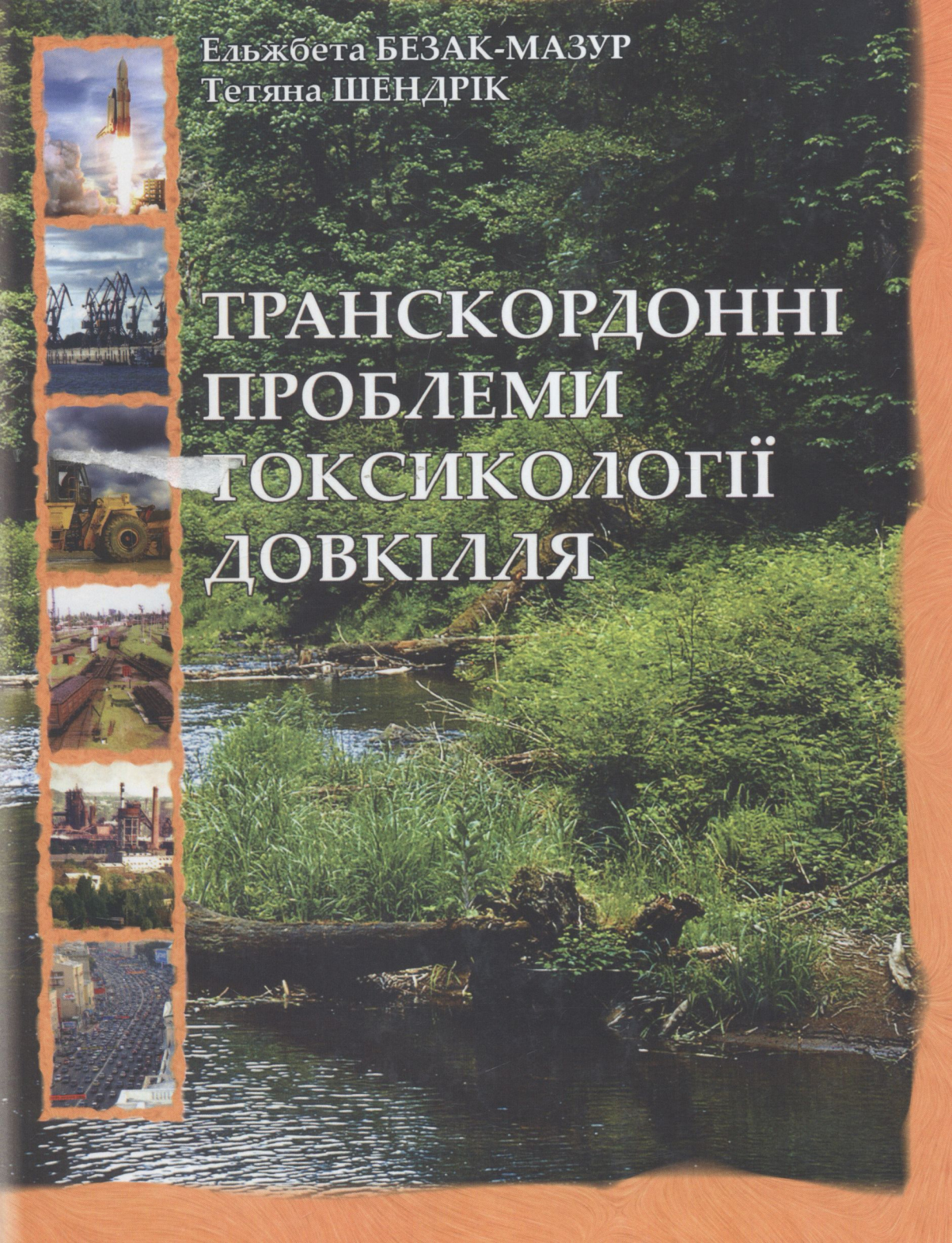
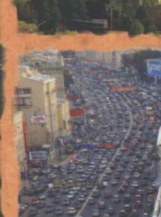
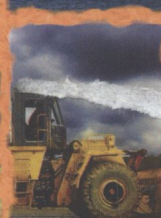


Ельжбета БЕЗАК-МАЗУР
Тетяна ШЕНДРІК

ТРАНСКОРДОННІ ПРОБЛЕМИ ТОКСИКОЛОГІЇ ДОВКІЛЛЯ



**Ельжбета БЕЗАК-МАЗУР
Тетяна ШЕНДРІК**

ТРАНСКОРДОННІ ПРОБЛЕМИ ТОКСИКОЛОГІЇ ДОВКІЛЛЯ

**Донецьк
2008**

ББК 20.1
БЗ9

Ельжбета БЕЗАК-МАЗУР, Тетяна ШЕНДРІК

БЗ9 Транскордонні проблеми токсикології довкілля: Переклад з польської к.філол.н. Н.О. Ярошенко. – Донецьк: ГП «Інформаційно-аналитический центр "Донбассинформ"». – 2008. – 300 с.

ISBN 978-966-380-312-1

Від видавництва

Книга «Транскордонні проблеми токсикології довкілля» адресована широкому колу читачів, насамперед, фахівцям екологам, токсикологам, студентам еколого-хімічних спеціальностей, всім, хто цікавиться проблемами і наслідками забруднення середовища і способами захисту від дії забруднень.

У книзі розглянуто основні антропогенні токсиканти, джерела надходження отрут у навколишнє середовище, їхні трансформації в різних компонентах біосфери, накопичення в деяких живих істотах, токсична дія на різні біоценози тощо.

Висвітлено проблеми нормування екотоксикантів, методи оцінки екологічної токсичності окремих антропогенних забруднень.

Величезний обсяг пізнавального матеріалу, його чітка структурованість, цікаві дані щодо забрудненості споживчих речовин становитимуть певний інтерес для широкого кола людей. Автори книги щиро сподіваються, що вона буде корисною не тільки спеціалістам-екологам, але й пересічним громадянам, насамперед молодим людям, які зможуть з часом перетворити наше недосконале суспільство на світ, де буде комфортно всім живим істотам.

ББК 20.1

***Книга «Транскордонні проблеми токсикології довкілля»
виготовлена на замовлення Державного комітету телебачення
та радіомовлення України за Програмою «Українська книга»***

© Ельжбета БЕЗАК-МАЗУР, 2008

© Тетяна ШЕНДРІК, 2008

ISBN 978-966-380-312-1

© ГП «ІАЦ "Донбассинформ"», 2008

ПОДЯКА

Автори книги висловлюють щирю подяку Державному Комітету телебачення та радіомовлення України та Управлінню преси та інформації Донецької облдержадміністрації за всебічну підтримку видавництва та розповсюдження цієї науково-пізнавальної книги, актуальної для сьогодення.

Глибоку подяку автори книги висловлюють персонально – провідному інженеру Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України Грищук Світлані Володимирівні за велику допомогу при підготовці рукопису українською мовою, за адекватний переклад з польської специфічних еколого-хімічних і технічних термінів, за уважне редагування рукопису.

Автори також щиро вдячні професорові Опейді Йосифу Олексійовичу за допомогу у тлумаченні деяких специфічних понять, що наводяться у книзі.

ПЕРЕДМОВА

Прискорений розвиток промисловості, насамперед хімічної в ХХ ст. пояснюється намаганням компенсувати недостачу природних ресурсів і продуктів, що традиційно використовуються, а також бажанням створити нові синтетичні речовини, які б перевершували природні сполуки за споживчими властивостями або відрізнялися б ширшим спектром галузей застосування. Ці цілком природні в умовах безперервного росту населення намагання своїм зворотним боком мають збільшення «технічного (хімічного) пресу» на все живе.

Сьогодні переважна частина людства певною мірою зазнає впливу різноманітних хімікатів, які проникають до організму різними шляхами. Очевидним наслідком такого впливу стало збільшення рівня захворюваності, особливо пов'язаної з порушеннями імунного статусу. Це зумовило необхідність уведення певних санітарно-гігієнічних нормативів, спрямованих на збереження здоров'я людини, і стимулювало розвиток тих розділів токсикології (науки про отрути), які займаються вивченням механізму дії хімікатів на організм людини при концентраціях, що лежать нижче токсичного рівня. У пропонованій книзі буде проаналізовано певні недоліки сучасних принципів нормування забруднень та наведено приклади інших підходів до оцінки токсикантів у довкіллі.

Приблизно в середині ХХ ст. наслідки «хімізації» життя людини дали про себе знати і для навколишнього середовища. Помітним стало зменшення чисельності або навіть майже повне зникнення окремих видів рослин, птахів, тварин, які, як правило, перебувають на високих трофічних рівнях (хижі птахи, тюлені та ін.). Нарешті люди звернули увагу і на досить віддалений і глибокий вплив токсикантів на природні екосистеми.

Усе це змусило краще зрозуміти зв'язки між властивостями хімікатів та їхнім впливом не тільки на людину, але й на природні біоценози і привело до виникнення нової міждисциплінарної галузі науки про навколишнє середовище – токсикології довкілля, або еко-токсикології (ecotoxycology) – науки про поширення та вплив природних і антропогенних токсикантів, а також продуктів їхньої трансформації на екосистеми різного рівня.

Зрозуміло, що досягнення цієї мети неможливо без розуміння закономірностей поширення, розподілу і хімічних перетворень токсичних сполук у змінних умовах зовнішнього середовища, без встановлення зв'язку між хімічною будовою речовини і токсичністю, тому еко-токсикологія використовує все розмаїття хіміко-аналітичних методів для виявлення таких закономірностей, а також застосовує методи «традиційної» токсикології при вивченні трансформації хімікатів у тканинах і органах, дії хімікатів і продуктів їхніх перетворень на живі організми.

Проте самі по собі аналітичні методи не можуть дати відповіді на питання про стан екосистем й імовірні зміни у них під впливом тих чи інших токсикантів. Для цієї мети підходять методи біоіндикації, які при певному спостереженні можуть надати цікаву інформацію про стан навколишнього середовища і звичайній людині («стихійному» екологу). Як біоіндикатори використовують групу особин одного виду або якесь угруповання живих організмів, за станом яких роблять висновок про природні або антропогенно зумовлені зміни у середовищі, в тому числі про присутність (у деяких випадках і про концентрацію) забруднюючих речовин-токсикантів.

В екологічній токсикології використовується низка специфічних для неї термінів, визначення яких наведено в глосарії.

Автори книги щиро сподіваються, що вона буде корисною не тільки спеціалістам-екологам, але й пересічним громадянам, насамперед молодим людям, які зможуть з часом перетворити наше недовгоконале суспільство на світ, де буде комфортно всім живим істотам.

ВСТУП

Важко сказати, коли саме людина познайомилася з отрутами або токсикантами (від грец. *toxikon* «отрута»). Літописи свідчать, що отруйні речовини були відомі ще в глибоку давнину. Вони невідривно пов'язані з історією цивілізації на Землі.

Дослідники давнини встановили, що вже в 5 тисячолітті до н. е. давні племена, які жили на території Індії й Єгипту, користувалися різноманітними лікарськими засобами, що містили отрути. Їх застосовували в релігійних ритуалах (слуги отруювали себе під час поховання фараонів). Про властивості, наприклад, маку знали ще в епоху неоліту.

Батьківщиною науки про отрути можна вважати і Давню Грецію (згідно з міфами і легендами, давні греки добре знали на отруйних рослинах і вміло їх використовували).

Існує безліч відомостей про застосування отрут з метою зміни політичних лідерів (від давніх народів до нашої історії), конкурентів, спадкоємців.

З часом з'ясувалося, що отрути в незначних дозах можуть бути використані з лікарською метою (приміром, цикута – сучасний «боліголов», хінін із соку хінного дерева, красавка та ін.). Усі вони містять у своєму складі азот і є лугоподібними, тому вони об'єднані загальною назвою *алкалоїди*.

Наука про отрути невідривно пов'язана з вченням про протиотрути. Проте якщо перша розвивалася стрімко, то пошук протиотрут (а для кожної отрути вона є своєю) ішов складним шляхом.

Грецький лікар і поет Нікандр (II ст. до н. е.), вивчивши багато отрут, дійшов висновку, що як протиотруту загальної дії можна застосовувати відвар мальви, настоянку лляного насіння, чисті теплу воду і молоко.

Римський лікар Клавдій Гален (I-II ст. до н. е.) запропонував термін *антидот*, тобто «такий, що його дають всередину». Цей термін і зараз застосовуються для визначення деяких протиотрут.

Почнемо з більш відомих понять.

Отже, *токсикологія* (від грец. *toxikon* «отрута» і *logos* «наука») – це розділ медицини, який вивчає властивості і механізм дії отрут на організми і шукає заходи і засоби лікування, а також методи запобігання отруєнь.

Сьогодні це поняття – клас отрут – значно розширилося, так само, як і збільшилася кількість джерел отрут.

Так, значна частина людства тією чи іншою мірою зазнає впливу різноманітних хімікатів. Вони проникають до організму разом із вдихуваним повітрям, водою і продуктами харчування. Очевидним наслідком такого впливу стало збільшення рівня захворюваності, особливо пов'язаної з порушенням імунного статусу. Це зумовило необхідність уведення певних санітарно-гігієнічних нормативів, спрямованих на збереження здоров'я людини, і стимулювало розвиток тих розділів токсикології, які займаються виявленням механізму впливу хімікатів на організм людини при концентраціях нижче токсичного рівня.

Порівняно недавно увагу суспільства привернули до себе наслідки «хімізації» життя людини для навколишнього середовища. Сигналом для цього стало зменшення чисельності або навіть майже повне зникнення окремих видів тварин, які, як правило, перебувають на високих трофічних рівнях (хижі птахи, тюлені та ін.), тобто, став очевидним досить віддалений і глибокий вплив на природні екосистеми.

Усе це зумовило намагання краще зрозуміти зв'язки між властивостями хімікатів та їхнім впливом не тільки на людину, але й на природні біоценози і виникнення нової міждисциплінарної галузі науки про навколишнє середовище – *хімічної екотоксикології* – науки про поширення і вплив антропогенних хімікатів і продуктів їхньої трансформації на екосистеми.

Основні її завдання можна сформулювати так:

- вивчення впливу хімікатів на природні екосистеми, які сприймаються як єдина цілісність;
- розробка тестів для оцінки потенціалу небезпеки для екосистем, пов'язаної з виробництвом і застосуванням тих чи інших хімікатів;

- створення концепцій для оцінки потенціалу небезпеки для екосистем, що виникає внаслідок проникнення до них хімікатів.

Зрозуміло, що вирішення цих завдань є неможливим без розуміння закономірностей поширення, розподілу і хімічних перетворень токсичних сполук у змінних умовах зовнішнього середовища, без встановлення зв'язку між хімічною будовою і токсичністю.

Тому *екотоксикологія* (інакше «токсикологія навколишнього середовища», «токсикологія довкілля») використовує все розмаїття хіміко-аналітичних методів для виявлення таких закономірностей, а також застосовує методи «традиційної» токсикології при вивченні трансформації хімікатів у тканинах і органах, дії хімікатів і продуктів їхніх перетворень на живі організми.

Самі по собі методи екоаналітики не можуть дати відповіді на питання про поточний стан екосистем й імовірні зміни у них під впливом тих чи інших хімікатів. Для цієї мети більш підходять методи біоіндикації. Як біоіндикатори використовують групу особин одного виду або якоесь угруповання істот, за станом яких роблять висновок про природні або антропогенно зумовлені зміни у середовищі.

Раніше вважали, що природа має необмежену здатність компенсувати вплив людини, хоча вже століття відомі незворотні зміни навколишнього середовища, наприклад, вирубки лісів із подальшою ерозією ґрунту. Сьогодні не можна виключати непередбачені впливи на легко вразливі частини екосистеми внаслідок активної діяльності людини.

Дослідженням впливу антропогенних хімічних речовин на біологічні об'єкти навколишнього середовища саме й займається еко-токсикологія. Завданням еко-токсикології є вивчення впливу хімічних чинників на види, живі суспільства, абіотичні складові екосистем і на їхні функції. У принципі вона відрізняється від токсикології тим, що в ній не розглядаються питання отруєння конкретного організму. Вплив на людину відбувається опосередковано через погіршення життєвих умов, через шкідливий вплив на навколишнє середовище.

Токсикологічні та еко-токсикологічні властивості речовин зумовлені їхнім хімічним складом і будовою. В ізольованому стані вони не мають жодного значення для людини і природи. Після тривалої експози-

ції, тобто тривалого впливу на людину чи інші істоти, ці властивості починають виявлятися.

Для об'єктивної оцінки впливу хімічних продуктів на навколишнє середовище було б бажано мати абсолютну шкалу вимірювання якості навколишнього середовища. Проте з огляду на те, що не всі чинники, які впливають на стан навколишнього середовища, можна виміряти кількісно, а також враховуючи, що невідомо оптимальний стан навколишнього середовища для людини, зараз проводяться оцінки тільки змін його стану відносно певної вихідної ситуації.

Аналітичні методи і прибори, які наявні зараз, дають змогу виявити локальні концентрації хімічних речовин, що потрапляють до навколишнього середовища, і вжити необхідні заходи для зниження їхнього вмісту, а в окремих випадках і для повного запобігання їхнього розповсюдження. Навпаки, у глобальному масштабі забруднення шкідливими речовинами, якщо і можуть бути знижені, то тільки із значними витратами і до певного порогу безпеки. Тому при впровадженні інтенсивної технології або технологічного процесу необхідно передбачати застосування таких хімічних матеріалів і продуктів, глобальне накопичення яких не може спричинити шкідливі наслідки для всієї екосистеми, частиною якої є і людина.

У всьому світі проводяться інтенсивні дослідження хімічних продуктів, що використовуються в сільському господарстві, у харчових добавках, лікарських препаратах, косметичних засобах. Ці речовини є лише частиною всіх хімічних продуктів, що виробляються. Вивчення впливу навіть цих інтенсивно досліджуваних речовин потребує значних зусиль. Легко собі уявити, яких колосальних зусиль потребує отримання вичерпних характеристик хімічних продуктів, вплив яких є невідомим. Таке завдання не можна розв'язати за короткий час тільки за допомогою наявних науково-дослідних колективів.

Тут саме й виявляється значення еколого-хімічних і екотоксикологічних даних для споріднених галузей дослідження.

Очевидно, що екотоксикологія тісно пов'язана з медико-фармакологічними дисциплінами. Екологічна хімія вивчає зміни хімічних речовин під впливом чинників навколишнього середовища, при цьому центральним завданням є вивчення поведінки антропогенних речовин, тобто їхнього вмісту (концентрації в навколишньому сере-

довищі), процесів розкладу, перетворення і накопичення в організмах і в навколишньому середовищі.

Дослідженням впливу цих речовин на організм на різних рівнях (клітина, окремий орган і організм загалом, популяція й екосистема) займається екотоксикологія, оскільки при таких дослідженнях виявляються зміни стану і виникають припущення про можливість прямого чи опосередкованого шкідливого впливу. Екотоксикологія ґрунтується на досягненнях екологічної хімії. Для вирішення спільних проблем необхідною є інтенсивна і постійна спільна робота екотоксикологів із біологами, екологами, фахівцями-аграрниками, медиками і хіміками.

Медичними дисциплінами, що безпосередньо пов'язані з екологічною хімією, є фармакологія і токсикологія, а останнім часом усе в більшому обсязі залучається й епідеміологія. Сума результатів, отриманих на підставі еколого-хімічних і медичних досліджень, є основою для повноцінної характеристики шкідливих речовин, яка включає виміри, спричинені як перетвореннями цих речовин, так і їхнім впливом на організм.

В екотоксикології використовується низка специфічних для неї термінів, визначення яких треба чітко уявляти.

Так, *екотоксикантом* називають токсичну і стійку (персистентну) в умовах навколишнього середовища речовину, здатну накопичуватися в організмах до небезпечних рівнів концентрацій. Сторонні для організмів хімічні речовини, що не входять до природного біотичного кругообігу і, як правило, прямо чи опосередковано породжені людською діяльністю, називають *ксенобіотиками*. Потрапляючи до тієї чи іншої екосистеми, вони можуть спричинити загибель організмів, які її утворюють, алергійні реакції, зниження імунітету, зміну спадковості, порушення природного перебігу природних процесів.

Персистентною, тобто такою, що характеризується небажаною хімічною стійкістю, відповідно до визначення IUPAC (1971 р.), називають речовину, якщо вона продовжує існувати в навколишньому середовищі в змінених кількостях у якій-небудь формі, що ідентифікується. Інакше кажучи, речовина вважається персистентною, навіть якщо вона швидко розкладається в природних умовах, але при цьому утворює більш стійкий продукт.

Оскільки не існує абсолютного критерію (тобто кількісної характеристики) персистентності, проте вона може бути оцінена відносно. Наприклад, ненасичені вуглеводні є менш стійкими по відношенню до хімічного і біохімічного впливу порівняно з алканами, які в свою чергу поступаються в стійкості ароматичним вуглеводням, особливо тим, що мають як замісники атоми галогенів.

Поведінка хімікату в живих організмах потребує особливого підходу і своїх термінів.

Біомагніфікацією називають накопичення хімікатів у тканинах організмів за рахунок процесів харчування, тоді як терміном *біоконцентрація* позначають накопичення хімікату із навколишнього середовища без врахування його потрапляння разом із їжею. Першою стадією біоконцентрації звичайно вважається проникнення хімікату крізь тканини покрову (цей шлях є особливо важливим для водних організмів), із видихуванним повітрям тощо.

Під *біонакопиченням* (або *біоаккумуляцією*) розуміють сумарний ефект біоконцентрування і біомагніфікації, а терміном *екологічна магніфікація* (у вітчизняній літературі часто використовують термін *біопримноження*) позначають процес збільшення концентрації хімікату в організмах при переході від нижчих трофічних рівнів певної екосистеми до вищих.

Отже, підсумовуючи сказане, можна дати таке визначення екотоксикології: *екотоксикологія* (або токсикологія довкілля) – це міждисциплінарний науковий напрямок, пов'язаний з токсичним впливом хімічних речовин на живі організми і біоценози, що входять до складу екосистем.

Вона вивчає: 1) джерела потрапляння шкідливих речовин до навколишнього середовища; 2) їхнє поширення і перетворення в навколишньому середовищі; 3) вплив на живі організми.

Людина, безперечно, є найвищим ступенем у ряду біологічних організмів. Підкреслимо, що екотоксикологія займається не будь-якими «шкідливими речовинами», а тільки тими з них, які можуть бути зараховані до екотоксикантів.

Екотоксикант – це стійка (персистентна) в умовах навколишнього середовища токсична речовина, здатна накопичуватися в тканинах живих організмів (у вихідному або в зміненому внаслідок метаболізму вигляді) і передаватися від нижчих ланок харчового ланцюжка до вищих.

До типових екотоксикантів належать хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли, дибензо-п-діоксини, диметилртуть, «відпрацьована» хімічна зброя, важкі метали та інші ксенобіотики, яким і буде присвячено пропоновану книгу.

Розділ 1

ТОКСИКОЛОГІЯ – БАЗОВІ ПОНЯТТЯ

1.1. Токсичність і специфікація токсинів

Термін *токсичність* пов'язується з небажаним і біологічно шкідливим впливом хімічних речовин, які потрапляють до живих організмів [1]. Цей вплив ґрунтується на хімічних або фізико-хімічних реакціях між хімічними речовинами, що потрапляють до організму, і біологічною системою. Хімічні сполуки порушують в організмі життєво важливі біохімічні процеси, що виявляється у вигляді симптомів отруєння.

Хімічні сполуки, які здійснюють такий вплив, називаються *токсинами* (*ксенобіотиками*). Токсини, що впливають на живі організми, спричиняють токсичний ефект. Токсичний ефект, спричинений токсином, разом з іншими чинниками визначається таким фактором, як шлях потрапляння токсину до організму [2]. Токсин може потрапити через шкіру (резорбтивно), через систему дихання (інгаляційно) і через систему травлення (перорально). Форма реалізації хімічної речовини (фізична специфікація), стан її накопичення зумовлюються одним із трьох зазначених шляхів потрапляння токсину до організму. Для сполук металів найчастіше це буде шлях через систему травлення. Наприклад, такі сполуки металів, як солі, що розчинені у воді, разом з нею потрапляють до системи травлення. Сполуки металів, які присутні в повітрі як забруднювачі й адсорбовані на частинках суспендованого пилу або присутні у вигляді пари (леткі алкільні сполуки), поглинаються разом із вдихуваним повітрям. Спосіб потрапляння токсину до ор-

ганізму визначає його транспортування і швидкість дії в організмі. Токсини, що вдихуються разом із повітрям, мають можливість безпосереднього контакту з кров'ю в легенях. Токсини, які потрапляють через систему травлення, мають подолати довгий шлях перед тим, як вони потраплять із системи травлення до крові.

Перебування токсину в організмі охоплює такі етапи:

- поглинання (резорбція);
- метаболічні процеси;
- видалення або відкладання [3].

Поглинання токсинів до кровоносної системи є рівнозначним з їхнім розповсюдженням по всьому організму. Токсини, які добре розчиняються у воді і в ліпідах, легко адсорбуються до кровоносної системи. Вони дифундують через стінки капілярів, при цьому швидкість дифузії залежить від величини коефіцієнта розподілу токсину між водною і ліпідною фазами. Розчинність токсинів у ліпідах є важливим чинником, який полегшує подолання бар'єрів, наприклад, бар'єру «кров – мозок», тобто клітинних оболонок, що регулюють обмін між кров'ю і мозком. Проходження крізь бар'єри, говорячи узагальнено, залежить від ступеня іонізації токсину, від розчинності в ліпідах і від величини частинок.

Ці риси змінюються залежно від форми токсину і значною мірою впливають на поглинання певного токсину. Приміром, для ртуті поглинання металевої ртуті є незначним ($\approx 0,01$ % дози), поглинання неорганічних форм, часто слабо розчинних, складає близько 15 % дози, у той час як для ртуті у вигляді алкільних сполук завдяки легкому проходженню крізь бар'єри (добра розчинність у ліпідах) поглинання складає 80-90 % дози [4]. Зазначена різниця поглинання, що залежить від виду токсину, спричиняє різну величину токсичних ефектів. Найбільш токсичним є той вид, що найкраще поглинається. Подібні різниці поглинання, які зумовлені фізичними властивостями різних видів олова, впливають на їхню токсичність. Неорганічні сполуки, що слабо поглинаються, є малотоксичними, а сполуки триалкілолова, що легко поглинаються, є сильнотоксичними [3, 4].

Після резорбції токсин потрапляє до крові. Тут відбувається своєрідна «хімічна обробка» при участі відповідних ензимних систем. Метаболізм ксенобіотиків відбувається протягом двох фаз [3, 4]. Перша фаза, яка називається біотрансформацією, охоплює окислю-

вально-відновні реакції, а також реакції гідролізу. Під час окислювально-відновної реакції суттєву роль відіграє електронна структура токсину, яка залежить від хімічної форми, в якій виступає токсин. У другій фазі, яка називається біосинтезом, продукти реакції першої фази вступають до реакції спряження з глюкуроновою кислотою $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} - (\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_n - \text{COOH}$.

Продукти реакції спряження найчастіше є добре розчинними і можуть бути видаленими. Деякі продукти метаболічних процесів відкладаються в певних органах. Накопичення і відкладання в організмі відбувається тоді, коли швидкість біотрансформації є меншою від швидкості видалення. У випадку іонів металів відкладання залежить від міцності зв'язків і спорідненості металів зі складовими тканинами. Важливу роль у відкладанні металів відіграє низькомолекулярний білок – металотіонеїн. Головним складовим компонентом цього білка є амінокислота цистеїну з функціональними групами $-\text{SH}$. Металотіонеїн пов'язує такі сильні метали, як, наприклад, кадмій, цинк [5]. Металотіонеїн синтезується в печінці. Іншим білком, який пов'язує сильні метали, є креатин – білок, присутній у волоссі і в нігтях. Два його цистеїнові залишки утворюють міцні сполуки з металами, і це пояснює, чому аналіз волосся або нігтів на вміст важких металів трактується як показник їхньої присутності в організмі. Сполучення металів із зазначеними білками є певною формою детоксикації – утворюються нерозчинні сполуки. Нерозчинні сполуки утворюються також під час відкладання металів, наприклад, свинцю у кістках у вигляді фосфатів [3]. Таке відкладання може стати рухомим при створенні умов для розірвання зв'язків. На долю металів у зараженому організмі впливають такі параметри, як:

- шлях потрапляння токсину;
- можливість сполучення з білками;
- термодинамічна міцність цих сполук, яка виражається через константу міцності β ;
- можливість накопичення в певних місцях, що кількісно виражається через коефіцієнт біонакопичення (біоаккумуляції), який визначається як відношення концентрації речовини в організмі до концентрації речовини в навколишньому середовищі; коефіцієнт біонакопичення залежить від структури токсинів і шляхів метаболізму;
- біодоступність, яка визначається як частина загального вмісту хімічної речовини в певному середовищі, що може бути отримана жи-

вим організмом. Метали, які присутні в навколишньому середовищі в різних специфічних формах, наприклад, у вигляді легкорозчинних сполук або сполук, що легко поглинаються, є біодоступними. Хімічні форми, що змінюються залежно від умов навколишнього середовища (рН, E_h , присутність аніонів тощо), свідчать про біодоступність [6].

У токсикології говоримо про *види токсинів*, залежно від яких розмежовується їхня токсичність. Наприклад, для ртуті розмежовується така форма, як «металева ртуть Hg^0 », яка при попаданні через ротову порожнину не є токсичною; далі «ртуть у формі пари», що є дуже токсичною при її вдиханні. Наступним видом є неорганічні форми, фізико-хімічні властивості і реакційна здатність яких уможливають нефротоксичний вплив. Найбільш токсичною формою ртуті, що токсично впливає на нервову систему, є форма алкільних сполук. Про їхню високу токсичність свідчить легкість поглинання, зумовлена фізико-хімічними властивостями [1, 3].

Для алюмінію про токсичність ідеться у випадку неорганічних форм, що є добре розчинними у воді й які утворюються тоді, коли рН водного середовища нижче 4,5. Ця форма алюмінію є біодоступною завдяки добрій розчинності у воді [6]. Варто зауважити, що біодоступність токсину залежить не тільки від хімічної форми токсину, що зумовлена його хімічною структурою, а також від чинників навколишнього середовища. Чинники навколишнього середовища змінюють хімічні форми (специфікацію) потенційних токсинів. Наприклад, умови відновлення і присутність бактерій, які містять метилкобаланін, змінюють нерозчинні неорганічні солі металів на легкорозчинні ліпофільні алкільні сполуки, що є біодоступними [4, 7].

1.2. Чинники, які зумовлюють токсичність

Поглинання токсину, його транспортування і зміни в організмі, їхня кінетика, а також видалення або відкладання продуктів цих змін в організмі залежать, з одного боку, від біологічних ознак організму, а з іншого боку, від біологічних і фізико-хімічних властивостей токсинів [8]. З-поміж чинників, які зумовлюють токсичність, треба виділити:

- 1) фізико-хімічні властивості;
- 2) структурні властивості;
- 3) хімічні властивості.

Примітка 1. З-поміж фізико-хімічних властивостей найсуттєвішою, тобто властивістю, яка зумовлює поглинання токсину і його транспортування, є розчинність. Тільки сполуки, що є розчинними у воді і в ліпідах, становлять загрозу. Власне кажучи, можна прямо стверджувати, що токсичний ефект визначається розчинністю. Якщо певна речовина є розчинною, то можна говорити про токсичний ефект, натомість у випадку нерозчинних речовин не можна говорити про токсичний ефект. Кількісним способом розчинність описують добуток розчинності і коефіцієнт розподілу (як правило, вода – олія) між полярною і неполярною фазами. Ліпофільні речовини з високими величинами коефіцієнта розподілу легко проходять крізь ліпідно-білкові бар'єри і виявляють здатність до акумуляції в жирових тканинах. Натомість ліпофільні речовини легко дифундують через стінки капілярів, при цьому швидкість дифузії залежить від коефіцієнта розподілу.

Розчинення токсичних сполук з іонними або полярними зв'язками супроводжується дисоціацією. Продукти дисоціації (іони) не проходять легко крізь бар'єри оболонки, що ускладнює їхнє транспортування. Токсини, які не дисоціюють, легше проходять крізь бар'єри і поглинаються. Дисоціація та її рівноваги, особливо для речовин, що дисоціюють поступово, сильно залежать від рН, звідси також відзначається сильний вплив рН на транспортування токсину в організмі, на його поглинання і видалення.

У середовищі рідин організму токсини зазнають гідролізу. Зміни розчинності токсинів можуть відбуватися під впливом присутності аніонів. Так, присутність розчинних фосфатів ускладнює поглинання Al^{3+} , оскільки утворюється дуже важко розчинний фосфат алюмінію $AlPO_4$ [9].

Примітка 2. Відомі деякі структурні елементи, присутність яких в частинці впливає на токсичність [4]. З-поміж них заслуговує на увагу токсичність ізомерів, що є різною. Ізомери «пара» є більш токсичними, ніж ізомери «мета» і «орто». Ізомери оптично лівоповоротні є більш токсичними, ніж ізомери правоповоротні, що пояснюється присутністю в організмі людини лівоповоротних амінокислот і білків, з якими лівоповоротні ізомери легше вступають у реакції.

На біологічну активність також впливають кількість і розташування груп $-OH$. Якщо ці групи розташовані так, що їхня позиція

уможливорює хіноїдне перегрупування [10], то треба очікувати збільшення токсичного ефекту. Група $-OH$, пов'язана з аліфатичним радикалом, є менш реактивною, ніж пов'язана з ароматичним радикалом, що пояснює більшу токсичність фенолу, порівняно з аліфатичними спиртами.

Різна токсичність ізомерів і замісників, приклади якої були наведені вище, пов'язана з такими фізико-хімічними властивостями, як розчинність у воді і в ліпідах, можливість дисоціації, дипольний момент, УФ- і ІЧ- спектри функціональних груп, електронна щільність (спектри ЯМР) [6].

Примітка 3. Хімічна структура частинок та іонів токсинів визначає типи зв'язків, які в них виступають і які можуть утворюватися з іншими частинками. У свою чергу тип зв'язків впливає на хімічні властивості токсинів. Хімічні зв'язки в біологічних системах, як і всі зв'язки, залежать від електронної структури атомів. Чисті ковалентні зв'язки зустрічаються дуже рідко. З-поміж елементів металів їх можуть утворювати тільки так звані металоїди (амфотерні елементи) [11]. Елемент, здатний до утворення ковалентних зв'язків з органічними групами, утворює ліпофільні зв'язки та іони, наприклад, тетраалкілсвинець, диметилртуть. Ці зв'язки є міцними, енергія зв'язку $Hg-S$ в диметилртуті є приблизно на 60 кДж/моль більшою, ніж енергія зв'язку ртуті з киснем $Hg-O$ [12]. Легкість проникнення крізь біологічні бар'єри пов'язана з їхньою ліпофільністю, яка полегшує їхнє розповсюдження в організмі, а структурна подібність із білком метіоніну додатково полегшує розчинність в організмі, внаслідок чого ці елементи стають високотоксичними.

Дуже поширеними є координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки. Роль донора виконує органічна частина у вигляді функціональної групи певної молекули білка (аміногрупа, карбоксильна, нітро-, фосфатна групи та ін.), роль акцептора виконує катіон металу. Електронна структура, заповнення d-орбіталей, а також ступінь окислення в цьому випадку є суттєвими чинниками, що зумовлюють акцепторні властивості іона металу. Отже, акцепторні здатності будуть залежати від ступеня окислення металу, тобто від хімічної форми.

Здатність утворення комплексів, а у випадку органічних лігандів також хелатних комплексів є типовою рисою катіонів металів дво-, три- і чотиривалентних [11]. Вони утворюють хелати з природними білками, з нуклеїновими кислотами, ангажуючи як атоми-ліганди кисень, наприклад, з фосфатних груп, або також азот із пуринових або піримідинових основ [6].

Сполучення білка з чужорідними речовинами залежить від рН (вплив на іонізацію білка) і від присутності гідрофобних сполук, які зміцнюють зв'язки. Серед можливостей утворення зв'язків треба виділити дуже міцний зв'язок із групою $-SH$. У такий спосіб іон металу, пов'язуючись із групою $-SH$, формує хелатний комплекс, утворення якого зумовлює деформацію молекули білка, і якщо це ензимний білок, то результатом деформації буде приведення ензиму до інертного стану. Іони d-електронних металів, використовуючи подібність іонного випромінювання й електронної структури, можуть утворювати хелатні зв'язки на шляху заміщення центрального іона. Тут відбувається своєрідна «конкуренція» за можливість координації з іншим необхідним в організмі металом, яка базується на різниці констант міцності комплексів «метал – ензим». Токсичний іон посідає місце іншого металу в координаційному центрі ензиму. Наприклад, Cd^{2+} заміщує Zn^{2+} . Ензим, що виникає в результаті реакції заміщення, є приведеним до інертного стану [1, 2]. Утворення хелатного комплексу з іншою розчинністю і з іншою токсичністю, ніж у простого іона металу, використовується як засіб ліквідації отруєнь металами. Ефективність введення через ротову порожнину антидота зумовлюється такими хелатоутворюючими сполуками, як EDTA (етилендіамінотетраоцтова кислота), BAL (2, 3-димеркаптопропанол), танін. Унаслідок меншої розчинності хелати є менш токсичними, і вони також легше видаляються [3].

Підсумовуючи сказане, варто відзначити, що тип і міцність зв'язку «токсин – органічні молекули» відіграють суттєву роль у перетвореннях токсину в організмі. Здатність до утворення сполук із білками свідчить про транспортування токсину, метаболічні процеси, відкладання і видалення отрути з організму.

1.3. Токсикологія навколишнього середовища

Хімічні речовини, що потрапляють до організму, можуть виконувати різноманітні ролі. Вони є чинниками, необхідними для його функціонування, наприклад, білки, можуть допомагати підтримці доброго

стану, як, наприклад, вітаміни, а можуть також бути причиною токсичних ефектів, наприклад, поліциклічні вуглеводні. Токсична речовина (отрута, ксенобіотик) здійснює шкідливий вплив на перебіг біохімічних процесів або в окремих клітинах, або в цілому організмі. Вплив токсичних речовин на функціонування живих організмів є предметом токсикологічних досліджень [13].

Токсикологія – наука про отрути – бере початок від фармакології. Почала вона відокремлюватися як розділ аналітичної хімії на початку ХІХ ст. На сьогодні вона є самостійною галуззю знань, що має біоаналітичний характер та займається вивченням природи токсичних речовин, їхніх властивостей, біологічних і біохімічних змін, а також шкідливого впливу на організм. Окрім того, токсикологія займається виявленням і визначенням токсинів. Протягом останніх десятиліть токсикологи також почали додавати визначення *навколишнього середовища*. Таким чином у літературі з'явилися формулювання *токсикологія навколишнього середовища, екотоксикологія* (англ. *ecotoxicology*)¹. Вона займається дослідженням токсичного впливу хімічних і фізичних отруень на популяції, що виявляються в екосистемах, а також шляхів перенесення цих отруень трофічними ланцюгами і взаємодій між собою і навколишнім середовищем. Токсикологія навколишнього середовища вивчає різноманітні екосистеми, що зазнали впливу хімічних речовин, досліджує розташування отруень в біологічних ланцюгах, а також механізми їхньої шкідливої дії. Таким чином, можна сказати, що токсикологія навколишнього середовища займається визначенням джерел, кількості й якості, форми та місця утворення хімічних речовин, що забруднюють довкілля, їхнього транспортування і змін в навколишньому середовищі. Токсикологія також аналізує шкідливість речовин і продуктів їх змін для популяції.

Характерною рисою, яка відрізняє екотоксикологію від інших галузей токсикології (клінічної та судової), є дослідження речовин, що знаходяться в навколишньому середовищі і здійснюють на живі організми довготривалий і постійний вплив у відносно невеликих дозах. Речовини, що розглядаються в токсикології, називаються

¹ Назва екотоксикологія була запропонована в 1968 році Міжнародною Радою Наукової Унії (ICSU).

токсинами, а той ефект, який вони викликають, – токсичним ефектом.

1.4. Токсичний ефект

Існує чимало чинників, що зумовлюють токсичний ефект. Ці чинники можна класифікувати так:

- 1) тип токсичного чинника і форма його передачі;
- 2) умови реакції організму на отрути;
- 3) шлях потрапляння токсину;
- 4) тип організму, що зазнав впливу токсину.

Примітка 4. Необхідно тут взяти до уваги стан накопичення цієї речовини, а також її транспортування до організму (носій). Разом ці два чинники зумовлюють шлях (або спосіб) потрапляння токсину до крові. Наприклад, вуглеводні, що транспортуються з повітряним пилом, дуже швидко потрапляють до крові через легені, натомість вуглеводи, що переносяться з їжею, до крові потрапляють значно повільніше (перешкода стінок кишечника).

Примітка 5. Залежно від часу впливу ксенобіотику на організм, а також залежно від місця його дії можна говорити про:

- отримання гострого місцевого ушкодження, при якому певний орган зазнає ушкодження протягом відносно короткого часу (секунди, хвилини);
- тривалу місцеву дію, при якій обраний орган зазнає ушкодження протягом тривалого часу (роки);
- гостре загальне отруєння, коли токсин, що діє протягом короткого часу, проникає до крові, а потім впливає на важливий внутрішній орган;
- тривалу загальну дію, коли токсин впливає протягом тривалого часу.

Примітка 6. Токсин може потрапити до організму через дихальний апарат, органи травлення і через шкіру. Остання з цих можливостей, тобто потрапляння *через шкіру* (резорбтивно), є одним із найпоширеніших способів потрапляння – шкіра безпосередньо і постійно зазнає впливу з боку забрудненого навколишнього середовища (рис. 1.1).

