1.12.3. Пищевые цепи и трофические уровни (26). 1.12.4. Энергия и биомасса (27).
1.13. Единицы концентрации 27
1.13.1. Молярность и молярные растворы (27). 1.13.2. Количество частей на миллион (28). 1.13.3. Количество частей на миллиард (29).
1.14. Питательные циклы 30
1.14.1. Углеродный цикл (30). 1.14.2. Азотный цикл (35). 1.14.3. Кислородный цикл (37). 1.14.4. Фосфорный цикл (37). 1.14.5. Баланс природных циклов (39).
1.15. Дополнительные источники информации 40
1.16. Вопросы и задачи 40
Глава 2. **Почва Земли и сельское хозяйство: питание населения Земли** 44
2.1. Рост населения 44
2.1.1. Численные данные населения (46).
2.2. Развитие современного сельского хозяйства 48
2.3. Почва 49
2.3.1. Структура почвы (49). 2.3.2. Неорганическая составляющая (51). 2.3.3. Гумус: органическая составляющая (54). 2.3.4. pH почвы (57). 2.3.5. Эрозия почвы (58).
2.4. Питание растений 59
2.4.1. Азот (59). 2.4.2. Фосфор (62). 2.4.3. Калий (65). 2.4.4. Питательные вещества второй группы: кальций, магний и сера (65). 2.4.5. Микроэлементы (65).

2.5. Смешанные удобрения 66
2.6. Использование синтетических неорганических удобрений 67
2.7. Органические удобрения 67
2.7.1. Компостирование (68).
2.8. Новые виды растений, используемых для питания 69
2.9. Можно ли прокормить мир в будущем? 70
2.10. Дополнительные источники информации 71
2.11. Вопросы и задачи 71
Глава 3. **Атмосфера Земли** 75
3.1. Основные слои атмосферы 75
3.1.1. Изменение температуры в атмосфере (75). 3.1.2. Изменения давления и плотности в атмосфере (77).
3.2. Состав атмосферы 78
3.3. Энергетический баланс 81
3.3.1. Электромагнитное излучение (81). 3.3.2. Взвешенные твердые частицы (83).
3.4. Частицы в аэрозоле 84
3.4.1. Антропогенные источники взвешенных частиц (85). 3.4.2. Времена пребывания частиц (87). 3.4.3. Ограничение выброса частиц (87).
3.5. Единицы, используемые в атмосферной химии 89
3.5.1. Количества частиц на миллион и количества частиц на миллиард (89). 3.5.2. Количество молекул в кубическом сантиметре (89). 3.5.3. Количество микрограммов в кубическом метре (89).
3.6. Глобальное потепление и изменение климата 90
3.6.1. Тепловой баланс Земли (90). 3.6.2. Накопление атмосферного диоксида углерода (92). 3.6.3. Инфракрасное поглощение и молекулярные колебания (94). 3.6.4. Времена пребывания атмосферных газов (95). 3.6.5. Водяной пар (95). 3.6.6. Диоксид углерода (96). 3.6.7. Метан (97). 3.6.8. Закись азота (99). 3.6.9. Хлор-фторпроизводные углерода (100). 3.6.10. Воздействие на излучение (101). 3.6.11. Доказательство глобального потепления (101). 3.6.12. Влияние глобального потепления (102). 3.6.13. Борьба с угрозой глобального потепления (103).
3.7. Дополнительные источники информации 104
3.8. Вопросы и задачи 104
Глава 4. **Химия тропосферы** 108
4.1. Химические реакции в атмосфере 109
4.2. Оксид углерода 110
4.2.1. Источники CO (110). 4.2.2. Влияние CO на здоровье людей (110).
4.3. Оксиды азота (NO_x) 111
4.3.1. Источники NO_x (111). 4.3.2. Разложение NO_x в атмосфере (111). 4.3.3. Влияние NO_x на здоровье людей и на окружающую среду (112).
4.4. Летучие органические соединения 112
4.4.1. Автомобильный четырехтактный двигатель внутреннего сгорания (112). 4.4.2. Бензиновый двухтактный двигатель (114).
4.5. Загрязняющие вещества автомобилей и каталитический дожигатель выхлопных газов 115
4.6. Диоксид серы (SO_2) 118
4.6.1. Источник SO_2 (118). 4.6.2. Разложение SO_2 в атмосфере: кислотный дождь (118). 4.6.3. Влияние SO_2 на здоровье людей и окружающую среду (120). 4.6.4. Методы контроля выбросов SO_2 (120). 4.6.5. Законодательство в области контроля выбросов SO_2 (121).
4.7. Промышленный смог 122