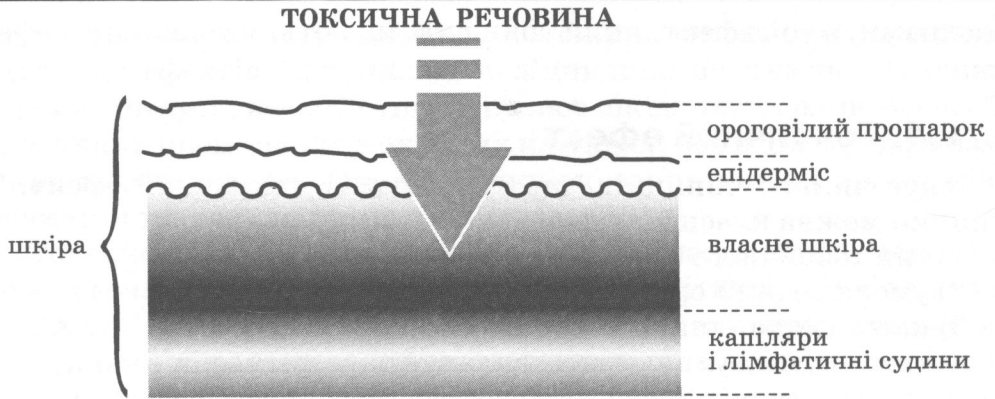


Рис. 1.1. Схема адсорбції речовин через шкіру

Токсичні речовини шляхом дифузії або через волосяні канали, чи через сальні і потові залози зовнішнього прошарку дістаються до епідермісу, який дихає і здійснює метаболічні процеси, а отже, зазнає впливу токсичних речовин, які діють на нього. Наступний прошарок шкіри, власне шкіра, має безпосередній контакт із лімфатичними і кровоносними судинами, що полегшує проникнення токсинів. Окрім часу реакції та товщини ороговілого прошарку, істотним чинником, який зумовлює проникнення токсину, є властивості цього токсину. Через ліпофільну шкіру легше проникають неполярні сполуки, складніше – полярні. Транспортування полярних сполук через ліпідні прошарки можуть полегшити ензими з групи пермеаз, які переносять гідрофільні частинки через неполярні прошарки. Стан накопичення у випадку газів і рідини полегшує транспортування токсинів. Газу і рідина використовують волосяні канали або залози, що для твердих тіл є дуже складним. Тверді токсини мають спочатку розчинитися в поті або жирі на поверхні шкіри.

Ротовим шляхом (перорально), тобто через органи травлення, потрапляють до організму ті забруднювачі навколишнього середовища, які знаходяться в їжі та в питній воді. Для того, щоб токсин було всмоктано із тракту травлення, треба щоб він зазнав сорбції до крові. Шлях сорбції токсичних речовин до крові через тракт травлення є дуже складним (рис. 1.2). Через ліпофільні клітини слизової оболонки, що покриває стінки шлунку, токсини потрапляють до крові.

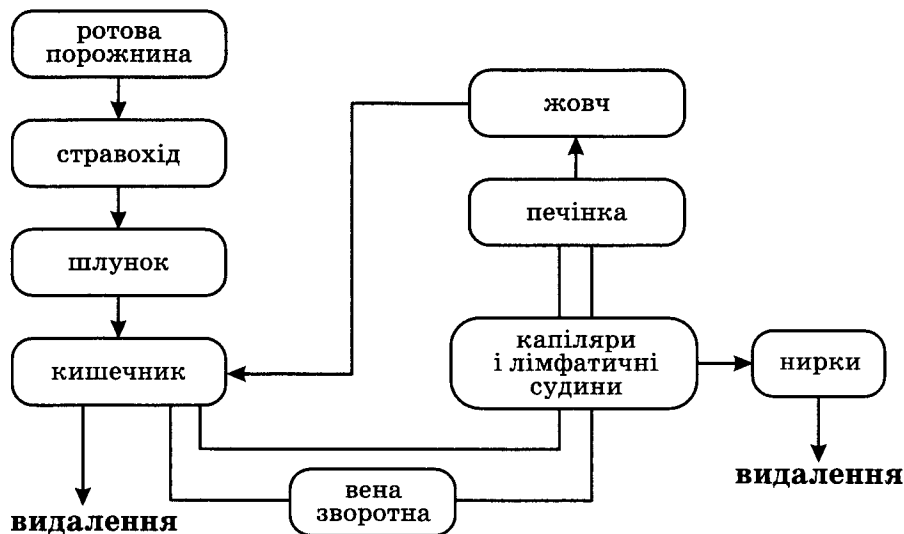


Рис. 1.2. Схема шляху ксенобіотику в системі травлення

Дуже кислий розчин рН ($\approx 1,0$) полегшує метаболічні процеси токсинів, а їхні неполярні продукти дифундують через стінки шлунку.

У кишечнику, після зміни рН, слабкі основи, які в шлунку перебувають в іонній формі, змінюються в нейтральні частки, які є менш полярними і здатні до дифузії через стінки кишечника. Токсичні речовини з шлунку і кишечника через систему лімфатичних судин або через зворотну вену потрапляють до печінки. Тут під впливом ензимів відбуваються метаболічні реакції. Їхні продукти є менш токсичними і якщо добре розчиняються у воді, то потрапляють до кровоносної системи, що рівнозначно розповсюдженню по всьому організму. Частина метаболітів зазнає фільтрації в нирках і усувається з організму. Метаболіти, що трудніше розчиняються під впливом холових кислот, які знаходяться в жовчі печінки, емульгують і разом із жовчю через дванадцятиперстну кишку знов потрапляють до кишечника, звідки можуть бути видалені або входять до наступного циклу метаболічних процесів. Отже, залежно від властивостей токсину, швидкості транспортування, метаболічних процесів і швидкості видалення продуктів цих процесів диференційована частина ксенобіотиків залишається в організмі. Її кількість окреслює так званий параметр засвоєння ксе-

нобіотику (p), що визначається як відношення концентрації цього токсину або його метаболіту в крові після ротового потрапляння до концентрації токсину, що потрапив внутрішньовенно:

$$p = C_{\text{ротова}} / C_{\text{венозна}}$$

Наступним шляхом потрапляння токсинів є *дихальний апарат* (інгаляційний шлях). Пил, краплі туману, гази, що забруднюють атмосферу, одночасно з повітрям, яким ми дихаємо, потрапляють до легенів. Будова легенів – дуже розвинена поверхня альвеол – та їхня функція зумовлюють обмін кисню і діоксиду вуглецю між кров'ю і газами, що містяться в легенях, що робить їх дуже вразливими щодо адсорбції токсинів. Добре розчинні у воді забруднювачі (хлороводень, аміак) значною мірою розчиняються у носових і горлових виділеннях або також у бронхах, ушкоджуючи їх, і в незначній кількості потрапляють до крові. Великі часточки пилу можуть затримуватися на волосках у верхній частині дихального апарату, звідки під час чхання або кашлю потрапляють до тракту травлення. Таким чином, поліциклічні вуглеводні, що осіли на частинках сажі, потрапляють до легенів.

Про швидкість дифузії (D) через альвеоли свідчить розчинність цього газового забруднювача в крові (s), а також згідно із правилом Фіцка поверхня альвеол (A), а також різниця тисків часток газу в повітрі і в крові (ΔP). Отже, швидкість дифузії виражається формулою:



$$D = f(s, A, \Delta P)$$

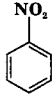
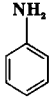
Примітка 7. Оцінюючи токсичність, варто брати до уваги вік, стан здоров'я, опірність індивідуального організму, а також умови життя. Загальною залежністю є сильніший токсичний вплив стосовно дуже молодих організмів. Загальний поганий стан здоров'я також посилює дію ксенобіотиків. Особі, що живуть в добрих умовах навколишнього середовища, здорові, виявляють значну опірність токсинам.

1.5. Метаболізм токсинів

Дуже небагато токсинів потрапляє до організму через ротову порожнину. Це, наприклад, феноли, ціаніди, нікотин. Такі токсини

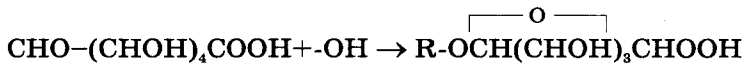
унікають процесів травлення і не потрапляють до печінки і нирок – головних місць метаболічних процесів. Мікросомальні ензими печінки беруть участь у реакціях метаболізму токсинів. Вважається, що ці процеси мають дві фази: фаза I – біотрансформація, фаза II – біосинтез. З погляду хімії метаболічні процеси охоплюють реакції окислення, відновлення і гідролізу. Наведемо декілька прикладів окремих типів перетворень:

1. Реакції окислення – в метаболічних процесах аліфатичні сполуки окислюються до діоксиду вуглецю, ароматичні сполуки на зразок бензолу – до фенолу, циклогексан  – до циклогексанону .

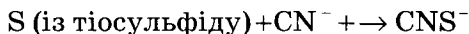
2. Реакції відновлення – під час відновлення в реакціях метаболізму, наприклад, нітросполуки  перетворюються на аміносполуки .

3. Реакції гідролізу – прикладом такої реакції в процесах метаболізму може слугувати реакція гідролізу ефірів з утворенням спирту і монокарбонової кислоти.

Продукти метаболічних процесів на першій стадії (біотрансформації) зазнають реакцій біосинтезу, що базуються на реакціях сполучення з відповідною речовиною, наприклад, феноли, спирти, загалом сполуки, що містять групу -ОН, вступають до реакцій сполучення з глюконовою кислотою:



де: $\text{CHO}-(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ – глюконовою кислота (із глюкози); -OH – фенол, спирт, а ціаніди CN^- , сполучаючись із сіркою, дають роданіди:



Численні циклічні сполуки з аміновим азотом зазнають реакції метилювання. Такий самий тип реакції відбувається в процесах пе-

ретворень сполук миш'яку, селену, телуру, при цьому утворюються алкілпохідні металів.

Варто підкреслити, що метаболічні процеси токсинів різняться в окремих організмах. На перебіг процесу впливають: стан оновлення, спосіб харчування, тип роботи, що виконується (стреси, пов'язані з втомою, шумом, температурою), хвороби (індивідуальний стан печінки і нирок). Генетичні, фізіологічні чинники і чинники довкілля можуть модифікувати механізм перетворень токсинів в організмі людини. Окрім вищезазначених чинників, які зумовлюють зміни метаболічних процесів токсинів, варто також згадати:

- 1) вплив хімічної будови токсину;
- 2) накопичення токсинів в організмі або їхня відсутність;
- 3) синергізм та антагонізм.

Примітка 8. Поглинання токсину, його перетворення в організмі зумовлені, з одного боку, біологічними характеристиками організму, а з іншого, – біологічними і хімічними властивостями токсину. Здатність брати участь у тій чи іншій реакції метаболізму зумовлюється, крім форми існування токсину, тривалістю зв'язків і просторовою будовою часток (ізомерія), яка окреслює присутність і доступність конкретних функціональних груп. Наприклад, конкретна хімічна будова токсину, іону металу і білку, плазми, зокрема альбумін, полегшує взаємне сполучення.

Примітка 9. Різноманітні токсини мають схильність до відкладання в організмі. Наприклад, йод відкладається в щитовидній залозі, свинець – в кісних тканинах. Таке специфічне відкладання в недійному вигляді, наприклад, фосфатів металів, охороняє організм від раптового і швидкого впливу токсинів. Якщо відкладання токсинів було спричинено їхнім одноразовим проникненням, то віддалені у часі наслідки можуть не виявитися. Унаслідок хвороби, зловживання алкоголю або перевищення здатності організму до накопичення цієї сполуки з'являються ознаки отруєння. Як сам факт накопичення токсину, так і місце його розташування використовуються з діагностичною метою. Таким чином визначається вміст алкоголю, свинцю в крові, метилртуті в червоних кров'яних тільцях або у волоссі.

Примітка 10. Явища синергізму та антагонізму виявляються тоді, коли організм зазнає впливу двох або більше токсинів у кількостях, які є нешкідливими за умови окремої дії кожного з цих токсинів. Зростання токсичного ефекту внаслідок наявності двох токсинів відносно до ефекту, що його спричиняє окремо один з цих токсинів, визначається терміном *синергізм*, а зменшення ефекту – терміном *антагонізм*. Причиною вищезазначених ефектів є вплив однієї сполуки на транспортування і поглинання іншої, на активність ензимів, на перебіг реакції метаболізму. Синергетичний ефект спостерігається у випадку сигаретного диму й алкоголю, антисинергетичний (антагоністичний) – наприклад, у випадку кумарину і 4-метилкумарину.

1.6. Методи дослідження токсичності

1.6.1. Епідеміологічні та лабораторні дослідження

Дослідження токсичності повинні дати відповідь на питання: чи є певна речовина токсичною і якою мірою. Важливою також є інформація про результати впливу цієї речовини на організм в перспективному часовому аспекті.

У дослідженнях токсичності використовуються як епідеміологічні, так і лабораторні методи. Перші з них дозволяють проводити спостереження над певною популяцією, що зазнала впливу з боку забрудненого навколишнього середовища. Отримана інформація дає змогу визначити ризик ураження людини шляхом використання знань про симптоми хвороби з метою попередження інших. Вищезазначений метод не можна використовувати для оцінки токсичності нових, невідомих речовин. Токсичність нових речовин визначається лабораторними методами, коли дослідження проводиться на різних піддослідних та оцінюється токсичність по відношенню до цілого організму, певного органа, годування клітин, а також вивчаються ензиматичні реакції. Дослідження годування клітин або ензиматичних реакцій, тобто дослідження *in vitro*, є відносно простими і короткотривалими, проте їхні результати трудніше застосувати до цілого організму людини. Ця складність усувається у разі проведення досліджень токсичності відносно цілого організму або певного органу (так зване *in vivo*).

1.6.2. Оцінка токсичних ефектів організмів

Для оцінки токсичних ефектів використовується залежність між дозою, концентрацією токсину і реакцією організму, або піддослідного. За допомогою кількісного методу: залежність «доза – біологічна реакція» проводиться визначення кількості (процента) тварин, які померли під впливом цієї дози, або кількості клітин, які вижили після введення конкретної дози токсину. З практичною метою визначається значення концентрації, що відповідає 50 % виживання клітин, що досліджуються. Ця величина називається IC_{50} , або за логарифмічною шкалою $\log IC_{50}$. Вона є кількісною мірою токсичності досліджуваної субстанції. У випадку дослідження гострої токсичності визначається доза, що призводить через 24, 72 або 96 годин до смерті 50 % тварин, що зазнали впливу цього токсину. Визначена тоді доза називається смертельною (летальною) дозою LD_{50} .

Залежність «доза – біологічна реакція» також слугує для визначення так званого рівня отримання, або визначення кількості дози і часу реагування, при якому вірогідність прояву токсичних ефектів є відповідно низькою. Доза, нижче якої не спостерігається токсичного ефекту, називається пороговою дозою. Часто її визначають на рівні 1 % значення LD_{50} . Варто зауважити, що для деяких токсинів не можна визначити порогового значення, оскільки будь-яка доза спричиняє токсичний ефект. Це стосується сполук, які, як вважається, зумовлюють мутагенний або ракотворчий вплив.

У дослідженнях токсичних ефектів також визначається кумулятивна доза. Вона стосується токсинів, які в незначній мірі зазнають метаболічних процесів і важко видаляються з організму. Такі токсини, наприклад, пестициди, накопичуються в організмі. Кумулятивна доза визначається експериментально шляхом давання досліджуваній групі тварин порції токсинів, що збільшується кожні чотири дні аж до того часу, коли ця доза спричинить їхню смерть. Як кумулятивна доза KLD_{50} приймається доза токсину, що викликає смерть половини тварин, що зазнали його впливу.

Порівняння значень KLD_{50} і LD_{50} дає змогу оцінити здатність токсинів до накопичення в організмі. Коли обидві дози мають близькі значення, немає накопичення. Значення KLD_{50} , нижче від значення LD_{50} , свідчить про кумуляцію, у той час попереднє введення препарату, що відкладається в організмі, спричиняє зменшення токсич-

ної дози. Значення KL_{50} , вище від значення LD_{50} , свідчить про терпимість організму до токсину. Так відбувається, коли попереднє введення зростаючих доз токсинів зміцнило організм, або активізувало малопродуктивні в нормальних умовах шляхи метаболізму, або зовсім зупинило нові шляхи біотрансформації, зумовлюючи детоксикацію ксенобіотику.

1.6.3. Оцінка токсичності води

Біологічна оцінка токсичності води здійснюється шляхом визначення токсичних ефектів стосовно обраних представників світу рослин і тварин, що живуть у воді. Світ рослин в таких дослідженнях представлено водоростями, а світ тварин – равликами як представниками мілких ракоподібних і рибами як представниками хордових.

Дослідження токсичності по відношенню до водоростей полягають у з'ясуванні змін концентрації клітин після визначеного часу дії токсину. Вивчаються зміни концентрації хлорофілу в зразку, що його піддано впливу токсину, порівняно з контрольним зразком, і таким чином встановлюється значення IC_{50} .

У випадку з равликами встановлюється значення дози токсину, що міститься у воді або у водяному стоці і спричиняє смерть 50 % равликів, або визначається летальною дозою LD_{50} . Також для риб, які годуються у контрольній забрудненій воді, визначається доза LD_{50} . Окрім того, проводиться дослідження так званої підгострої токсичності, тобто рееструються зміни у функціонуванні шкіри і бронхів, що відбуваються під впливом конкретних доз токсинів.

1.7. Токсичний вплив ксенобіотиків

1.7.1. Работворчий (канцерогенний) вплив

Перша літературна фіксація згадки про участь чинників навколишнього середовища у виникненні новотворів сягає 1775 р., коли П. Потт стверджував про зв'язок між захворюваннями на рак з-поміж англійських каменярів та їхнім ушкодженням з боку саджі. А. Кук у 1933 р. виділив із саджі бензо(а)пірен, один із найсильніших канцерогенних поліциклічних вуглеводнів.

Дією ракотворчою, канцерогенною, тобто такою, що спричиняє появу новотворів, характеризуються різні хімічні речовини, які називаються хімічними канцерогенами. До канцерогенів належать як новосинтезовані сполуки, так і речовини, наявні в навколишньому середовищі віддавна. З-поміж них є також натуральні речовини, що їх виробляють рослини і мікроорганізми. Хімічні канцерогени можна поділити на:

1. Новосинтезовані сполуки, канцерогенні особливості яких необхідно досліджувати перед тим, як ці сполуки буде запущено до загального вжитку. Рекомендується, щоб кожна нова сполука, яка відправляється на ринок, була б особливо досліджена *in vitro*, а також була б перевірена на тваринах. При позитивному результаті цих досліджень необхідно шукати неканцерогенний замінювач цієї субстанції.

2. Сполуки, які наявні в навколишньому середовищі і ракотворчі особливості яких невідомі. Канцерогенні особливості цих сполук ідентифіковано на підставі епідеміологічних досліджень. Прикладом таких досліджень може слугувати проведене декілька десятків років тому дослідження з'ясування причин підвищеної захворюваності на новотвори в районі підприємства, що виробляє ароматичні аміни. Підвищена захворюваність на новотвори дала змогу стверджувати про канцерогенні властивості ароматичних амінів.

3. Сполуки, ризик зумовленості ракотворчих хвороб яких відомий і які з різних причин не можуть бути усунені з навколишнього середовища. До таких сполук треба зарахувати різноманітні речовини природного походження або також продукти неповного згоряння.

До хімічних сполук, ракотворчі особливості яких добре відомі, належать, наприклад, такі, як поліциклічні ароматичні вуглеводні, нітроаміни, гетероциклічні ароматичні аміни, альфатоксини, гідрозини. Інші приклади, також по відношенню до промислових процесів, подано в табл. 1.1. З-поміж канцерогенних речовин багато з них не виявляє біологічної активності у своїй первинній формі.

Канцерогенний вплив певної речовини в багатьох випадках пов'язаний з її змінами в організмі. У цих змінах беруть участь ензими, наприклад, мікрофлори стравоходу. В організмі утворюються електрофільні похідні, здатні до ковалентного сполучення з нуклеофільними центрами нуклеїнових кислот і білків. У можливості зміни в

електрофільний метаболіт, здатний до реагування із дезоксирибонуклеїною кислотою (ДНК) та з іншими нуклеофільними макрочастками органічних речовин, вбачається сутність хімічного канцерогенезу.

Таблиця 1.1

Оцінка ризику канцерогенного впливу на людей хімічних речовин і промислових процесів (приклад)

№ п/п	Хімічні сполуки, промисловий процес	Оцінка ризику для людей
1	Альфатоксини	2А
2	Альдрин	3
3	Анілін	3
4	Миш'як і його сполуки	1
5	Асбест	1
6	Бензол	1
7	Бензо(а)пірен	2А
8	Вінілхлорид	1
9	Хлороформ	2В
10	Хром і його сполуки	1
11	ДДТ	2В
12	Діельдрин	3
13	Кадмій і його сполуки	2В
14	1-нафтиламін	3
15	Гематит (підземні шахти, що зазнали впливу радію)	1
16	Хлорфенол (професійне ушкодження)	3
17	Поліхлорбіфеніл	2В
18	Шкіряне виробництво	3
19	Виробництво меблів	1
20	Виробництво взуття	1
21	Виробництво паперу	3
22	Стирол	3
23	Тетрахлорвуглець	2В
24	Хлортолуол	2В

Примітки:
«1» – при оцінці ризику означає підтверджений епідеміологічне зв'язок між реакцією і хворобою;
«2А» – значна вірогідність прояву ракотворчого впливу;
«2В» – менша вірогідність прояву ракотворчого впливу;
«3» – речовина з дуже незначною вірогідністю прояву ракотворчого впливу.

У наш час приймається, що кожна хімічна сполука, яка має здатність до творення адукту з нуклеїновими кислотами, є потенційним канцерогеном. Отже, канцерогенна дія полягає в ковалентному зв'язку активної форми ксенобіотику з нуклеофільним фрагментом ДНК, наприклад, з азотними основами. Продукт такої адукції (для спрощення подано тільки зображення молекули однієї з основ: гуаніну) з канцерогенним бензо(а)піреном репрезентовано на рис. 1.3.

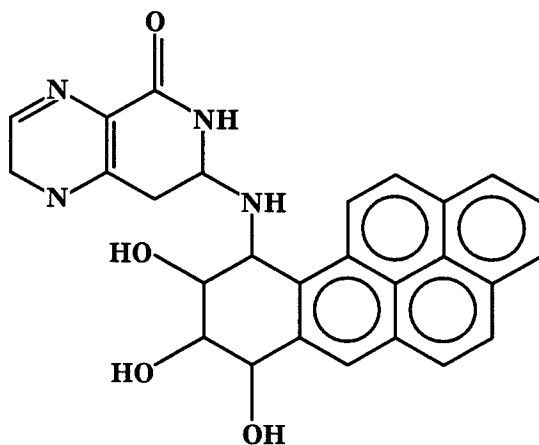


Рис. 1.3. Хімічна структура адукту метаболіту бензо(а)пірену з гуаніном

Новостворений адукт порушує закономірне поєднання zasad, що доповнюють одна одну, наприклад, аденіну і тиміну або гуаніну і цитозину, тим самим унеможлиблюючи закономірне протікання реплікації ДНК. Унаслідок цього послідовність основ залишиться погано повтореною або невідповідний нуклеотид буде вміщено до генетичної низки. Іншими словами, порушення послідовності основ призводить до синтезу білку із зміненою послідовністю амінокислот, що спричиняє його неправильне функціонування.

Варто зауважити, що процес появи новотворів може протікати під впливом двох різних сполук, поданих одна за одною. Перша з них виконує роль ініціатора, що зумовлює метаболічні процеси, друга – роль прискорювача, або сполуки, що спричиняє власне процес ново-

утворення. Прискорювач починає діяти тільки після потрапляння до організму ініціатора.

1.7.2. Мутагенний вплив

Мутагенний вплив спричиняють хімічні сполуки, що здатні викликати тривалі зміни в генетичному матеріалі. Ті зміни, що полягають в заміщенні однієї пари основ іншою, у зникненні пари основ або у появі додаткової пари, можуть бути спадковими. Йдеться тоді про хромосомні аберації. Мутації, спричинені хімічними речовинами, які знаходяться в навколишньому середовищі, вважаються причинами багатьох генетичних хвороб. До таких хвороб належать хворобливі стани, пов'язані з нестачею ензиму. Спадкові вади (наприклад, фенілокетонурія) також можуть бути зумовлені мутагенною дією токсинів навколишнього середовища.

1.7.3. Тератогенний вплив

Тератогенний вплив охоплює всі вади розвитку, спричинені токсичним впливом речовини на зародок (ембріон) або плід. Зараховуються сюди зміни будови, порушення діяльності, затримання розвитку і менша маса плоду, передчасне народження.

Період розвитку зародку (у людини – перші три місяці вагітності) характеризується дуже швидким клітинним поділом. Будь-яке ушкодження клітин може тоді свідчити про порушення будови не тільки одного, але й багатьох органів, а також про здатність до певних ензиматичних змін. На етапі розвитку плоду звичайно фіксуються зміни в розмірі мозку і центральної нервової системи. Плацента бере участь у транспортуванні і біосинтезі хімічних сполук, необхідних для плоду. На ранньому етапі розвитку плоду завдяки присутності численних ензимів також виконує свою роль печінка, синтезуючи і видаляючи різні сполуки. За умови присутності в крові матері токсинів, наприклад, іонів важких металів, треба очікувати їхнього перенесення через плаценту до плоду. З іншого боку, присутність токсичних хімічних речовин впливає на процеси метаболізму в плаценті. Ці процеси протікають у напрямку утворення токсичних для плоду метаболітів, наприклад, бензо(а)пірен, складова диму цигарок, метаболізується в плаценті до епоксиду.

1.7.4. Алергійний вплив

Алергія – це набута властивість організму людини, яка полягає в неправильному, незакономірному реагуванні на речовини, що називаються алергенами. Алергенами є різноманітні речовини тваринного походження (м'ясо, шерсть тварин, яйця), рослинного походження (плоди); таку роль можуть виконувати бактерії, віруси, плісень, різні ліки. Останнім часом до алергенів потрапляють синтетичні хімічні речовини, що є забруднювачами навколишнього середовища.

Алерген проникає до організму різними шляхами: через стравохід, через дихальний апарат, через шкіру, під час ін'єкцій. Речовини з алергічними властивостями через певний час, необхідний для утворення антитіл, спричиняють прихований стан надвразливості. Нове потрапляння алергену до організму або контакт через шкіру зумовлює клінічні симптоми. Алергія викликається антигенами, які можуть утворитися у випадку реакції алергену з відповідними білками. Антигени, які є стійкими до термодинамічного впливу, спричиняють утворення антитіл, що проявляється у так званій алергійній реакції у вигляді висипання, набряку, стану запалення, сльозоточивості тощо. Про стійкість алергенів свідчить ковалентне сполучення з групами $-NH_2$ (наприклад, з амінокислоти лізину), $-SH$ (наприклад, з амінокислоти цистеїну), $-OH$ (наприклад, з амінокислоти тирозину).

Хімічні речовини, що зумовлюють алергічні реакції, потрапляють до організму або з продуктами харчування, або з повітрям, або через шкіру. Часто згадуваним алергеном, що потрапляє через стравохід, є бензоат натрію, який використовується як засіб консервації продуктів харчування. Через шкіру можуть викликати алергію протіокислювальні речовини, присутні в косметиці. Фенолформальдегідні смоли і формальдегід, який виділяється під час їхнього розкладу, є прикладом алергії, що зумовлюється забрудненням повітря. Смоли можуть використовуватися як пропитки дерева і з огляду на їхній алергійний вплив не повинні застосовуватися всередині житлових приміщень.

1.8. Критерії оцінки впливу токсикантів на екосистеми

Під екосистемою розуміється сукупність живих організмів, що зазнає впливу з боку токсичних речовин – забруднювачів навколишнього середовища. Оцінка цього впливу проводиться з метою точного моніторингу (контролю) токсичних ефектів, спричинених наявними в навколишньому середовищі токсинами або з метою визначення токсичності нових речовин, ефект впливу яких ще невідомий (оцінка ризику).

Для того, щоб оцінити токсичний вплив на екосистему певного ксенобіотику, необхідно оперувати широким колом знань про його властивості. Загалом необхідно знати:

- фізико-хімічні властивості, з-поміж яких якісний склад і хімічна будова дають змогу спочатку передбачити прояв токсичних властивостей, натомість стан концентрації, температура кипіння, пружність пари, розчинність дають інформацію про шляхи потрапляння токсину до організму. У свою чергу коефіцієнт розподілу між ліпофільною фазою і гідрофільною фазою (водою) постачає відомості про здатності до детоксикації і виведення з організму²;
- здатність до деградації і біоаккумуляції, яка визначає час впливу токсину в екосистемі;
- масштаб виробництва, коло застосування, спосіб використання в господарстві та утилізації відходів, що дає можливість передбачити масштаб і шляхи впливу токсину на екосистему;
- для повної оцінки токсичного впливу на екосистему необхідними також є відомості про біологічні ефекти, які перевіряються на різних організмах.

У 1984 р. Організація економічного розвитку і співпраці (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) запропонувала уніфіковану версію 12 тестів, що дають змогу оцінити токсичні ефекти ксенобіотику. З-поміж них визначення мутагенної дії в так званому тесті Амеса і метод хромосомних аберацій, визначення подразнювальної дії на шкіру, а також летальних доз для контрольних організмів і летальної дози ЛД₅₀ для мікроорганізмів ґрунту.

² Сукупність відомостей щодо фізико-хімічних властивостей токсинів надають так звані «Карти характеристик небезпечних речовин». У Польщі їх видає Центральний інститут охорони праці.

Результати вищезазначених досліджень дають можливість вичислити кількісну міру ризику (R):

$$R = E_f \cdot T_e,$$

де: E_f – біологічний ефект, отриманий в певному тесті, наприклад, значення ЛД₅₀; T_e – час реакції на певну речовину.

Розділ 2

ВАЖКІ МЕТАЛИ (ВМ) В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

2.1. Джерела важких металів у довкіллі та форми існування

Умовно до групи важких металів зараховують метали з питомою вагою понад $4,5 \text{ г/см}^3$. Це свинець, кадмій, ртуть, хром, мідь. Метали, а з-поміж них важкі метали, широко розповсюджені в природі, де перебувають звичайно у вигляді руд, рідше – елементів. Метали у вигляді чистих елементів скоріше за все не зумовлюють токсичної дії, оскільки є практично нерозчинними. Виняток становлять леткі метали, наприклад, випарування ртуті, які можуть проникати до організму через дихальний апарат або шкіру. Токсичні властивості виявляють сполуки металів, які є легко розчинними і сильно дисоціюють. Розчинення і дисоціація полегшують проникнення токсинів через тканні оболонки до організму.

Подібно до діоксинів, мова про які піде нижче, майже 70 % токсичних металів потрапляє до організму разом із їжею, а оскільки сьогодні саме продукти харчування є предметом інтенсивної міжнародної торгівлі, то об'єднана комісія ФАО (продовольчої організації) і Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я (ВОЗ) із Харчового Кодексу (Codex Alimentarius) включила до складу харчових компонен-

тів, які зазнають контролю під час міжнародної торгівлі, вісім найбільш небезпечних токсичних елементів: **ртуть, кадмій, свинець, миш'як, мідь, олово, цинк, залізо**. У Росії до них додали ще сім: **сурма, нікель, хром, алюміній, селен, фтор, йод** (хоча три останні взагалі не є металами) [14].

Важкі метали та їхні сполуки розпорошені природним способом у навколишньому середовищі. Говоримо тоді про наявність так званого фону (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Значення фону для окремих металів

Метал	Ґрунт [ppm]	Морські води [µг/дм ³]	Прибережні води [µг/дм ³]	Атмосфера [нг/дм ³]	Рослини [ppm s.m.]
Fe	0,2-0,3*	0,3	10,0	—	—
Mn	150,0-500,0 ^Δ	0,2	0,02	—	30,0-300,0
Zn	10,0-125,0	0,03-0,14	5,0-70,0	10,0	25,0-150,0
Cu	5,0-15,0	0,01-0,02	0,003	до 4,0	5,0-30,0
Co	3,0-8,0	0,01	0,04	—	0,02-1,0
Ni	8,0-10,0	0,02	3,0	—	0,1-5,0
Cr	15,0-60,0	0,02	0,1-10,0	0,10-1,05	0,02-1,0
Cd	0,05-0,7	0,01	0,02-0,1	0,003-0,6	0,05-0,5
Pb	20,0-40,0	0,01-0,04	0,1-0,2	0,1-1,0	0,5-7,0
Hg	0,005-0,2	0,005	0,002	—	—

Примітки:
 * – вміст подано у вагових відсотках;
 Δ – залежно від типу ґрунту (піщаний, глинистий, органічний).

Значення концентрацій, які є вищими від фонових, свідчать про забруднення навколишнього середовища. Головним джерелом забруднення навколишнього середовища важкими металами є різні галузі промисловості. Так, хімічна промисловість (виробництво барвників, засобів захисту рослин, пластмаси, крапельна справа) є джерелом забруднень As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg,

Pb, Se, Sr, Sn, Ti, Zn. Целюлозно-паперова промисловість постачає до навколишнього середовища такі метали, як Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb; електрохімічна промисловість – Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti, V, W, Zn; металургійна промисловість – Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr; керамічна промисловість – Cr, Ni, Cu, Co, Pb, Sr. Значним джерелом важких металів є електро- і теплоелектростанції. В останньому випадку комплекс важких металів, що потрапляють до навколишнього середовища зі стоками, із виділенням газів і пилу, з твердими відходами, залежить значною мірою від виду палива, що переробляється, тобто вугілля, нафти, газу і т. ін. На рис. 2.1 подано вміст слідових елементів у попелі кам'яного вугілля на фоні їхнього середнього вмісту в земній корі.

2.2. Характеристики токсичних металів

Перед тим як почати опис властивостей обраних нами токсичних металів, корисно дати для всіх них загальну картину. Розглянемо два списки, які наведені в книзі К. Рейлі [16].

Середнє споживання мікроелементів з їжею, мг/день

Необхідні	Хром	0,05-0,1	Токсичні	Кадмій	0,215
	Цинк	8-15		Берилій	0,013
	Марганець	2,2-8,8		Свинець	0,450
	Селен	0,068		Миш'як	1,0
	Залізо	15		Ртуть	0,02
	Молібден	0,3		Барій	1,25
	Кобальт	0,3		Сурма	0,15
	Нікель	0,4		Малотоксичні	Олово
Мідь	3,2	Титан	0,85		
Можливо необхідні	Ванадій	2,0	Рубідій		1,5
			Цирконій		4,2
			Алюміній		4,5
			Бор	1,3	

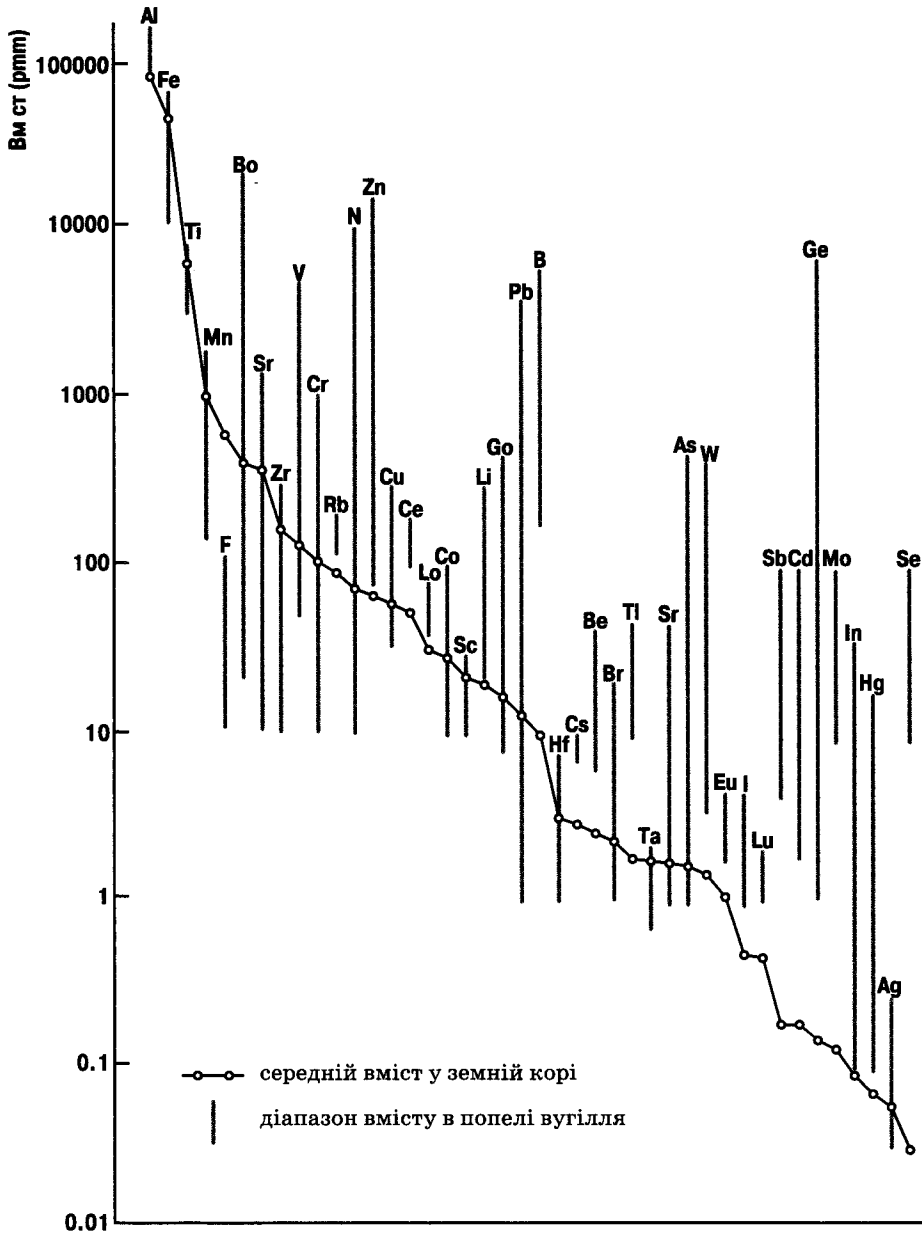


Рис. 2.1. Слідові елементи в попелі кам'яного вугілля на фоні їхнього усередненого вкладу до земної кори за А. Кабатюю-Пендіас [15]

Класифікація металів, що містяться в організмі

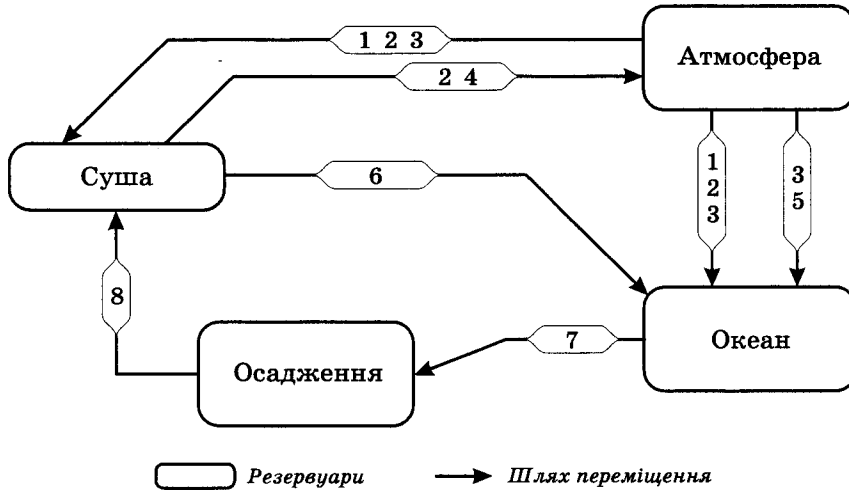
Мікроелементи, необхідні для функціонування організму	Залізо	Макроелементи, необхідні для функціонування організму	Кальцій
	Кобальт		Натрій
	Цинк		Калій
	Хром		Магній
	Селен	Метали, метаболічні функції яких невідомі	Свинець
	Кремній		Бор
	Марганець		Ртуть
	Нікель		Берилій
	Мідь		Золото
	Олово		Литій
	Молібден		Срібло
Метали, механізм дії яких ще не встановлено, але існують докази їх участі	Барій		Галій
	Кадмій		Вісмут
	Миш'як		Титан
	Ванадій		Сурма
	Стронцій	Інші метали	

Варто мати на увазі, що метали в організмі взаємодіють один з одним, тим самим посилюючи або послаблюючи свій вплив на процеси життєдіяльності. Так, фізіологічні функції кадмію, у тому числі й його токсичність, залежать від кількості присутнього цинку, а функції заліза в клітинах визначаються присутністю міді, кобальту та, певною мірою, молібдену. Зв'язків таких велика кількість, і тому під час обговорення токсичності металів треба мати на увазі їхні можливі взаємні впливи.

2.3. Міграція і геохімічні цикли

Тяжкі метали переміщуються (зазнають міграції) між різними сферами Землі. Річні води уносять з поверхні Землі до океанів і морів розчинені або суспендовані сполуки металів. Переміщення про шарків атмосфери спричиняє винесення на поверхню Землі мулу і формування нової маси суши. Деякі сполуки металів випаровуються і разом з пилом уносяться до атмосфери. Елементи, а з-поміж них і метали, кружляють між сушею, океанами й атмосферою. Кругово-

рот хімічного елементу з використанням різноманітних шляхів переміщення між вищезазначеними сферами (резервуарами) визначається терміном геохімічний цикл (рис. 2.2).



1 – атмосферні опади; 2 – пил; 3 – розпилення морської води; 4 – дегазація; 5 – звільнення газу; 6 – річки – матеріали, розчинені і суспендовані в них; 7 – седиментація; 8 – винесення матеріалу на поверхню Землі.

Рис. 2.2. Загальна схема геохімічного циклу за Р. О'Неїлом [17]

На перебіг геохімічних циклів (циркуляцій) впливають різноманітні геохімічні процеси (рис. 2.3), що призводять до зміни типу скальних порід, а внаслідок цього їхньої стійкості й опірності впливу високих тисків і температури. Окрім того, присутність кисню, діоксиду вуглецю і мікроорганізмів значно впливає на процеси, які відбуваються на поверхні Землі, що знаходить конкретний прояв в окремих етапах геохімічних циклів.

Антропогенна діяльність людини порушує природну циркуляцію елементів у геохімічному циклі. Змінюється, наприклад, кількість матерії і швидкість її переміщення між окремими резервуарами. Зокрема, легко змінюються умови переміщення матерії з суші до водного простору. Знищення рослинного покриву, наявність якого запобігає ерозії ґрунту, полегшує вимивання до водних басейнів мінеральних складових і перегнійних ґрунтів. Антропогенні забруднення водних басейнів призводять до виникнення

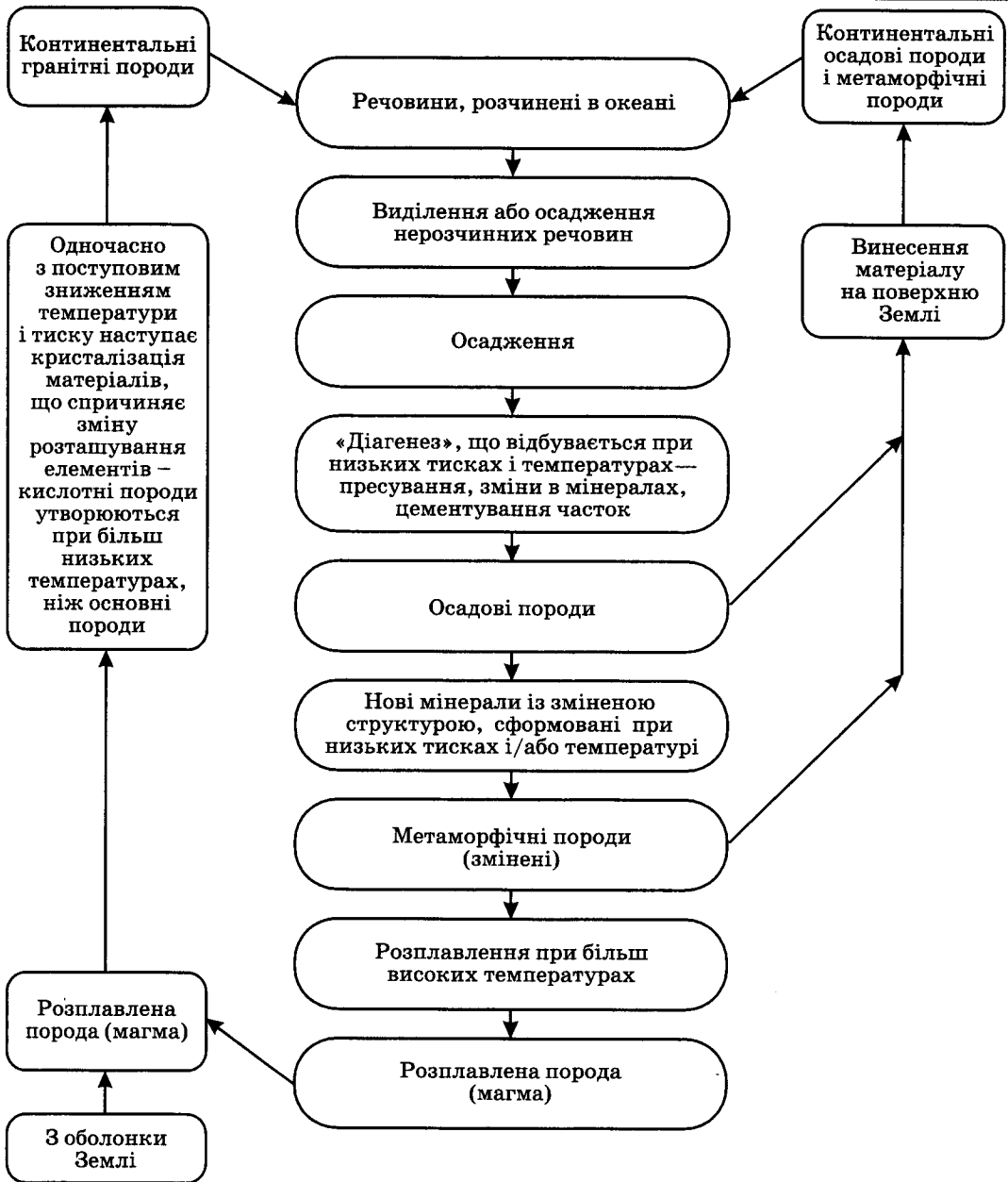


Рис. 2.3. Геохімічні процеси, що відбуваються під час геохімічних циклів за Р. О'Неїлом [17]

нових речовин і чинників, що впливають на певний геохімічний цикл. Вищезазначені залежності схематично представлено на рис. 2.4.

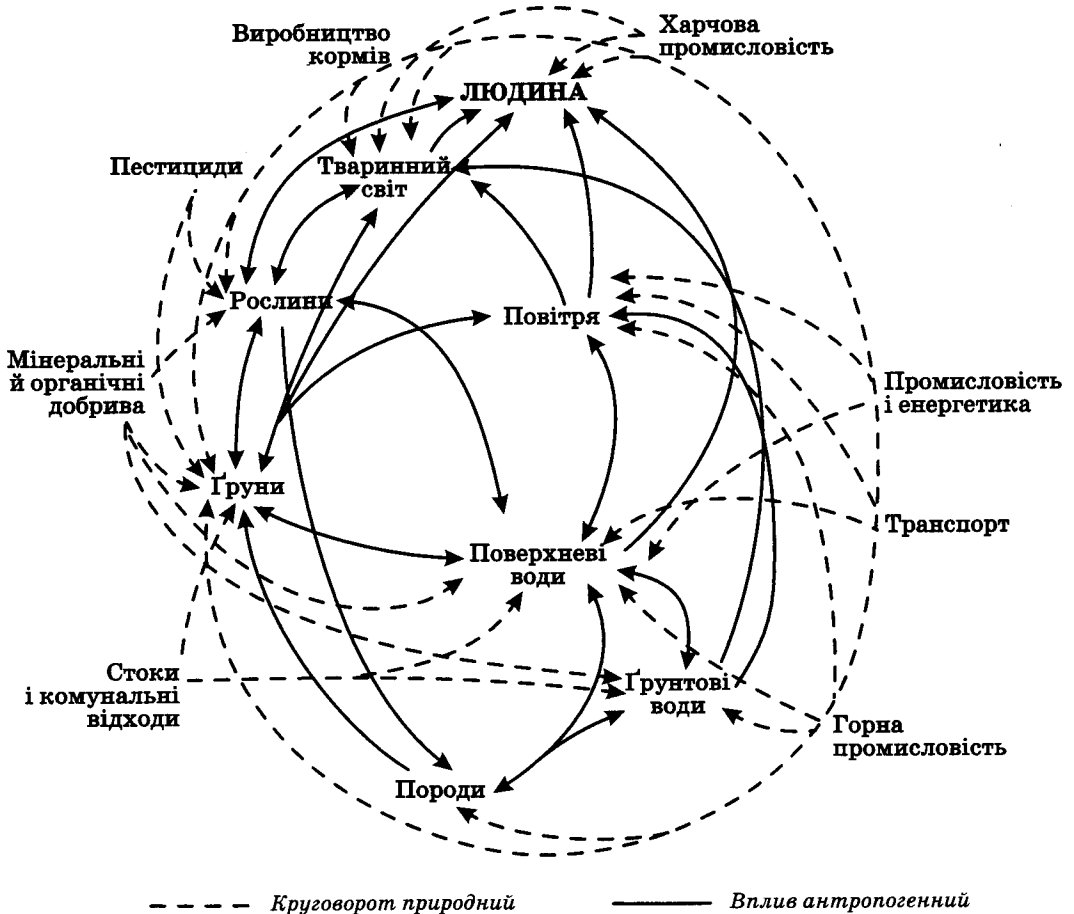


Рис. 2.4. Схема впливу діяльності людини на природну циркуляцію слідових елементів в природному навколишньому середовищі за А. Кабатю-Пендіас [15]

2.4. Токсичність важких металів

З біохімічного погляду важкі метали можна поділити на дві гру-

пи:

1) метали, що є необхідними для правильного перебігу процесів метаболізму, наприклад, Fe, Zn, Cu;

2) метали, що негативно впливають на процес метаболізму, наприклад, Hg, Pb, Cd.

Для нас важливішим є поняття токсичні метали. Токсичними металами називають такі метали, які не є ані життєво необхідними, ані такими, що добре впливають, проте які навіть у невеликих дозах призводять до порушення нормальних метаболічних функцій.

Наведений поділ є досить умовним, оскільки ефект, що його зумовлює певний важкий метал, значною мірою залежить від його концентрації. Ця залежність ілюструється так званою кривою Бертранда (рис. 2.5).

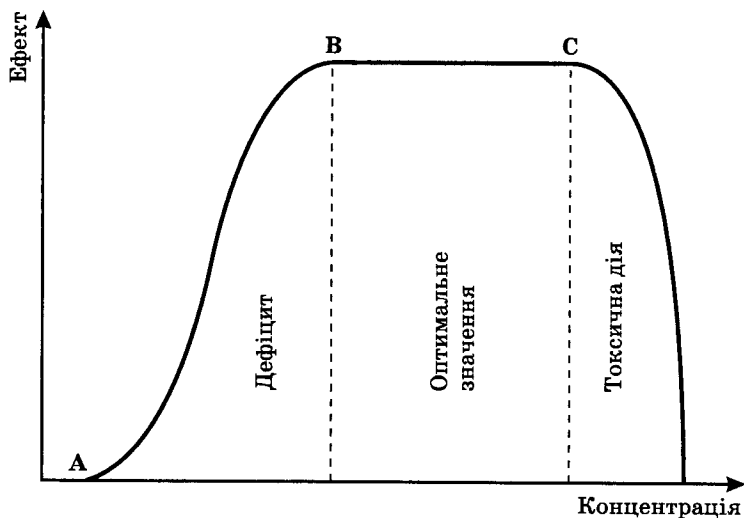


Рис. 2.5. Крива Бертранда

Залежність «ефект – концентрація» складається з трьох етапів: дефіцит, оптимальне значення і перевищення (токсична дія). У випадку низьких концентрацій певного металу (крива АВ) живий організм розвивається в умовах дефіциту. У цьому випадку іноді спостерігається патологічна адаптація, яка характеризується перебігом процесів метаболізму, які відхиляються від зразка, що його ілюструє частина ВС кривої, яка обговорюється. Після перевищення концентрацій, що відповідають пункту С, з'являється негативний резу-

льтат (токсичність) дії певного металу. Таким чином, для кожного металу залежно від концентрації спостерігається токсичний ефект.

Токсичність металів можна оцінити на підставі їхнього вмісту в морській воді. Чим меншою є концентрація металів у воді, тим більшою є їхня токсичність. Елементи з відносно низькою токсичністю будуть характеризуватися тривалою плоскою ділянкою кривої толерантності (рис. 2.6). Безперервна лінія утворює залежність «толерантність – концентрація» для слаботоксичного елементу, у той час як перервана лінія – для більш токсичного елементу.

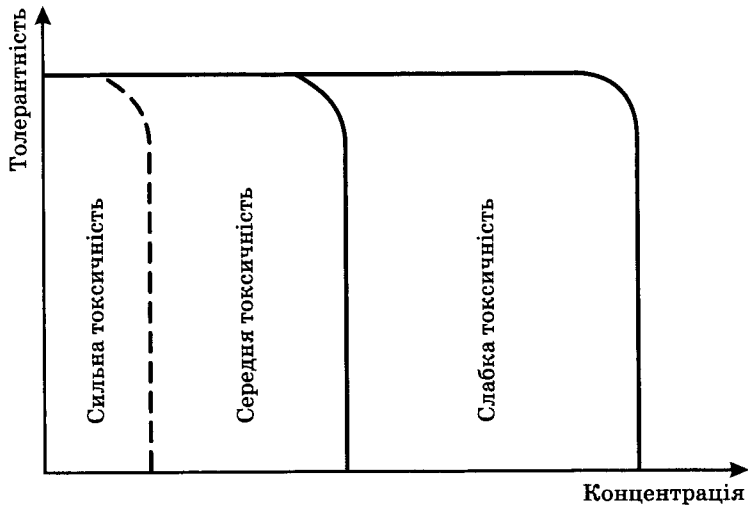


Рис. 2.6. Крива толерантності

З погляду потенційної небезпеки для живих організмів розрізняють чотири групи важких металів:

- 1) елементи з дуже високим ступенем небезпеки: Cd, Hg, Pb, Cu, Ti, Sn, Cr, Ag, Sb;
- 2) елементи з високим ступенем небезпеки: Bi, U, Mo, Ba, Mn, Ti, Se, Te;
- 3) елементи із середнім ступенем небезпеки: Rb, As, W;
- 4) елементи з низьким ступенем небезпеки: Sr, Nb, Zr.

Токсична дія іонів важких металів на живі організми пов'язана з їхньою хімічною природою, а саме з їхньою здатністю координувати

різноманітні функціональні групи білкових тіл. Групи ці в даному випадку виконують роль органічних лігандів. Це групи сульфогідридні -SH, імінові =NH, гідроксильні -OH. Зв'язані метали деформують частки білка і у випадку ензимів роблять їх інертними. Ензими, так звані металоензими, що містять в центрі координації іон металу (наприклад, Fe^{2+}), можуть обміняти його на іон важкого металу. Таким чином цинк із структур ензимів замінюється на кадмій. Металоензим з іоном важкого металу не виконує властивих йому функцій.

Токсичність важких металів залежить також від їхніх біохімічних і біологічних властивостей, зокрема від:

- схильності до біоаккумуляції з надр (Cd, Sn, Zn) або з води (Pb, Cd, Hg, Zn, Cu, Sr);
- можливості концентруватися в біолітах унаслідок геологічних процесів (Cr, Pb, Ba);
- легкої адсорбції із стравоходу (Hg, Cd);
- можливості проникнення через плаценту (Cd, Hg, Pb, Zn);
- можливості проникнення до крові і мозку (Hg, Pb).

У табл. 2.2 узагальнено приклади токсичного впливу окремих важких металів.

Таблиця 2.2

Токсичні властивості окремих важких металів

Метал	Шляхи потрапляння і відношення до організму	Фізіологічна функція металу	Наслідки шкідливого впливу на організм	ГДК (гранично допустима концентрація) у повітрі, воді, ґрунті
Pb	Шкіра, рот і дихальні шляхи; токсичний.	Сполучається з тиоловими групами (-SH) білка; ускладнює проникнення заліза (II) до гемоглобіну.	Головні болі, послаблення пам'яті, агресивність, тупоум'я, психологічні розлади, безсоння.	0,05 мг/м ³ , 0,1 мг/дм ³ , 15 мг/кг
Hg	Шкіра, рот і дихальні шляхи; токсичний.	Дуже токсичними є алкілртутні сполуки, що атакують центральну нервову систему.	У дорослих — загальмованість органів чуття, у дітей — окрім того, розумова відсталість, у плода — недорозвиненість мозку, органів чуття, параліч рук і ніг, дрижання рук і ніг, параліч мовлення.	0,005 мг/м ³ , 0,001 мг/дм ³

Метал	Шляхи потраплення і відношення до організму	Фізіологічна функція металу	Наслідки шкідливого впливу на організм	ГДК (гранично допустима концентрація) у повітрі, воді, ґрунті
Cd	Дихальні шляхи, стравохід; токсичний, ракотворчий.	Робить бездіяльними ензими з групи -SH, видаляє цинк (II) з ензимів; акумулюється в листях тютюну, організмі людини, устриць, курей, ягнят.	Видалення кальцію з організму і деформація кісток, атрофія м'язів («itai-itai») і нюху; високий тиск, рак легенів, статевих органів і ротової порожнини.	0,05 ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm
Ni	Дихальні шляхи, стравохід; мікроелемент, ракотворчий.	Активатор деяких ензимів, впливає на гормональну активність; акумулюється в лімфатичних вузлах, фітопланктоні, тютюні, річних породах.	Вада — пігментні зміни, деформація кісток, пухлина суглобів, виродження печінки; зайва кількість — порушення структури нуклеїнових кислот, рак, екзема.	1000 мг/м ³ , 5 ppb, XO ppm
Fe	Стравохід; мікроелемент	Утворює сполуки, що виконують основну роль в метаболізмі (дихання, фотосинтез).	Недостача — малокров'я, хлороз, атрофія слизової оболонки; зайва кількість — робить бездіяльним марганець (II), відкладається скрізь.	5 мг/м ³ , 0,5 г/м ³ , XO %
Zn	Дихальні шляхи, стравохід; мікроелемент	Утворює ензими, що регулюють метаболізм вуглеводів і білка, прискорює загоєння ран, має вирішальне значення в питанні про плодючість.	Нестача — облісіння, низький зріст, обмеження дітородних функцій; зайва кількість — малокров'я, хлороз рослин, гальмування метаболізму.	5 г/м ³ , 5 г/м ³
Ag	Дихальні шляхи, стравохід; бактеріологічний.	Сполучається з білками.	Зайва кількість — ушкоджує оболонку клітки, призводить до некрозу тканин, спричиняє зростання вмісту міді (II) в нирках і печінці.	0,001 нг/м ³ ; 0,005 г/м ³

Як уже згадувалося, на токсичний ефект, спричинений певним елементом на організм, окрім зазначених чинників, суттєвий вплив мають взаємодії синергетичного або антагоністичного типів. Загалом ці взаємодії полягають у взаємній дії іонів або хімічних зв'язків, унаслідок чого біологічний ефект даного важкого металу залежить від кількості і якості інших іонів або хімічних сполук. У випадку зростання біологічного ефекту йдеться про синергізм дій, натомість у випадку зменшення ефекту – про антагонізм. Явище взаємодії є дуже поширеним в екосистемах і часто призводить до неочікуваних біологічних результатів унаслідок прискорення одних процесів або гальмування інших. Відомим прикладом таких дій є антагоністична дія Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr на Ca, а синергетична – Mn і Zn на той самий елемент. Звідси також залежності, що їх наводять в літературі, між концентрацією обраного елемента в навколишньому середовищі і концентрацією інших елементів і кліматичних чинників, що визначають їхні хімічні форми.

Прикладом вищенаведеної залежності може слугувати вираз, що його застосовують у дослідженнях ґрунту і який пов'язує концентрацію алюмінію $[Al_n]$, що негативно впливає на рослини, у вигляді $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ із концентрацією інших елементів:

$$\sqrt{[Al_n]} = \frac{\sqrt{[Al]} + 0.725\sqrt{[Mg]}}{\sqrt{[Al]} + 0.725\sqrt{[Mg]} + 0.783\sqrt{[Ca]} + 1.425\sqrt{[Na]} - 0.915}$$

Концентрація цієї форми алюмінію залежить від концентрації іонів кальцію, магнію, натрію у ґрунті, а також від сумарної концентрації алюмінію. Усі ці іони впливають на значення концентрації $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ у ґрунті.

Іноді наводяться так звані еквіваленти важкого металу, визначені експериментально як взаємні пропорції цього металу та інших, при виконанні яких не спостерігається жодних порушень метаболізму живих організмів. Одним із таких еквівалентів є цинковий еквівалент. Згідно з цим еквівалентом збереження співвідношення концентрацій $[Zn] : [Cu] : [Ni] \approx 8 : 2 : 1$ не зумовлює порушень метаболізму.

2.5. Метали у воді

2.5.1. Форми існування металів

Мікрозабруднення у вигляді важких металів у водному середовищі виступають у вигляді розчинів, колоїдів і суспензій. У розчинному вигляді виступають вільні гідрат-іони, прості неорганічні й органічні комплекси. Діаметр цих форм не перевищує 0,001 μm . Іони металу, пов'язані із складними, багатомолекулярними органічними лігандами, що мають розмір частинок у діапазоні 0,001-0,01 μm , утворюють колоїдні форми. Іони металів, адсорбовані на частинках колоїдних міцел або органічних частинках розміру 0,01-0,1 μm , утворюють суспензії. Седиментаційні суспензії входять до складу мулу. У табл. 2.3 наведено приклади різних форм металів.

Таблиця 2.3

Приклади хімічних форм токсичних металів

Форма металу	Діапазон часток [μm]	Приклад
гідрат-іони	нижче 0,001	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
прості неорганічні комплекси		$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $\text{CdCl}(\text{H}_2\text{O})_5^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$
прості органічні комплекси	$\approx 0,001$	$\text{Cu}(-\text{OOCR})_2$, $\text{Pb}(-\text{SR})_2$
багатомолекулярні органічні ліганди	0,01	M-гумусові речовини
дисперговані колоїди	$< 0,01$	FeOOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Mn_2
метали, адсорбовані на колоїдах	$< 0,01$	Іони Fe, Pb, Cu, адсорбовані на колоїдах
Примітка. R — аліфатичний радикал; M — іон металу.		

Для важких металів дуже розповсюдженою формою існування є комплекси як з органічними, так і з неорганічними лігандами. Вважається, що близько 90 % свинцю, алюмінію, хрому виступає у вигляді комплексних сполук (табл. 2.4). Цей факт має істотне значення для біохімічних процесів і токсичності іонів металу. Звичайно більш токсичними є вільні іони (гідрат-іони) металів, ніж комплексні форми.

Таблиця 2.4

Форми металів у воді озера Альтлах
(RWO води $\approx 7,0$ мг/дм³) за Дж. Дойлідо [18]

		Комплекси [%]	Вільні іони [%]
Na	1,84 мг/дм ³	49,2	50,8
K	0,73 мг/дм ³	10,7	89,3
Mg	9,50 мг/дм ³	60,5	39,5
Ca	36,40 мг/дм ³	6,9	93,1
Al	3,70 μ /дм ³	95,5	4,5
Zn	151,00 μ /дм ³	55,2	44,8
Cd	1,25 μ /дм ³	59,9	40,1
Pb	40,20 μ /дм ³	97,3	2,7
Ni	20,70 μ /дм ³	41,8	58,2
Cr	5,90 μ /дм ³	92,1	7,9
Cu	6,50 μ /дм ³	44,4	55,6
Mn	7,70 μ /дм ³	56,3	43,7
Fe	42,00 μ /дм ³	86,7	13,3

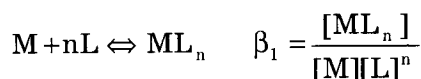
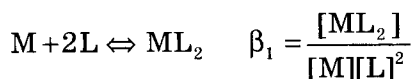
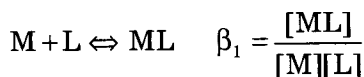
2.5.2. Фізико-хімічні рівноваги іонів металів у водному середовищі

Форми існування важких металів у водному середовищі залежать від низки фізико-хімічних рівноваг, з-поміж яких варто виділити:

- 1) реакції утворення комплексів;
- 2) реакції гідролізу;
- 3) реакції окислення і відновлення;
- 4) процеси адсорбції і десорбції;
- 5) реакції витиснення і розчинення.

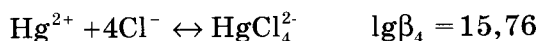
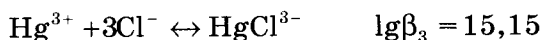
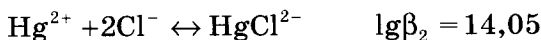
Примітка 11. Звичайно після розчинення у воді іони металів вступають у вигляді гідрат-іонів, що є комплексними акваіонами, наприклад, іон заліза у вигляді $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. Часточки води, які виконують роль слабких лігандів, заміщуються більш сильними лігандами, що присутні у складових компонентах природних вод або у їхніх за-

бруднювачах. Оскільки аквакомплекси є так званими лабільними комплексами, швидкість заміщення лігандів є значною. За проміжок часу менший ніж 1 хв настає повне заміщення лігандів у сфері координації іону металу. На місці часточок води впроваджуються нові ліганди: карбонатні, гідрокарбонатні, хлоридні, гідроксильні групи та ін. Кількісним шляхом нові комплекси можна охарактеризувати за допомогою цілих констант міцності, β_n :



де: M – іон металу, L – ліганд.

Наприклад, ртуть у вигляді іону Hg^{2+} у воді утворює низку галогенових комплексів, реакції утворення яких можна представити так:



У вищенаведених рівняннях для простоти запису опущено часточки води як ліганди. Порівняння кількісних значень, а точніше кажучи, значень логарифмів констант міцності комплексів з тим самим центральним іоном і з різними лігандами дає змогу оцінити, які з них є міцнішими. Наприклад, міцність комплексів іону діаміну срібла $[Ag(NH_3)_2]^+$ описує константа $\beta = 1,62 \cdot 10^7$, у той час як міцність комплексу діціаніду срібла $[Ag(CN)_2]^+$ описує константа $\beta = 1,00 \cdot 10^{21}$, що свідчить про значно сильніші комплексотворчі влас-

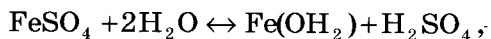
тивості іону ціаніду. Метали утворюють комплексні сполуки як з природними складовими (гумусові речовини, гідрокарбонати), так і з речовинами, що потрапляють до вод разом із стоками, зокрема промисловими. Такими комплексними речовинами є EDTA (етилендіамінотетраоцтова кислота, англ. ethylenediaminetetraacetic acid) і NTA (нітротриоцтова кислота, англ. nitrotri-acetic acid). Обидві речовини мають відношення до виробництва мюючих засобів. Нітротриоцтова кислота утворює дуже міцні комплексні сполуки ($\log \beta_{\text{CuNTA}^-} = 13,0$; $\log \beta_{\text{PbNTA}^-} = 11,8$), пов'язуючи незвичайно міцні іони металів.

Здатність утворення комплексних сполук, як і багатьох інших хімічних рівноваг, залежить від рН. У табл. 2.5 зіставлені приклади зміни концентрацій окремих форм комплексів Cu на фоні змін рН.

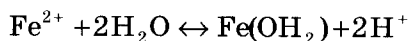
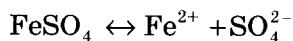
Таблиця 2.5
Форми міді, розчиненої у воді, залежно від рН

рН	Концентрація Cu [$\mu\text{дм}^3$] у формах				
	Cu^{2+}	CuCO_3	Комплекс з амінокислотами	Комплекс з гумусовими речовинами	Комплекс з речовинами, екстрагованими гексанолом
7,62	11	435	126	48	—
8,19	0.9	148	480	—	170

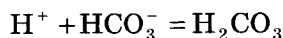
Примітка 12. Реакціям гідролізу у водному середовищі підлягають як прості солі металів, так і гідратовані іони. Реакції гідролізу простих солей ілюструє нижчеподаний приклад:



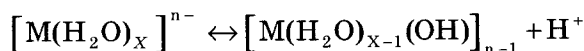
а також в аспекті протонної теорії кислот і основ:



Іони H^+ , що утворюються у випадку останньої реакції, можуть порушити кислотну рівновагу, що приводить до зміни рН, але присутні у воді іони HCO_3^- із буферної системи «діоксид вуглецю – карбонати – гідрокарбонати» нейтралізують їх:



Гідрат-іони на зразок $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n-}$ піддаються специфічним реакціям протолізу, або реакціям передачі протону від однієї молекули води до іншої, внаслідок чого виникають прості або складні гідратні комплекси. Отже, у випадку реакції протолізу стає розірваним зв'язок O–H згідно із рівнянням:



Реакції протолізу іону $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ можна записати так:

- 1) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 2) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 3) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{0} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 4) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^{0} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 5) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_5]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 6) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$

Кількість груп –ОН у гідратному комплексі Al зростає разом із збільшенням рН. Реакція (1) відбувається при рН нижче 4,7, реакція (2) – при рН в діапазоні 4,7-6,5. Для реакції (3) необхідною межею рН є 6,5÷8,0, у той час як реакції, починаючи з реакції (4), вимагають рН вище 8,0. Окремі гідратні комплекси різняться також розчинністю. Сполука $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ характеризується відносно доброю розчинністю (добуток розчинності ДР = 4,99). По мірі зростання кількості груп –ОН розчинність комплексу зменшується і для $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-}$ ДР = 23,0. Графічно зміни розчинності гідрокомплексів алюмінію подано на рис. 2.7.

У процесі гідролізу алюмінію виникають також багатомолекулярні, складні комплекси на зразок $[\text{Al}_6(\text{OH})_{13}]^{4+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]^{2-}$. Вони існують в колоїдній формі.

Утворення під час гідролізу складних, багатомолекулярних комплексів є характерною рисою іонів таких важких металів, як свинець, ванадій, ніобій, вольфрам, хром. У випадку свинцю це сполуки на зразок $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, $[\text{Pb}_6(\text{OH})_8]^{4+}$, $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{2+}$. Їхнє утворення залежить від величини рН водного середовища (рис. 2.8).

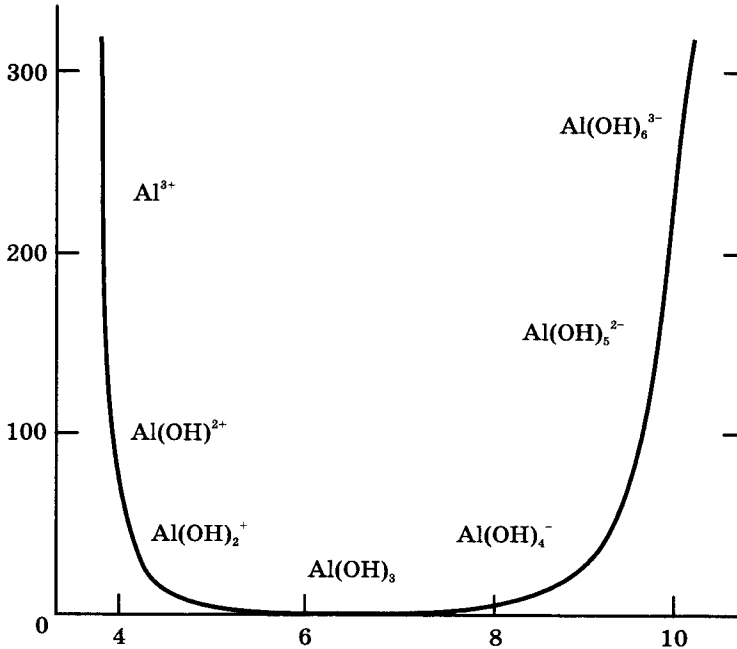


Рис. 2.7. Вплив рН на розчинність алюмінію

Звичайно форми, що виникають у слабколужному середовищі, характеризуються дуже низькою розчинністю, що з огляду на величину рН поверхневих вод (6,5 ÷ 8,5) сприяє усунуванню іонів важких металів із водної фази до мулу.

Примітка 13. Реакції окислення і відновлення відіграють суттєву роль у змінах іонів важких металів у водах. Більшість елементів металів виступає у водах на різних ступенях окислення, із чим пов'язана відмінність таких властивостей, як токсичність, здатність до творення комплексів, здатність до вступання в реакції гідролізу, схильність до творення нерозчинних сполук.

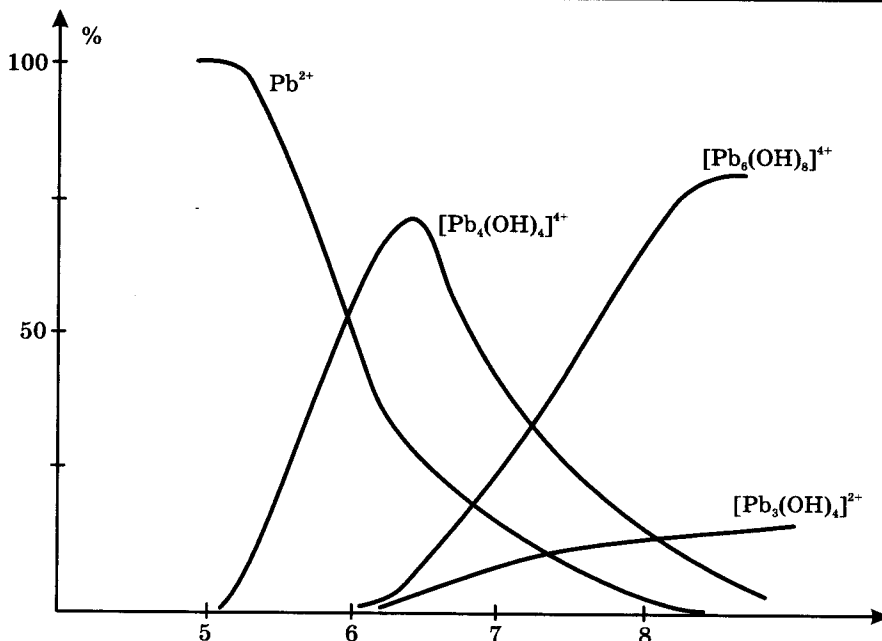


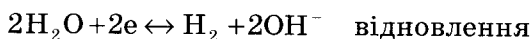
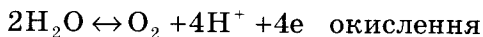
Рис. 2.8. Прояв різних форм свинцю на фоні змін рН

Кількісним способом реакції окислення описує рівняння Нернста, яке окреслює величину окислювально-відновного потенціалу для певної реакції

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{utl}]}$$

де: [red = відн.] – концентрація відновленої форми, [utl = окисл.] – концентрація окисленої форми.

Граничні величини окислювально-відновного потенціалу для реакцій, що протікають у водному середовищі, визначаються величинами окислювально-відновного потенціалу та відновлення води:



Для реакції окислення окислювально-відновний потенціал при тиску кисню $p_{O_2} = 1 \cdot 10^5$ Па і $t = 298$ К дорівнює:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[p_{O_2}][H^+]}{H_2O}$$

$$E = 1,23 + 0,01479 \lg p_{O_2} - 0,059 \text{ рН}$$

$$E = 23 - 0,059 \text{ рН} \quad (\text{a})$$

Для реакції відновлення в алогічних умовах отримуємо:

$$E = -0,059 \text{ рН} \quad (\text{b})$$

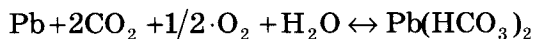
Рівняння «а» і «б» описують верхню і нижню межу тривалості хімічних зв'язків у воді. Кожна сполука із потенціалом вищим, ніж описаний у рівнянні «а», буде реагувати з водою, зумовлюючи її окислення, а сама буде відновлюватися. Натомість кожна сполука із потенціалом негативним і нижчим, ніж описаний у рівнянні «б», буде відновлювати воду.

Реакції окислення у воді протікають найчастіше при участі розчиненого кисню. Реакції окислення киснем є енергетично найкориснішими – протікають з найбільшою від'ємною величиною змін термодинамічного потенціалу ΔG . Одними з найпоширеніших реакцій окислення – відновлення є перетворення сполук заліза. Залізо, поширена складова вод, залежно від кількості розчиненого кисню виступає у +2 або у +3 ступені окислення.

У середовищі з дуже обмеженим вмістом кисню, наприклад, у підземних водах, домінує залізо (II), одна з можливих форм якого – це гідроксид $Fe(OH)_2$. Гідроксид заліза (II) у присутності молекулярного кисню окислюється до гідроксиду заліза (III). Процес окислення супроводжується у цьому випадку зміною кольору: іон Fe (II) характеризується кольором блідо-зеленим, у той час як іон Fe (III) – виразно бурим. Окрім того, обидві сполуки різняться розчинністю: $DP_{Fe(OH)_2} = 4,8 \cdot 10^{-16}$, $DP_{Fe(OH)_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$, що на практиці призводить до колоїдного осадження швидко седиментуючої суспензії сполук заліза (III).

Іноді реакції окислення специфічним шляхом прискорюються завдяки присутності розчиненого діоксиду вуглецю (IV) CO_2 . Для во-

допровідних труб, зроблених, наприклад, з свинцю, вищезазначений факт може бути причиною корозії:



Повний огляд можливості окислення і відновлення можна простежити, спостерігаючи зміни форм існування хрому в навколишньому середовищі. Цей елемент утворює хімічні сполуки, у яких отримує +2, +3, +4, +6 ступінь окислення. У водах переважають іони Cr (III) і Cr (IV). Вищі ступені окислення виступають у водах із значним вмістом кисню. У середовищі анаеробному Cr (VI) редукується до Cr (III). Оскільки мала кількість кисню пов'язана з від'ємними величинами окислювально-відновного потенціалу вод, то його кількісні величини використовуються для прогнозування того, який ступінь окислення хрому отримує перевагу у певних умовах. Від'ємні величини окислювально-відновного потенціалу, який звичайно отримує значення в діапазоні $-1000 \div +1000$ mV, сприяють реалізації Cr (III). По мірі зростання додатних величин потенціалу збільшуються шанси стабілізації ступеню окислення +6.

Для всіх реакцій окислення у водному середовищі простежується дуже сильна залежність величини потенціалу від pH. Деякі приклади подано на рис. 2.9, а також у табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Стандартні потенціали окремих реакцій окислення у воді

Реакція	E_0 [V]
$\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow 1/2 \text{H}_{2(\text{g})}$	0
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,72
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,84
$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,89

Примітка 14. У водах формуються мінеральні або органічні колоїди, з яких значна частина має негативний заряд. Їхня будова (рис. 2.10) у вигляді класичних міцел із зовнішнім дифузійним шаром сприяє обміну іонів металів із води та їхній адсорбції. Кількісно цей

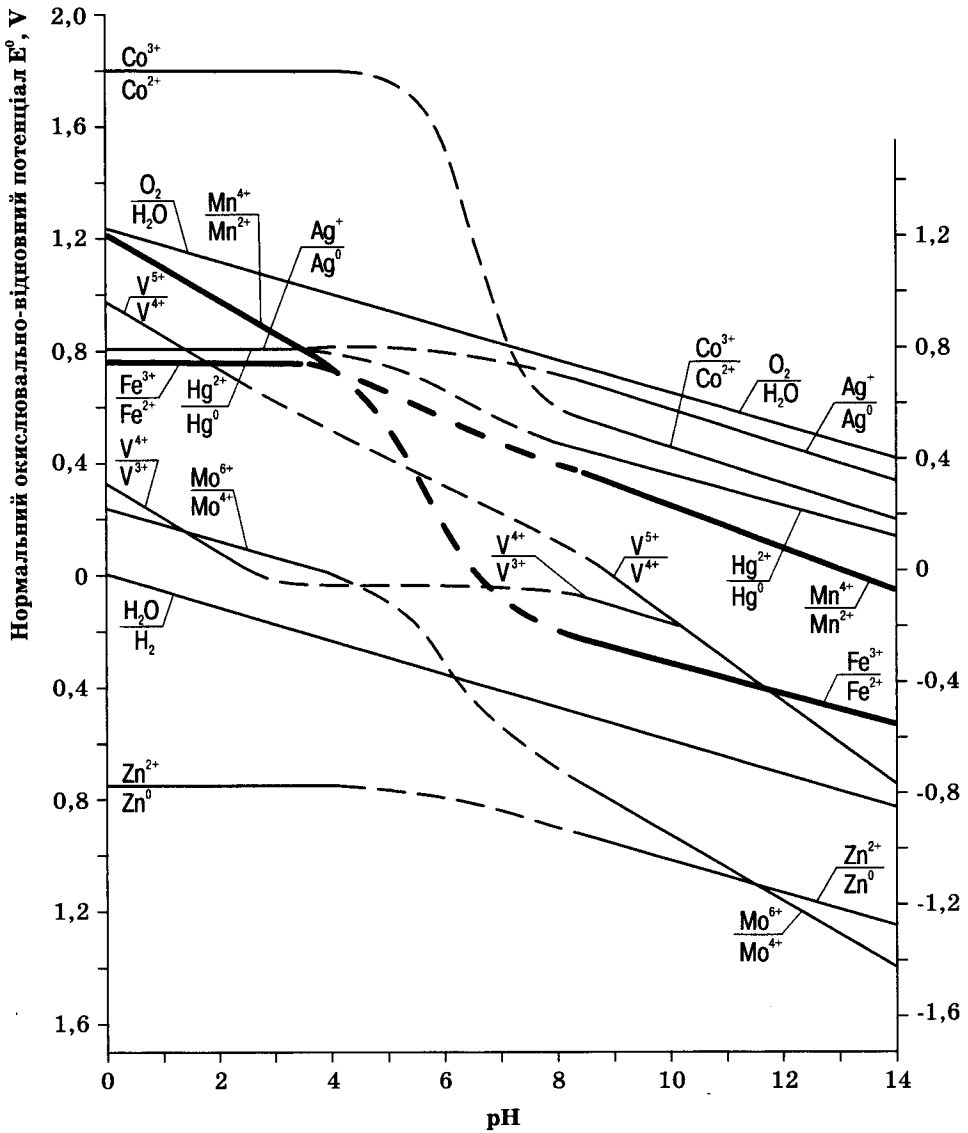


Рис. 2.9. Залежність нормального окислювально-відновного потенціалу E^0 від рН розчину деяких окислювально-відновних реакцій за Дж. Дойлідом [18]

процес описує так звана адсорбційна ємність, що залежить як від властивості колоїду, так і від властивості катіону металу. Найбільшою адсорбційною ємністю характеризуються органічні колоїди – гумусові кислоти. У випадку катіонів металу про адсорбційні здатності свідчить величина заряду і радіус іону.

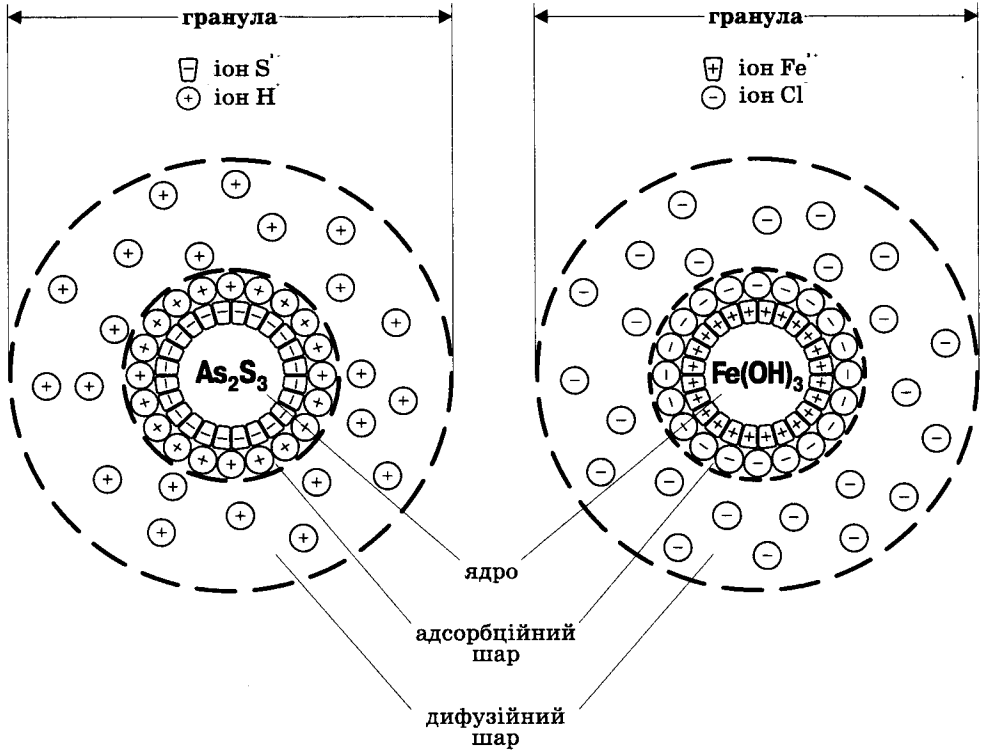


Рис. 2.10. Будова міцели з ядром із позитивним зарядом і з ядром із негативним зарядом

Здатність катіонів металів до сорбції зростає разом із їхньою валентністю, натомість сила адсорбції катіонів з однаковою валентністю зростає разом із зменшенням діаметру катіону, коротше кажучи – діаметру комплексного іону на зразок $[M(H_2O)_n]^{m+}$, де M = катіон металу. Катіони важких металів, що виступають як $[M(H_2O)_n]^{2+}$ або $[M(H_2O)_n]^{3+}$, дуже добре адсорбуються колоїдами і частками суспензій.