4.8. Фотохимический смог . . . 122
4.8.1. Образование гидроксильных радикалов (122). 4.8.2. Взаимодействие гидроксильных радикалов с органическими соединениями (124). 4.8.3. Вторичные реакции образования смога (126). 4.8.4. Загрязнение тропосферы озоном (126).
4.9. Инверсия температуры и смог . . . 127
4.10. Регламентирование загрязнения воздуха . . . 127
4.11. Загрязнение воздуха в помещениях . . . 131
4.12. Дополнительные источники информации . . . 132
4.13. Вопросы и задачи . . . 132
Глава 5. **Химия стратосферы** . . . 137
5.1. Единица Добсона . . . 137
5.2. Образование озона в стратосфере . . . 138
5.3. Определение стационарной концентрации озона . . . 140
5.4. Каталитическое разложение озона . . . 142
5.4.1. Цикл гидроксильного радикала (143). 5.4.2. Цикл NO (143). 5.4.3. Хлорный цикл (144). 5.4.4. Нулевые циклы (146).
5.5. Уменьшение озонового слоя в стратосфере . . . 147
5.5.1. Уменьшение озонового слоя и состояние здоровья людей и окружающей среды (150). 5.5.2. Разрушение озона над Арктикой и центральной частью высоких широт (151). 5.5.3. Монреальский протокол (151). 5.5.4. Альтернатива хлор-фторпроизводным углерода (152).
5.6. Дополнительные источники информации . . . 153
5.7. Вопросы и задачи . . . 153
Глава 6. **Анализ воздуха и определение загрязняющих веществ** . . . 157
6.1. Адсорбционные измерения in situ (на месте) . . . 157
6.1.1. Измерения озона in situ (159). 6.1.2. Измерения диоксида углерода in situ (160).
6.2. ИК-спектрометрия . . . 163
6.3. Инфракрасные колебательные частоты . . . 164
6.4. Дистанционные измерения состава атмосферы . . . 166
6.4.1. Молекулярная спектроскопия следовых количеств веществ в атмосфере (166). 6.4.2. ИК-анализатор стратосферы в зоне горизонта (168). 6.4.3. Спектрометр для построения карты общего содержания озона (169). 6.4.4. Система детектирования и классификации света (169).
6.5. Мониторинг выхлопных веществ автомобилей . . . 171
6.5.1. Углеводороды в выхлопных газах автомобилей (173). 6.5.2. Выбросы NO_x из автомобилей (174). 6.5.3. Выбросы CO из автомобилей (175). 6.5.4. Обращение с образцами автомобильных выхлопов (177).
6.6. Мониторинг выбросов из стационарных источников . . . 177
6.7. Мониторинг выбросов SO_2 . . . 178
6.7.1. Параросанилиновый спектрофотометрический метод определения SO_2 (179).
6.8. Выброс твердых диспергированных веществ . . . 180
6.8.1. Сжигание ископаемого топлива (180). 6.8.2. Промышленные источники (180). 6.8.3. Смешанные источники (181).
6.9. Мониторинг выбросов твердых диспергированных веществ . . . 181
6.9.1. Отбор проб большого объема (181). 6.9.2. Деление частиц по размерам (181). 6.9.3. Рентгено-флуоресцентная спектрометрия (183). 6.9.4. Зольная пыль (184).
6.10. Дополнительные источники информации . . . 185
6.11. Вопросы и задачи . . . 185