ВАЖКІ МЕТАЛИ (ВМ) В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

У деяких випадках участь форм іонів адсорбованих металів складає навіть понад дев'яносто відсотків від загального значення вмісту у воді (рис. 2.11).

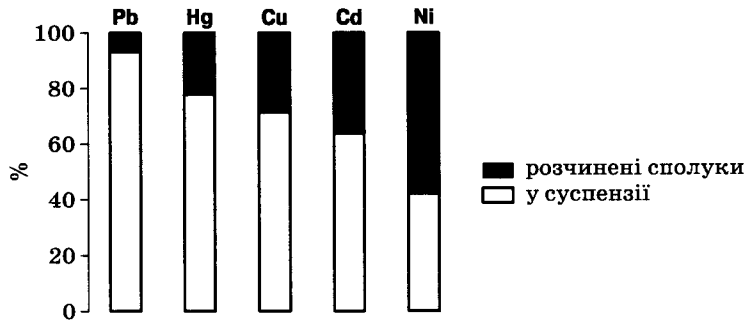


Рис. 2.11. Транспортування елементів у воді Рейну

Зазначений процес адсорбції залежить від рН (рис. 2.12), що було проілюстровано на прикладі ртуті.

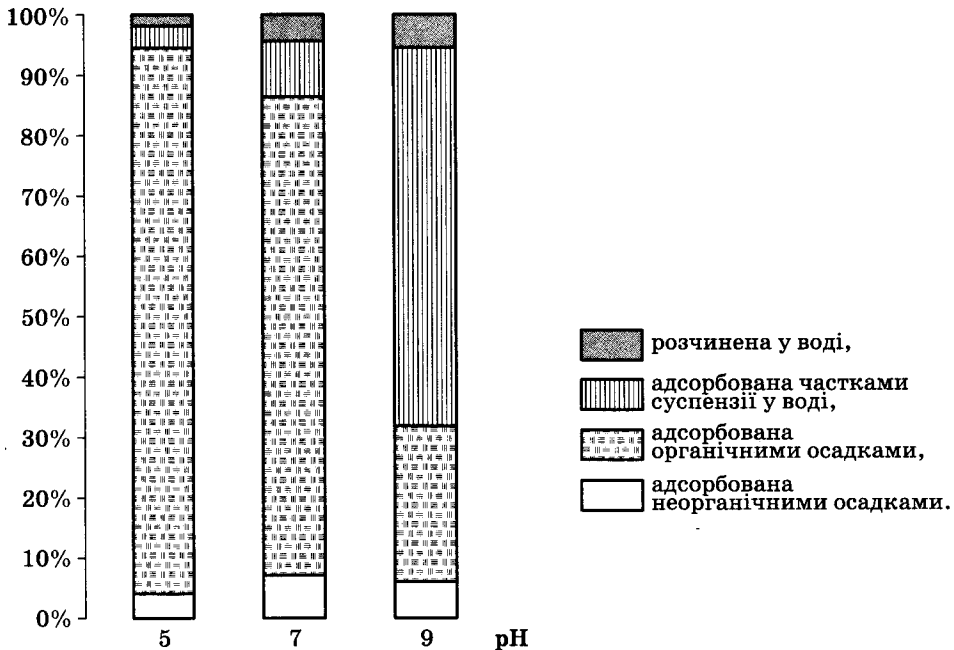


Рис. 2.12. Вплив рН води на розташування ртуті у водному резервуарі за М. Швідерською-Бруж [19]

Адсорбція мікрозабруднень іонами важких металів відіграє значну роль в транспортуванні забруднень. Вважається, що перенесення елементів – важких металів водами річок до моря приносить до нього тисячі тон забруднювачів (табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Перенесення водами річок елементів до Балтики за даними Щорічника «Охорона навколишнього середовища» (дані 1994 р.)

Елемент	Щорічний вантаж (тис. тон/рік)
Кадмій	13,51
Мідь	168,10
Нікель	125,08
Свинець	189,70
Цинк	986,50
Ртуть	6,43
Хром	67,93

Накопичені в адсорбентах (колоїдах і суспензіях) забруднення іонами важких металів під впливом змін, що відбуваються у водному середовищі, усуваються (десорбуються) до води. Чинниками, що полегшують десорбцію важких металів, є передусім зміни рН, а також зміни концентрацій електролітів, що впливають на міцність міцели.

Примітка 15. При діаметрі понад 100 нм частки суспензій і колоїдальні міцели легко седиментуються. Адсорбовані іони важких металів тоді переходять до мулу. Стверджується, що вміст важких металів у мулі є прямо пропорційним до концентрації органічного вуглецю, а також концентрації водних оксидів заліза і марганцю, що підкреслює роль процесів адсорбції (рис. 2.13). Седиментація суспензій не є єдиною причиною осадження іонів важких металів.

Кожна зміна умов – рН, окислювально-відновного потенціалу – стає причиною зміни хімічної форми до того вигляду, у якому виступає забруднення. Новоутворені хімічні форми можуть набагато

складніше розчиняться, ніж вихідні форми, а це означає, що частина забруднень втратиться. Наприклад, у циклі реакції окислення утворюється $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, який у воді, яка забруднена комунальними стоками, із слаболужним рН утворює $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Добуток розчинності гідроксиду заліза (III) складає $3,8 \cdot 10^{-38}$. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осаджується у вигляді бурого осаду, що має форму шматків.

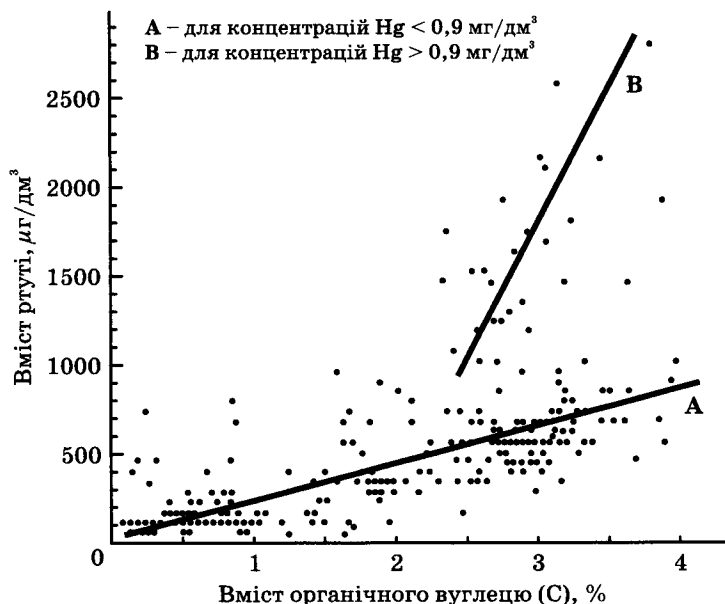


Рис. 2.13. Залежність між вмістом органічного вуглецю і ртуті в мулі в озері Ейр за М. Швідерською-Бруж [19]

Після витрачання кисню на процеси самоочищення, присутні у воді оксидні форми на зразок CuSO_4 , NiSO_4 відновляться до форм безкисневих: CuS , NiS . Реакція відновлення може стосуватися також іону металу – утворення Cu_2S . Добуток розчинності форм, що не містять кисню, звичайно є набагато нижчим, порівняно із тими, що містять кисень:

$$\begin{aligned} \text{ДР}_{\text{Cu}_2\text{S}} &= 4,0 \cdot 10^{-38} \\ \text{ДР}_{\text{Cu}_2\text{S}} &= 2,5 \cdot 10^{-43} \\ \text{ДР}_{\text{NiS}} &= 3,0 \cdot 10^{-21} \end{aligned}$$

Як правило, реакціям творення важко розчинних сполук металів на нижчих ступенях окислення сприяє підвищення лужності водного середовища. Сполуки металів, що осаджуються в таких умовах, після їхньої зміни знову окислюються і розчиняються. Таким чином, мул є специфічним місцем накопичення забруднень важкими металами. Зміни величини рН, концентрації кисню, діоксиду вуглецю, а також окислювально-відновного потенціалу змінює положення рівноваги в реакціях «осадження \leftrightarrow розчинення», що спричиняє зміну форм існування іонів важких металів у воді.

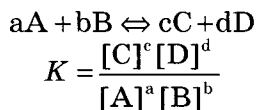
Говорячи про рівновагу «осадження \leftrightarrow розчинення», варто відзначити, що положення рівноваги в цій реакції впливає на умови перенесення і міграції забруднень. Забруднення у колоїдній або розчинній формі дуже легко переносяться, на відміну від форм, які осаджуються. Зміни концентрацій розчинних форм металів зумовлюють зміни умов міграції аніонів. Наприклад, у присутності значної кількості іонів Ca^{2+} аніон F^- утворить важкорозчинний фторид кальцію CaF_2 ($\text{DP}_{\text{CaF}_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$), що значно порушить міграцію фтору.

2.5.3. Термодинаміка процесів рівноваги іонів металів у водах

Для опису рівноваг іонів металів, як загалом для опису всіх фізико-хімічних процесів, необхідно застосовувати закони термодинаміки, що дасть змогу знайти відповіді на два базові питання:

- 1) чи протікає певний процес у певних умовах як процес стихійний;
- 2) яким буде склад (які хімічні форми і в яких концентраціях будуть присутні у стані рівноваги).

Поверхневі води з погляду термодинаміки розглядаються як система відкрита, яка обмінюється з оточенням енергією і матерією (складовими). Реакції, що відбуваються у водах, є реакціями зворотними, до яких стосується закон дії мас, що окреслює величину константи рівноваги K у довільній зворотній реакції:



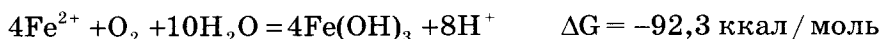
Константа рівноваги K пов'язана з термодинамічним потенціалом G такою залежністю:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

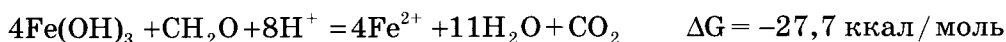
Для цієї рівноваги іонів металів у воді залежно від кількісної величини константи рівноваги K можливі три випадки:

$$1) \Delta G = 0; \quad 2) \Delta G < 0; \quad 3) \Delta G > 0.$$

У першому випадку даний процес перебуває в стані рівноваги. Якщо зміна термодинамічного потенціалу є додатною (випадок 3), то процес протікає як процес несамочинний, у той час як при від'ємній зміні ΔG (випадок 2) він є самочинним. У водному середовищі за умови початку реакції «вода – забруднення іонами важких металів» шанси на перебіг матимуть тільки ті процеси, для яких $\Delta G < 0$. Наприклад, згаданий вище процес осадження гідроксиду заліза (III) характеризується в стандартних умовах величиною $\Delta G = -166$ ккал/моль, натомість для реакції окислення Fe^{2+} відповідно до рівняння:



Для реакції відновлення заліза (III) згідно із рівнянням:



В усіх вищенаведених прикладах реакцій ΔG є від'ємними, що з погляду термодинаміки зумовлює їхній самочинний процес.

2.6. Метали в ґрунті

Джерелом важких металів у ґрунтах є:

- а) материнська порода;
- б) атмосферні опади (пил, дощі);
- в) біологічний матеріал – органічні речовини.

Залежно від роду джерела і властивостей важких металів у ґрунті розрізняються два типи важких металів:

- 1) літогенні, тобто пов'язані з матеріалом материнської породи;
- 2) антропогенні, тобто такі, що потрапляють до ґрунту внаслідок діяльності людини.

У другому випадку дуже суттєвими є адсорбційні властивості ґрунту. Вони зумовлені його специфічною будовою: в його складі міцели мінеральних або органічних колоїдів і ґрунтовий розчин. Міцели ґрунтових колоїдів звичайно мають від'ємний заряд, що полег-

шую обмінну адсорбцію осадження іонів важких металів із ґрунтового розчину до дифузійного шару міцели. Адсорбційні властивості міцели залежать як від типу і будови колоїду, так і від природи катіону. Найбільша адсорбційна здатність, що окреслюється так званою адсорбційною ємністю (загальна кількість катіонів, яка на дифузійному шарі виражається в міліеквівалентах, м. е., на 100 г ґрунту), властива органічним колоїдам (табл. 2.8).

Таблиця 2.8
Адсорбційні здатності різних ґрунтів

Колоїдний тип	Адсорбційна ємність, [м. е./100 г]
гідратовані оксиди і гідроксиди	3-25
гумусові кислоти	300-400
фульвокислоти	400-500

Залежно від вмісту органічної речовини в ґрунті, в ньому, внаслідок змін адсорбційної здатності, змінюється вміст важких металів, що його визнано за природний (табл. 2.9 і 2.10). Адсорбційні здатності катіону зростають разом із його валентністю і залежать від радіусу іону металу в безводному і у водному стані. Найбільш зв'язаними є катіони тривалентні, наприклад, Fe^{3+} , Al^{3+} , а найменш зв'язаними – одновалентні. Сила адсорбції катіонів однакової валентності зростає разом із збільшенням діаметру катіонів у водному стані.

Таблиця 2.9
Допустимі концентрації важких металів в осадах і ґрунті, а також їхні граничні кількості у ґрунтах, що обробляються, відповідно до постанови 86/278/ЄГУ за Дж. Бернацькою [20]

Метали	Допустимі концентрації ВМ в осадах, що призначені для сільськогосподарського використання	Допустимі концентрації ВМ у ґрунті з показової проби з рН 6-7, [мг/кг с. т.]	Допустимі річні кількості ВМ, що можуть бути введені до ґрунтів, які обробляються, протягом 10 років, [кг/га Ч рік]
Кадмій (Cd)	20-40	1-3	0,15
Мідь (Cu)	1000-750	50-140	12
Нікель (Ni)	300-400	30-75	3
Свинець (Pb)	750-1200	50-300	15

ВАЖКІ МЕТАЛИ (ВМ) В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Метали	Допустимі концентрації ВМ в осадах, що призначені для сільськогосподарського використання	Допустимі концентрації ВМ у ґрунті з показової проби з рН 6-7, [мг/кг с. т.]	Допустимі річні кількості ВМ, що можуть бути введені до ґрунтів, які обробляються, протягом 10 років, [кг/га Ч рік]
Цинк (Zn)	2500-4000	150-300	30
Ртуть (Hg)	16-25	1-1,5	0,10
Хром (Cr)*	-	-	-

Примітка
* Не встановлено допустимі величини для хрому, робота над встановленням цих величин триває.

Таблиця 2.10

Оцінений природний вміст природний вміст важких металів (мг/кг) у різних типах ґрунтів залежно від вмісту органічної речовини за А. Кабатю-Пендіас [15]

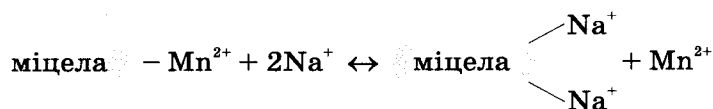
Метал	Тип ґрунту	Вміст органічної речовини (%)			
		< 1	1-2	2,01-3,5	> 3,5
Cd	ґдл	0,04-0,20	0,05-0,21	0,06-0,23	0,06-0,30
	ґл	0,06-0,25	0,07-0,23	0,08-0,26	0,07-0,30
	ґс	0,05-0,32	0,07-0,30	0,09-0,33	0,11-0,36
	ґв	0,14-0,56	0,10-0,45	0,13-0,45	0,13-0,50
Cu	ґдл	1,0-5,9	1,3-5,7	1,4-6,8	1,3-7,0
	ґл	2,0-7,0	2,2-7,2	2,7-8,5	2,4-10,0
	ґс	3,2-9,8	3,0-9,7	4,0-11,9	4,0-14,8
	ґв	5,6-13,5	5,0-14,0	6,0-16,5	8,3-19,4
Cr	ґдл	1,6-8,5	2,0-8,5	1,9-8,7	2,1-10,3
	ґл	2,9-12,0	3,6-1,4	3,7-14,7	4,5-16,6
	ґс	6,9-22,5	6,4-18,9	7,1-22,8	7,9-23,9
	ґв	12,2-27,5	11,0-24,0	12,0-29,5	11,3-30,0
Mn	ґдл	30,0-223,0	40,0-249,0	30,0-243,0	24,0-225,0
	ґл	109,0-313,0	105,0-330,0	93,0-357,0	60,0-398,0
	ґс	145,0-467,0	160,0-422,0	151,0-447,0	127,0-475,0
	ґв	221,0-573,0	252,0-553,0	237,0-563,0	223,0-645,0
Ni	ґдл	1,0-5,6	1,0-4,7	1,0-4,4	1,0-4,8
	ґл	2,0-8,3	1,9-7,0	1,9-7,4	2,0-8,4
	ґс	4,3-16,5	3,7-12,5	4,0-13,2	4,4-14,4
	ґв	6,6-21,6	7,3-20,9	8,3-24,0	6,2-24,0
Pb	ґдл	3,1-11,6	4,5-12,3	5,0-14,2	5,7-16,1
	ґл	4,7-14,7	5,7-14,9	6,2-16,5	7,0-17,0
	ґс	6,5-19,5	6,9-18,0	7,1-20,4	8,5-25,5
	ґв	9,0-21,6	9,8-26,0	9,7-26,5	9,0-30,0

Метал	Тип ґрунту	Вміст органічної речовини (%)			
		< 1	1-2	2,01-3,5	> 3,5
Zn	ґдл	6,6-33,3	8,7-28,7	8,3-34,4	8,8-37,3
	ґл	11,6-40,0	12,5-34,0	13,6-42,0	12,5-46,8
	ґс	18,8-67,5	15,0-45,6	18,2-53,3	21,4-10,1
	ґв	34,5-73,0	23,7-67,2	24,0-71,3	31,0-79,6
Fe*	ґдл	0,11-0,45	0,13-0,48	0,11-0,52	0,10-0,62
	ґл	0,25-63,00	0,26-0,69	0,27-0,82	0,26-1,04
	ґс	0,40-1,30	0,40-1,13	0,43-1,24	0,45-1,53
	ґв	0,63-2,38	0,69-1,76	0,65-1,74	0,56-2,24

Примітка
*Для Fe величини подано у (%): ґдл — ґрунти дуже легкі, ґл — ґрунти легкі, ґс — ґрунти середні, ґв — ґрунти важкі.

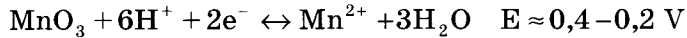
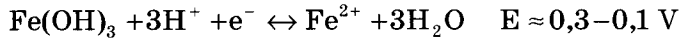
На загальну адсорбційну ємність ґрунту впливають можливість обмінної адсорбції, що виникає з ізоморфного заміщення іонів, незалежно від рН, а також можливість додаткової адсорбції, що пов'язана з дисоціацією протонів активних груп. Останній із зазначених процесів значною мірою залежить від рН, тобто від кислотності ґрунту. Унаслідок зростаючої кислотності ґрунтів під впливом антропогенних процесів зростає участь кислотних ґрунтів із рН ґрунтового розчину нижче 4,65. У таких ґрунтів змінюються адсорбційні здатності, що призводить до зростання концентрації в ґрунтовому розчині деяких форм важких металів, таких, як прості катіони $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Pb(H_2O)_4]^{2+}$.

Катіони, адсорбовані до дифузійного шару колоїду, зазнають обміну з катіонами ґрунтового розчину:

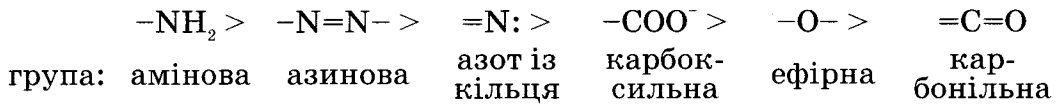


Легкість і швидкість обміну катіонів залежить від типу інших катіонів в адсорбційному комплексі, а також від типу аніонів, присутніх у ґрунтовому розчині. Більш легкого звільнення з адсорбційного комплексу зазнають катіони, що утворюють важко розчинні або легкі сполуки з аніонами, присутніми в ґрунтовому розчині. Отже, процеси адсорбції супроводжуються процесами осадження – розчинення солей іонів важких металів і значно рідше – процесами окислення. Присутність іонів H^+ у ґрунтовому розчині зумовлює величину окислювально-відновного потенціалу ґрунту, величина яко-

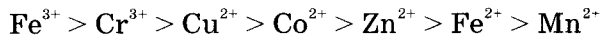
го визначає перебіг окислювально-відновної реакції іонів важких металів. Значна частина відновних реакцій у ґрунті протікає з участю мікроорганізмів. Прикладом відновної реакції можуть слугувати такі реакції:



Продукти вищенаведених реакцій, прості катіони металів, у присутності органічних речовин (гумусових сполук) здатні утворювати хелатні сполуки. Здатність до творення хелатних сполук з боку органічних лігандів змінюється за такою послідовністю:



Для іонів металів здатності до творення комплексів змінюються за такою послідовністю:

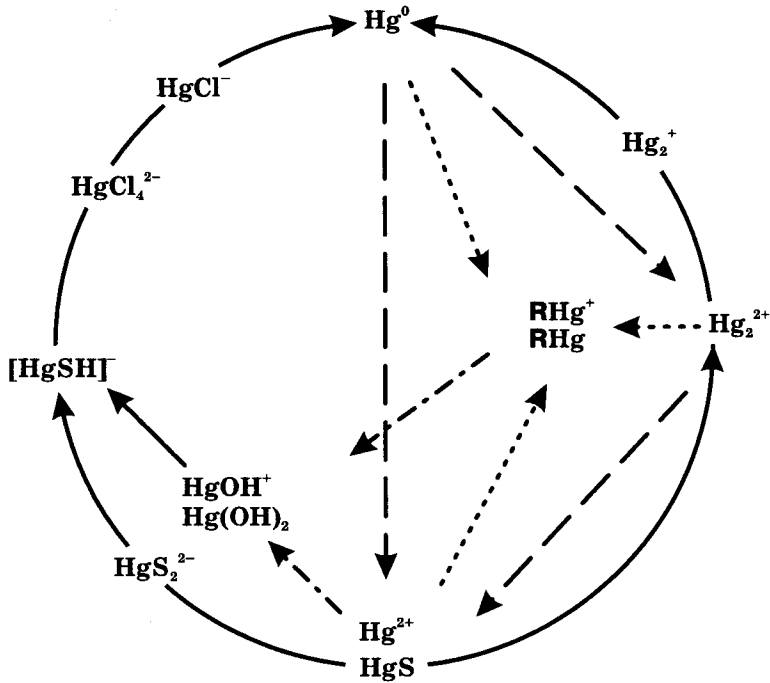


Частина хелатів розчиняється у воді та, утворивши у цій формі комплекс із важкими металами, засвоюється рослинами через кореневу систему.

Під час реакцій іонів важких металів у ґрунтовому середовищі функцію специфічних каталізаторів виконують ґрунтові мікроорганізми. Вони є необхідними в специфічних реакціях творення металоорганічних сполук, наприклад, алкільних сполук ртуті або миш'яку (CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{As}$). Метил – або загалом алкілртуть і алкілмиш'як є достатньо стабільними сполуками, що відіграють суттєву роль в гідробіологічному циклі тих елементів (рис. 2.14).

Варто зауважити, що реакції алкілування (метилування) також протікають у мулі, де з огляду на зміну розчинності новоутвореної сполуки (алкільні сполуки добре розчиняються) зумовлюють нове проникнення іонів металів до водної маси. Отже, іони важких металів у ґрунті можуть виступати у вигляді як форм лабільних (активних, рухомих), так і форм нелабільних. Форми лабільні, рухомі складаються з іонів металів, що присутні в ґрунтовому розчині і обмінно адсорбовані ґрунтовими колоїдами. Форми нелабільні, що їх

іноді називають запасними, – це форми металів, які пов'язані з ґрунтовими мінералами і гумусом, а також базуються на оксидах заліза і марганцю. У певних умовах (рН, окислювально-відновний потенціал) можуть ставати нерухожими. До нелабільних форм необхідно також зарахувати метали, що є тривало пов'язаними в кристалічних решітках мінералів.



R – алкільні радикали, з-поміж яких головну роль відіграють (CH₃).

- - відновлення;
- - алкілування;
- - окислення;
- ===== - гідратація.

Рис. 2.14. Сполуки ртуті в ґрунті за А. Кабатю-Пендіас [15]

2.7. Метали в повітрі

Важкі метали виступають у повітрі у формі газу або в твердому стані. У газоподібному вигляді, тобто у вигляді пари, у повітрі виступають метали із високою щільністю пари, наприклад, ртуть. При

кімнатній температурі щільність випарувань ртуті складає 2,6 ppm, що пояснює існування випарувань ртуті в повітрі та їхню роль у вищезгаданому біогеохімічному циклі (рис. 2.2 у розділі 2.2). Більш поширеною формою існування металів у повітрі є аерозолі і пили. З-поміж них так званий суспендований пил – фракція з діаметром часток менш ніж 2 μm, у регіонах із розвинутою промисловістю і транспортом у ньому знаходяться значні кількості іонів важких металів. У загальній емісії пилів паливно-енергетична промисловість дає близько 60 % пилу, у той час як металургія заліза і сталі – близько 10 %. Пил містить також такі метали, як свинець, кадмій, нікель, мідь, цинк, хром. Токсичність металів, що містяться у суспендованому пилу, окреслюється за допомогою так званого коефіцієнта токсичності, що визначається як співвідношення гранично допустимої концентрації оксиду вуглецю або оксиду сірки (IV) у повітрі та гранично допустимої концентрації цього металу в повітрі. Коефіцієнт токсичності для свинцю відносно CO складає 400, що означає, що свинець в понад ніж 400 разів є більш токсичним ніж оксид вуглецю, у той час як для нікелю щодо SO₂ коефіцієнт токсичності дорівнює 203. Величини коефіцієнтів токсичності подано в табл. 2.1.

Разом з повітрям, яким ми дихаємо, суспендований у ньому пил потрапляє до організму людини. Кількість металів, що потрапляє таким шляхом до організму, є значною, у чому переконує зіставлення цієї кількості із сумарним вмістом цього металу в організмі людини (табл. 2.11).

Таблиця 2.11

Коефіцієнти токсичності елементів, що перебувають у вугіллі, до SO₂

Назва елемента	Символ	Коефіцієнт токсичності (КТ)	Властивості		Синергізм (+) або антагонізм (-) з іншими елементами
			мутагенні	канцерогенні	
Миш'як	As	160,0	+	+	
Берил	Be	6 253,0		+	Fe (+)
Хром	Cr ⁺⁶	160,0	+		
Хром	Cr ⁺³	25,2	+	+	
Цинк	Zn	16,9	+	+	
Фтор	F	40,0			

Назва елемента	Символ	Коефіцієнт токсичності (КТ)	Властивості		Синергізм (+) або антагонізм (-) з іншими елементами
			мутагенні	канцерогенні	
Кадмій	Cd	640,0	+	+	Zn, Co, Se (-)
Кобальт	Co	168,8		+	
Літій	Li	40,6	+		
Мідь	Cu	106,7			
Нікель	Ni	203,0	+	+	
Свинець	Pb	320,0	+	+	
Ртуть	Hg	1 600,0	+		
Селен	Se	1 042,2	+		
Талій	Tl	?	+		K (?), Se (-)
Титан	Ti	16,9		+	
Залізо	Fe	2,0		+	
Діоксид сірки (VI)	SO ₂	1,0			

Таблиця 2.12

Вміст окремих важких металів в організмі людини в залежності від їхнього добового потрапляння із суспендованого пилу за Дж. Намешніком [21]

Метал	Добове потрапляння до організму людини [мг/доба]	Вміст в організмі людини [мг]
Cu	0,07-5,0	100,0
Cd	0,01-0,06	9,0-40,0
Pb	0,1-0,5	120,0
Cr	0,03-0,1	6,0
Mo	0,1-0,5	9,0
Mn	2,0-9,0	12,0
Co	0,005-0,04	1,2
Ni	0,2-0,6	10,0

Шкідливий вплив металів на організм людини відображено в табл. 2.13, а в табл. 2.14 подано їхню допустиму концентрацію в повітрі.

Таблиця 2.13

Шкідливий вплив слідових елементів на здоров'я людини за Дж. Намешніком [21]

Метал	Токсичний вплив						
	Система циркуляції	Система кровоносна	Нервова система	Дихальна система	Система травлення	Нирки	Відстання-опірності організму
Pb	X	X	X	X	X	X	
Zn		X	X		X	X	
Ni				X		X	X
Cr				X	X	X	X
As	X	X	X	X	X		
Mn		X	X	X	X	X	X
Cd		X	X	X	X	X	X
Hg		X	X			X	X

Метали, що перебувають у суспендованому пилу, впливають на швидкість перебігу фотохімічних процесів, що їх зазнають газоподібні забруднення повітря. Відносно найкраще вивчено механізм каталітичного окислення SO₂ на етапі утворення кислотних дощів. Окислення SO₂ може відбуватися за двома схемами:

- а) окислення у твердих частках (суспендований пил);
- б) окислення у рідкій фазі (краплі дощу).

Таблиця 2.14

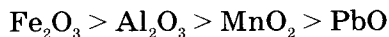
Допустимі концентрації металів у повітрі за даними ВОЗ [13]

Метал	Допустима концентрація [µг/м ³]					
	Територія			Територія, що спеціально охороняється		
	30 хв	24 год	середньорічна	30 хв	24 год	середньорічна
Миш'як*	—	0,05	0,01	—	0,05	0,01
Хром (VI)	—	2,0	0,4	—	0,5	0,08

Метал	Допустима концентрація [µг/м³]					
	Територія			Територія, що спеціально охороняється		
	30 хв	24 год	середньорічна	30 хв	24 год	середньорічна
Кадмій**	—	0,22	0,01	—	0,2	0,001
Марганець*	—	4,0	1,0	—	2,0	0,5
Мідь*	20,0	5,0	0,6	6,0	2,0	0,3
Нікель	—	100,0	25,0	—	100,0	25,0
Свинець***	—	1,0	0,2	—	0,5	0,1
Ртуть****	—	0,3	0,04	—	0,1	0,02
Ванадій*	—	1,0	0,25	—	0,1	0,005

Примітка
^{vi} — на ступені окислення +6 у суспендованому пилу;
* — у суспендованому пилу;
** — сума кадмію та його сполук у суспендованому пилу;
*** — сума свинцю та його сполук у суспендованому пилу й в аерозолях;
**** — на газовій фазі і в суспендованому пилу.

Примітка 16. Оксиди заліза, свинцю, кальцію, алюмінію, осаджені на поверхні частки пилу, прискорюють процес окислення. Діють вони як активні центри у гетерогенному каталізі. Інтенсивність їхньої каталітичної дії змінюється за такою послідовністю:



Примітка 17. Окислення у рідкій фазі відбувається за допомогою кисню, а іони важких металів (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , VO_2^{2+}) виконують роль специфічних катализаторів цього процесу. У присутності іонів Fe^{3+} , Mn^{2+} окислення киснем протікає із швидкістю, яку можна порівняти із швидкістю окислення озonom.

Вплив забруднення іонами металів на фотохімію забруднень повітря є значним на територіях із розвинутою промисловістю й урбанізацією. Разом із дощем або снігом частки суспендованого пилу потрапляють на поверхню ґрунту і вод, що призводить до їхнього вторинного забруднення (табл. 2.15).

Допустиме осадження речовин, що забруднюють повітря

Тип забруднення	Територія	Територія, що спеціально охороняється
Кадмій	10 мг/м ² · рік	10 мг/м ² · рік
Свинець	100 мг/м ² · рік	100 мг/м ² · рік
Пил загалом	200 г/м ² · рік	40 г/м ² · рік

2.8. Характеристика окремих важких металів у навколишньому середовищі

2.8.1. Ртуть

2.8.1.1. Фізико-хімічні властивості

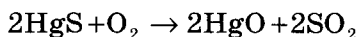
Ртуть являє собою специфічний важкий метал, дія якого в навколишньому середовищі пов'язана з такими властивостями, як:

- фізичний стан (рідина в нормальних умовах);
- леткість металу і його сполук;
- легкість участі в реакціях відновлення;
- здатність до творення металоорганічних сполук.

Про леткість ртуті свідчить її вміст у повітрі над про шарком металеві ртуті: 14 мг/м³ при T = 293 K. Звідси головним способом переміщення ртуті в навколишньому середовищі є транспортування через атмосферу. Вважається, що між сушею й атмосферою щорічно переміщується 13 ÷ 18 · 10⁹ г ртуті у формі Hg⁰. В навколишньому середовищі, здебільшого водному і водно-підземному, при низьких величинах рН і високому окислювально-відновному потенціалі ртуть окислюється до іонів Hg²⁺, Hg₂²⁺.

2.8.1.2. Форми ртуті в навколишньому середовищі

А. Форми ртуті в ґрунті. Основним мінералом, що містить ртуть, є кіновар HgS. Сульфід ртуті належить до дуже важкорозчинних сполук (ДР = 1 · 10⁻⁵³). Легко окислюється у присутності кисню:

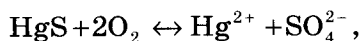


У ґрунті ртуть утворює сполуки з карбонатами, наприклад, $\text{Hg}(\text{CO}_3)_2$, із гідроксильною групою $(\text{Hg}(\text{OH})_2)$, а також галогенами на зразок HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- . Оскільки ртуть виявляє схильність до поєднання через сірку з тіоловою групою, то вона легко утворює сполуки з амінокислотами і гуміновими кислотами. Зазнає реакцій окислення і відновлення, особливо у присутності ґрунтових мікроорганізмів. Взаємні хімічні перетворення сполук ртуті в ґрунті проілюстровано на рис. 2.14 у розділі 2.5.

Б. Форми ртуті у воді. Домінуючою формою, особливо в морських водах із значним вмістом хлоридів, є добре розчинні комплексні іони HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} . У прісних водах, залежно від рН, присутні: $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (рН \approx 6), $\text{Hg}(\text{OH})^+$ (рН \approx 3), Hg^{2+} (рН \approx 2). Останній іон є сильним мігрантом.

У воді, що сильно насичена киснем, з окислювально-відновним потенціалом (E_h) вище 0,4 V, ртуть насамперед виступає у формі іону Hg^{2+} . По мірі зниження потенціалу з'являється іон Hg^+ ($E_h \approx 0,2$ V) і Hg^0 або в присутності сульфідів – HgS_2^{2-} ($E_h < -0,2$ V). У воді присутні також металоорганічні сполуки із загальною формулою $(\text{R})_2\text{Hg}$, RHg^+ , де R – це алкільний, фенільний радикал.

В. Форми ртуті в мулах. Домінуючою формою неорганічної ртуті є її сполуки із сульфідами, наприклад, HgS , які у присутності кисню окислюються до розчинних сульфатів:



що рівнозначно повторному впровадженню ртуті до води.

Присутність у мулі мікроорганізмів спричиняє так зване біометилування ртуті, тобто процес заміщення неорганічних форм на металоорганічні форми. Мікроорганізми, що містять метилкобаламін – метилпохідну вітаміну B_{12} , у процесі метилування, переносючи алкільну групу до металу, утворюють сполуки $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^+$. Механізм алкілування є не до кінця з'ясованим, береться до уваги декілька можливих шляхів з участю іонів CH_3^+ , CH_3^- або радикалу CH_3^\cdot . Реакції метилування, а загалом алкілування, сприяють умови без кисню, відновлювальні ($-0,2 < E_h < 0,1$ V), що виявляються у мулі, який забруднений органічними сполуками, які гниють.

Алкілртутні сполуки є токсичними, особливо легкорозчинна у воді метилртуть, яка виявляє біокумулятивні властивості. У той час як диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ є важко розчинною, але досить леткою.

Г. Форми ртуті в повітрі. У повітрі ртуть виступає у формі випарувань Hg^0 . Вважається, що близько половини вмісту ртуті у повітрі складають випарування ртуті. Крім того, в атмосфері присутні сполуки ртуті з галогенами (HgCl_2) і алкілртутні сполуки, зокрема летка диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$.

Взаємозв'язок між окремими формами перебування ртуті в різних резервуарах було репрезентовано раніше на рис. 2.14 в розділі 2.5, а також подано на рис. 2.15.

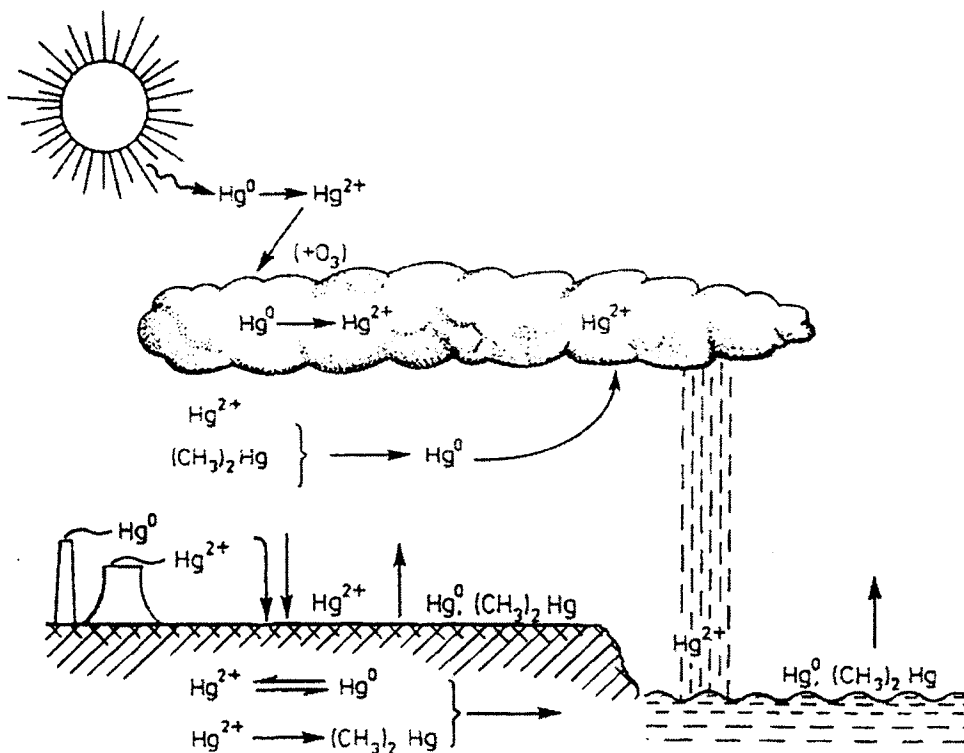


Рис. 2.15. Схема переносу і перетворень ртуті в атмосферному кругообігу (за матеріалами О. Ліндгвіста і Н. Роде [22])

2.8.1.3. Токсичність

Ртуть і її сполуки поглинаються через дихальний апарат, шкіру і стравохід. З огляду на різноманітний механізм дії можна відокремити токсикологію випарувань ртуті, токсикологію її неорганічних солей, а також токсикологію органічних сполук.

Випарування ртуті легко поглинаються альвеолами легенів. Адсорбована форма виявляє високу спорідненість до тканини мозку. Через плаценту проникає до плоду. Ртуть, яка потрапила до організму у вигляді випарувань, досить довго утримується в ньому. Час, необхідний для усунення половини адсорбованої дози, складає навіть декілька місяців. При гострому отруєнні випаруваннями ртуті виявляються запалення легенів і порушення центральної нервової системи (збуджена вразливість). Тривалі (хронічні) отруєння також супроводжуються порушеннями центральної нервової системи, які виявляються в дрижанні кінцівок, змінах особистості, станах депресії, а у важких випадках – у галюцинаціях. Концентрації випарувань ртуті до кількох $\text{мг}/\text{м}^3$, що діють протягом кількох годин, зумовлюють симптоми гострого отруєння. Довготривалий вплив при концентраціях близько $0,1 \text{ мг}/\text{м}^3$ спричиняє симптоми, що є характерними для хронічного отруєння.

Отруєння неорганічними солями (Hg^{2+}) насамперед настає після їхнього потрапляння через рот. При більших дозах іони Hg^{2+} негативно впливають на систему травлення. Відносно повільно (8% дози протягом 5 годин) солі ртуті проникають через шкіру. Іон Hg^{2+} після поглинання пов'язується з сульфгідрильними групами білків плазми або гемоглобіну. Не проникає ані до мозку, ані через плаценту. Відкладається в нирках і печінці, звідки поступово видаляється. Гострі отруєння супроводжуються такими симптомами, як болі шлунку, блювотиння, пронос, а пізніше – ушкодження нирок. Летальна доза складає близько 1 г. При хімічних отруєннях доходить до ушкодження нирок. Зовнішніми проявами отруєння тоді є такі, як набряки рук і ніг, висипання, іноді випадіння волосся.

З-поміж органічних сполук найбільше значення мають ті сполуки, що є стійкими щодо біохімічної деградації, – метилртутні й етилртутні сполуки. Оскільки вони є дуже леткими, отруєння ними настає через дихальні шляхи і через шкіру. Іони CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ легко сполучаються з групами $-\text{SH}$ білків, амінокислот та еритроцитів у

крові. Зв'язок «Hg – сульфгідрильна група – білок» є дуже міцним. Алкілртутні сполуки проникають до волосся і через плаценту – до плоду. З організму видаляються протягом півперіоду близько 70 днів через печінку із жовчю до калу. Внутрішньоутробне отруєння (через плаценту) супроводжується дуже значними змінами в розвиткові мозку, які спричиняють зменшення кількості нейтронів, а в подальшому – різноманітні розумові відхилення. Після народження найпершими симптомами отруєння у немовляти є порушення чутливості в кінцівках, порушення координації рухів, порушення зору і слуху.

Органічні сполуки ртуті, в основному метилртуть, проникають до крові, акумулюються в еритроцитах й особливо в мозку. Півперіод біологічного розпаду складає 70 днів, але іноді сягає 190 днів і більше. Метилртуть може стати причиною як переднатальних, так і постнатальних отруєнь. Потрапивши до грудного молока, вона може викликати в немовлят параліч мозку, втрату чутливості кінцівок, язика. При сильних отруєннях уражається центральна нервова система, що призводить до атаксії, судорог, порушень мовлення, сліпоти, втрати слуху і навіть до смерті.

Концентрація ртуті в крові є точним показником вмісту метилртуті в організмі. Доведено, що поліхлоровані біфеніли (ПХБ) є синергетиками по відношенню до метилртуті, тобто їхній загальний токсичний ефект є більшим, ніж сума двох ефектів, викликаних кожною речовиною окремо.

2.8.1.4. Допустимі концентрації ртуті

Зважаючи на вищерозглянуті властивості і токсичність ртуті, її присутність у різних елементах навколишнього середовища є точно нормованою. За польськими стандартами у питній воді вміст ртуті не може перевищувати 1 $\mu\text{г}/\text{дм}^3$, у ґрунті допустимим є вміст ртуті, що не перевищує 2 ppm, у повітрі – 0,04 $\mu\text{г}/\text{м}^3$. Вміст 50 ppm приймається за допустимий для рослин, які уживаються як їжа, у той час як денна доза ртуті, що вона приймається разом із продуктами харчування, не повинна перевищувати 20 $\mu\text{г}$.

Летальна доза солей двовалентної ртуті складає близько 1 г. Ураження нирок спостерігається при вмісті в них ртуті 10-70 мг/кг.

Таблиця 2.16

ГДК для ртуті, що діють на теренах СНД за С.С. Юфітом [14]

В атмосферному повітрі населених пунктів (у перерахуванні на ртуть), мг/м³:		У ґрунті, мг/кг повітряно-сухого ґрунту	2,1
діетилртуть	0,0003	У продуктах харчування (вибірково), мг/кг:	
ртуть азотнокисла	0,0003	зернові	0,03
ртуть металічна	0,0003	крупі	0,03
ртуть хлориста і хлорна	0,0003	сіль	0,01
У воді водоймищ, мг/л	0,005	цукор-пісок	0,01
У воді питній, мг/л:		масло вершкове і рослинне	0,03
діетилртуть	0,0001	риба	0,3-0,6
етилмеркурхлорид	0,0001	м'ясо	0,03
неорганічні сполуки ртуті	0,0005	чай	0,1

Якщо концентрація ртуті в атмосфері регіону дорівнює гранично допустимій концентрації (90,3 мкг/м³), то її концентрація у водоймищах тільки за рахунок атмосферних опадів на ґрунті з наступним змивом сягатиме 15 мкг/л (при гранично допустимій концентрації для питної води 5 мкг/л). Прийняті в більшості країн граничні величини вмісту ртуті в рибній продукції досягаються вже при її концентрації у воді 0,5 мкг/л. Отже, концентрація ртуті може в 30 разів перевищувати норми вмісту цього токсиканту в рибі.

2.8.2. Свинець

2.8.2.1. Властивості свинцю

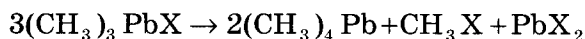
М'якість, пластичність, низька температура плавлення забезпечують легкість механічної обробки предметів, що містять свинець і його сполуки. Цей факт зумовлює зараз і зумовлював із давніх часів широке застосування свинцю. Свинець використовувалося для виробництва посудин, водопостачальних труб. Сьогодні свинець застосовується для виробництва кристалу, фарб, емалі, різних металевих виробів (складова частина сплавів), а також акумуляторів. Здатність творити сполуки сприяє проникненню свинцю до атмосфери. У свою чергу легкість міграції сприяє його розповсюдженню у водному і водно-ґрунтовому середовищі.

2.8.2.2. Форми існування свинцю

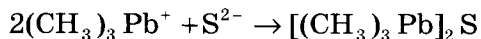
А. Форми існування свинцю в ґрунті. Найважливішими мінералами свинцю є такі, як гален PbS , церисит $PbCO_3$, англезит $PbSO_4$ і крокоїт $PbCrO_4$. У ґрунті свинець належить до дуже слабких мігрантів, рідко виступає в ґрунтових розчинах у вигляді іону Pb^{2+} , найпоширенішою формою якого є комплексні іони на зразок: $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_4^{2-}$, які беруть участь у процесах сорбції і десорбції. Свинець дуже легко адсорбується мінералами мулу, гідроксидами заліза й алюмінію, а також органічними речовинами. З ґрунтового розчину виділяється у вигляді карбонатів і фосфатів, що свідчить про його стійке розташування в ґрунті, зокрема там, де рН ґрунту є більшим ніж 6,5. Після зміни рН ґрунту в напрямку до кислотного з'являються рухомі гідрокарбонатні форми $PbHCO^{3+}$, а також органічні комплекси.

Б. Форми існування свинцю у воді. У морській воді домінують карбонати $PbCO_3$, хлориди $PbCl^+$, $PbCl_2$, а також гідроксильні форми на зразок $Pb(OH)_2$. Простий гідрокатіон $[Pb(H_2O)_4]^{2+}$ з'являється у водах із рН нижче ніж 5. У лужному середовищі з'являються прості гідроксильні комплекси $[Pb(H_2O)_3OH]^+$ та поліядерні комплекси (рис. 2.8, розділ 2.4.2).

В. Форми існування свинцю в осадах. Неорганічні та органічні сполуки свинцю в осадах і ґрунті під час біохімічних реакцій зазнають біометилювання. Унаслідок цього виникають триалкільні сполуки на зразок $(CH_3)_3PbX$, де X – це атом галогену. Триалкільні сполуки диспропорціонують відповідно до реакції:

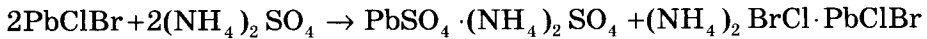
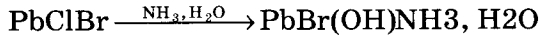


Продукти реакції диспропорціонування (тетраалкільні сполуки) є набагато більш тривалими порівняно з триалкільними. У присутності сульфідів утворюються сульфідні похідні:



Г. Форми існування свинцю в повітрі. Присутність свинцю в повітрі пов'язана насамперед із додаванням тетраетилсвинцю (ТЕС) до бензину з метою збільшення його октанового числа. Алкільні сполуки

свинцю, що перебувають у бензині, під час процесів спалення зазнають трансформації до оксидів, які реагують із присутніми в бензині галогеновуглеводнями $C_2H_4Cl_2$ або $C_2H_4Br_2$, утворюючи галогени на зразок $PbCl_2$, $PbClBr$, $PbBr_2$. Останні у свою чергу виділяються з продуктами згоряння. В атмосфері за умови присутності інших забруднювачів галогени перетворюються на різні солі:



Перебіг вищенаведених реакцій полегшується у вологому повітрі аерозолів. Залежно від присутності інших забруднювачів, а також від кліматичних умов через декілька днів леткі галогени зазнають вищенаведених змін до сполук нелетких – солей і опадають на поверхню ґрунту, води і рослин.

2.8.2.3. Токсичність свинцю і його сполук

Свинець потрапляє до організму людини через дихальний апарат (пил і леткі сполуки, що перебувають у повітрі), а також разом із харчуванням і водою. Остання з цих можливостей є дуже суттєвою, зважаючи на факт користування старими водопостачальними системами, зробленими з свинцю. В таких системах відбувається корозія, у випадку якої до води потрапляє добре розчинний гідрокарбонат свинцю $Pb(HCO_3)_2$.

Також зростаюча кислотність середовища спричиняє утворення хімічних форм свинцю, що є відносно добре розчинними. Певною спробою запобігти цьому є використання в деяких регіонах попередньо лужної питної води, що дає змогу утримати концентрацію розчинних форм свинцю в межах концентрацій, що дорівнюють $30 \div 40 \mu\text{г}/\text{дм}^3$.

Півперіод життя в організмі ($t_{0,5}$) – час, необхідний для зниження вдвічі вихідного вмісту металу, який накопичився в органах або в організмі:

для організму загалом	5 років
у м'яких тканинах	21 день
у скелеті	20 років

Свинець впливає на кровотвірну і нервову системи, шлунково-кишечний тракт і нирки. Спричиняє анемію (оскільки включається до ланцюгу біосинтезу гема і скорочує період життя еритроцитів), а також енцефалопатію, зниження розумових властивостей, викликає гіперкінетичні або агресивні стани, шлунково-кишечні розлади, диспепсію, кольки, нефропатію.

Найбільш токсичною сполукою свинцю є тетраетилсвинець, який використовується як присадка до бензину.

Вмісту свинцю в повітрі присвячується дуже багато уваги, з одного боку, зважаючи на масштаб проблеми: спалення 1 літру бензину є рівнозначним з впровадженням до атмосфери $0,4 \div 0,7$ г Pb, а з іншого боку, з огляду на легкість ресорбції пилів та летких сполук свинцю через дихальні шляхи. Процес ресорбції цих сполук свинцю відбувається з продуктивністю близько 50 %. Ресорбція свинцю з органів травлення є різною залежно від віку. У дорослих сягає $5 \div 10$ % свинцю, що потрапляє разом із харчуванням, у дітей сягає 50 %, тому необхідно максимально обмежити вміст свинцю в молоці та інших продуктах, що вони призначаються для немовлят. Свинець, що зазнав ресорбції, транспортується через кров і остаточно, значною мірою (≈ 90 %) відкладається в кістках. За умови вмісту свинцю в крові, який перевищує $100 \div 120$ μg у 100 cm^3 , з'являються симптоми гострого отруєння, першим з яких є шлунково-кишкові кольки, а після того – слабкий пульс, блідість шкіри. Потрапляння до організму 250 мг найбільш токсичної сполуки свинцю $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ закінчується смертю. У тих осіб, що з огляду на особливості своєї професії змушені контактувати зі сполуками свинцю або перебувають у забрудненому середовищі, спостерігаються хронічні отруєння. Хронічне отруєння виявляється в анемії, яка є наслідком блокування ензимних систем, що ведуть до синтезу гемоглобіну. Свинець зокрема блокує такі ензими, як дигидразол 5-амінолевулінової кислоти, що каталізує синтез порфобіліногену, а також синтез гему і відповідає за впровадження атому заліза до протопорфірину. Дуже сильні отруєння супроводжуються ушкодженнями як центральної, так і периферійної нервової системи. Симптомами таких ушкоджень є погіршення розумової діяльності (у дітей, які відстають у розвитку, встановлено вищий рівень свинцю у крові), надмірна рухливість, агресивність, порушення сну, порушення функ-

цій нирок, які спостерігаються вже при довготривалому впливі іонів металу в межах $70 \mu\text{g}/100 \text{cm}^3$ крові.

Варто зауважити, що токсичний вплив свинцю є сильнішим в присутності кадмію, який для Pb є синергетиком. У свою чергу присутність цинку, який є антагоністом свинцю, послаблює його токсичність.

2.8.2.4. Допустимі концентрації свинцю

Подібно як і у випадку з іншими важкими металами, концентрації свинцю в окремих елементах навколишнього середовища є строго обмеженими. За польськими стандартами у питній воді допустимим є вміст свинцю до $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, у повітрі – $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, а середньорічна концентрація, у ґрунтах, що обробляються, – 100 ppm. Вміст свинцю вище ніж 30 ppm вважається шкідливим для рослин. Норми ВОЗ визнають дозу 500 $\mu\text{g}/\text{день}$ Зважаючи на дуже сильні здатності ресорбції з шляхів травлення, концентрація свинцю в молоці і молочних продуктах обмежується до 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Таблиця 2.17

ГДК для свинцю, що діють на теренах СНД за С.С. Юфітом [14]

В атмосфері населених пунктів (середньодобова доза), mg/m^3:		У продовольчій сировині і продуктах харчування (неповний перелік), mg/kg:	
свинець і його сполуки (окрім ТЕС)	0,0003	зернові і зернобобові	0,5
свинець сірчистий	0,0017	хліб	0,3
У ґрунті повітряно-сухого ґрунту, mg/kg.	20,0	сіль	2,0
У воді водоймищ, mg/l.	0,1	цукор-пісок	1,0
У воді питній (ТЕС у воді має бути відсутнім), mg/l не більше.	0,03	масло вершкове	0,1
		м'ясо	0,5
		молоко	0,1
		яйця	0,3
		чай	10

2.8.3. Кадмій

2.8.3.1. Фізико-хімічні властивості

Про вплив кадмію на навколишнє середовище свідчать такі властивості:

- існування в розчинній формі;
- здатність до акумуляції рослинами;
- подібність фізико-хімічних властивостей Cd (II) до властивостей Ca (II), що робить можливим заміщення кальцію кадмієм;
- дуже високі міграційні здатності у водному і водно-ґрунтовому середовищі.

2.8.3.2. Форми існування в навколишньому середовищі

А. Форми існування кадмію в ґрунті. Кадмій виступає в розчинній формі, не утворює самостійних відкладень мінералів. Супроводжує руди цинку у вигляді CdS, CdO або CdCO₃. Присутній в природних фосфатах і апатитах у такій кількості, що дає змогу отримати у суперфосфаті, що його видобувають з апатитів, концентрацію кадмію в діапазоні 5 ÷ 100 мг/кг перегною. У ґрунтах із високим значенням рН (лужних) і значною ємністю заміщення катіонів кадмій стає нерухомим. Присутність алюмосилікатів, оксидів заліза і марганцю, органічних сполук визначає адсорбційні властивості ґрунту відносно кадмію. Міцність зв'язків цього металу з мінералами змінюється в такій послідовності: гідроксиди Fe, Mn > каолінит > гумусові кислоти > монтморилоніт > глина.

Характерною властивістю кадмію у водно-ґрунтовому середовищі, яка зумовлює дуже високі міграційні здатності, є винятково широкий діапазон тривалості гідрат-іону [Cd(H₂O)₆]²⁺: 1 < рН < 8, 0,2 < E_h < 2V.

Б. Форми існування кадмію у воді. У водах кадмій виступає у вигляді попередньо заміщеного гідрат-іону, а також у вигляді численних комплексних сполук. З погляду теорії м'яких і твердих кислот та основ Піарсона кадмій є типовою м'якою кислотою, а отже, він буде переважно утворювати комплексні сполуки з м'якими лігандами, наприклад, з сірчаними лігандами (амінокислоти, цистин, цистеїн), а також частково з азотними лігандами (група CN⁻). Вважається, що близько 80 % кадмію виступає у водах у формі комплексних сполук.

В. Форми існування кадмію в осадженнях. Характерна риса мулу – низький окислювально-відновний потенціал, приймається

значення нижче $0,2 V$ – сприяє присутності кадмію в дуже важкорозчинній формі CdS ($DP_{CdS} = 27,2$). Сульфід кадмію, або інші важкорозчинні хімічні форми цього металу також присутні в осадах із споруд для очищення стоків. Вміст кадмію в таких осадах буває навіть 50-кратно вищим, ніж у ґрунті. Вищенаведений факт є однією з причин, що обмежує застосування стокових осадів, які є частково багатими на органічний компоненти, що використовуються для угноєння полів.

Г. Форми існування кадмію в повітрі. В атмосферному повітрі, забрудненому емісією з електро- і теплоелектростанцій, кадмій виступає у вигляді Cd^0 або CdO . Разом із суспендованим пилом кадмій і його сполуки осаджуються на поверхні Землі.

2.8.3.3. Токсичність кадмію і його сполук

Кадмій потрапляє до організму людини через дихальний апарат, або через апарат травлення. Він належить до елементів, для яких коренева система рослин не становить ніякої перешкоди. Окрім того, деякі рослини, наприклад, тютюн, акумулюють його в листях. Особи, що палять, або перебувають з тими, хто палить, в одному приміщенні, зазнають негативного впливу аерозолу, який містить кадмій у кількості $0,1 \div 0,2$ мг на кожну випалену цигарку. Ресорбція кадмію і його сполук з дихального апарату є досить високою і сягає навіть 40 %. Значно менші кількості кадмію потрапляють через систему травлення – близько 6 %. Ресорбція може зазнати підвищення за умови низького вмісту в раціоні сполук кальцію і заліза. Кадмій порушує метаболізм білку, обмежує засвоєння заліза, збільшує видалення кальцію. Вищезазначений вплив зумовлений здатністю кадмію до витиснення цинку і міді із сполук з металотіонеїном – білком, що містить 30 % цистеїну, з групами $-SH$ якого кадмій утворює дуже стійкі сполуки. Легкість заміщення цинку впливає з більшої тривалості гідрат-іону $[Cd(H_2O_4)]^{2+}$ порівняно з $[Zn(H_2O_4)]^{2+}$. Ця різниця міцності гідрат-іонів, а також сильна подібність до сірки спричиняє той факт, що кадмій сполучається з групами $-SH$ ензимів сильніше, ніж цинк. Унаслідок цього металотіонеїн може містити навіть 11% вагових кадмію. Кадмій в організмі людини зазнає біоакую-

муляції з періодом піврозпаду, що триває 20-30 років (за іншими даними – 40 років). Звідси випливає також обмеження вмісту кадмію в раціоні – відповідно до ВОЗ цей вміст не повинен перевищувати $0,4 \div 0,5$ мг. Норма ВОЗ наближена до вмісту цього елемента в нормальному раціоні ($0,2 \div 0,4$ мг/тиждень).

Специфічною рисою токсикології кадмію є запізнений прояв симптомів отруєння, що стосується як отруєння гострого, так і хронічного. Прояви гострого отруєння шляхом інгаляції димів кадмію (коротке дихання, слабкість, гарячка і навіть недостатність дихання) з'являються навіть через 24 години після контактування з токсином, що дуже ускладнює діагностику. Інгаляція сполук кадмію з концентрацією 5 мг/м^3 протягом 8 годин може стати причиною смерті. Отруєння, спричинені димами кадмію проявляються емфіземами легенів та ушкодженнями нирок (білкова сечовина).

Докладне дослідження симптомів хронічного отруєння сполуками кадмію, що потрапляють до раціону, було зумовлено екологічною катастрофою в Японії, що її викликало споживання рису, який був уражений кадмієм. Відома в літературі хвороба itai-itai, окрім ураження нирок виявляється в розм'якшенні кісток (остеомаліяція) та в зростанні їхньої ламкості (остеопороз). У хворих людей спостерігається порушення метаболізму кальцію, фосфору, вітаміну D, а також цукрова сечовина.

Епідеміологічні дослідження робітників, які працюють у виробництві з переробки кадмію, виявляли збільшений прояв захворювань на рак, зокрема на рак простати.

2.8.3.4. Допустимі концентрації кадмію

Вміст кадмію в повітрі, що його називають середньорічною концентрацією, за польськими стандартами не може перевищувати $0,01 \text{ мкг/м}^3$. У питній воді допустимою є концентрація кадмію не більша ніж $0,005 \text{ мкг/м}^3$. У стокових водах, призначених для сільськогосподарського використання, нормою є вміст цього елемента на рівні 10 мг/кг s.m.

Таблиця 2.18

ГДК для кадмію, що діють на теренах СНД за С.С. Юфітом [14]

У воді питних і культурно-побутових водоймищ, мг/л:	0,01	цукор-пісок	0,005
У продуктах харчування (вибірково), мг/кг:	0,1	молоко	0,03
		масло вершкове	0,03
		масло рослинне	0,05
		овочі	0,03
		м'ясо	0,05
зернові і зернобобові	0,1	риба	0,2
хліб	0,05	чай	1,0
сіль	0,1		

2.8.4. Хром

2.8.4.1. Фізико-хімічні властивості

З-поміж властивостей хрому, що визначають його вплив у середовищі, варто виділити:

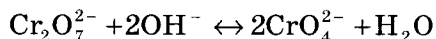
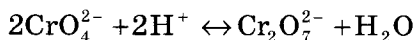
- здатність виступати в різних ступенях окислення;
- залежність хімічної форми та її міцності від рН і E_h .

2.8.4.2. Форми існування хрому

А. Форми існування хрому в ґрунті. З огляду на різнорідність форм, у вигляді яких хром може виступати, а також враховуючи різнорідність чинників, що їх визначають, зміни цього елемента в ґрунті належать до дуже складних. У ґрунті найчастіше виступають дві форми Cr (III): Cr^{3+} , CrO_2^{2-} , а також дві форми Cr (VI): $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_2O_4^{2-}$. Їхня присутність залежить від величини рН і окислювально-відновного потенціалу, а також від вмісту гумусу, оксидів заліза і марганцю. Ці останні чинники визначають адсорбційні здатності хрому на ґрунтових колоїдах. Катион Cr^{3+} , зокрема $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ присутній у кислотному середовищі, розпочинаючи від рН вище 5,5 починається його осадження. Сполуки Cr (VI) добре розчиняються в середовищі як кислотних ґрунтів, так і лужних ґрунтів. Залежно від гранично допустимої концентрації рН Cr (III) зазнає специфічного гідролізу, утворюючи відповідно $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)^{2+}$, $[Cr(OH)_4]^-$ по мірі зростання рН від 5 до 7.

Певні кількості хрому виступають у ґрунті у вигляді сполук із гумусовими кислотами та іншими органічними лігандами.

Б. Форми існування хрому у воді. У водах хром виступає у двох ступенях окислення: +3 і +6. Виключно у водах з дуже високою мінералізацією з рН \approx 8 може з'явитися катіон Cr^{4+} . Аніонні форми CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ присутні у водах, що є багатими на кисень. Рівновага «хромовий \leftrightarrow дихромовий» залежить від рН відповідно до нижченаведених рівнянь:



Подібна рівновага зв'язків на 3+ ступені окислення зумовлює в лужному середовищі міцність іону CrO_4^{2-} , а в кислотному – гідрат-іону $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. У присутності сульфідів, Fe (II) і деяких органічних сполук Cr (VI) зазнає відновлення до Cr (III), який у свою чергу може бути окислений, наприклад за допомогою MnO_2 , а також поволі може бути розчинений киснем у воді.

Хром (III) охоче утворює комплексні сполуки, зокрема з органічними лігандами, що містять кисень та азот.

В. Форми існування хрому в осадах. В умовах відновлення і у слабко лужному розчині хром осаджується до мулу у вигляді гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$. У водах із значною карбонатною твердістю розглядалий елемент перебуває в осадах також у вигляді карбонатів.

Г. Форми існування хрому в повітрі. Використання сполук хрому зокрема для виробництва фарб, емалі, кришталевого скла, в процесі отримання гальванічних оболонок уможлиблює їхню присутність у повітрі. На часточках суспендованого пилу знаходяться оксиди хрому Cr_2O_3 , CrO_3 , або солі, наприклад хромати (VI).

2.8.4.3. Токсичність хрому та його сполук

Сполуки хрому потрапляють до організму через дихальний апарат або через систему травлення. Токсичність хрому різниться залежно від ступеня окислення. Сполуки хрому (VI) є в 100-1000 разів більш токсичними, ніж Cr (III).

А. Хром (III). З-поміж слідових елементів (при вмісті нижче 0,01 мг/кг), які присутні у природі, Cr (III) належить до так званих мікроелементів. Він є необхідним для нормального функціонування організму. Денна необхідна потреба дорослого складає близько $13 \div 56$ μg /добу. Cr (III) входить до складу чинника толерантності глюкози (GTF), що є органічним комплексом тривалентного хрому, будова якого є не до кінця з'ясованою. GTF регулює метаболізм глюкози у людей і тварин. Бере участь також у синтезі протеїнів і метаболізмі ліпідів, а також холестерину. У випадку недостачі Cr (III) спостерігаються такі прояви: спочатку зменшується толерантність глюкози, а потім загальне ослаблення, обмеження росту, порушення в метаболізмі білків і зміни в системі кровообігу.

Б. Хром (VI). Довготривалий вплив сполук Cr (VI), а саме хромової кислоти H_2CrO_4 і її солей, що присутні в повітрі промислових приміщень, спричиняє хронічне отруєння у вигляді перфорації слизової оболонки носу і ротової порожнини, а також запалення легенів. Хронічне отруєння Cr (VI) стосується насамперед працівників, які мають контакт з його сполуками. Смертельна доза, що потрапила до організму через рот, у випадку H_2CrO_4 складає 1-2 г, а у випадку хроматів – 3-6 г.

У токсикології Cr (VI) такими, що викликають найбільше занепокоєння, є його канцерогенні і мутагенні властивості. Сполуки Cr (VI) належать до групи найсильніших канцерогенних речовин з-поміж неорганічних сполук. За даними Міжнародного агентства досліджень раку, хром (VI) належить до групи I, тобто до групи речовин із доведеним епідеміологічним канцерогенним впливом. Найважливішою причиною мутагенної активності сполук Cr (VI) є окислювальні здатності. Тетраедричний іон CrO_4^{2-} , або псевдооктаедричний $\text{CrO}_3(\text{OH})^-$, що є домінуючими формами прояву хрому при фізіологічному рН, використовуючи свою структурну подібність до сульфатів (VI) SO_4^{2-} і фосфатів (V) PO_4^{3-} легко переходять через аніонні канали клітинної оболонки. У цитоплазмі вони зазнають відновлення, а продукти того метаболізму (Cr (V), Cr (III), Cr (IV)) взаємодіють з ДНК. Розрив решітки ДНК, утворення нових перехресних (місткових) зв'язків між нитями ДНК спричиняє небезпеку генотоксичності.

2.8.4.4. Допустимі концентрації хрому

З огляду на різну токсичність окремо встановлюються норми допустимої концентрації для Cr (III) і Cr (VI). За Європейськими нормами у питній воді вміст сполук хрому (III) не повинен перевищувати 0,1 мг/дм³, а хрому (VI) – 0,05 мг/дм³. У повітрі нормою є вміст Cr (VI) на рівні середньорічної концентрації не вище ніж 0,4 мкг/м³.

Таблиця 2.19

ГДК для сполук хрому, що діють на теренах СНД за С.С. Юфітом [14]

У повітрі населених пунктів, середньодобова (у перерахуванні на триоксид хрому), мг/л: хром шестивалентний	0,0015	У воді, мг/л: хром шестивалентний	0,1
		хром тривалентний	0,5
		У продуктах харчування не нормується	

Розділ 3

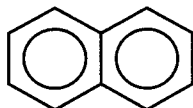
ПОЛІАДЕРНІ АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (ПАВ)

3.1. Загальна характеристика ПАВ

Вуглеводні – це органічні сполуки, що містять атоми тільки двох елементів: вуглецю і водню. З погляду будови вони розділяються на два основні класи:

- аліфатичні вуглеводні;
- ароматичні вуглеводні.

Характерною особливістю ароматичних вуглеводнів, як і інших ароматичних сполук, є наявність хмари делокалізованих π -електронів вище і нижче поверхні кільця. Якщо електронна хмара містить $(4n + 2)$ π -електронів, то відповідно до правила Хюккела, що базується на квантово-механічних підрахунках, кільце є міцним. Ароматичні вуглеводні в найпростішому випадку містять одне кільце, що воно відомо як бензольне кільце. Ароматичні вуглеводні, які містять не менше двох кілець, визначаються як поліадерні ароматичні вуглеводні. В англійській літературі використовується скорочення PAN (*polynuclear aromatic hydrocarbons*). Найпростішим ПАВ є нафталін із формулою $C_{10}H_8$, що містить два конденсовані кільця із спільною гранню:



Формули більш складних ПАВ подано на рис. 3.1.

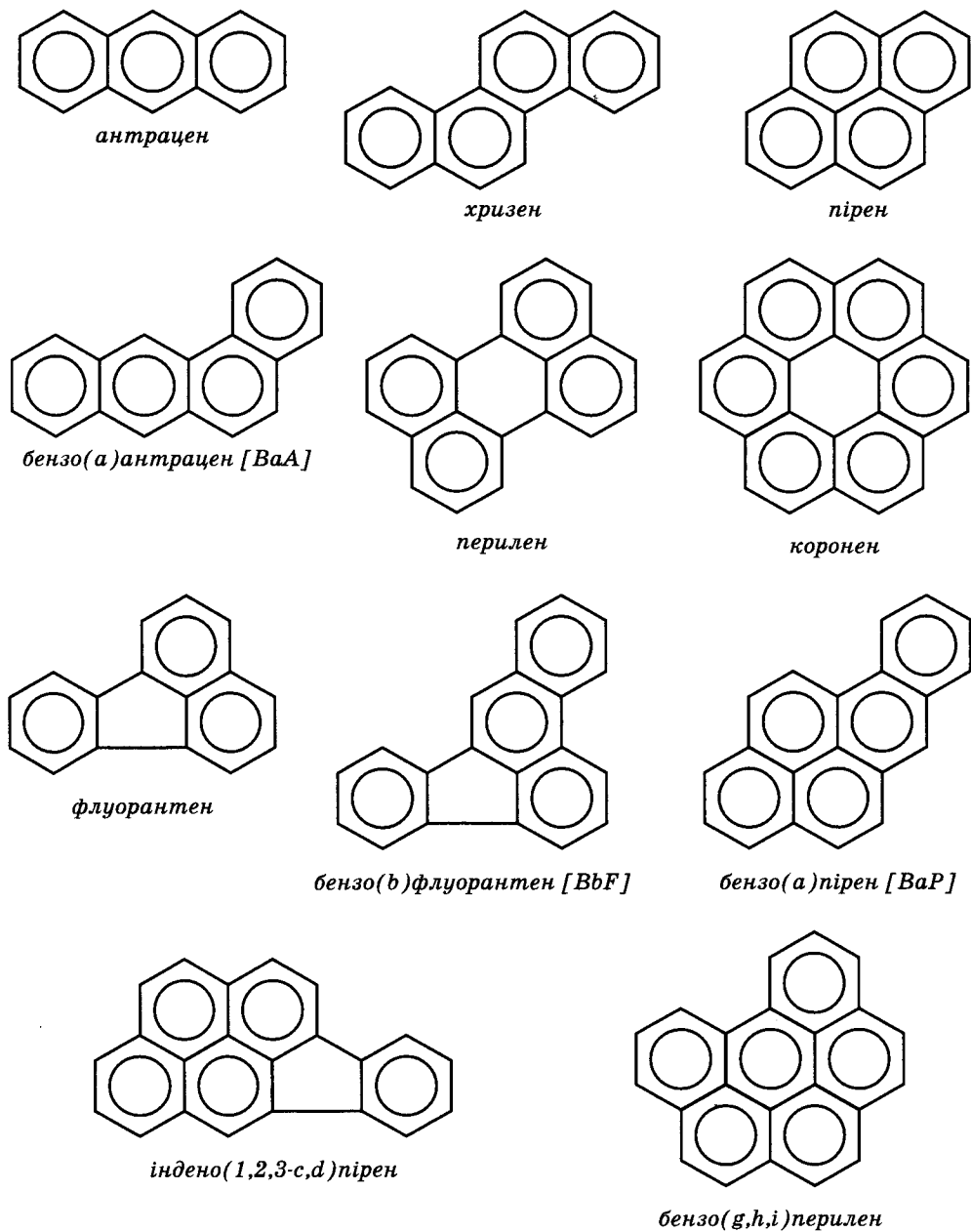


Рис. 3.1. Структурні формули деяких ПАВ

На рис. 3.2 подано такі приклади ізомерів, які визначені за допомогою позначення буквами базової складової. Грань «1, 2» позначено буквою «а», грань «2, 3» – буквою «b» тощо. Деталі утворення назви ізомеру наведені на рис. 3.2.

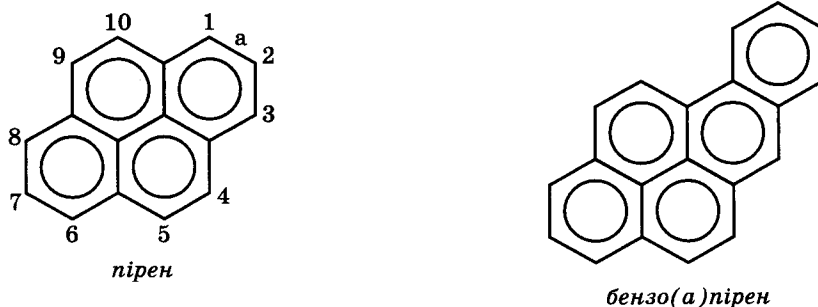
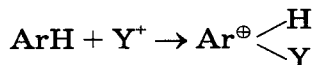


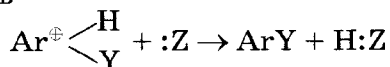
Рис. 3.2. Підстави творення назв ізомерів ПАВ на прикладі пірену і бензо(а)пірену

Вуглеводні з групи ПАВ зазнають реакцій електрофільного заміщення, які реалізуються в реакціях нітрування, галогенування, сульфонування. Реакції електрофільного заміщення можна загалом представити у вигляді такої схеми:

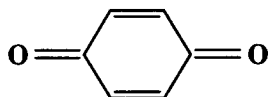
- 1) атака електрофільного реагенту Y^+ на кільце з утворенням карбкатиону



- 2) відрив протону від карбкатиону за допомогою основи Z з вільною парою електронів

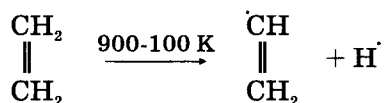


У присутності сильних окислювачів ПАВ окислюються до хінонів, що містять характерне кільце:

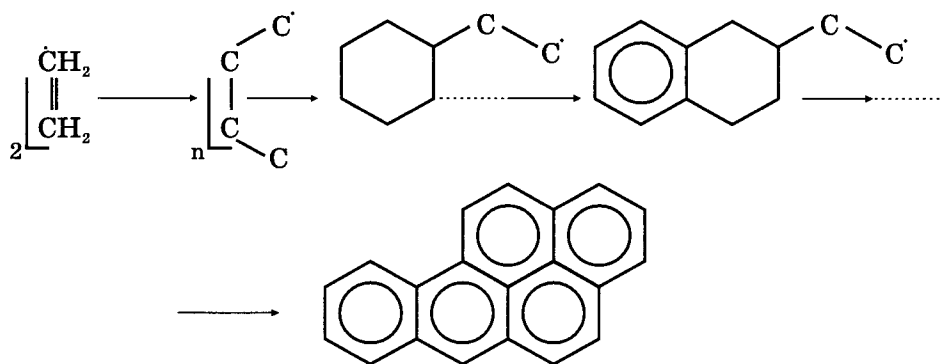


3.2. Джерела забруднень ПАВ

Деякі ПАВ виступають у навколишньому середовищі як його природні складові, що утворюються в реакціях метаболізму живих організмів. Проте розвиток цивілізації спричинив раптове зростання вмісту ПАВ в навколишньому середовищі, здебільшого внаслідок процесів неповного згоряння органічних сполук, високотемпературних процесів спалювання і переробки палив. У процесах неповного згоряння органічних сполук утворюються радикали з різною масою часток і різною кількістю атомів вуглецю, наприклад, етиловий радикал:



При високих температурах радикали об'єднуються в ланцюжки, а потім утворюють кільцеві сполуки:



Кожна складова реакцій спалювання постачає проміжні продукти піролізу, які в свою чергу беруть участь в синтезі ПАВ. Таким чином, кожен високотемпературний процес з участю простих органічних сполук може бути джерелом ПАВ, які в подальшому потрапляють до різних елементів навколишнього середовища. У світлі вищесказаного про хімічне утворення ПАВ, їхніми основними джерелами є:

- 1) нафто- і вуглехімічна промисловість;
- 2) електростанції і домашні опалювальні системи;

- 3) вихлопні гази;
- 4) цигарки і тютюн.

Примітка 18. Особливо суттєвим джерелом ПАВ є стоки нафтохімічної промисловості, наприклад, підприємств крекінгу.

Примітка 19. Емісія ПАВ залежить від типу палива і типу пічки. Вважається, що спалювання 1 кг вугілля є рівнозначно емісії 2,2-380 мг бензо(а)пірену (BaP). Горючі олії в процесах спалювання дають меншу емісію ПАВ, вона оцінюється на рівні десятих частин мг BaP на 1 кг олії.

Примітка 20. У процесі спалювання автомобільних палив утворюється близько 150 різноманітних ПАВ. Чим більш ароматичним є паливо, тим більше вуглеводнів утворюється в процесі його спалювання. У табл. 3.1 наведено оціночні дані відносно кількісного та якісного складу ПАВ.

Таблиця 3.1

Емісія ПАВ, що утворюються в процесі спалювання бензину за Дж. Намешніком [21]

Тип ПАВ	Межа концентрації [µг/л]
Пірен	28,2-1564,3
Флуорантен	17,8-1557,0
BaP	1,1-48,1
Інден(1,2,3-с,d)пірен	1,4-46,4

Примітка 21. У цигарковому димі ідентифіковано присутність 153 видів ПАВ, а також їхніх алкілпохідних. Деякі з них, разом із граничними концентраціями в димі і в цигарках подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

ПАВ, що присутні в цигарковому димі і цигарках за Дж. Намешніком [21]

Тип ПАВ	Концентрація в цигарковому димі [µг/100 цигарок]	Вміст у цигарках [µг/100 г]
BaP	0,5-7,8	1,8-5,1

Тип ПАВ	Концентрація в цигарковому димі [µг/100 цигарок]	Вміст у цигарах [µг/100 г]
ВаА	0,4-7,6	2,5-3,9
Хризен	0,6-9,9	-
Флуорантен	1,0-27,2	18,0-20,0
Пірен	5,0-27,0	17,0-18,0

3.3. ПАВ у водному середовищі

Головним джерелом забруднень вод ПАВ є вищезазначені стоки вугле- і нафтохімічної промисловості. Певні кількості ПАВ постачають комунальні стоки (вимивання бітумних захисних покриттів у водних трубопроводах) і води, що стікають із заасфальтованих доріг і майданів. Річні води також забруднені вуглеводнями, що присутні з-поміж забруднень повітря, а також забруднень, які вимиваються з ґрунту. Варто зауважити, що деякі бактерії і рослини можуть синтезувати вуглеводні, що також призводить до забруднення води.

Загалом ПАВ, розчинні у воді, можуть утворювати в ній емульсії. Звичайно у водному середовищі вони зазнають седиментації або адсорбції на осадах. Під час перемішування і переміщення мас води вуглеводні розповсюджуються у загальній водній екосистемі. Легкість адсорбції зумовлює їхнє перебування у водній емульсії, що може містити навіть і декілька десятків мг ПАВ/кг s.m. Оскільки ПАВ є хімічно стійкими, вони не зазнають легко процесів біодеградації під впливом мікроорганізмів. Розкладають їх лише деякі види бактерій, наприклад *Pseudomonas achromobacter*, *Bacterium fluorescen-liguefaciens*. Специфічним ускладненням у процесі біодеградації ПАВ є їхня здатність до седиментації, що спрощує їхнє накопичення в мулі, де кисневі умови (недостача кисню) не дають можливості протікати процесу біодеградації з участю вищезазначених бактерій. У присутності кисню, азоту або інших окислювачів під впливом світла вуглеводні зазнають фотолітичного розкладу. Наприклад, бензо(а)пірен в процесі фотолізу перетворюється у хіноні: бензо(а)пірен-1, 6-діон і бензо(а)пірен-3, 6-діон. Процес фотолітичного розкладу перебігає більш успішно при високих температурах, отже, влітку він є більш інтенсивним, ніж у більш холодні пори року. У табл. 3.3 наведено межі концентрацій окремих ПАВ у водному середовищі.

Таблиця 3.3

Концентрації окремих ПАВ за Дж. Дойлідо [18]

Назва вуглеводня	Комунальні стоки [нг/дм ³]	Промислові стоки [нг/дм ³]	Дощові води (раптові опади) [нг/дм ³]	Річна вода [нг/дм ³]
Пірен	1000-1700	1500-2000	15000-20000	10-90
Флуорантен	1000-2000	1500-2500	15000-2000	5-200
Бензо(а)пірен	10-70	100	1500-2000	2-50
Бензо(б)флуорантен	~200	100-200	8000-10000	10-150
Бензо(г,н,і)перилен	~200	50-100	3000-4000	10-150
Інден(1,2,3-с,д)пірен	~200	50-100	3000-5000	10-90
Бензо(к)флуорантен	~200	30-50	3000-4000	2-200

3.4. ПАВ у ґрунті

Вміст ПАВ у ґрунті залежить, з одного боку, від кількості осадженого пилу з повітря, що постачає забруднення, а з іншого боку, від адсорбційних властивостей і перебігу біохімічних процесів, що їх усувають. Ґрунти промислових регіонів порівняно з ґрунтами сільськогосподарських регіонів виявляють значно більший вміст ПАВ. Ґрунти поблизу нафтохімічних підприємств можуть містити 1500 нг ВаР/кг, а на відстані декількох кілометрів від підприємств концентрація ВаР зменшується приблизно до 200 нг/кг, у той час як у піщаних ґрунтах, що характеризуються низькою схильністю до адсорбції, подалі від промислових об'єктів вміст може складати близько 10 нг/кг.

Адсорбційні властивості певного ґрунту можна охарактеризувати коефіцієнтом адсорбції, який встановлює співвідношення між вмістом сполуки, адсорбованої на часточках ґрунту і розчиненої в ґрунтовому розчині. По мірі зростання вмісту органічного матеріалу (органічного вуглецю) в ґрунті, а також молекулярної маси ПАВ зростає значення коефіцієнта адсорбції. Вуглеводні, які перебувають у

ґрунті, беруть участь у різноманітних фізико-хімічних і біологічних процесах. З-поміж фізико-хімічних процесів найбільш суттєвими є: випарування і фотохімічні реакції (фотоокислення), які відбуваються на глибині в декілька міліметрів. Найважливішу роль у процесі розкладу поліядерних ароматичних вуглеводнів у ґрунті відіграє мікробіологічний розклад, унаслідок якого утворюється дигідродіол, а також відбувається розрив бензольних кілець і виділення CO_2 . Мікробіологічний розклад залежить від типу ПАВ, а також чисельності й активності ґрунтових бактерій. Більша частина мікроорганізмів виявляє оптимальну активність при температурах у діапазоні $25 \div 30$ °С. Розклад ПАВ відбувається в ґрунті навіть при температурі 10 °С і при повній відсутності світла, проте у випадку пірену процес розкладу триває 90 днів.

Загалом можна стверджувати, що швидкість і якість процесу розкладу ПАВ у ґрунті залежить від багатьох різноманітних чинників, таких, як:

- чинники навколишнього середовища: температура, рН, наявність кисню, тип ґрунту, вологість;
- мікробіологічні чинники: наявність певної популяції бактерій, її пристосування до фізико-хімічних умов, пропорції між бактеріями і грибами і т. п.;
- фізико-хімічні властивості певної сполуки.

Вміст ПАВ у ґрунті зазнає сезонних змін, що може бути пов'язане із зростанням інтенсивності осадження цих сполук із повітря під час зимового опалювального сезону, а також прискоренням інтенсивності реакцій фотохімічного розкладу влітку.

3.5. ПАВ в атмосфері

Атмосферне повітря найбільшою мірою зазнає впливу з боку забруднення ПАВ, оскільки є складовою навколишнього середовища. Одночасно ПАВ є тією складовою, завдяки якій можливим є швидке і масштабне поширення забруднень. Вміст ПАВ у повітрі насамперед залежить від кількості опадів промислових пилів, які емітуються різними підприємствами, передусім коксохімічними заводами, електростанціями, нафтогазовими заводами, металургійними заводами тощо (табл. 3.4 і 3.5). У випадку міста вміст ПАВ залежить, з

одного боку, від типів опалення й інтенсивності автомобільного транспорту, а з іншого боку, від способів розв'язання урбаністичних проблем, що полегшують або ускладнюють круговорот повітря. На останнє впливають також метеорологічні умови (вітри, опади).