Глава 7. **Водные ресурсы** . . . 191
7.1. Распределение воды на Земле . . . 191
7.2. Состав природных вод . . . 193
7.3. Кругооборот воды: рециркуляция и очистка . . . 194
7.4. Уникальные свойства воды . . . 195
7.4.1. Молекулы воды и водородные связи (195). 7.4.2. Точки кипения и плавления (195). 7.4.3. Теплоемкость (197). 7.4.4. Теплота плавления и испарения (198). 7.4.5. Зависимость плотности от температуры (200). 7.4.6. Кислотно-основные свойства (201). 7.4.7. Диоксид углерода в воде (202). 7.4.8. Щелочность (204).
7.5. Кислотные дожди . . . 204
7.5.1. Последствия кислотных дождей (204). 7.5.2. Происхождение кислотных дождей (207).
7.6. Кислые шахтные воды . . . 207
7.7. Использование воды и ее дефицит . . . 209
7.8. Использование водных ресурсов и их сохранение . . . 211
7.8.1. Транспортировка воды (211). 7.8.2. Сбережение (212). 7.8.3. Получение питьевой воды из сточных вод (212). 7.8.4. Обессоливание (212).
7.9. Дополнительные источники информации . . . 214
7.10. Вопросы и задачи . . . 215
Глава 8. **Загрязнение воды и очистка** . . . 219
8.1. Типы загрязняющих веществ в воде . . . 219
8.1.1. Точечные и нелокализованные источники загрязняющих веществ в воде (219).
8.2. Вещества, вызывающие болезни . . . 220
8.3. Отходы, поглощающие кислород . . . 221
8.4. Питательные вещества растений . . . 224
8.4.1. Предотвращение эвтрофикации (зарастания водоемов водорослями) (224). 8.4.2. Анаэробное разложение органических материалов (225). 8.4.3. Окислительно-восстановительные процессы в водных системах (225). 8.4.4. Электронная активность и величина pE (225). 8.4.5. Измерение pE (227).
8.5. Взвешенные твердые частицы и осадки . . . 228
8.6. Растворенные твердые вещества . . . 229
8.7. Тепловое загрязнение . . . 230
8.8. Загрязнение подземных вод . . . 230
8.9. Обработка сточных вод . . . 231
8.9.1. Предварительная обработка (231). 8.9.2. Вторичная обработка (233). 8.9.3. Дезинфекция хлором (233). 8.9.4. Третичная обработка (235).
8.10. Регулирование качества воды . . . 236
8.10.1. Реки и озера (236). 8.10.2. Питьевая вода (237).
8.11. Дополнительные источники информации . . . 238
8.12. Вопросы и задачи . . . 238
Глава 9. **Анализ воды и сточных вод** . . . 243
9.1. Методы отбора проб . . . 244
9.2. Типы загрязняющих веществ в воде . . . 244
9.3. Болезнетворные вещества . . . 245
9.3.1. Микробиологическое определение колибактерий (246).
9.4. Стоки, поглощающие кислород . . . 247
9.4.1. Растворенный кислород (247). 9.4.2. Общее содержание органического углерода (247). 9.4.3. Колориметрические методы (248). 9.4.4. УФ-видимый спектрометр (249).

9.5. Питательные вещества растений . . . 250
9.5.1. Спектрофотометрическое определение фосфора (250). 9.5.2. Спектрофотометрическое определение азота (251).
9.6. Растворенные твердые вещества . . . 251
9.6.1. Кондуктометрические измерения (251). 9.6.2. Электрохимические сенсоры (252).
9.7. Щелочность . . . 253
9.8. Измерение кислотности природных вод . . . 255
9.8.1. Измерение щелочности природных вод (255). 9.8.2. Сравнение кислотности, щелочности и жесткости (255).
9.9. Ионная хроматография . . . 255
9.9.1. Ионный обмен (255). 9.9.2. Разделение и детектирование анионов в ионной хроматографии (257).
9.10. Радиоактивные вещества . . . 260
9.11. Дополнительные источники информации . . . 261
9.12. Вопросы и задачи . . . 261

Глава 10. **Ископаемые виды топлива: наши основные источники энергии** . . . 267
10.1. Использование энергии: общий исторический обзор . . . 268
10.1.1. Использование энергии в наше время (269).
10.2. Энергия и мощность . . . 270
10.3. Энергия, получаемая из топлива . . . 271
10.4. Нефть . . . 274
10.4.1. Образование нефтяных месторождений (274). 10.4.2. Состав нефти (275). 10.4.3. Перегонка нефти (276). 10.4.4. Октановое число (278). 10.4.5. Нефтеносные сланцы и битуминозные пески (282). 10.4.6. Нефтехимическая промышленность (283). 10.4.7. Нефтяное загрязнение (284).
10.5. Природный газ . . . 285
10.6. Уголь . . . 286
10.6.1. Образование угольных отложений (286). 10.6.2. Состав угля (286). 10.6.3. Проблемы, связанные с использованием угля (287). 10.6.4. Газификация угля (288). 10.6.5. Сжижение угля (290).
10.7. Электричество . . . 290
10.7.1. Связывание CO_2 (293).
10.8. Дополнительные источники информации . . . 294
10.9. Вопросы и задачи . . . 295

Глава 11. **Ядерная энергия** . . . 299
11.1. Природа естественной радиоактивности . . . 299
11.1.1. Проникающая способность и скорость радиации различных типов (300). 11.1.2. Стабильность ядер (301). 11.1.3. Ядерные реакции (302). 11.1.4. Ряды радиоактивного распада (303).
11.2. Период полураспада радиоактивных изотопов . . . 303
11.3. Опасное влияние радиации на людей . . . 307
11.3.1. Почему опасна радиация? (307). 11.3.2. Факторы, от которых зависит радиационное повреждение (307). 11.3.3. Определение радиации (308). 11.3.4. Единицы радиации (308). 11.3.5. Опасные уровни радиации (309).
11.4. Ежедневное радиационное облучение . . . 310
11.4.1. Природные источники радиации (310). 11.4.2. Источники радиации, образующиеся в результате деятельности людей (312).
11.5. Использование радиоизотопов . . . 313
11.5.1. Датирование археологических и геологических событий (313).

11.6. Ядерное деление . . . 315
11.6.1. Источник энергии при ядерном делении (315). 11.6.2. Реакции деления (316). 11.6.3. Атомная бомба (317). 11.6.4. Мирное использование энергии деления ядер (318).
11.7. Ядерная энергия . . . 319
11.7.1. Реакторы ядерного деления (319). 11.7.2. Цикл ядерного горючего (320). 11.7.3. Проблемы, связанные с использованием ядерной энергии (322). 11.7.4. Ядерные реакторы-размножители (323). 11.7.5. Ядерный синтез (324).
11.8. Дополнительные источники информации . . . 326
11.9. Вопросы и задачи . . . 326

Глава 12. **Источники энергии в будущем** . . . 331
12.1. Энергосберегающее освещение . . . 332
12.2. Солнечная энергия . . . 332
12.2.1. Отопление домов и других зданий с помощью солнечной энергии (333). 12.2.2. Получение электричества с помощью коллектора солнечной тепловой энергии (333). 12.2.3. Получение электричества с помощью фотогальванических элементов (335).
12.3. Получение энергии из биомассы . . . 337
12.3.1. Сжигание биомассы (337). 12.3.2. Производства биогаза (338). 12.3.3. Получение спирта из биомассы (338).
12.4. Энергия ветра . . . 339
12.5. Геотермальная энергия . . . 341
12.6. Гидроэнергия . . . 341
12.7. Приливная энергия . . . 342
12.8. Получение энергии из газообразного водорода . . . 342
12.9. Топливные элементы . . . 343
12.9.1. Топливный элемент с полиэлектролитной мембраной (344). 12.9.2. Топливный элемент фосфорнокислотного типа (346). 12.9.3. Топливный элемент с прямой подачей метанола (347). 12.9.4. Щелочной топливный элемент (348). 12.9.5. Топливный элемент с расплавленным карбонатом (349). 12.9.6. Топливный элемент с твердым оксидом (350). 12.9.7. Регенеративный (обратимый) топливный элемент (351).
12.10. Чистые автомобили будущего . . . 353
12.11. Источники энергии XXI века . . . 355
12.12. Дополнительные источники информации . . . 356
12.13. Вопросы и задачи . . . 356

Глава 13. **Токсикология** . . . 361
13.1. Что означает токсичность? . . . 361
13.2. Типы и пути воздействия токсичных веществ . . . 362
13.3. Способы попадания токсичных веществ в организм . . . 362
13.3.1. Действие через кожу (362). 13.3.2. Вдыхание (363). 13.3.3. Оральное действие (363). 13.3.4. Парентеральное действие (365).
13.4. Доза и реакция . . . 366
13.4.1. Проверка токсичности: тест LD_{50} (367).
13.5. Вывод веществ из организма . . . 368
13.5.1. Детоксикация веществ в печени (368). 13.5.2. Окислительно-восстановительные реакции (368). 13.5.3. Реакции присоединения (368).
13.6. Тератогены, мутагены и канцерогены . . . 369
13.6.1. Тератогены (369). 13.6.2. Мутагены (370). 13.6.3. Канцерогены (370).