Таблиця 3.4

Концентрації деяких ПАВ у вихлопних газах – емісія на 1 км дороги, ушкодженої автомобілями за Р. О'Неїлом [17]

Тип ПАВ	Концентрація ПАВ в ppm	
	Бензиновий мотор	Мотор Дизеля
Флуорантен	927	175
Хризен	175	98
Пірен	1770	217
Бензо(а)антрацен	131	66
Бензо(а)пірен	73	5
Бензо(е)пірен	442	4

Таблиця 3.5

Концентрації деяких ПАВ на різних підприємствах за Дж. Намешніком [21]

Підприємство/складова частина підприємства	Сума ПАВ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	ВаР [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Газовий завод*	13-50	2-7
Металургійна піч	–	1-16
Алюмінієвий завод	2-50	0,2-120
Друкарня	15-20	> 0,04

Примітка
* – газовий завод – виліт форсунки – 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

У повітрі ПАВ зазнає фотоокислення. Озон, присутній в атмосфері, відповідає за творення дуже активних радикалів ОН та окислює ПАВ до хінонів. Вуглеводні вступають в реакції з іншими забруднювачами повітря, наприклад, з аерозолями, що містять оксиди сірки, унаслідок чого виникають добре розчинні сульфонові кислоти або також сульфінові кислоти. Бензо(а)пірен та інші ПАВ реагують з

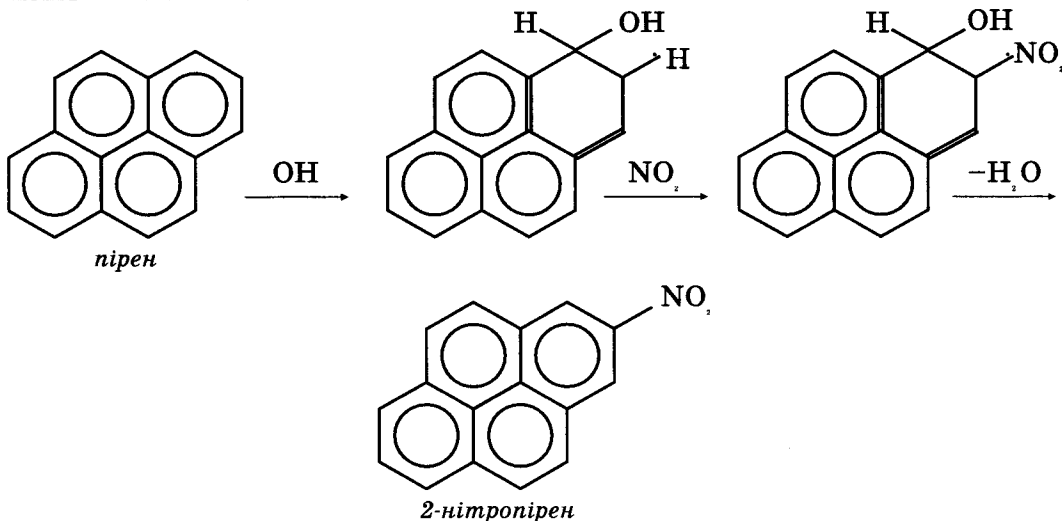


Рис. 3.3. Вірогідна реакція нітрування пірену

оксидами азоту, утворюючи нітратні похідні. На рис. 3.3 запропоновано перебіг реакції нітрування пірену.

3.6. ПАВ у продуктах харчування

Джерелом ПАВ можуть бути продовольчі продукти. Вміст поліядерних ароматичних вуглеводнів у цих продуктах залежить від типу харчування, способу приготування (копіння, печіння), від зараження повітря, ґрунту, води. Копчена риба, а також печене м'ясо містять майже в 2 рази більші концентрації, ніж ті продукти, що їх не було піддано таким заходам.

Поліядерні ароматичні вуглеводні акумулюються в жирі живих організмів, які живуть у водах, що забруднені стоками, які походять з очищення нафти або з територій переробки кам'яного вугілля.

ПАВ можуть транспортуватися до рослин з ґрунту через кореневу систему. Ці сполуки також містяться в повітрі, звідки вони адсорбуються рослинами залежно від поверхні і властивості покрівів, тому багато овочів з територій, що є певною мірою промисловими, містять значні концентрації поліядерних ароматичних вуглеводнів. Найбільший вміст бензо(а)пірену встановлено в шпинаті. У зерні з промислових територій вміст бензо(а)пірену є в 4-10 разів більшим,

порівняно із зерном з районів, що не зазнали впливу з боку промисловості і транспорту. У капусті, що її було зібрано з поля, розташованого на відстані 100-300 м від труби електротеплостанції, зафіксовано вміст найбільшої кількості бензо(а)пірену. Концентрація бензо(а)пірену в картоплі складала 0,6-29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ залежно від ступеня забруднення ґрунту цією сполукою. Різні види рослин адсорбують різні типи вуглеводнів, в різному ступені – часто незалежно від концентрації цієї сполуки в ґрунті і повітрі. Вищезазначені рослини здатні метаболізувати бензо(а)пірен, якщо він потрапляє через кореневу систему, а першими продуктами біологічного розкладу є органічні кислоти. Змін зазнає 2-18 % асимільованого рослинами бензо(а)пірену. В табл. 3.6 наведено вміст деяких ПАВ у продуктах харчування.

Таблиця 3.6

Вміст деяких ПАВ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) у продуктах харчування за Х. Джертігом [23]

Продукт	Бензо(а)пірен	Бензо(а)антрацен	Хризен
Зерно	0,19-4,13	0,4-6,8	0,8-14,15
Картопля	0,36	-	-
Шпинат	7,4	16,1	28
Плоди	0,5-30	-	-
Чай	3,9-21,3	2-9,36	4,6-63

Вищезазначені продукти харчування становлять суттєві складові елементи харчового ланцюжка людини, з огляду на що вони стають значним джерелом ПАВ в організмі.

3.7. Токсичність ПАВ

Поляядерні ароматичні вуглеводні є групою сполук, які меншою або більшою мірою здійснюють канцерогенний і мутагенний вплив. Їхній ракотворчий вплив підтверджено ще наприкінці XVIII ст. в осіб, які за родом своєї діяльності контактували з ПАВ. У табл. 3.7 подано інформацію про канцерогенну активність ПАВ, які найчастіше зустрічаються. Найсильніший ракотворчий вплив здійснює ВаР,

далі – BbF, VjF, BaA. Присутність цих сполук поряд з іншими підтверджено у смолі кам'яного вугілля, у саджі, у вихлопних газах автомобілів, у цигарковому димі. ПАВ в організмі спричиняють розблокування функцій кількох структурних генів. Унаслідок цього процесу в клітинах різних тканин з'являються цитолітичні рецептори. Організм тоді збільшує активність мікосомних ензимів (цитохром Р-450, цитохромна редуктаза), що полегшує біотрансформацію ПАВ. Наприклад, BaP, який після ресорбції знаходиться в печінці, зазнає біотрансформації до епоксидних сполук, а далі – до гідроксипохідних. Ці сполуки мають електрофільний характер, що уможливорює їхнє поєднання в нуклеофільних місцях з білками, або з ДНК, чи також з рибонуклеїною кислотою (РНК). Білок, ДНК, РНК, поєднані з продуктом біотрансформації ПАВ, змінюють свої природні функції: реплікація, транскрипція і біосинтез білка відбуваються іншим чином, що призводить до мутагенного і канцерогенного впливу. Хімія вищенаведеного процесу не є цілком з'ясованою.

Міжнародне Агентство Досліджень Раку, окрім вже згадуваного бензо(а)пірену, у переліку речовин, ракотворча дія яких доведена на тваринах, наводить такі, як бензо(а)антрацен, бензо(б)флуорантен, бензо(і)флуорантен, бензо(к)флуорантен, дібензо(а,і)оксидин, дібензо(а,і)оксидин, дібензо(а,і)антрацен, дібензо(а,е)пірен.

Таблиця 3.7

Канцерогенність деяких ПАВ за Дж. Намешніком [21]

Назва сполуки	Скорочення назви	Активність
Антрацен	A	?
Бензо(а)антрацен	BaA	++
Бензо(б)флуорантен	B(b)F	++
Бензо(і)флуорантен	B(i)F	++
Бензо(к)флуорантен	BkF	-
Бензо(а)пірен	BaP	+++
Бензо(е)пірен	BeP	+
Бензо(г,і,і)перилен	BghiP	-
Хризен	Ch	+
Фенантрен	Ph	?

Назва сполуки	Скорочення назви	Активність
Флуорантен	Fl	–
Перилен	Per	–
Пірен	Pir	–
Примітка У стовпчику «активність» наведено канцерогенність за такою шкалою: + + + – сильна, + + – помірна, + – слабка, ? – невідома.		

3.8. Допустимі концентрації ПАВ

З огляду на загрозу, яку становлять ПАВ, їхній вміст в окремих елементах навколишнього середовища особливо обмежується. Згідно з нормами Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я і Європейської Господарчої Унії (ЄГУ) у питній воді береться до уваги сумарний вміст бензо(а)пірену, бензо(б)флуорантену, бензо(к)флуорантену, бензо(г, h, i)перилену, флуорантену та інден(1, 2, 3-с)пірену. Він не може перевищувати 200 нг/дм³, а у випадку ВаР – 10 нг/дм³. Польське законодавство у цьому випадку встановлює норми тільки для ВаР – допустимий вміст складає 15 нг/дм³. Більш повні обмеження забруднень ПАВ містять так звані голландські списки і норми Агенції охорони навколишнього середовища США (ЕРА) (табл. 3.8).

Таблиця 3.8

Допустимі концентрації деяких ПАВ

Назва сполуки	Допустима концентрація	
	у ґрунті (+) нг/кг	у воді (+) нг/л
Нафталін	40,0	200,0
Антрацен	40,0	200,0
Фенатрен	40,0	200,0
Флуорантен	40,0	200,0
Бензо(а)антрацен	40,0	200,0
Хризен	40,0	200,0
Бензо(а)пірен	40,0	200,0
Бензо(а)флуорантен	40,0	200,0
Бензо(г, h, i)перилен	40,0	200,0
Аценафтен		200,0

ПОЛІАДЕРНІ АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (ПАВ)

Назва сполуки	Допустима концентрація	
	у ґрунті (+) нг/кг	у воді (+ +) нг/л
Аценафтилен		200,0
Флуорен		200,0
Пірен		200,0
Дібензо(а,һ)антрацен		200,0
Бензо(Ь)флуорантен		200,0
Примітка (+) – так званий голандський список; (+ +) – вимога, яку висунуто Агенцією Охорони Навколишнього Середовища США		

Розділ 4

ХЛОРОВАНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ (ХОС)

Присутність хлорованих органічних сполук (ХОС) у навколишньому середовищі є результатом господарчої діяльності людини. Вони присутні в поверхневих і підземних водах, у повітрі, ґрунті і продуктах харчування. З-поміж численних представників цієї групи в запропонованому розділі охарактеризовані аліфатичні галогеновуглеводні з детальним розглядом тригалогенметанів, бі- і трифенілів, фреонів, а також діоксинів. Обрання саме цих представників ХОС зумовлено масштабом проблем навколишнього середовища, що спричинені обсягом виробництва, застосування цих сполук, їхніми фізико-хімічними змінами, а також токсичністю.

4.1. Аліфатичні галогеновуглеводні

4.1.1. Визначення і властивості

Назва *аліфатичні галогеновуглеводні* охоплює продукти реакцій галогенів (Cl, Br, J) з вуглеводнями, тобто речовини із загальною формулою $C_n H_{(2n+2)-z} X_z$, де X – галоїд. Найпоширенішою групою є хлорвуглеводні. З-поміж галогеновуглеводнів виділяються низько- і високомолекулярні. Представником останніх є, наприклад, хлорлігніни і гумусові речовини. Вони не будуть об'єктом аналізу в цьому розділі. Приклади низькомолекулярних галогеновуглеводнів, тобто галогенопохідних метану, етану, етилену наведені в табл. 4.1. Групу насичених алкенів з-поміж них репрезентують такі, як хлорметил, хлорметилен, 1, 2-дихлоретан, у той час як хлорвініл або трихлоретилен представляють групу алкінів. Особливу позицію з-поміж гало-

геноуглеводнів мають тригалогенметани (ТГМ) – сполуки із загальною формулою CHX_3 , де $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$. Найпоширенішим представником трихлорметанів є трихлорметан CHCl_3 , що його звичайно називають хлороформом.

Таблиця 4.1
Фізико-хімічні властивості деяких галогеноуглеводнів

Назва	Хімічна формула	Температура кипіння [°C]	Розчинність у воді при температурі 20°C [мг/дм ³]
Хлорметил	CH_3Cl	-24	7250
Хлорметилен	CH_2Cl_2	40	13200
Хлороформ	CHCl_3	62	8200
Хлорвініл	CH_2CHCl	-14	60
Дихлоретилен	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	60	-
Тетрахлоретан	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	146	2900

Зазначені сполуки є газами або леткими рідинами. Дуже часто вони характеризуються солодким запахом, виявляють ліпофільні властивості, є досить хімічно реактивними. Вони застосовуються як розчинники, сировина в органічному синтезі, розріджувачі лаків, засоби для чищення в пральнях, засоби для знежирювання металів. З огляду на це різноманітне використання їхнє виробництво є значним – декілька десятків мільйонів тон щорічно в світовому масштабі, з-поміж яких 40 % припадає на 1,2-дихлоретан, який використовується як розчинник і сировина для виробництва хлорвінілу.

4.1.2. Галогеноуглеводні в навколишньому середовищі

Галогеноуглеводні, зважаючи на свої фізичні властивості (леткість) і діапазон застосування, є досить частими мікрозабруднювачами атмосферного повітря. Ті з них, які містять в молекулі атоми водню, дуже легко зазнають деградації фотохімічним способом у нижчих прошарках атмосфери. Повністю галогенопохідні вступають до фотохімічних реакцій тільки у стратосфері. Галогенрадикали, що тоді виникають, зокрема хлору, а меншою мірою – бром, беруть

участь у реакціях розкладу озону. Частина галогеновуглеводнів разом з нелеткими забруднювачами переноситься у вигляді сухих і мокрих опадів до ґрунтів і вод. Другим і останнім джерелом забруднення водно-ґрунтового і водного середовища розгляданими сполуками є промислові стоки, зокрема хімічної промисловості. Джерелом певної кількості хлорованих органічних сполук у воді є процес виробництва води придатною до уживання шляхом хлорування. У процесі хлорування з нешкідливих присутніх у воді фульво- і гумінових сполук, так званих прекурсорів ТГМ, утворюються шкідливі для здоров'я людини хлоровані органічні сполуки. Найчастіше в процесі хлорування виникають такі сполуки, як тригалогенметани, хлоретени і хлоретани. Реакція їхнього отримання протікає в декілька етапів, що охоплюють іонізацію, гідроліз і галогенування. Швидкість процесу значно збільшує лужність навколишнього середовища, дуже часто у водах, що є забрудненими комунальними стоками, і зростання температури. У табл. 4.2 наведено діапазон концентрацій деяких галогеновуглеводнів у водах.

Таблиця 4.2
Діапазон концентрацій галогеновуглеводнів у водах за Дж. Дойлдо [18]

Сполука	Дощ [г/дм ³]	Поверхнева вода [г/дм ³]	Питна вода [г/дм ³]
Тетрахлорметан	0,001-0,30	0,1-5,0	0,1-0,5
Трихлоретан	0,005-0,15	0,5-20,0	0,1
Хлорметилен	-	0,03-0,5	-
Трибромметан	-	0,05-0,1	1,0-40,0
Трихлоретан	0,005-0,09	0,1-10,0	0,1

У водному середовищі існують біопродуценти хлорованих органічних сполук: морські макроводорості, губки та ін., які виробляють близько 250 різноманітних сполук. Вважається, що макроводорості виділяють до водного середовища галогенові сполуки в кількості від 10 до кілька сотень нанограмів у перерахунку на грам сухої маси щодня.

Галогеновуглеводні виступають у відносно значних концентраціях у мулі. Їхній вміст у мулі перебуває в діапазоні 0,001-0,02 мг/кг.

Із вод і ґрунтів органічні забруднення можуть безпосередньо потрапляти до живих організмів або також через ланцюжок харчування. Зазначений факт є небезпечним для організмів, що перебувають наприкінці ланцюжка харчування, тобто для хижаків і для людини, які отримують разом із харчуванням значну концентрацію забруднень. Зростання концентрацій вуглеводнів у ланцюжку харчування ілюструють дані, що їх подано в табл. 4.3.

Таблиця 4.3
Концентрації галогеновуглеводнів в організмах
[(г/кг мокрої тканини)]

Організм	Тетрахлорид вуглецю	Трихлоретен	Тетрахлоретен	Трихлоретан
Планктон	0,04-0,50	0,05-0,90	0,05-2,30	0,03-10,70
Риби	2,00-10,00	0,80-11,00	0,3-11,0	0,7-5,0
Людина	1,00-20,00	1,4-32	0,5-4,3	1-25

4.1.3. Токсичність галогеновуглеводнів

До організму людини і тварин галогеновуглеводні потрапляють через органи травлення, дихальні шляхи і шкіру. Поглинуті галогеновуглеводні трудно зазнають метаболічних процесів, а потім поволі видаляються разом із січею, калом. У живих організмах вони досить легко акумулюються в жировій тканині, нирках і печінці. Материнське молоко також містить галогеновуглеводні.

Токсичність галогеновуглеводнів різниться разом із зростанням довжини вуглецевого ланцюжка і збільшенням кількості атомів галогенів. Алкіни є більш токсичними, ніж алкени. Токсичний вплив охоплює центральну і периферійну нервову систему, печінку, нирки і серцевий м'яз. Симптомами хронічного отруєння є апатія, відсутність концентрації уваги, порушення пам'яті, ушкодження периферійних нервів, загальне ослаблення, сонливість.

Деякі з галогеновуглеводнів (CCl_4 , $CHCl_3$) у метаболічних процесах перетворюються на вільні радикали і тоді здійснюють нефроток-

сичний вплив, який характеризується функціональними і морфологічними змінами (зокрема, некрозом) печінки і нирок. Інші галогеновуглеводні зазнають метаболічних процесів при участі мікросомних ензимів печінки. Продукти цих процесів виявляють мутагенний і канцерогенний вплив. До цієї групи галогеновуглеводнів належать хлорвініл, дихлорацетилен та інші похідні з несиметричним розташуванням хлору в молекулі. Хлорвініл входить до списку речовин з епідеміологічно доведеним ракотворчим впливом на людей.

В осіб, що за родом своєї професійної діяльності контактують з цією речовиною, яка використовується для виробництва пластмас, включаючи полівінілхлорид (ПВХ), зафіксовано зростання захворювань на саркому печінки.

Варто підкреслити, що з-поміж 49 потенціально токсичних органічних сполук, що знаходяться у водах, 29 – це хлоровані органічні сполуки (за даними Агенції Охорони навколишнього Середовища США).

4.1.4. Допустимі концентрації галогеновуглеводнів

Допустимі концентрації аліфатичних галогеновуглеводнів наведено в табл. 4.4. Польське законодавство для підземних вод унормовує вміст тетрахлоретену таким чином: (0 мг/дм³ – у водах класу I а, 0,01 мг/дм³ – у водах класу I б). У питній воді лімітується такий вміст: хлороформу – 0,001 мг/дм³, 1,2-дихлоретану – 0,01 мг/дм³, 1,2-дихлоретену – 0,001 мг/дм³, тетрахлориду вуглецю – 0,005 мг/дм³, тетрахлоретену – 0,01 мг/дм³, а також трихлоретену – 0,03 мг/дм³.

Набагато більший список аліфатичних галогеновуглеводнів, шкідливих для здоров'я людини, наведено в переліку складових частин питних вод, що його укладено ВОЗ (табл. 4.5).

Таблиця 4.4

Допустимі концентрації деяких забруднюючих речовин [(г/дм³)]

Хімічна сполука	Території			Території, що спеціально охороняються		
	30 хв	24 год	Середньорічна	30 хв	24 год	Середньорічна
Хлорвініл $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	—	5	1,3	—	3	0,4
Тетрахлорметилен	600	300	70	200	120	30

ХЛОРОВАНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ (ХОС)

Хімічна сполука	Території			Території, що спеціально охороняються		
	30 хв	24 год	Середньо-річна	30 хв	24 год	Середньо-річна
1,2-дихлоретан	400	150	60	100	100	15
Дихлорметан	400	150	60	60	60	15
Трихлоретилен	400	150	60	50	10	1,2

Таблиця 4.5

Допустимий вміст аліфатичних галогеновуглеводнів у питній воді за даними ВОЗ [13]

Хімічна сполука	Допустимий вміст [мг/дм ³]
Хлоралкани:	
Хлорметилен	0,02
1,1-дихлорметан	0,03
1,2-дихлорметан	0,03
1,1,1-трихлоретан	2,00
Тетрахлорид вуглецю	0,002
Хлоретени:	
1,1-дихлоретен	0,03
1,2-дихлоретен	0,05
Трихлоретен	0,07
Тетрахлоретен	0,04
Хлорвініл	0,005
Трихлорметани:	
Бромформ	0,10
Хлордибромметан	0,10
Бромдихлорметан	0,06
Хлороформ	0,20

4.2. Фреони

4.2.1. Визначення і властивості

Хлорохідні метану і етену, в яких всі атоми водню заміщено атомами хлору і фенолу, окреслюються назвою *фреони*. Хлорохідні метану і етену, які додатково містять атоми бром, називаються *галонами*. Хлорохідні, які використовуються в холодильній справі,

додатково позначаються літерою *R* (англ. *refrigerant* – сполука, що охолоджує). У фаховій літературі замість описових назв використовуються буквено-цифрові абревіатури, які відображають склад сполуки (Cl, F, Br), а також кількість окремих складових. Наприклад, CFC-11 означає CCl_3F . Літери-символи CFC означають хлорфторвуглеводень (англ. *chlorofluorocarbon*), остання цифра відповідає кількості атомів фтору. Інші приклади подано в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Характеристика деяких хлорвуглеводнів за Шепанец-Ценцяк [24]

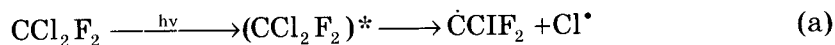
Сполука		Відносний потенціал знищення озону	Середній час перебування в атмосфері (роки)
Хімічна формула	Торговельний символ		
CCl_3F	CFC-11	1	65
CCl_2F_2	CFC-12	0,9	120
CH_2F_2	HFC-32	0	8
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	CFC-113	0,9	90
C_2ClF_5	CFC-115	0,5	400
CBrF_3	H-1301	10	110
$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}_3$	HCFC-123	0,02	2

З огляду на свої фізико-хімічні властивості (нетоксичні, негорючі, невибухові, хімічно нейтральні, термічно дуже стійкі) фреони віднайшли широке застосування. Вони використовуються як охолоджувальне середовище в холодильному і акліматизаційному устаткуванні, як гази, що виштовхують косметичні і фармацевтичні засоби з аерозольних ємностей. Фреони використовуються при виробництві поліуретанових пінок та ізолюючих матеріалів. Деякі фреони застосовуються як розчинники. Сполуки, що містять бром, входять до складу засобів тушіння пожарів. Галони також використовуються як присадки до палива, що запобігають стукоті.

4.2.2. Фреони та атмосферний озон

Способи використання фреонів, наприклад, аерозолі, засоби для тушіння пожарів, полегшують їхнє виділення до атмосфери (завдяки леткості). З огляду на свою хімічну інертність у найнижчому про-

шарку атмосфери (тропосфері), фреони не вступають до жодних реакцій. Перебуваючи в ній довго, навіть десятки років (табл. 4.6), вони з часом проникають до стратосфери. У стратосфері молекули фреонів адсорбують випромінювання з довжиною хвилі менше ніж 220 нм. Це високоенергетичне ультрафіолетове випромінювання не доходить до тропосфери, оскільки адсорбується киснем та озоном у нижчій частині стратосфери. Отже, фотохімічні реакції розпочинаються тільки у стратосфері. Збуджена після адсорбції випромінювання молекула фреону зазнає фотохімічних змін. Розпочинаються вони із розірвання її найслабшого зв'язку, тобто зв'язку C-Cl:



Вільний атом хлору є дуже хімічно активним, він може атакувати озон, розкладаючи його:



Оксид хлору вступає в реакцію з вільним атомом кисню:



звільняючи радикал Cl^\bullet , який замикає цикл, знову беручи участь у реакції розкладу озону (b). До циклу реакцій (b-d) включаються інші слідові складові атмосфери, наприклад, оксиди азоту, додатково його ускладнюючи. Унаслідок вищенаведених реакцій концентрація озону в стратосфері зменшується. Окремі фреони з різною продуктивністю зазнають реакції творення хлоррадикалів (a).

До кількісного опису цієї продуктивності стосується так званий відносний потенціал знищення озону. Він визначається як відношення кількості озону, знищеного внаслідок тривалої емісії даного фреону, до кількості, знищеної внаслідок тривалої емісії таких самих кількостей трихлорфторметану CCl_3F (табл. 4.6). Знищення озону стратосфери спричиняє творення озонових дір, тобто просторів із зменшеною концентрацією озону. Зниження концентрації озону в нижньому прошарку стратосфери збільшує можливості емісій випромінювання з $\lambda < 220$ нм, що є небезпечним для живих організмів, які населяють Землю.

Зниження концентрацій озону на 10 %, на думку фахівців з Агенції охорони навколишнього середовища США, буде причиною додаткових 2 млн захворювань на рак шкіри протягом року в масштабі цілої людської популяції. Варто підкреслити, що ультрафіолетове випромінювання, що доходить до поверхні Землі, діє деструктивно на пластмасу, на фарби, нищить листя рослин.

Можливість зниження концентрації озону стратосфери і його наслідки зумовили пошук міжнародної діяльності: у 1985 р. підписано Віденську конвенцію про охорону озонового прошарку. Віденська конвенція, державою-учасницею якої Польща є від 1990 р., зобов'язує до:

- впровадження моніторингу озонового прошарку й обміну інформацією з метою визначення впливу антропогенної діяльності на стан озонового прошарку та її наслідки для здоров'я людей і для навколишнього середовища;
- здійснення законодавчих дій і провадження спільної політики з метою контролю та обмеження діяльності людини, що є шкідливою для озонового прошарку.

Монреальський Протокол визначає графік зменшення використання речовин з групи сполук, пропонується використання перехідних речовин – хлорвуглеводнів, що в молекулі мають принаймні один атом водню, наприклад HCFC-123 (табл. 4.6). Такі фреони зазнають дії радикалу $\cdot\text{OH}$, що присутній в атмосфері, вступають у фотохімічні реакції і час їхнього перебування в атмосфері значно зменшується. У зв'язку із зазначеним вище до стратосфери потрапляло би значно менше фреонів, здатних до фотохімічного розкладу озону. Перехідні речовини, згідно з Протоколом, повинні використовуватися в 2004-2020 рр., поступово витісняючи сучасні фреони. Потім постулюється впровадження нових фреонів, речовин із групи HFC, тобто сполук, що не містять атомів хлору і бром, а отже, нездатних до реакцій розкладу озону.

4.3. Поліхлорбіфеніл

4.3.1. Визначення і властивості

Поліхлорбіфеніли (ПХБ) (*polychlorobiphenyls*) – це синтетичні продукти хлорування біфенілу (рис. 4.1). На сьогодні відомо 210 ізомерів, що містять змінні кількості атомів хлору в різних позиціях. Почина-

ючи з 1930 р. біфеніли синтезуються в промислових масштабах. У торгівлі зустрічаються препарати, які містять поєднання ізомерів з такими назвами: арохлор (*arochlor*) (США), фенохлор (*phenochlor*) (Франція), фенхлор (*fenchlor*) (Італія). Виробники до назви додають цифри, що позначають вміст хлору. Наприклад, торговельний препарат «арохлор 1260» містить суміш поліхлорбефенілів (цифри 12) і близько 60 % хлору (цифри 60). Окрім ПХБ – поліхлортрифеніли (ПХТ). На рис. 4.2 подано структурні формули можливих ізомерів ПХТ.

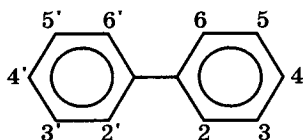


Рис. 4.1. Структура біфенілу із зазначеними місцями заміщення атомами хлору

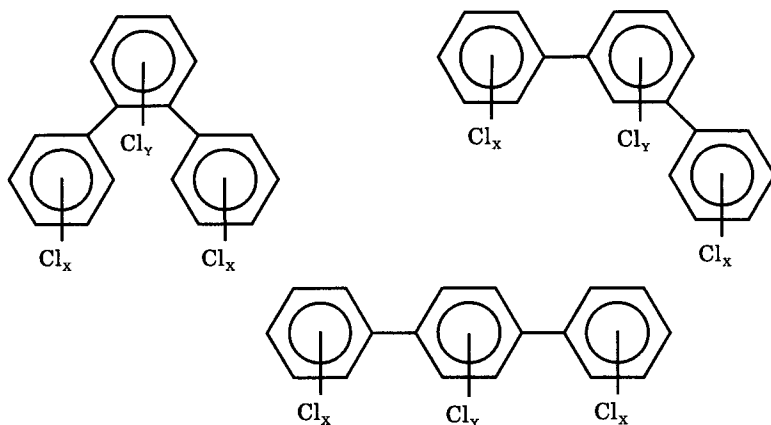


Рис. 4.2. Структурні формули ізомерів ПХТ

З-поміж фізико-хімічних властивостей ПХБ і ПХТ привертають до себе увагу такі, як негорючість, термостійкість, низька густина випарувань, висока діелектрична константа і хімічна пасивність.

Вищезазначені властивості були причиною різноманітного застосування розгляданих сполук, їх використання як діелектриків в трансформаторах і конденсаторах, як мастил, як засобів охолоджен-

ня при обробці шляхом обрізання, як пластифікаторів фарб, паперу і самоклеючих основ.

4.3.2. Біфеніли в навколишньому середовищі

З огляду на численне застосування світове виробництво біфенілу (до того, як його розпочали обмежувати) складало близько 1 млн т на рік. Вважається, що використовується тільки 25 % річної продукції, а 75 % потрапляє на смітники, спричиняючи забруднення навколишнього середовища.

Головним джерелом забруднення довкілля ПХБ є процеси випарування пластифікаторів, а також спалення відходів. Поліхлорбіфеніли і поліхлортрифеніли в атмосфері швидко зазнають адсорбції на суспендованих часточках пилу, які їх транспортують у повітрі, або разом з опадами переносяться на поверхню Землі. Перенос повітряним шляхом у цьому випадку відіграє значну роль – ПХБ, ПХТ було знайдено навіть в Антарктиді. У ґрунті біфеніл зазнає дуже повільних реакцій біодеградації з періодом напіврозпаду близько 5 років.

До вод, окрім опадів, ПХБ і ПХТ потрапляють разом із промисловими стоками, а також із залишками фарб, що їх використовують для фарбування човнів і кораблів. У водах ідентифіковано 60 різних ізомерів. Сполуки з одним або з двома атомами хлору є легко леткими, піддаються деградації і в зв'язку з тим у водному середовищі виступають у незначних кількостях. Ізомери, що містять три або чотири атоми хлору, є відносно добре розчинними, в той час як ізомери з 5, 6, 7 атомами хлору є важко розчинними. Ці сполуки легко адсорбуються на часточках суспензій і разом з ними седиментують. Різна розчинність і здатність до адсорбції окремих ізомерів має значення під час очищення води і стоків. Частина біфенілів, адсорбованих на часточках суспензій, усувається в технологічних процесах, розчинені ізомери не усуваються. Не вдалося, наприклад, застосувати мікроорганізми для розкладу й усунення ПХБ *in situ*, незважаючи на позитивні результати лабораторних експериментів. Пояснення цього факту можна шукати в змінності умов у водному і водно-ґрунтовому середовищі, а також в конкурентній дії мікроорганізмів у суміші різних ізомерів (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Діапазон концентрацій поліхлорбіфенілів в різних елементах навколишнього середовища

Середовище	Діапазон концентрацій
Повітря	0,3-5 нг/дм ₃
Чисті ґрунти	15 мґ/кг s.m.
Ґрунти, що обробляються	1 мґ/кг s.m.
Ґрунти поблизу заводів, що виробляють конденсатори	400-500 мґ/кг s.m.
Мул Балтики	65-1400 мґ/кг
Незабруднені поверхневі води	нижче 0,5 нг/дм ³
Забруднені поверхневі води	5-10 нг/дм ³

Ізомери біфенілу, що залишилися у водній масі, акумулюються організмами, які живуть у водах. Ступінь акумуляції ПХБ залежить, з одного боку, від кількості жирової тканини, а з іншого боку, від позиції, яку певний організм посідає в ланцюжку харчування. Концентрація ПХБ у жировій тканині може бути навіть в 10 млн разів вище, ніж у воді, в якій жив цей організм. Оскільки вміст жирової тканини риб, наприклад, оселедця, змінюється залежно від пори року – від 1 % (навесні) до 10 % (восени), то варто очікувати сезонних змін концентрацій акумульованих біфенілів у тканинах оселедця. Найвищі концентрації ПХБ на рівні 5-10 мґ/кг ваги тіла зафіксовано у ссавців (тюленів, китів).

Включення біфенілів до ланцюжку харчування пояснює їхню присутність у продуктах харчування. У пробах соняшникової і вершкової олії, маргарину, м'яса зафіксовано присутність ПХБ на рівні концентрацій нижче 0,1 мґ/кг. Частина ПХБ у продуктах харчування може походити з паперового картонного упакування (м'який картон пом'якшується біфенілами). Вважається, що денне попадання біфенілу з продуктами харчування у промислових районах знаходиться на рівні 5-100 мґ, при цьому попадання ПХБ з водою не перевищує 1 мґ.

4.3.3. Токсичність біфенілу

Поліхлорбіфеніли потрапляють до організму людини через шкіру, дихальний апарат і органи травлення. В організмі вони від-

кладаються в жирових тканинах. Докази вищенаведеного факту були знайдені під час дослідження акумулювання ПХБ у тканинах щурів. Контрольну партію щурів годували кормом, що містив арохлор 1345. Після аналізу було отримано концентрацію ПХБ у крові – 0,40 мг/кг, у печінці – 16,00 мг/кг, а в жирі – 32,00 мг/кг. У цьому ж експерименті було встановлено, що довготривале годування кормом, що містить біфеніл, спричиняє появу новотворів у печінці.

Перше отруєння біфенілами у людей зареєстровано в 1968 р. в Японії. Пацієнти страждали від хлорової прокази, причиною якої було споживання оливкової олії, забрудненої біфенілами на рівні 2000-3000 мг/кг. Хлорова проказа в медичній літературі фігурує як хвороба «Yusho». Першими симптомами отруєння є такі, як набрякання повік, пігментація нігтів і слизових оболонок, пізніше – нудота і пронос. У хворих спостерігається ороговіння і потемнення шкіри із висипанням і вторинна інфекція стафілококу. Зміни шкіри локалізуються на задній частині шиї, а у важких випадках – на всьому тілі. Найменша кількість ПХБ, яка спричинила симптоми хвороби «Yusho», відповідає денній дозі 0,07 мг ПХБ/кг маси тіла.

Біфеніли, як з'ясовано в дослідженнях, що проводилися на групі мавп (резусів), були причиною значних метаболічних процесів, з-поміж яких такі, як порфірії печінки, індукції мікросомних ензимів у печінці і плаценті, прискорення метаболізму статевих гормонів, зменшення концентрації вітаміну А, що відповідає за зростання організму. Вони зумовлювали імуннодепресивну дію, яка виявляється збільшенням захворювань на запалення легенів і різні вірусні хвороби. Сполуки з розглядової групи порушують метаболізм кальцію, що, як стверджують, здійснює негативний вплив на шкарлупу яєць птахів, що живляться водними організмами, які знаходяться у водах забруднених ПХБ. Біфеніли індукують ензими ксенобіотичного метаболізму і включені до переліку речовин, що викликають рак. Цей перелік укладено Агенцією охорони навколишнього середовища США і Міжнародним агентством досліджень рака.

4.4. Діоксини

4.4.1. Фізико-хімічні властивості

Розвиток методів аналітичної хімії, який спостерігається протягом останніх років, уможливило аналіз речовин, що виступають у концентраціях 10-14 у складеній матриці, а також увиразнює проблему зараження навколишнього середовища діоксинами.

Назва діоксини охоплює дві групи сполук:

- 1) поліхлордibenзо-*p*-діоксини (ПХДД) (PCDD – англ. *polychlorinated dibenzo-p-dioxin*);
- 2) поліхлордibenзофурани (ПХДФ) (PCDF – англ. *polychlorinated dibenzofuran*) (рис. 4.3).

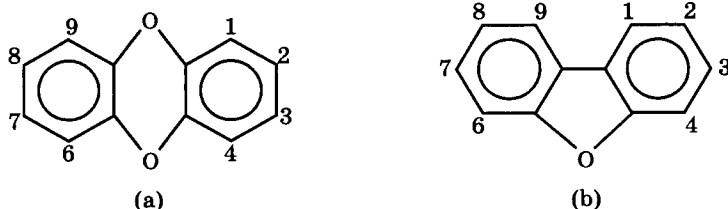


Рис. 4.3. Формули дibenзо-*p*-діоксину (а) і дibenзофурану (б) із зазначеними восьма положеннями, в яких можуть знаходитися атоми хлору

Дibenзодіоксини є типовими ароматичними ефірами, в молекулі яких бензольні кільця пов'язані двома кисневими мостиками. У групі ПХДД розрізняються 75 сполук, з-поміж ПХДФ – 135 конгенерів. Окрім поліхлорпохідних, серед них є також полібромпохідні.

Хлордіоксини є твердими речовинами, безбарвними, з температурою плавлення від 88 °С (у випадку двохпозиційного дibenзодіоксину) до 330 °С (у випадку октохлордibenзодіоксину). Сполуки з групи фуранів виявляють подібні фізичні властивості, як і типові діоксини. Усі діоксини нерозчинні у воді й органічних розчинниках, але є добре розчинними в жирах, що полегшує їхнє акумулювання в жировій тканині живих організмів. У свою чергу здатність адсорбуватися на часточках суспензованого пилу і водних суспензій сприяє їхній міграції у водному середовищі і в повітрі. Характерною рисою розглядової групи сполук є дуже сильна міцність і опірність по відношенню до процесів біохімічної деградації. Деякі діоксини є такими міцними, що витримують нагрівання при температурі 1000 °С у присутності кисню. Вони зазнають деградації тільки під впливом ультрафіолетового випромінювання.

Найбільш відомим представником аналізованої групи є 2,3,7,8-тетрахлордибезо-*p*-діоксин, який позначається більш поширеною, порівняно з повною назвою, аббревіатурою ТХДД (рис. 4.4).

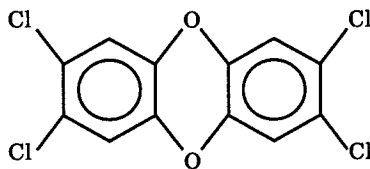


Рис. 4.4. Формула 2,3,7,8-тетрахлордибезо-*p*-діоксину

4.4.2. Джерела діоксинів у навколишньому середовищі

Діоксини ніколи не були продуктом виробництва. Вони утворювалися й утворюються як небажаний побічний продукт під час перебігу різних промислових процесів, зокрема процесів спалювання. Найістотнішими джерелами діоксинів у навколишньому середовищі вважаються:

- спалювання комунальних, лікарняних і промислових відходів;
- металургійна промисловість;
- автомобільний транспорт (присадка до неетильованого, тобто без свинцю, бензину 1,2-дихлоретану, 1,2-диброметану);
- целюлозно-паперова промисловість (вибілювання хлором);
- хімічна промисловість (виробництво пентахлорфенолу та інших хлорованих органічних сполук, виробництво пластмаси).

Загалом джерелом діоксинів будуть усі процеси, в яких використовується хлор і утворюються органічні сполуки хлору як проміжні продукти, навіть якщо кінцевий продукт не містить хлору.



Рис. 4.5. Річні емісії діоксинів на території Німеччини з різних джерел

Діаграма, що її наведено на рис. 4.5, подає величини річних емісій діоксинів у перерахунку на еквівалент токсичності.

4.4.2.1. Хімічна промисловість і діоксини

Головним джерелом діоксинів у минулому було виробництво хлорфенолу, зокрема пентахлорфенолу (зараз це виробництво заборонено в багатьох країнах). На сьогодні найбільшим джерелом ПХДД і ПХДФ є виробництво деяких гербіцидів, наприклад, 2, 4, 5-трихлорфенол, що є сировиною для отримання 2, 4, 5-трихлорфеноксиоцтової кислоти (2, 4, 5-Т), поширеного гербіциду, є прекурсором 2, 3, 7, 8-тетрахлордифензодіоксину (ТХДД). Під час реакції синтезу 2, 4, 5-Т, яка згідно з технологічним режимом перебігає при температурі 431 К, отримується продукт, забруднений ТХДД на рівні концентрацій 10 ppm. Відхилення від режиму, пов'язане з перегрівом реактора до 431 К, яке легко, з огляду на екзотермічний перебіг реакції, може призвести до зростання концентрацій ТХДД у цьому гербіциді до 200 ppm. При температурах вищих ніж 453 К відбувається реакція конденсації:

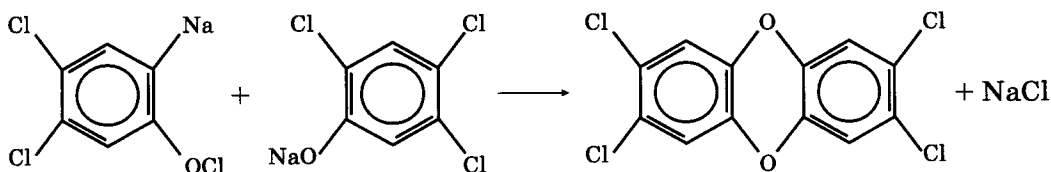


Рис. 4.6. Реакція конденсації трихлорфенолу, яка зумовлює утворення діоксину

Унаслідок такого перегріву в 1976 р. у м. Севезо в Італії на підприємствах, що виробляли гербіцид 2, 4, 5-Т, відбувся вибух вмісту реактору і до атмосфери потрапили продукти, що містили кілька кілограмів ТХДД.