13.7. Нуклеиновые кислоты . . . 374
13.7.1. Фуикции нуклеиновых кислот (374). 13.7.2. Первичная структура нуклеиновых кислот (375). 13.7.3. Двойная спираль (376). 13.7.4. ДНК, гены и хромосомы (377). 13.7.5. Репликация клеток (380).
13.8. Белковый синтез . . . 381
13.9. Генетический код . . . 384
13.9.1. Механизмы повреждения ДНК (385). 13.9.2. Алкилирование ДНК (386).
13.10. Тест на канцерогенность по частоте мутаций . . . 387
13.10.1. Генетическое тестирование рака (390).
13.11. Дополнительные источники информации . . . 391
13.12. Вопросы и задачи . . . 391

Глава 14. **Металлы в окружающей среде** . . . 394
14.1. Биологическое накопление тяжелых металлов . . . 394
14.2. Токсичные металлы . . . 395
14.2.1. Атомная спектроскопия (395). 14.2.2. Пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия (396). 14.2.3. Свинец (398). 14.2.4. Ртуть (402). 14.2.5. Кадмий (404). 14.2.6. Мышьяк (408).
14.3. Дополнительные источники информации . . . 413
14.4. Вопросы и задачи . . . 413

Глава 15. **Органические вещества в окружающей среде** . . . 421
15.1. Полихлорированные углеводороды . . . 423
15.1.1. ДДТ (423). 15.1.2. Диоксин (425). 15.1.3. Полихлорированные бифенилы (426).
15.2. Устойчивые, бионакапливаемые и токсичные загрязняющие вещества . . . 429
15.3. Коэффициент распределения в системе октанол–вода . . . 431
15.3.1. Сорбция почвами (433). 15.3.2. Коэффициент сорбции, отнесенный к содержанию углерода (433). 15.3.3. Экспериментальное измерение адсорбции (435). 15.3.4. Закон Генри (435).
15.4. Использование программы Агентства по защите окружающей среды по установлению устойчивости, биоконцентрирования и токсичности веществ («PBT Profiler») 437
15.4.1. Устойчивость (437). 15.4.2. Биоконцентрирование (437). 15.4.3. Токсичность (438).
15.5. Анализ устойчивых органических загрязнителей в окружающей среде . . . 440
15.5.1. Газовая хроматография (441). 15.5.2. Анализ полихлорированных бифенилов и полициклических ароматических углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии (446). 15.5.3. Масс-спектрометрия (446). 15.5.4. Хромато-масс-спектрометрия (449). 15.5.5. Анализ диоксинов и фуранов методом хромато-масс-спектрометрии (452).
15.6. Цитированная литература . . . 452
15.7. Дополнительные источники информации . . . 452
15.8. Вопросы и задачи . . . 453

Глава 16. **Инсектициды, гербициды и регулирование количества насекомых** . . . 460
16.1. Фосфорорганические соединения . . . 461
16.2. Карбаматы . . . 462
16.3. Передача нервных импульсов . . . 463
16.4. Анализ фосфорорганических инсектицидов в воде . . . 464
16.5. Газовая хроматография с пламенно-фотометрическим детектором . . . 464
16.6. Гербициды . . . 465
16.6.1. Анализ гербицидов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (467). 16.6.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография (467).

16.7. Проблемы, вызываемые синтетическими пестицидами . . . 469
16.7.1. Пестицидная гонка (469). 16.7.2. Влияние на здоровье людей (470).
16.8. Альтернативные методы регулирования количества насекомых . . . 471
16.8.1. Химические средства общения (472).
16.9. Биологическое регулирование . . . 477
16.10. Стерилизация . . . 477
16.11. Будущее сельского хозяйства: снижение зависимости от химикатов . . . 478
16.12. Новые виды сельскохозяйственных растений . . . 479
16.13. Можно ли прокормить мир в будущем? . . . 480
16.14. Дополнительные источники информации . . . 480
16.15. Вопросы и задачи . . . 481

Глава 17. **Асбест** . . . 484
17.1. Силикаты . . . 485
17.2. Трехмерные решетки и слои . . . 486
17.3. Длинноцепочечные силикаты: асбест . . . 486
17.4. Амфиболы . . . 486
17.5. Серпентины: хризолит . . . 489
17.6. Физические свойства асбестовых минералов . . . 490
17.7. Термические свойства асбеста . . . 490
17.8. Химическая устойчивость асбеста . . . 491
17.9. Заболевания, вызываемые асбестом . . . 491
17.10. Респираторная система . . . 492
17.11. Перенос волокон . . . 494
17.12. Регламентирование использования асбеста . . . 495
17.13. Аналитические методы идентификации асбестовых волокон . . . 496
17.13.1. Методы определения общего содержания асбеста (496).
17.14. Методы определения частиц асбеста в воздухе . . . 499
17.14.1. Отбор проб воздуха (499).
17.15. Судебные тяжбы, связанные с асбестом . . . 507
17.16. Дополнительные источники информации . . . 507
17.17. Вопросы и задачи . . . 508

Глава 18. **Утилизация опасных отходов** . . . 513
18.1. Безответственная утилизация отходов в прошлом . . . 513
18.2. Определение твердых отходов . . . 514
18.3. Утилизация муниципальных твердых отходов . . . 514
18.3.1. Муниципальные твердые отходы и законодательство (514). 18.3.2. Мусорные свалки (516). 18.3.3. Сжигание (517). 18.3.4. Переработка и извлечение ценных компонентов (519). 18.3.5. Уменьшение отходов (519).
18.4. Проблема опасных отходов . . . 519
18.5. Закон о сохранении и вторичном использовании ресурсов: контроль опасных отходов . . . 519
18.5.1. Что такое опасные отходы? (520). 18.5.2. Перечень опасных отходов (520). 18.5.3. Характеристики опасных отходов (521).
18.6. Источники опасных отходов . . . 522
18.7. Организация утилизации опасных отходов . . . 523
18.8. Уменьшение отходов: обращение с отходами, переработка и повторное использование . . . 524

18.9. Переработка опасных отходов в менее опасные и безопасные формы 524
18.9.1. Сжигание и другие способы термической переработки (525). 18.9.2. Химическая и физическая переработка (525). 18.9.3. Биологическая переработка (526).
18.10. Бессрочное хранение опасных отходов. 526
18.10.1. Охраняемые хранилища отходов (526). 18.10.2. Закачивание в глубокие подземные слои (528). 18.10.3. Поверхностные бассейны (528).
18.11. Методы Агентства по защите окружающей среды для анализа твердых отходов . . 529
18.12. Нерешенные проблемы 530
18.13. Программа очистки мест накопления опасных отходов 530
18.14. Аналитические методы в программе очистки мест накопления опасных отходов . . 531
18.15. Радиоактивные отходы 537
18.15.1. Источники радиоактивных отходов (537). 18.15.2. Классификация радиоактивных отходов (538).
18.16. Наследие прошлого 538
18.17. Правила утилизации радиоактивных отходов 539
18.17.1. Низкоактивные радиоактивные отходы (540). 18.17.2. Высокоактивные радиоактивные отходы (541).
18.18. Технологии утилизации радиоактивных отходов 542
18.19. Вызовы времени после окончания холодной войны. 543
18.20. Дополнительные источники информации 543
18.21. Вопросы и задачи 544
Приложения 547
Приложение А. Произведения растворимости соединений 547
Приложение Б. Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 25°С 552
Приложение В. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах 554
Приложение Г. Соединения углерода: введение в органическую химию 555
Различные формы углерода (556). Соединения графита с другими элементами (556). Углеводороды (557). Алканы (557). Структурная изомерия (560). Номенклатура алканов (561). Реакции алканов (564). Алкены (565). Цис-транс-изомерия (567). Алкины (568). Насыщенные углеводородные циклы (циклоалканы) (568). Ароматические углеводороды (569). Структура бензола (569). Алкилпроизводные бензола (570). Полициклические ароматические соединения (571). Функциональные группы (571). Галогенпроизводные органических соединений (571). Спирты (573). Эфиры (576). Альдегиды и кетоны (577). Карбоксильные кислоты (579). Сложные эфиры (581). Амины и амиды (582). Вопросы и задачи (586).
Приложение Д. Ответы на задачи и вопросы с четными номерами 592
Глава 1 (592). Глава 2 (593). Глава 3 (594). Глава 4 (596). Глава 5 (598). Глава 6 (600). Глава 7 (602). Глава 8 (604). Глава 9 (606). Глава 10 (608). Глава 11 (610). Глава 12 (611). Глава 13 (614). Глава 14 (615). Глава 15 (617). Глава 16 (621). Глава 17 (622). Глава 18 (624).
Предметный указатель 626

54
Д-41

Дж. Е. Джирард

Основы химии окружающей среды