З того часу, як виробництво хлорфенолу було заборонено або піддано дуже жорсткому контролю, джерелами утворення діоксинів, крім спалювання відходів, є процеси виробництва целюлозної маси, відбіленої хлором. Джерелом присутності ПХДД і ПХДФ у відбіленій целюлозі (целюлозній пульпі) і стоках вважаються:

- хлорування і конденсація фенольних сполук, які утворюються під час переробки деревини;

- присутність дибензофуранів і дибензодіоксинів у протипінних засобах, що додаються до пульпи під час виробництва.

Залежно від кількості хлору, який додається з метою відбілення, дибензофурани і дибензодіоксини зазнають перетворення до ПХДД і ПХДФ. Зменшення концентрації хлору до 20-30 кг на тону пульпи знижує концентрацію діоксинів до майже безпечних.

4.4.2.2. Спалювання відходів і діоксинів

Діоксини завжди утворюються під час спалювання органічних сполук, що містять хлор, або під час перебігу процесу спалювання в присутності хлору. Важливим джерелом діоксинів є процеси спалювання відходів, у складі яких знаходяться хімічні речовини, що містять хлор, наприклад, ПВХ, полібромефіри і поліхлорефіри, дифеніли або поліхлорбіфеніли.

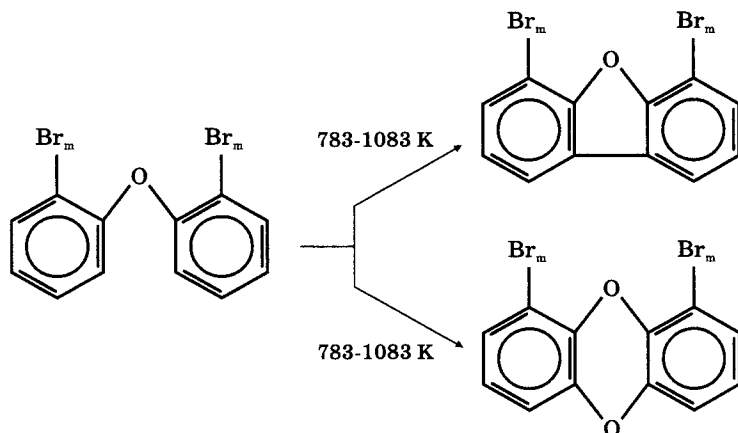


Рис. 4.7. Перетворення полібромдифенілефірів до діоксинів і фуранів

Полібромдифенілефіри, які додаються до різних пластмас як речовини, що ускладнюють їхнє згорання, під час спалювання відходів при температурах 783-1083 К легко зазнають циклічних змін:

Присадками, що додаються до трансформаторних олій та до інших олій, які знижують їхню горючість, а також покращують охолоджувальні властивості, є ПВХ, які під час спалювання із значною продуктивністю утворюють ПХДД і ПХДФ (рис. 4.8).

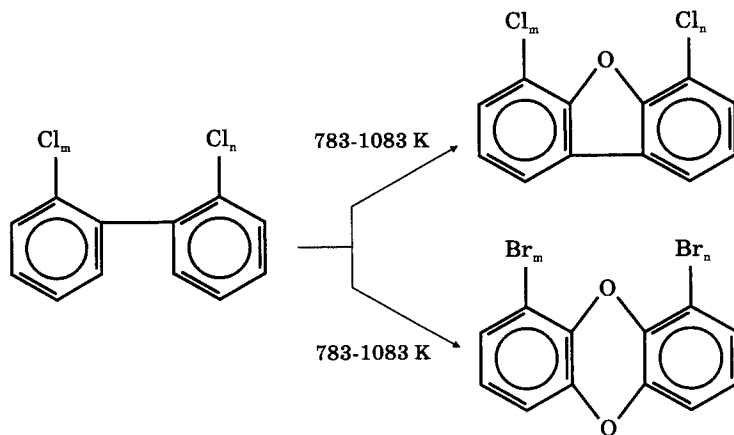


Рис. 4.8. Перетворення поліхлорвуглеводнів до діоксинів і поліхлордифензофуранів

Спалювання відходів, яке розглядається як одна з можливостей їх утилізації, призводить до забруднення навколишнього середовища діоксинами. Дослідження проб ґрунту, води і пилу з територій, прилеглих до сміттєспалювального заводу, виявляють набагато більший вміст діоксинів, порівняно з територіями, що використовуються тільки для сільськогосподарських потреб. Наприклад, сміттєспалювальний завод у Роттердамі, що перероблює на рік 1000000 Мг відходів, виділяє в масштабі року діоксинів в кількості, що співвідноситься з 250 г еквівалентної токсичності діоксинів (підрозділ 4.4.2.3).

Загалом діоксини утворюються на сміттєспалювальних заводах під час таких процесів:

- спалювання так званих прекурсорів (хлорфенолів, хлорбензолів, хлорбіфенілів). Реакції *in situ* ПХДД і ПХДФ протікають на шляху термічної конденсації, перегрупування у вільнорадикальних реакціях, реакціях дехлорування та ін. Оптимальний діапазон температури для цих синтезів складає 573-583 К.
- реакції синтезу діоксинів з атомів вуглецю, кисню, хлору і водню. Реакції синтезу *de novo*, що відбуваються при температурі плазми, наприклад, безпосередньо у сфері полум'я.
- каталітичне формування діоксинів і фуранів на поверхнево активних часточках пилу. Вуглець, присутній у пилу, при каталітичній участі металів та оксидів металів з легкого попелу, реагує з HCl , O_2 , H_2O , утворюючи ПХДД і ПХДФ. Реакції каталітичного творення діокси-

нів відбуваються в більш холодній сфері реакцій при температурі 573-673 К.

Певні, скоріше слідові, кількості діоксинів можуть походити безпосередньо з відходів. Під час їх спалювання діоксини-забруднювачі з огляду на їхню термічну стабільність не зазнають розкладу при процесі спалювання.

Вважається, що середній рівень діоксинів, які виділяються при спалюванні відходів, складає від 50 до 10000 нг/Нм³ і залежить від складу відходів, що спалюються, від технології спалювання і від технології очищення пилів і газів, що виділяються. Першу з цих умов, тобто зниження рівню діоксинів шляхом добору складу відходів, що спалюються, можна порівняно легко реалізувати. Вистачить такого попереднього сортування, при якому, наприклад, процентне співвідношення складових, що містять хлор, не перебільшувало б 5%.

Вибір безпечної технології спалювання потребує фінансових витрат на встановлення устаткування, що гарантує спалювання при температурі 1473-1673 К із часом контакту більше ніж дві секунди, а також каталітичне допалювання газів у камері повторного спалювання. Відповідний каталізатор (Al_2O_3), а також температура (673 К) гарантують розклад хлорованих органічних сполук.

З-поміж поетапних технологій очищення, яким віддається перевага, перераховуються технології, які гарантують:

- позбавлення від пилу;
- усунення галогеноводнів (HCl, HF);
- усунення оксидів вуглецю;
- усунення оксидів азоту і сірки;
- усунення органічних речовин, зокрема діоксинів.

Останній з вищенаведених етапів комплексного очищення газів реалізується, наприклад, при використанні адсорбції забруднювачів на активному вуглеці.

Ціна комплексної, а отже, безпечної системи позбавлення від пилів й очищення газів дорівнює ціні устаткування для термічної утилізації, що дуже обмежує, з огляду на фінансові аспекти, його встановлення. Звідси впливає також тенденція, яку зараз можна спостерігати, до будівництва сміттєспалювальних заводів у регіональному масштабі.

Такий підхід, однак, теж має свої вади. Наприклад, в Україні спроба відкрити такий завод у Донбасі (м. Краматорськ) викликала обурення місцевого населення, яке не вірить владі, що завжди «забуває» про очисні споруди.

4.4.2.3. Токсичність діоксинів

Токсичність сполук з групи діоксинів і фуранів значно різниться. Вона залежить від кількості і місця знаходження атомів хлору (рис. 4.1). Найбільш токсичні сполуки містять 4 атоми хлору (тетрахлорпохідні) в позиціях 2, 3, 7, 8 (рис. 4.2). У випадку ТХДД величина дози LD_{50} для морських свинок складає 0,6 $\mu\text{г}/\text{кг}$ ваги тіла. ТХДД по відношенню до морської свинки є в 500 разів більш токсичним, ніж стрихнін. Аналогічне порівняння токсичності з найсильнішим токсином з-поміж неорганічних сполук, тобто з KCN, свідчить, що діоксин є в 100000 разів більшою отрутою, порівняно з ціаністим калієм. Менш токсичні сполуки містять 1, 2 або 3 і більше ніж 4 атоми хлору. В табл. 4.8. наведено порівняльні величини доз LD_{50} для різних ізомерів.

Таблиця 4.8

Порівняльні величини дози LD_{50} для різних ізомерів ПХДД за М. Соколовським [25]

Кількість атомів хлору в молекулі	Позиції, які посідають атоми хлору	LD_{50} [$\mu\text{г}/\text{кг}$ ваги тіла]
2	2, 8	300000
3	2, 3, 7	29000
4	2, 3, 7, 8	1
5	1, 2, 3, 7, 8	3
5	1, 2, 4, 7, 8	1125
6	1, 2, 3, 4, 7, 8	73
7	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8	7200
8	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9	4000000

З огляду на різну токсичність окремих представників цієї групи сполук, запропоновано введення еквіваленту токсичності. Умовно токсичність найсильнішого ксенобіотику прийнято за еквівалент токсичності, в той час як для інших сполук визначено величини коефіцієнта токсичності TEF (англ. *toxic equivalent factor*) у діапазоні

0-1. Токсичність суміші визначається шляхом помноження процентної участі окремих складників на величини їхнього ТЕФ, а далі ці величини підсумовуються. Отриманий вищезазначеним способом результат окреслює еквівалент токсичності ТЕQ (англ. *toxic equivalent*) суміші.

Вплив діоксинів на живі організми було досліджено на прикладі лабораторних тварин, зокрема щурів і мишей. ПХДД потрапляє до організму через легені, шкіру або разом із продуктами харчування. В організмі діоксини накопичуються в печінці і жировій тканині. Вони не підлягають реакціям розкладу. Симптоми хронічного отруєння можуть з'явитися навіть через декілька років від часу отримання токсину. Підтверджено сильний мутагенний і канцерогенний вплив діоксинів (розщеплення піднебіння, ушкодження нирок у випадку потомства щурів). У лабораторних тестах з'ясовано, що ТХДД є в 30000 разів сильнішим індуктором вуглеводневого ензиму гідроксилази, що підтверджує включення ТХДД до процесів новотворення. Результати давання щурам визначених доз діоксинів подано в табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Результати давання щурам ТХДД за М. Соколовським [25]

Результат давання щурам ТХДД	Денна доза [µг/кг маси організму]
Смерть	1,0
Хронічне ушкодження печінки	0,1
Смертельне отруєння плоду	0,1
Порушення ензиматичної рівноваги	0,01
Відсутність ефекту	0,001

Унаслідок екстраполяції даних, які стосуються щурів, прийнято, що доза 0,01 µг/кг ваги тіла людини може вже спричинити токсичні результати. Довготривале отримання людиною дуже малих доз призводить до ослаблення імунної системи організму, що може виявитися також і у наступного покоління.

Своєрідним полігоном досліджень впливу діоксинів на людей була вже згадувана катастрофа в м. Севезо. Як перший прояв впливу значної дози ТХДД зареєстроване болісне алергічне висипання (зміни виразкові). Пізніше з'явилися порушення в утворенні гемоглобіну. Вони виявилися як ненормальний метаболізм порфірину, піролового

барвника, що входить до складу гемоглобіну, що полягає у виділенні порфірину разом із січею. Окрім того, хворі скаржилися на підвищену чутливість до світла. Далі було зареєстровано ушкодження печінки і дегенерацію нервів. Потомство жінок, які були вагітними під час катастрофи, народилося з більшою кількістю вроджених вад. У світлі італійських досліджень зафіксовано збільшення смертності від різних типів раку, зокрема м'яких тканин і легенів. Дослідження цієї ж самої популяції, що проводилися Центром контролю хвороб в Атланті США, не виявили жодних інших проявів, ніж виразкові. Зазначені розбіжності можна спробувати пояснити тривалим часом між впливом діоксинів і проявом цього впливу. Цей час може сягати і кількох десятків років, а внаслідок доведеного мутагенного впливу прояви реакції на певний ксенобіотик можуть виявитися тільки в наступному поколінні.

4.4.2.4. Діоксини в навколишньому середовищі

Діоксини присутні в усіх елементах навколишнього середовища. Газові і пилові виділення із сміттєспалювальних заводів, металургійних підприємств і т. ін. уможливають їхнє переміщення в повітрі. Разом із суспендованим пилом вони опадають на поверхню ґрунтів, вод і на рослини. У ґрунті діоксини акумулюються, у водах після адсорбції на зависях зазнають седиментації до мулу. В табл. 4.10 наведено діапазон концентрацій діоксинів і фуранів у ґрунті, воді і в повітрі, а в табл. 4.11 – в різних пробах.

Таблиця 4.10
Концентрація ТХДД у пробах ґрунту, води і повітря
за М. Соколовським [25]

Середовище	Діапазон концентрацій у перерахунку на ТЕQ
Повітря (тло)	100-300 фг*/м ³
Вода	3 фг/дм ³
ґрунт: – ґрунт – поля і луки – промислові території – простори біля дороги	< 1 нг/кг 2-5 нг/кг 1 нг/кг 8 г/кг
Примітка *фг – фентограм = 10 ⁻¹⁵ г/г	

Таблиця 4.11

Вміст ТХДД у різних пробах за М. Соколовським [25]

Тип проби	Вміст ТХДД [ppt*]
Тютюнова смола	1-10
Осад в глушителях автомобілів з бензиновим мотором	3-20
Вуличний пил	5-40
Шлак із сміттєспалювального заводу	100-3000
Жирова тканина людини	0,2-5,0
Тканини континентальних риб	2-5
Примітка *ppt — частина на трильйон = 10 ⁻¹² г/г	

Діоксини з огляду на свою здатність до розчинення в жирах зазнають біоаккумуляції в жировій тканині живих організмів, а їхня концентрація зростає по мірі просування вгору по піраміді харчування. Види, що розташовані на горі піраміди, стають резервуарами діоксинів. Отже, найбільше діоксинів у молоці, м'ясі, рибках, наприклад, у тканинах риб концентрація діоксинів в 159000 разів перевищує концентрацію діоксину у воді, в якій ті риби жили. Інші приклади концентрацій діоксинів в продуктах харчування наведено в табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Концентрація деяких діоксинів і фуранів у продуктах харчування в перерахунку на рг/г жиру за М. Соколовським [25]

Діоксин	Молоко	Масло	Свинина	Яловичина	Оселедець
2, 3, 7, 8-ТХДФ	0,70	0,15	0,11	0,30	57,00
2,3,7,8-ТХДД	0,20	0,08	0,03	0,60	4,70
ОХДД	10,00	3,40	19,00	25,00	19,00
ОХДФ	1,00	0,26	0,41	0,20	1,40
Примітки ОХДД – октахлордибензодіоксин; ОХДФ – октахлордибензофуран					

4.4.2.5. Норми діоксинів у навколишньому середовищі

Стан загрози людині, що зумовлений забрудненням навколишнього середовища сполуками з групи діоксинів, визначається на під-

ставі величини денної дози, що є небезпечною для людини. Величина цієї дози оцінюється так, як би при її вживанні протягом всього життя не виявилися б симптоми отруєння. Що ж до її кількісної величини, то тут існують дуже істотні розбіжності. Агентство охорони здоров'я США пропонує визначити її на рівні 0,006 рг/кг/день, Агентство контролю продуктів харчування і ліків США – 0,06 рг/кг/день, Світова організація здоров'я (ВОЗ) – 10 рг/кг/ тиждень, Міністерство здоров'я Німеччини – 1-10 рг/кг/тиждень. Норми ЄГУ припускають концентрацію ТХДД у повітрі не більше ніж 0,4 рг/м³, у воді – 0,06 рг/дм³, у ґрунті – 0,02 мкг/кг. Дозволений рівень емісії для розглядаваної групи, згідно із нормами ЄГУ, складає 0,1 TEF/м³.

4.4.2.6. Як резюме – діоксини та наслідки дії

Таким чином, «діоксини» – це узагальнена «в народі» назва цілої групи сполук різних хімічних класів: діоксинів, фуранів і біфенілів. Подібність їхня полягає в тому, що всі вони належать до «ароматичних» сполук і всі вони містять атоми хлору. Але, найголовніше, вони є «суперекотоксикантами», при цьому однаково впливаючи на здоров'я людини. Існують ще деякі токсичні речовини, які діють так само, їх називають діоксиноподібними сполуками (ДПС). Повна назва трьох складових терміна *діоксини* є такою: поліхлордібензо-*пара*-діоксини (ПХДД), поліхлордібензофурани (ПХДФ) і поліхлорбіфеніли (ПХБ). Дуже часто ПХБ нібито виділяють, відособлюючи їх, та говорять про діоксини і ПХБ, або про діоксини/фурани і ПХБ.

Діоксин посідає четверте місце з-поміж найвідоміших токсичних речовин. Окрім того, він в 10 тисяч разів є більш токсичним, ніж бойова отруйна речовина – діізопропілфторфосфонат.

З одного боку, токсину властива висока токсичність, а з іншого боку, він характеризується досить низькими концентраціями в об'єктах навколишнього середовища.

Мінімальна токсична доза діоксину для людини при одноразовому введенні може бути в межах 0,1-1,0 мкг/кг. За даними інших авторів, розрахункова середня смертельна доза діоксину (ЛД₅₀) при одноразовому потраплянні до організму дорівнює 70 мкг/кг ваги тіла; доза, що діє мінімально, орієнтовно складає 1 мкг/кг, що значно нижче порівняно з відповідними дозами всіх відомих синтетичних отрут.

Небезпека діоксинів є похідною від їхньої токсичності.

Відбувається зміна біохімії людей, які зазнали впливу діоксинів. Змінюються реакції на зовнішні подразники, компенсаторні механізми, імунні відповіді. З'являються клінічні симптоми патології з боку органів дихання, серцево-судинної системи, шлунково-кишечного тракту, підшлункової залози, органів зору, шкіри, а також до підвищеної чутливості до інфекційних захворювань. Сюди ж треба додати імунно-депресивний стан зі зниженою функцією специфічного захисту. Разом із біохімічними і гормональними змінами значна роль належить виснаженню резервних можливостей систем організму; формується новий рівень їхнього функціонування, коли організм здатен відповідати адекватно лише на незначні навантаження. При більш інтенсивних навантаженнях і/або впливі інших несприятливих чинників неадекватні відповіді різних систем організму в людей, що зазнали впливу діоксинів, можуть призвести до розвитку різноманітних значущих з медичного погляду патологічних станів. Тобто у звичайній ситуації від організму такої людини можна очікувати цілком неадекватної реакції. Так, людині дають ліки, а для неї ця виявляється отрутою. При цьому в її крові вже може і не бути діоксинів, але діоксиновий чинник продовжує діяти.

Діоксини насамперед вражають жінок і дітей. Найсильніше страждає реалізація репродуктивних функцій організму, і діти, які ще не народилися, перетворюються на потвори.

Як і при СНІДі, люди вмирають не від діоксинів, а від тих хвороб, які вражають їх отруєний організм із послабленою внаслідок цього імунною системою. Невипадково журналісти називають діоксини *хімічним СНІДом*.

Група, що має назву *діоксини*, охоплює 419 різноманітних сполук [14]. З-поміж них 28 сполук є надзвичайно небезпечними, але за токсичністю вони сильно відрізняються – від супертоксичного ТХДД до «просто» токсичного октахлордібензофурану або ще менш токсичних ПХБ. На жаль, у природі, у викидах промислових підприємств всі вони перемішані у різноманітних поєднаннях, що робить проблему їхнього розпізнавання надзвичайно складною, особливо якщо врахувати, в яких мізерних кількостях вони зустрічаються.

Найбільшу кількість діоксинів ми отримуємо разом із їжею, особливо з м'ясом і молочними продуктами. Окрім їжі, діоксини по-

трапляють також до організму з повітря і разом з пилом (2,2 і 0,8 пг/день відповідно). Питна вода не вносить помітного внеску до загальної суми діоксинів, що потрапляють до організму людини.

Діоксини завжди утворюються при високих температурах у присутності атомів хлору. Виняток становить, мабуть, тільки виробництво целюлози, при якому діоксини утворюються при не дуже високих температурах. Діоксини дуже стійкі і руйнуються при температурах вище 1000 °С. Вивчення джерел викидів діоксинів пов'язане з проблемою утилізації промислових і побутових відходів, зокрема їхнього спалювання.

Розділ 5

ПЕСТИЦИДИ

5.1. Поняття про пестициди

Назва *пестициди*, яка походить від латинських слів *pestis* «повітря чуми» і *caedo* «вбиваю», пояснює їхню роль, що полягає в охороні плодів рослин від рослинних хвороб і шкідників. Відповідно до дуже вичерпного визначення пестицидів, яке було запропоновано в 1975 р. в Нідерландському акті про пестициди (Netherlands Pesticide Act), пестициди – це речовини, або суміші речовин, а також мікроорганізми і віруси, що призначені для:

- знищення тваринних організмів, які нищать рослини;
- знищення бур'яну;
- знищення листя;
- регулювання або стимулювання росту рослин чи їхніх частин (окрім перегною);
- протидії чинникам, які зумовлюють псування (перегнивання) рослинних продуктів.

Перше історичне застосування пестициду, що датується 1763 роком, було пов'язане із знищенням тлі настоянкою з тютюну. У той час першою хімічною сполукою, застосованою для знищення тва-

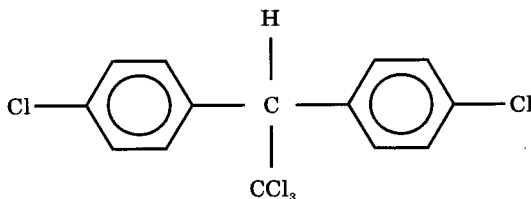


Рис. 5.1. Формула ДДТ

ринних організмів (комах, що розносили малярію), був ДДТ (рис. 5.1), використаний у 1939 р. Успіхи при його застосуванні для знищення шкідників принесли Мюллеру в 1948 р. Нобелівську премію.

У наш час як пестициди розглядаються дуже нечисленні неорганічні сполуки, наприклад, солі арсену $PbHAsO_4$, сполуки міді $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$, а також різні класи органічних сполук: хлорвуглеводні, похідні фосфорорганічних кислот, триазини, карбаміни (табл. 5.1 і 5.2).

Таблиця 5.1
Головні класи пестицидів та їхня характеристика
за С.Ф. Закшевським [26]

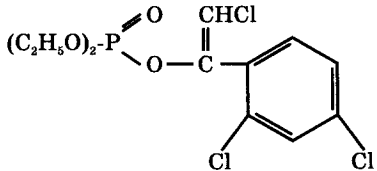
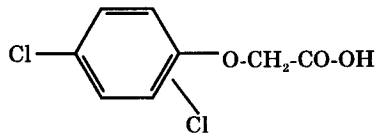
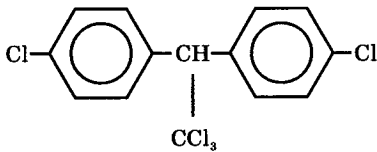
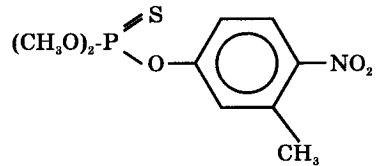
Клас	Застосування	Міцність	Розчинність у воді	Перенесення в ґрунті
Хлорвуглеводні	Інсектициди	Висока	Виключно погана, може бути відсутньою	Ерозія ґрунту
Катіонні гетероциклічні сполуки	Гербициди	Висока	Добра	Ерозія ґрунту
Триазини	Гербициди	Помірна	Залежить від рН	Ерозія ґрунту
Сполуки фенілмочевинні	Гербициди	Помірна	Змінна	Вимивання, оскільки це розчинні сполуки
Динітроаніліни	Гербициди	Помірна	Погана	Ерозія ґрунту
Похідні феноксиоцтової кислоти	Гербициди	Низька	Добра	Ерозія ґрунту
Похідні фенілкарбамінів	Гербициди	Низька	Добра	Ерозія ґрунту
Похідні дитіокарбамінів	Гербициди	Низька	Помірна	–
Пиретроїди	Інсектициди	Низька	Виключно погана	Ерозія ґрунту
Фосфорорганічні сполуки	Інсектициди	Низька	Добра	Вимивання
Карбаміни	Інсектициди	Низька	Добра	Вимивання

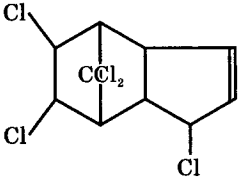
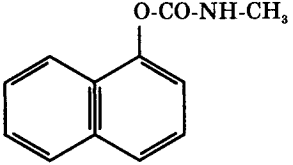
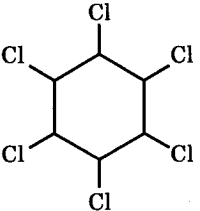
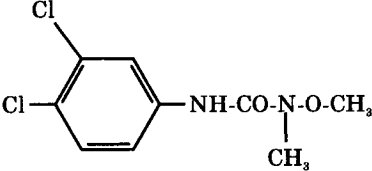
Залежно від призначення виділяються такі групи пестицидів:

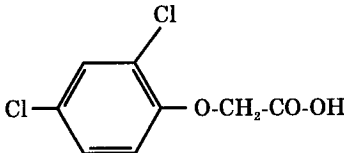
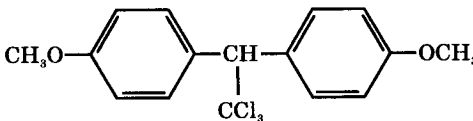
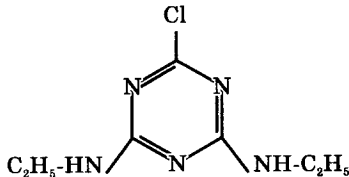
- 1) зооциди - засоби для знищення тваринних шкідників, з-поміж них:
 - а) інсектициди – засоби для знищення комах;
 - б) родентициди – засоби для знищення гризунів;

Таблиця 5.2

Перелік назв і формул деяких пестицидів за Дж. Намешніком [21]

N п/п	Назва			Хімічна будова	Хімічна назва
	національ- на	традиційна за ISO	торговельна		
1.	Хлор- фенвінфос	Хло- ренвінфос (chlorenvinp- hos)	Brilane, Sa- rescon		о, о-дифенілфос- фат-(2, 4-хлор- феніл)-вініл
2.	2, 4-D	2, 4-D	Chloroxane (Хлороксан), Pielik, Salvo		2, 4-дихлорфеноксиоц- това кислота
3.	ДДТ	DDT	Азотокс, Ано- фекс, Пента- хлорін		1, 1, 1-трихлор-2, 2-біс(4-хлорфеніл)етан
4.	Фенітротіон	Фенітротіон	Дікофен		о, о-диметилтіонфос- фат-3-метил-4-нітро- феніл

N п/п	Назва			Хімічна будова	Хімічна назва
	національ- на	традиційна за ISO	торговельна		
5.	Гептахлор	Гептахлор	Дрінокс, Геп- тагран		1, 4, 5, 6, 7, 10, 10-геп- та-хлор-4, 7, 8, 9-тетра- гиро-4, 7-метанінден
6.	Карбарил	Карбарил	Севін, Карба- токс		N-метилкарбамін-1-на- фтилу
7.	Ліндан	Гама-гекса- хлорцикло- гексан (ХЦГ)	Комашнік пилістий		Гексахлорциклогексан (?-ХЦГ)
8.	Лінурон	Лінурон	Гербіцид 326, Лінурон 50		N метокси, N-метил, N-(3,4-дихлорфеніл)мо- чевина

N п/п	Назва			Хімічна будова	Хімічна назва
	національ-на	традиційна за ISO	торговельна		
9.	МХФК	МХФК	Аргоксон		2-метил-4-хлорфенок-сіоцтова кислота
10.	Метоксихлор	Метоксихлор	Метокс		1, 1, 1-трих-лор-2, 2-біс(4-метокси-феніл)-етен
11.	Симазин	Симазин	Симазин 50, Пріматал		2-хлор-4, 6-біс(етил-амі-н)1, 3, 5-триазин
12.	Трихлороц-това кислота	TCA	Антипез	CCl ₃ COOH	2,3,6-трихлороцтова кислота

- 2) фунгіциди – засоби для знищення гризунів разом із бактеріоцидами;
- 3) гербіциди – засоби для знищення бур'яну;
- 4) регулятори росту – засоби, які гальмують або прискорюють процеси життєдіяльності рослин, з-поміж них:
 - а) дефоліанти – засоби для усунування листя;
 - б) дефлоранти – засоби для усунування квітів;
 - в) десіканти – засоби, що прискорюють висушування рослин;
- 5) репеленти – засоби, що відлякують шкідників.

5.2. Джерела забруднень навколишнього середовища пестицидами

Пестициди – це найбільш типовий приклад забруднень із територіальних джерел. Вони становлять головну групу мікроорганічних забруднень, що потрапляють до вод разом із територіальними стоками.

Найбільш значним джерелом забруднення навколишнього середовища пестицидами є їхнє застосування в сільському господарстві як препаратів, що нищать певних шкідників рослин або певні рослини (бур'ян), крім того, застосування пестицидів в інших сферах, несільськогосподарських, наприклад, для усунування рослин вздовж шляхів комунікації, знищення водних рослин і комах безпосередньо в резервуарах. Усе наведене – це приклади територіальних забруднень. Варто зауважити, що поширення пестицидів разом з атмосферними опадами також має характер територіальних забруднень.

Забруднення з окремих джерел, наприклад, нещільні могильники, стоки, миття механічного устаткування, яке використовується в агротехнічних заходах, є відносно незначним.

Процеси життєдіяльності ґрунтових і водних організмів, унаслідок яких пестициди зазнають біотрансформації до шкідливих для навколишнього середовища метаболітів, а також десорбція пестицидів, попередньо розташованих у мулі, становлять вторинне джерело забруднень пестицидами. Такі певні хімічні процеси можуть бути джерелом пестицидів. Практично класичним прикладом є хлорування води з утворенням хлорфенолу. Спалювання матеріалів, що містять хлор, може зумовити утворення гексахлорбензолу (ГХБ),

концентрації якого в навколишньому середовищі є на декілька порядків вищими, ніж дає виробництво і застосування в сільському господарстві.

5.3. Реакції «пестициди – навколишнє середовище»

Пестициди вважаються речовинами, що створюють найбільшу загрозу для навколишнього середовища. На це впливає їхня фізико-хімічна природа (токсини, частини з яких легко розчиняються), а також масштаб їхнього використання (табл. 5.3, рис. 5.2).

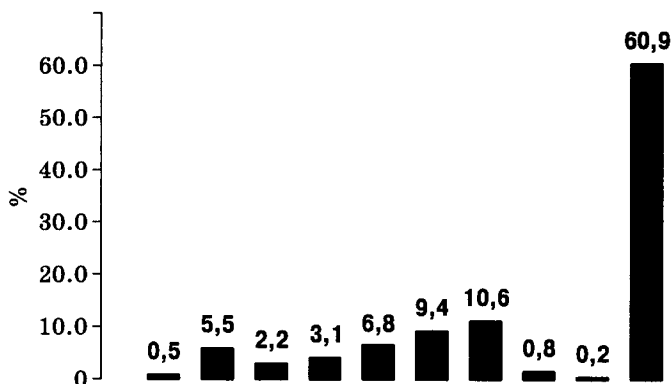
Розглядаючи взаємне співвідношення «пестицид – навколишнє середовище», розмірковують над кількома типовими рисами розглянутих груп сполук, що зумовлюють масштаб цього впливу. Найчастіше з-поміж цих рис називаються такі:

- 1) стійкість у середовищі;
- 2) біоаккумуляція;
- 3) токсичність.

Таблиця 5.3

Річні витрати пестицидів у деяких державах за польським «Щорічником охорони здоров'я» [27]

Держава	Рік	Тип пестициду (т)				витрати загалом (т)
		для знищення комах	для знищення гризунів	для знищення бур'янів	інші	
США	1991	79450	66738	224730	—	370918
Фінляндія	1993	146	210	892	31	1279
Польща	1989	1065	7206	11875	474	20620
Голландія	1993	463	4014	2784	4296	11551
Франція	1992	6110	44786	27281	6532	84709
Норвегія	1993	17	164	512	58	750
Іспанія	1993	21150	20560	17620	21430	80760



0,5 - Симазин; 5,5 - ТСА; 2,2 - МХФ; 3,1 - Антразин; 6,8 - Хлоридазон;
9,4 - 2,4-D; 10,6 - МХФК; 0,8 - Фенітроціон; 0,2 - Метоксихлор; 6,09 - Інші

Рис. 5.2. Якісна і кількісна характеристика витрат пестицидів на сільськогосподарські потреби в Польщі в 1989 р.

Примітка 22. З огляду на «час життя» в навколишньому середовищі, пестициди розподілено на класи:

- дуже стійкі, такі, що утримуються понад 18 місяців;
- стійкі, такі, що утримуються 18 місяців;
- нестійкі, такі, що утримуються до 6 місяців;
- швидкозникаючі, такі, що утримуються до 3 місяців.

Стійкість пестицидів можна оцінити також за допомогою так званого періоду напіврозпаду t_{50} , або часу, після проходження якого половина кількості препарату зазнає хімічних змін (табл. 5.4 і 5.5).

Таблиця 5.4

Період напіврозпаду пестицидів у воді за Е. Безак-Мазур [13]

Пестициди	T_{50} [дні]	Стійкість
ДДТ		100 % - 4 тижні
DMDT	1,39-29,36	20-38 тижнів
Гама-ХЦГ	1,38-37,87	
Токсафен		9-10 років
Ендосульфан		30 % - 2 тижні; 5 % - 4 тижні
Хлорфенвінфос	4,05-9,02	0 - 10 % - 40 днів

Пестициди	T ₅₀ [дні]	Стійкість
Малатіон		10-25 % - 2 тижні; 0 - 10 % - 4 тижні
Трихлорофон		знаходили через 256 днів
Дихлорфос		62 дні при 20 °C
Карбарил	1,16-2,67	5 % - 2 тижні 0 % - 4 тижні
Пропоксур	0,70-2,36	50 % - 2 тижні 30 % - 4 тижні
Паратіон		50 % - 2 тижні 30 % - 4 тижні
Метилпаратіон		11 % - 2 тижні 0 % - 4 тижні
2,4-D	5,14-14,62	1 % за 30 днів
МХФК	5,62-20,62	10 % за 21-70 днів
Атразин	2,72-3,21	дані відсутні
Симазин	2,37-3,84	дані відсутні
Лінурон	5,90-7,12	20 % - 4 тижні 0 % - 3-8 тижнів
Монолінурон	3,84-6,38	0-30 % - 4 тижні
Альдрин		40 % - 4 тижні
Діельдрин		100 % - 8 тижнів

Таблиця 5.5

Період напіврозпаду пестицидів у ґрунті за Е. Безак-Мазур [13]

№ п/п	Пестициди	T ₅₀
1.	ДДТ	3-10 років
2.	DMDT	200 днів
3.	γ-ХЦГ	1 рік
4.	Токсафен	4-16 років
5.	Хлорфенвінфос	60 днів
6.	Малатіон	1 тиждень
7.	Трихлорофон	140 днів
8.	Карбарил	8 днів
9.	Паратіон	7-20 днів

№ п/п	Пестициди	T ₅₀
10.	Метилпаратіон	2-60 днів
11.	2,4-D	10-30 днів
12.	МХФК	30-180 днів
13.	2,4,5-T	5 місяців
14.	Атразин	300-500 днів
15.	Симазин	200-400 днів
16.	Лінурон	120 днів
17.	Альдрин	14 років
18.	Діельдрин	1-7 років

Як випливає з наведених даних, найбільш стійкими в навколишньому середовищі є пестициди з групи хлорорганічних сполук.

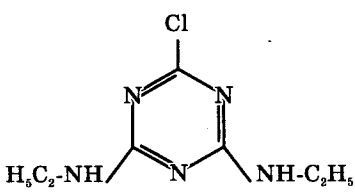
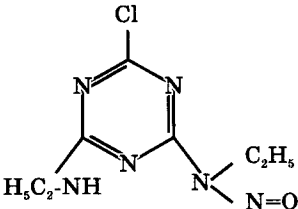
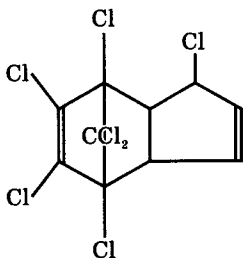
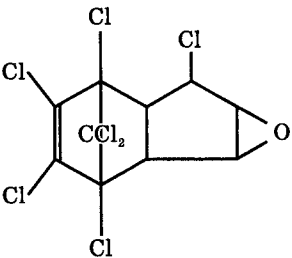
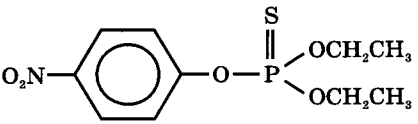
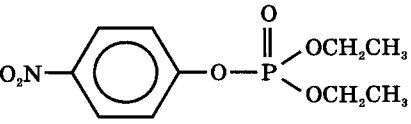
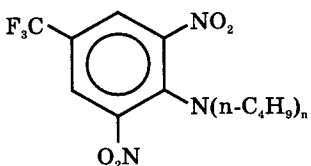
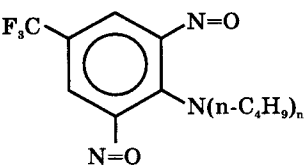
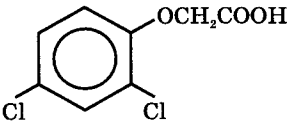
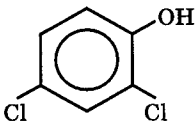
У навколишньому середовищі пестицид зазнає розкладу (деградації). Цей процес зумовлений специфічним впливом мікроорганізмів, хімічними і фотохімічними реакціями. Ця деградація відбувається в декілька етапів: окислення, відновлення, гідроліз. Іноді відбуваються вільнорадикальні реакції. Іони деяких металів можуть виконувати роль своєрідних каталізаторів реакцій деградації пестицидів.

У табл. 5.6 наведено приклади, що ілюструють окремі етапи деградації. Пестициди, які містять амінові групи, наприклад, симазин, у реакції окислення дають нітрозозамінені. Альдрин, гептахлор унаслідок мікробіологічного окислення утворюють епоксиди. Окислення або заміщення на сірку в паратіоні, що відбувається під впливом ґрунтових мікроорганізмів, метаболізує його до параоксану, сполуки з сильнішими токсичними властивостями і більшою здатністю до нищення комах, ніж попередня сполука. Реакція гідролізу, наприклад, ефірного зв'язку в дихлорфеноксиоцтовій кислоті (2,4-D) або карбарилу становить початковий етап деградації цього класу пестицидів. Гідролізу зазнають також амідні сполуки, які присутні в феніламідних (пропіаніл) або в фенілмочевинних (лінурон) пестицидах.

До своєрідних реакцій деградації, яких зазнають хлорпохідні (галогенопохідні), належать реакції дегалогенування, що полягають у заміщенні атому (атомів) галогену воднем. Унаслідок реакції дегалогенування ДДТ змінюються на ДДЕ і ДДД (рис. 5.3).

Таблиця 5.6

Реакції деградації пестицидів за В. Прєждо, Л. Новаковським [28]

Вихідний продукт	Тип реакції деградації	Кінцевий продукт
 <p>симазин</p>	Окислення	 <p>нітрузоамін</p>
 <p>гептахлор</p>	Окислення	 <p>епоксид гептахлору</p>
 <p>паратіон</p>	Окислення	 <p>параоксон</p>
 <p>трифлуралін</p>	Відновлення	 <p>нітрозотрифлуралін</p>
 <p>2,4-D (дихлорфеноксиоцтова кислота)</p>	Гідроліз	 <p>дихлорфенол</p>

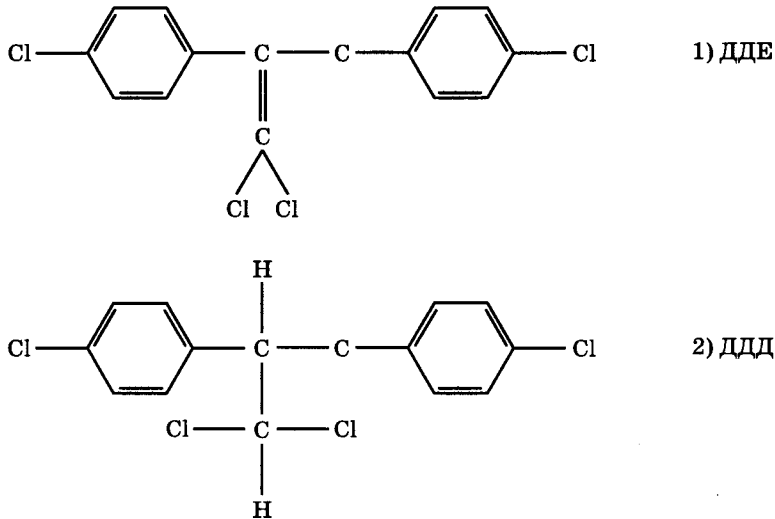


Рис. 5.3. Метаболіти ДДТ

Швидкість процесів деградації пестицидів залежить від багатьох чинників, з-поміж яких варто виділити такі:

- полярність (полярні пестициди як такі, що легше розчиняються і швидше адсорбуються, легше зазнають розкладу);
- присутність атомів, які здатні до нуклеофільного заміщення (наприклад, атоми хлору полегшують деградацію під час гідролізу);
- температура (зростання температури збільшує активність мікроорганізмів, що є каталізаторами окремих етапів процесу деградації);
- рН (зазвичай лужна реакція навколишнього середовища збільшує швидкість деградації).

Говорячи про деградацію, варто пам'ятати, що внаслідок багатетапного процесу розкладу можуть утворитися метаболіти, які є не менш токсичними, ніж вихідна речовина, а часом є набагато більш токсичні, порівняно з нею, наприклад, метаболіти метоксихлору.

Примітка 23. Здатність до біоаккумуляції виявляє багато пестицидів. У навколишньому середовищі її визначають шляхом визначення вмісту певного пестициду на різних трофічних рівнях.

Кількісним способом біоаккумуляцію окреслює величина, яка називається коефіцієнтом біоаккумуляції K :

$$K = \frac{\text{концентрація пестициду у водному організмі}}{\text{концентрація пестициду у воді}}$$

У табл. 5.7 наведено величини коефіцієнта біоаккумуляції для певних пестицидів.

Таблиця 5.7
Коефіцієнти акумуляції K пестицидів

Пестицид	Коефіцієнт акумуляції K
ДДТ	$1 \cdot 10^5$
DMDT	$1 \cdot 10^4$
γ -ХЦГ	$1 \cdot 10^3$
Карбарил	$5 \cdot 10^2$
Паратіон	$5 \cdot 10^2$
2,4-D	1,0
МХФК	1,0
Атразин	5,0
Симазин	6,0
Лінурон	$1 \cdot 10^2$
Альдрин	$7 \cdot 10^4$
Діельдрин	$5 \cdot 10^4$

Коефіцієнт біоаккумуляції пов'язаний прямою математичною залежністю з коефіцієнтом розподілу октанол/вода, $K_{ов}$, який часто згадують у літературі:

$$K = 0,048 \cdot K_{ов}$$

Примітка 24. Ідеальний пестицид має бути токсичним вибірково, тобто повинен нищити тільки конкретних шкідників плодів рослин, в той час як для широко взятих рослинних і тваринних організмів, а також людей він має бути нешкідливим. Натомість з-поміж ксенобіотиків, що використовуються, знаходяться відомі канцерогени, мутагени і тетрагени. Найбільш небезпечною групою є галогенопохідні, наприклад, 2,4-D, ДДТ, хлорфенол. Використання і виробництво деяких з них (ДДТ) було заборонено в більшості країн Європи і

в США (заборона виробництва ДДТ у Польщі є обов'язковою від 1973 р.).

При визначенні токсичності пестициду беруться до уваги такі критерії, як здатність зазнавати деградації, здатність зазнавати біоаккумуляції, а також величина середньої летальної дози LD_{50} . До кількісного опису токсичності пестицидів практично має відношення ця остання величина по відношенню до певного організму, що є тестовим. У табл. 5.8 подано розподіл пестицидів на чотири класи токсичності, при цьому дозу LD_{50} визначено по відношенню до риб.

Таблиця 5.8

Класи токсичності пестицидів по відношенню до риб

Клас	LD_{50} [мг/дм ³]*
I	до 0,5
II	0,5-5,0
III	5,0-50
IV	понад 50

Примітка
* - концентрація пестициду у водному середовищі

Токсичність пестицидів по відношенню до живих організмів є дуже різною. Вона залежить від суб'єктивних індивідуальних рис, від способу і форми потрапляння пестициду до організму. Заслужує на увагу факт багатократно (100-1000 разів) більшої токсичності по відношенню до водних організмів, ніж по відношенню до ссавців і людини.

Належність пестициду до конкретного класу можна певною мірою передбачити, якщо знати його фізичні властивості і хімічну структуру. Наприклад, ліпофільність (значно ліпофільними є хлорорганічні сполуки) полегшує проникнення препарату через шкіру. Кількісним способом фізико-хімічні характеристики, що визначають біологічну активність пестициду, окреслює його коефіцієнт розподілу в системі октанол/вода, $K_{об}$. Чим вища величина $K_{об}$, тим вищою є біологічна активність сполуки. На біологічну активність також впливають хімічна структура та її зміни. Окремі «елементи» молекули сполуки стають відповідальними за її конкретні властивості, а саме:

- впровадження або подовження алкільної групи спричиняє зростання ліпофільності, що часто виявляється як зростання адсорбції пестициду;
- розгалужені алкільні ланцюжки ускладнюють реакції окислення в низці метаболічних процесів, що збільшує стійкість пестициду;
- атоми хлору у вуглецевому скелеті збільшують ліпофільність і блокують можливості метаболічних процесів шляхом гідроксилювання, що робить пестицид здатним чинити опір деградації;
- ацилювання або алкілювання груп $-OH$, $-NH$ знижує полярність сполуки, змінює її адсорбційні здатності і збільшує токсичність.

Деякі пестициди, що є маленькими часточками, впливають на живі організми попри блокування так званих рецепторів, тобто активних структурних одиниць білка, які відповідають за перебіг конкретних процесів життєздатності. Хибний рецептор, наприклад, молекула фосфорорганічного або карбамінового інсектициду поєднується з рецептором ензиму ацетилхоліноестерази, блокуючи гідроліз ацетохоліну, що виявляється в характерному подразненні нервової системи.

5.4. Фізико-хімічні перетворення пестицидів у навколишньому середовищі

Пестициди, що розприскуються і розпиляються, кружляють у навколишньому середовищі і переміщуються до його інших елементів: до атмосфери, вод, ґрунту. Залежно від умов довкілля, в яких перебувають пестициди, вони зазнають циклу фізико-хімічних або біохімічних перетворень. Нижче розглянуто можливості цих перетворень і перенесень пестицидів в окремих елементах навколишнього середовища.

5.4.1. Водне середовище

Специфічними рисами водного середовища, які впливають на фізико-хімічні перетворення пестицидів, є такі, як доступність сонячного випромінювання, легкість випаровування, змінна кількість кисню (включно з умовами без кисню), присутність характерних мікроорганізмів, легкість вирівнювання концентрацій розчинених речовин, а також легкість утворення сумішей. Фізико-хімічні пере-

творення, що їх зазнають пестициди у водному середовищі, можна поділити на чотири категорії:

1. Процеси, що обтяжують водний резервуар забрудненнями, – перед усім варто назвати так зване принесення забруднень разом із комунальними стоками, опадами і стоками з поверхні.
2. Процеси спеціалізації:
 - а) кислотно-лужна рівновага – величина рН резервуара та її зміни свідчать про те, чи будуть забруднення, що є органічними кислотами і лугами, виступати в іонній формі чи також у недисоційованій формі, що в свою чергу пов'язано з можливістю усування пестицидів. Присутність недисоційованої форми полегшує усування ксенобіотику шляхом випаровування;
 - б) сорбція – суспензії, присутні в резервуарі, адсорбують органічні сполуки гідрофобного характеру набагато легше, ніж сполуки гідрофільного характеру.
3. Процеси транспортування, з-поміж яких враховуємо три основні рівноваги:
 - а) розчинення – осадження;
 - б) випаровування – конденсація;
 - в) седиментація суспензій.Вони свідчать про «доступність» певного пестициду для процесів перетворень.
4. Процеси трансформації (зокрема перетворення), з-поміж яких виділяємо такі, як:
 - а) біодеградація, тобто цикли біохімічних перетворень, унаслідок яких утворюються метаболіти з іншою токсичністю;
 - б) фотоліз, тобто хімічні реакції, що відбуваються під впливом абсорбції сонячного світла;
 - в) гідроліз – у реакції з водою утворюються прості органічні продукти;
 - г) окислювально-відновні реакції, тобто цикли перетворень, які пов'язані з припливом і відтоком електронів і які дуже часто відбуваються при участі мікроорганізмів та іонів металів;
 - г') біоаккумуляція, тобто поглинання пестицидів організмами пасивними способом, наприклад через рибні язьри.

Поведінку пестицидів у водному середовищі проілюструємо на прикладі особливо стійких хлорорганічних інсектицидів. Для цього

класу гідрофобних хлорорганічних сполук процеси змішування і перенесення зумовлюються такими рівновагами:

- 1) обмін «вода ↔ повітря»;
- 2) обмін «осадок ↔ вода».

Примітка 25. Хлорорганічні сполуки з'являються в атмосфері як гази або аерозолі. При величині часточок діаметру 0,08÷2 мм аерозольна фракція є дуже стійкою. Час її життя сягає навіть кількох тижнів, що полегшує перенесення інсектицидів на дуже далекі відстані. Мокрі і сухі опади спричиняють перенесення пестицидів до вод, звідки частина з них повторно улітає в повітря.

Примітка 26. Хлорорганічні сполуки, зокрема перенесені опадами до вод, адсорбуються на часточках суспензій і потім разом з ними седиментують. На інтенсивність процесів седиментації впливає зокрема вміст органічного вуглецю і жиру в суспензії. Крім адсорбції на часточках суспензій, у випадку розгляданого класу пестицидів варто враховувати можливість адсорбції на біологічних мембранах і подальшої дифузії досередини таких мембран і далі – до цитоплазми клітин. Швидкість цих дифузійних процесів зумовлюється різницею концентрацій, що пов'язана із швидкістю усунування пестицидів через кров.

Ущільнення пестицидів у мулі (табл. 5.9), а також у флорі і фауні резервуара знижує рівень забруднення води. Проте специфічні депозити, якими є мул і біоадсорбенти, внаслідок змін умов у водному середовищі (склад води, зміна розчинності) можуть бути звільнені, що є рівнозначним із процесом десорбції забруднень.

Таблиця 5.9
Середні концентрації деяких пестицидів у мулі і річних водах за Дж. Намешніком [21]

Пестициди	Річні води [мг/дм ³]	Мул [мг/кг]
ДДТ	0,06-6,0	900-28200
Малатіон	0,00-3,0	17000-96000
DMDT	0,01-0,2	1110-14900

Варто підкреслити, що поведінка хлорорганічних інсектицидів визначається фізичними процесами, що в свою чергу зумовлене їхньою винятковою хімічною стійкістю.

Пестициди також потрапляють до підземних вод. З огляду на умови цього перенесення, воно може бути ефективним тільки у випадку найстійкіших сполук, що характеризуються періодом напіврозпаду в процесі гідролізу понад 6 місяців, а також періодом напіврозпаду в ґрунті понад 3 тижні. Крім того, добра розчинність у воді (вище ніж 30 мг/дм³), можливість творення від'ємних іонів, які здатні до міграції з ґрунтовими водами, полегшує переміщення пестицидів в середовищі ґрунтових і підземних вод. Вищенаведені риси характеризують, приміром, пестициди з групи хлорорганічних сполук (γ -ХЦГ, ДДТ), а також триазинові гербіциди (симазин, атразин).

5.4.2. Ґрунтове середовище

Незалежно від способу використання, відносно значні кількості пестицидів потрапляють до ґрунту, де зазнають різних фізичних, хімічних і біохімічних процесів, які зумовлюють зміну природи ксенобіотика. З-поміж фізичних процесів найістотнішою є адсорбція. Специфічна структура ґрунту, а точніше його адсорбційного комплексу полегшує цей процес. Органічна частина ґрунтового комплексу, що складається з поєднання різних сполук з властивостями гідрофільних колоїдів, має набагато більші адсорбційні властивості, ніж неорганічна частина (мінерали мулу). Ґрунти, багаті на органічні сполуки із значним вмістом перегною, навіть у декілька десятків разів сильніше адсорбують пестициди та їхні метаболіти, ніж бідні ґрунти. Окрім того, певні структурні риси будови молекули пестициду полегшують адсорбцію. Це такі риси, як:

- Присутність функціональних груп, таких, як карбоксильна, карбонільна й амінова. Хімічна будова зазначених груп полегшує утворення водневих зв'язків, що сприяє адсорбції.
- Природа замісників та їхня позиція щодо функціональних груп, яка полегшує або ускладнює творення міжмолекулярних зв'язків або їхню координацію іонами перехідних металів.

Процеси адсорбції пестициду або продуктів його перетворень на часточках ґрунту суттєво впливають на міцність і здатність зазнавати

хімічних змін. Отже, дипіридиллові гербіциди, адсорбовані на часточках пилу, не зазнають так легко фотохімічного розкладу і гідролізу.

Кількісним способом адсорбція пестицидів визначається за допомогою ізотерми адсорбції, тобто графічної залежності між кількістю адсорбованого пестициду на одиницю ваги адсорбенту (ґрунту) і концентрацією пестициду в стані рівноваги.

Пестицид, який знаходиться в ґрунтовому середовищі, переміщується, переносячись із води і мігруючи разом із суспензіями. Пестициди, до складу яких входять дуже легкі органічні сполуки, відносно легко випаровуються.

Розглядані сполуки зазнають у ґрунті хімічних і біохімічних змін. При цьому біохімічні зміни в ґрунтовому середовищі, багатому на різноманітні бактерії і гриби, є дуже істотними. У циклі перетворень, які охоплюють такі етапи, як гідроліз, окислення і відновлення, N-нітרוзування (введення групи $-NO$), утворюються метаболіти. Відповідно дібрані до певної реакції види бактерій виконують функцію своєрідних каталізаторів біохімічних змін. Один із добре відомих пестицидів ДДТ (а) при участі бактерій *Aerobacter* і *Hydrogenomonas* перетворюється на дихлордифенілметан (b) і хлорфенілоцтову (c) кислоту (рис. 5.4) – метаболіти, які також є токсичними речовинами:

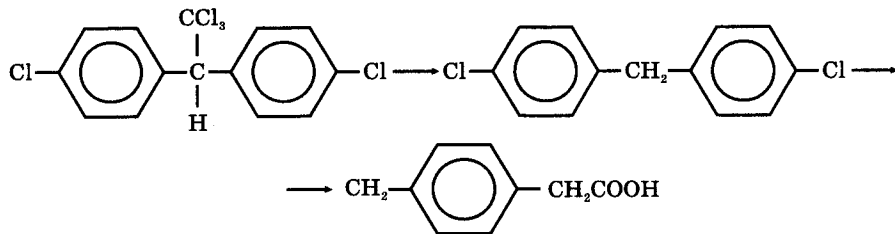


Рис. 5.4. Метаболізм ДДТ за В. Преждо, Л. Новаковським [28]

Деградація МХФК (2-метил-4-хлорфеноксиоцтової кислоти) під впливом бактерій шляхом циклу змін приводить до отримання b-метилмалеїнової кислоти (рис. 5.5).

Варто підкреслити, що описані нижче процеси адсорбції пестициду і продуктів його змін на часточках ґрунту істотно впливають на міцність і здатність до подальших біохімічних змін. Отже, дипіридиллові гербіциди, адсорбовані на часточках пилу, не зазнають так легко фотохімічного розкладу і гідролізу, що змінює їхню

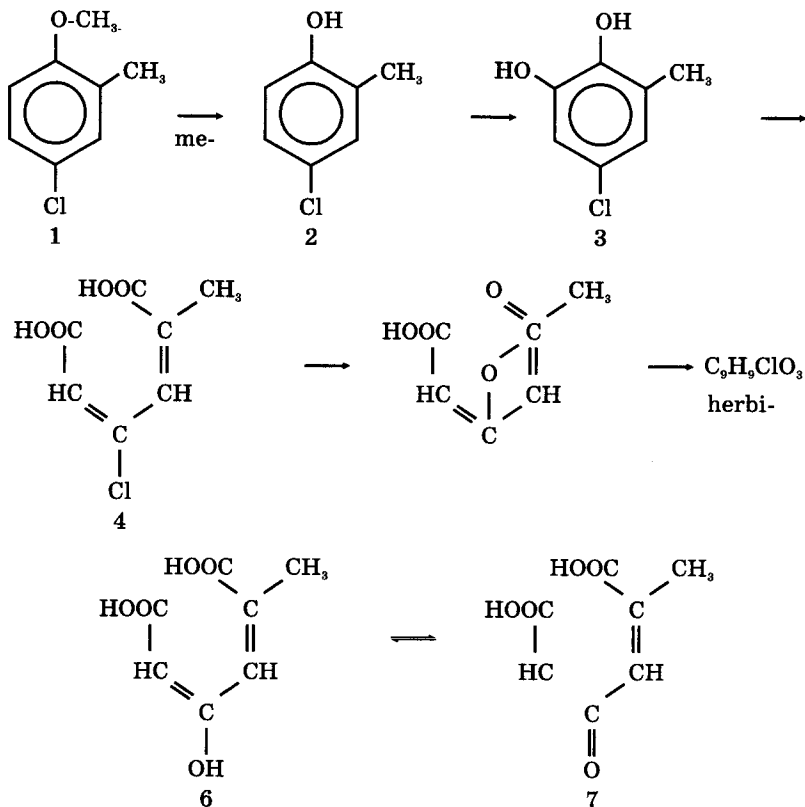


Рис. 5.5. Метаболізм МХФК (2-метил-4-хлорфеноксиоцтової кислоти) в ґрунті

стійкість. Адсорбція паратіону ґрунтом збільшує його стійкість порівняно з водним середовищем. Тільки розклад ґрунтового перенню грибами звільнює молекули ксенобіотику. Адсорбція продуктів одного з етапів метаболізму іноді затримує подальший перебіг змін. Так відбувається у випадку адсорбції ґрунтом продуктів гідролізу пропанілу 3,4-дихлораніліну.

Окрім того, такі чинники, як температура і вологість ґрунту впливають на описані процеси. Зростання температури, з одного боку, сприяє збільшенню активності ґрунтових мікроорганізмів, а з іншого боку, зменшує адсорбцію пестицидів на поверхні часточок ґрунту, що полегшує їхню деградацію мікроорганізмами. Зменшен-

ня вологості ґрунту гальмує швидкість змін. У сухому ґрунті зменшується активність мікроорганізмів, у той час як надмірна вологість сприяє утворенню умов відсутності кисню, що впливає на характер перебігу метаболічних процесів. Ґрунтові мікроорганізми знаходять кращі умови для свого розвитку в лужному середовищі, яке буде полегшувати перебіг реакції деградації, а окислення ґрунтів зумовлює обмеження розвитку мікроорганізмів, спричиняючи збільшення міцності пестицидів.

5.4.3. Повітряне середовище

У повітрі пестициди присутні в розчинній формі у водяній парі, у газовому вигляді вони адсорбуються на сталих часточках суспензій або пилу. Для добре дослідженої групи хлорорганічних пестицидів доведено, що понад 90 % сполук, які присутні в повітрі, виступають у газовій формі. Про те, чи домінують газові форми, чи певний пестицид також адсорбується на часточках суспензій, свідчать щільність пари певної сполуки і вміст суспензій у повітрі. Поблизу промислових територій, де збільшене запилення, зростає участь процесів адсорбції. Адсорбовані пестициди разом з опаданням пилу, дощем і снігом осаджуються на поверхню землі або водних резервуарів. Знаючи концентрацію суспензій у повітрі (c_p), вміст пестициду в суспензії (f), а також швидкість осадження суспензій (v_d), можна визначити вагу осаду, L :

$$L = v_d \cdot c_d \cdot A \cdot f$$

де: A – поверхня, яка отримує осадження.

Дані для ДДТ визначають його осадження на 45-270 г/кг².

5.4.4. Зміни пестицидів у рослинах

Пестициди потрапляють до рослин через їхню кореневу систему і через наземні частини, зокрема листя. Швидкість проникнення ксенобіотику визначають чинники, пов'язані з властивостями певної рослини, ґрунтовими або атмосферними умовами, а також чинники, пов'язані з хімічною структурою і властивостями пестициду. Пестициди, отримані з ґрунту або з води, переміщуються до стеблини і листя. Завдяки системі транспортування листя певні, як правило, невеликі кількості токсину можуть бути виділені з рослин на по-

верхню листя, звідки разом з росою можуть повернутися до організму рослини. Ензими, присутні в рослинах, каталізують зміни пестицидів, що потрапили до них. Першим їхнім етапом, зазвичай, є гідроліз та окислення, а далі – реакція сполучення, що вона рівнозначна з детоксикацією.

З-поміж реакцій окислення зустрічаються β -окислення, гідроксильна епоксидация в ароматичному, гетероциклічному кільці і в ланцюжку, деалкілування. Продукти трансформації можуть бути використані рослиною, наприклад, при синтезі амінокислот, натомість метаболіти, що містять функціональні групи, зазнають реакції сполучення з природними складовими рослин. Таким чином утворюються глікозиди, які не є фітотоксичними. Вони накопичуються в різних частинах рослин. Існує також можливість сполучення пестицидів або їхніх метаболітів зі складовими стінок клітин. Стійкі продукти цього процесу окреслюються терміном *зв'язаний залишок*.

Вищезазначені зміни протікають набагато вільніше, ніж у водному середовищі або в тваринних організмах.

5.4.5. Зміни пестицидів в організмах ссавців

Потрапляння пестицидів до організму ссавців відбувається через шкіру, дихальний апарат і органи травлення. Кишечникові мікроорганізми, соки травлення й ензими спричиняють зміни пестицидів на їхні метаболіти. Перебіг біотрансформації пестицидів у тварин значною мірою залежить від видових ознак. Здатність до метаболізації пестицидів є своєрідним захисним механізмом перед їхньою токсичністю, тим більше, що продукти тих змін, як правило, є набагато менш токсичними, ніж вихідні речовини. У циклі змін, подібно до рослин, можна виділити етапи гідролізу, окислення або відновлення, а далі – реакції сполучення з ендogenousним субстратом. Наскільки два перші

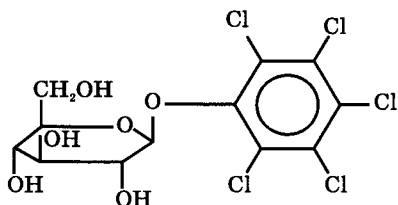


Рис. 5.6. Продукти сполучення пенталорфенолу з глюкозою

типи є дуже подібними, настільки етап сполучення виразно різниться залежно від виду тварин. У комах відбувається реакція сполучення з глюкозою (рис. 5.6), у той час як в інших тварин роль ендogenous субстрату виконують глюкуронова кислота, глутатіон або також амінокислоти.

Глюкуронова кислота (рис. 5.7) містить у своїй структурі групу -COOH, яка зазнає іонізації, що полегшує сполучення ксенобіотиків, які містять функціональні групи, характерні для спиртів, фенолів, амінкарбамідів, представники яких значно поширені з-поміж різних класів пестицидів. Продукти реакції сполучення є добре розчинними, а отже, легко видаляються разом із сечею.

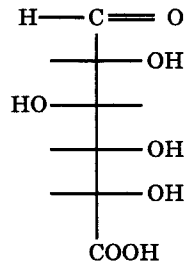


Рис. 5.7. Структурна формула глюкуронової кислоти

5.5. Унормування концентрацій пестицидів

Допустимі концентрації пестицидів визначаються з огляду на їхню токсичність, стійкість і зміни в навколишньому середовищі, а також здатність до акумулювання і шляхи метаболізму в живих організмах. З іншого боку, численні прояви занепокоєння громадськості (зокрема в державах із розвинутою промисловістю) впливом на здоров'я людини забруднення слідовими концентраціями синтетичних органічних сполук знаходять відображення в збільшенні кількості обов'язково досліджуваних органічних сполук, з-поміж яких переважають пестициди.

Польські норми передбачають аналіз у питній воді: 2,4-D, ДДТ, гептахлору, гексахлорбензолу, ліндану, метоксихлору, пентахлорфенолу (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Допустимі концентрації пестицидів у питній воді

Пестицид	Допустима концентрація [µг/дм ³]
2,4-D	50,0
ДДТ і його метаболіти	1,0
Гептахлор і його епоксид	0,1
Гексахлорбензен	0,015
Ліндан	0,05
Метоксихлор	30,0
Пентахлорфенол	10,0

У випадку поверхневих вод рекомендується проведення аналізу. У підземних водах відповідно до польських стандартів моніторингу підлягають: ДДТ і його метаболіти, гептахлор і його епоксид, ліндан і метоксихлор (табл. 5.11).

Таблиця 5.11

Допустимі концентрації пестицидів у підземних водах

Пестицид	Допустимі концентрації в класі [µг/дм ³]			
	I a	I b	II	III
ДДТ і його метаболіти	0	0,001	0,001	0,002
Гептахлор і його епоксид	0	0,0001	0,0001	0,001
Ліндан	0	0,0005	0,005	0,005
Метоксихлор	0	0,03	0,03	0,03

У поверхневих водах польські норми передбачають аналіз трьох груп пестицидів:

- інсектицидів з групи хлорвуглеводнів – допустима концентрація для всіх класів 0,05 µг/дм³;
- фосфорорганічних інсектицидів – допустима концентрація для всіх класів 1,0 µг/дм³;
- карбамінових інсектицидів – допустима концентрація для всіх класів 1,0 µг/дм³.

Норми ЄГУ, які стосуються якості питної води, передбачають для окремих елементів максимально допустиму концентрацію, що дорівнює $0,1 \mu\text{г}/\text{дм}^3$, у той час як для суми пестицидів вона складає $0,5 \mu\text{г}/\text{дм}^3$. Передбачається визначення міцних хлорорганічних сполук, фосфорорганічних сполук, карбамінів. ВОЗ вважає кілька десятків пестицидів такими складниками вод, що є шкідливими для здоров'я людини (табл. 5.12).

Таблиця 5.12

Вибірка пестицидів з переліку хімічних складників питних вод, що є шкідливими для людини за ВОЗ [13]

Пестицид	Допустимий вміст [$\mu\text{г}/\text{дм}^3$]	Примітки
Алахлор	20,0*	Ризик 10^{-5}
Алдікарб	10,0	
Алдрин і діелдрин	0,03	
Атразин	2,03	
Бентазон	30,0	
Карбофуран	5,0	
Хлорден	0,2	
Хлортолурон	30,0	Ризик 10^{-5}
ДДТ	2,0	
1,2-дибром-3-хлорпропан	1,0*	
2,4-D (2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота)	30,0	
1,2-дихлорпропан	20,0	
1,3-дихлорпропен	20,0*	Ризик 10^{-5}
Гептахлор і його епоксид	0,03	
Гексахлорбензен	1,0*	Ризик 10^{-5}
Ізопротарон	9,0	
Лінден	2,0	
МХФК	2,0	
Метоксихлор	20,0	
Металохлор	10,0	
Молінат	6,0	
Пендиметалін	20,0	
Пентахлорфенол	9,0	

ПЕСТИЦИДИ

Пестицид	Допустимий вміст [µг/дм ³]	Примітки
Перметрин	20,0	
Пропаніл	20,0	
Симазин	2,0	
Трифлуралін	20,0	
Гербіциди, похідні хлорфеноксиоцтової кислоти, інші, ніж 2,4-D і МХФК, зокрема:		
Дихлорпроп	100,0	
2,4-DB	90,0	
2,4,5-T	9,0	
Сілвекс	9,0	
Мецопрор	10,0	

Примітки:
* – канцерогенна речовина, допустиму величину визначено як концентрацію у питній воді, що пов'язана із зростанням ризику захворювань на рак у період життя, який дорівнює 10^{-5} (це означає одне додаткове захворювання на 100000 населення, яке вживає воду протягом 70 років із концентрацією цієї речовини, що дорівнює допустимій).

5.6. Характеристика окремих пестицидів

5.6.1. 2,4-D

А. Фізико-хімічні властивості. 2,4-D, а повніше 2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота є безбарвним, кристалічним порошком, що дуже важко розчиняється у воді. Торговельні препарати з назвами амінопелік, пелік, агніон містять натрієві або амонієві солі, які добре розчиняються у воді. Іноді пестицид використовується в ефірній формі, що є важко розчинною як емульсія.

Б. Токсичність. Токсичний вплив кислоти і її похідних зумовлює порушення оксидного фосфорилування, що виявляється збільшенням зміни матерії. Симптомами отруєння є загальне ослаблення, блювотиння, пронос, м'язові болі, подразнення слизових оболонок. При дуже гострих отруєннях спостерігаються гіпотермія, судороги, порушення і навіть припинення серцевої діяльності. Побічними результатами гострих отруєнь можуть бути частковий параліч і порушення м'язових органів. Перша допомога у випадку зараження шкіри полягає в тому, щоб дуже ретельно вимити її з милом. У випадку отруєння, що сталося через по-

рожнину рота, треба викликати блювотиння і дати активоване вугілля.

5.6.2. ДДТ

А. Фізико-хімічні властивості. ДДТ є безбарвним, кристалічним, без смаку і без запаху. У воді не розчиняється. Легко розчиняється в органічних розчинниках. ДДТ є дуже стійкою речовиною і важко підлягає біодеградації. У торгівлі під назвою азотокс (*azotox*) зустрічається суміш ізомеру р, р' (близько 75 %) та 11 інших.

Б. Токсичність. Головним шляхом отруєнь організму є система травлення. В організмі ДДТ зазнає метаболічних змін до ДДЕ і ДДА, які також є токсичними. Подібно до інших хлорорганічних пестицидів, ДДТ належить до нейротропних отрут. Симптомами хронічних отруєнь є ослаблення, головний біль, нервові збудження, психічне порушення. При гострому отруєнні спостерігаються конвульсії та судороги, частковий параліч і параліч як прояв неврологічних порушень. Смерть може наступити внаслідок дихальної недостатності, спричиненої конвульсіями (смертельна доза, яка потрапила через ротову порожнину, складає 21 ÷ 35 г). Перша допомога полягає в промиванні шлунка, що уможливорює усунення з його стінок пестициду, який ще не зазнав ресорбції.

5.6.3. Гексахлорциклогексан (ГХЦГ)

А. Фізико-хімічні властивості. ГХЦГ, Гексахлорциклогексан, що його зазвичай називають лінданом, є рідиною жовтого забарвлення з характерним затхлим запахом. До складу препаратів входить суміш декількох ізомерів. ХЦГ характеризується високою щільністю пари, що полегшує його використання як фумігатора. Оскільки під впливом світла ХЦГ зазнає розкладу, то час його дії є досить коротким.

Б. Токсичність. Кожен з ізомерів ГХЦГ виявляє частково різний токсичний вплив. Найбільш токсичний ізомер у виявляє дуже значну подібність до нервової тканини. Діє невротично, як ДДТ. Ізомери ГХЦГ спричиняють головний біль, ушкодження шкіри і слизистих

оболонок. Гексахлорциклогексан легко зазнає ресорбції системи травлення, зокрема в присутності жирів. Поглинутий ГХЦГ, потрапивши до печінки, зазнає метаболічних змін до трифенолу. Смертельна доза при потраплянні через ротову порожнину складає $7 \div 15$ г.

5.6.4. Фенітротіон

А. Фізико-хімічні властивості. Фенітротіон (системна назва – о, о-диметилтіонофосфоран 3-метил-нітрофенілилу) належить до групи фосфорорганічних пестицидів. У нормальних умовах є олійною жовтуватою рідиною, нерозчинною у воді. Використовується у вигляді розчинів в органічних розчинниках.

Б. Токсичність. Фенітротіон, як і інші фосфорорганічні пестициди, є безпосереднім інгібітором активності ензимів з групи холінестераз. Унаслідок запізнення реакції настає накопичення ацетилхоліну в нервовій тканині і деяких м'язах, що є безпосередньою причиною появи симптомів отруєння: ураження дихального центру або периферійної нервової системи. Симптоми гострого отруєння виявляються при обмеженні швидкості ензиматичних змін до 30%. З'являються вони вже після декількох хвилин контакту з препаратом. Перша допомога у випадку отруєння через систему травлення полягає в промиванні шлунка й очищенні дихальних шляхів.

Розділ 6

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ (ПАР)

6.1. Тип і властивості поверхнево-активних речовин

Поверхнево-активні речовини, що також називаються сурфактантами, – це сполуки, які у водному розчині знижують поверхневий натяг. ПАР характеризуються специфічною структурою: довгий ліпофільний (гідрофобний) вуглеводневий ланцюг із ліпофобною (гідрофільною) групою. Гідрофобна частина є неполярною і не розчиняється у воді, а легко розчиняється в неполярних рідинах. Гідрофільна частина має полярний характер і легко розчиняється у воді. Внаслідок цього ПАР частково розчиняється в органічній фазі, а частково – у водній фазі.

Залежно від фізико-хімічного характеру гідрофільної групи виділяються чотири типи ПАР:


- 1) аніонні;
- 2) катіонні;
- 3) амфотерні;
- 4) неіонні.

Примітка 27. Аніонні ПАР як гідрофільну групу мають карбоксильну або сульфонову групу. Прикладом ПАР з карбоксильною групою може слугувати стеарат натрію $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$. Сульфорова група присутня, наприклад, у молекулі додецилсульфату натрію $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$. Інші приклади аніонних ПАР наведено в табл. 6.1. Вищеназаний стеарат натрію є одночасно найдавнішим ПАР, що використовується, його звичайно називають милом. З-поміж ПАР, окрім мила або натрієвих чи калієвих солей вищих жирних кислот, виділяю-

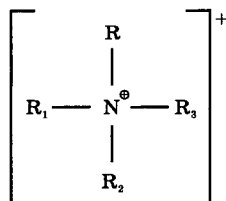
ться також численні сполуки, отримані синтетичним способом. Ці останні сполуки часто називаються детергентами. Аніонні ПАР є дуже поширеними, вони складають близько 60 % від загального виробництва ПАР і передусім використовуються в миючих засобах, де вони складають близько 40 % торговельних препаратів. Решта охоплює:

- 40-45 % – заповнювачі, тобто фосфати, кремнеземи, які, по-перше, зв'язують іони двовалентних металів, надаючи воді жорсткості, а по-друге, підвищують лужність середовища (у лужному середовищі краще усувається бруд);
- 10-15 % – відбілювачі і засоби для надання запаху.

Таблиця 6.1
Приклади аніонних ПАР

Тип	Назва	Формула
Поліводневокисневий спирт сульфоновий	Лаурилсульфат натрію	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$
Сульфоновий малеїновий ефір	Лаурилсульфоновий бурштин	$ \begin{array}{c} ROOC-CH-CH_2-COOR \\ \\ SO_3Na \end{array} $
Сульфонові ароматичні вуглеводні	Натрієвий алкілбензосульфат (АБС)	$C_{12}H_{25}$ —  — SO_3Na
Соль насиченої жирної кислоти	Стеарат натрію	$CH_3(CH_2)_{16}COONa$
Соль ненасиченої жирної кислоти	Олеїнат натрію	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$

Примітка 28. Характерним елементом катіонного ПАР є присутність ліпофільної катіонної частини, роль якої виконує, приміром, гексадецилтриметиламонієвий катіон $[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]^+$ або загалом четвертинний амонієвий катіон:

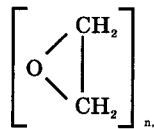


Катіонні ПАР легко розчиняються у воді. Оскільки вони виявляють бактеріостатичні властивості, то використовуються з метою дезінфекції, а також для виробництва косметики. Сильні зволожуючі властивості, а також здатність утворювати піну і здатність до флоатції дають змогу використовувати катіонні ПАР у процесах флоатції при збагаченні руд.

Примітка 29. Амфотерні ПАР містять як гідрофільні групи кислотного характеру (аніонні), так і основні групи (катіонні). Це зв'язки на зразок внутрішніх солей, які залежно від рН діють як аніонні або катіонні ПАР.

Отже, додецилдиметилгліцин $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}^+)[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-]$ може дисоціювати з використанням карбоксильної або аміної групи.

Примітка 30. Гідрофільний характер поверхнево-активним речовинам надає присутність специфічного поліетоксильного ланцюга



у той час як роль гідроксильної групи в цьому випадку виконують алкілфеноли, спирти, аміді. Спиртові групи і поліетоксильний ланцюг містять у своїй молекулі поліоксиетилен(6)додеканол $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$. Інші приклади детергентів цього класу наведено в табл. 6.2. Характерною рисою неіонних детергентів є значно гірша розчинність у воді порівняно з іонними детергентами.

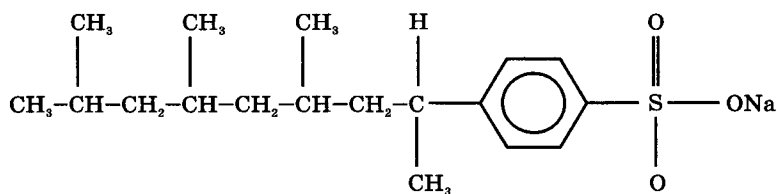
Таблиця 6.2

Приклади неіонних детергентів

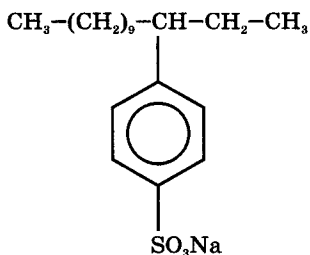
Тип	Формула
Етоксилан поліводневокисневого спирту	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$
Етоксилан алкілфенолу	$\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$

Тип	Формула
Етоксилан жирної кислоти	$R-COO(CH_2CH_2O)_nH$
Етоксиланий амін жирної кислоти	$R-N \begin{cases} (CH_2CH_2O)_nH \\ (CH_2CH_2O)_mH \end{cases}$

Найбільш поширеною групою ПАР є алкілбензосульфоні. Під торговельною назвою АБС криється мішанина зв'язків із різною довжиною вуглеводневого ланцюжка і з різним положенням фенолової групи в ланцюжку. Структура, а зокрема присутність розгалужень головного ланцюжка вуглецю у вигляді метилових груп зумовлює здатність підлягати біодеградації, наприклад, АБС з розгалуженим ланцюжком важко зазнає біодеградації:



Спрощення структури ланцюжка, як, наприклад, у додецилбензосульфонаті натрію полегшує біодеградацію:



Детергенти, які важко підлягають біодеградації, називаються твердими. Аналогічно детергенти, які легко підлягають біодеградації, називаються м'якими. З огляду на можливість обмеження забруднення навколишнього середовища, протягом останніх років при виробництві миючих засобів використовується більше м'яких детергентів, ніж твердих.

6.2. Детергенти в навколишньому середовищі

Комунальні і промислові стоки забруднюють поверхнево-активними речовинами поверхневі води. Детергенти, що присутні у воді, з огляду на свою характерну структуру, більш охоче творять колоїди, а зокрема колоїдні міцели, які виявляють здатність до солюбілізації, тобто збільшення розчинності хімічних сполук, що важко розчиняються у воді. Ця остання властивість стає дуже суттєвою в контексті збільшення розчинності забруднювачів води, наприклад, поліядерних ароматичних вуглеводнів. Після зміни розчинності ПАВ і одноядерних ароматичних вуглеводнів (ОАВ) у воді, з одного боку, відбувається підвищення концентрацій цих забруднювачів, а з іншого боку, відбувається зміна на більш корисні умови їхньої міграції у водному середовищі. Так, ПАВ самі є забруднювачами поверхневих вод і додатково зумовлюють зростання забруднень іншими органічними сполуками.

Добре розчинні детергенти, зокрема катіонні, інфільтрують до підземних вод, спричиняючи їхнє забруднення. ПАВ, з огляду на здатність зниження поверхневого натягу на межі фаз «вода – повітря», полегшують утворення піни, що ускладнює доступ кисню з повітря до води. При концентраціях детергентів у діапазоні 0,3-0,4 мг/дм³ утворюється стійка піна, яка ускладнює вже дифузю кисню з повітря до води, у той час як при концентрації в межах 1 мг/дм³ обмеження в дифузії кисню сягають 60 %. Обмеження дифузії кисню ускладнює процеси самоочищення вод, а також зменшує доступність кисню для організмів, які живуть у воді. Крім того, зменшення поверхневого натягу зумовлює творення на межі фаз емульсій, що містять такі забруднювачі, як олія, мастило, органічні розчинники, паливо.

Побічним наслідком присутності детергентів у водах є збільшення концентрацій фосфатів, що спричиняє евтрофікацію вод.

6.3. Токсичність ПАВ

Токсичність ПАВ є сумою їхнього безпосереднього впливу на біоценоз вод, а також опосередкованого впливу, який полягає в збільшенні розчинності таких мікробабуднювачів, як ПАВ, ОАВ, пестициди.

Токсичний вплив ПАВ залежить від їхньої концентрації, хімічної структури, а головним чином від довжини вуглеводневого лан-

цюжка, а також від часу впливу. Загалом чим довшим є ланцюжок, тим меншою є токсичність певного детергенту по відношенню до риб. Гостра токсичність спостерігається (також щодо риб) при концентрації катіонних детергентів 0,08-2800 мг/дм³, 0,11-92,0 мг/дм³ аніонних детергентів і 0,21-500 мг/дм³ неіонних детергентів. Оскільки ПАР накопичуються на поверхні шкіри, впливаючи на виробництво жиру в зовнішніх умовах, вони «закупорюють» зябра риб й ускладнюють обмін кисню, тому навіть відносно невеликі дози можуть бути причиною хронічних станів. Хронічна токсичність спостерігається починаючи від концентрацій у межах 0,1 мг/дм³. Концентрації вищі 0,1 мг/дм³ є причиною гальмування росту водних рослин.

6.4. Норми ПАР у навколишньому середовищі

Польські стандарти визначають допустимий вміст аніонних, катіонних і неіонних детергентів. Питна вода не може містити більше 0,2 мг/дм³ аніонних детергентів, 0,1 мг/дм³ катіонних детергентів і 0,2 мг/дм³ – неіонних. У підземних водах високого класу (так званого класу I а) не допускається жодних сполук із групи детергентів.

Розділ 7

РАДІОНУКЛІДИ В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

7.1. Іонізуюче випромінювання

Іонізуюче випромінювання – це тип електромагнітного або корпускулярного випромінювання з енергією кванта, молекули, енергією, що є достатньою для відриву електрона від атома або молекули. Енергія цього випромінювання, як правило, перебуває в межах кількох електронвольтів³. Емісія іонізуючого випромінювання досягається внаслідок розкладу нестійких елементів, які існують у природі, або штучних елементів, що називаються радіонуклідами. Виділяють чотири типи іонізуючого випромінювання: α , β , γ , n (нейтронне). У табл. 7.1 наведено характеристики різних типів випромінювання.

Таблиця 7.1
Характеристика різних типів випромінювання

Тип випромінювання	Маса	Заряд
α	2 p + 2 n	+2
β	1 e	-1
γ	0	0
нейтронне	1 n	0

³ Електронвольт (eV) – це величина енергії, яку отримує електрон унаслідок прискорення в електричному полі з різницею потенціалу 1 вольт (1 V).

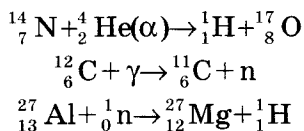
Іонізуюче випромінювання, проходячи крізь матерію, взаємодіє з нею. Атоми, молекули центру зазнають збудження або іонізації, а випромінювання зазнає уповільнення. Втрата енергії випромінювання на одиниці довжини шляху, що його пройшло випромінювання, називається лінійним переміщенням енергії LET (англ. *linear energy transfer*). LET, що математично визначається як $-dE/dx$, є функцією заряду частинки, що переміщується, її швидкості, а опосередковано – кінетичної енергії. З погляду матерії, на яку впливає випромінювання, LET залежить від кількості атомів речовини, що уповільнює, щільності центру, а також середнього потенціалу збудження атомів центру. Величини LET для різних типів випромінювання подано в табл. 7.2.

Таблиця 7.2

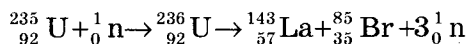
Величини LET для різних типів випромінювання

Тип випромінювання	Енергія випромінювання [MeV]	Величина LET ev/A ⁰
- випромінювання γ ⁶⁰ Co	1,25	0,02
- випромінювання α ²¹⁰ Po	0,046	8,8
- випромінювання X	0,250	0,1
- електрони	1,0	0,02
- електрони	0,01	0,23

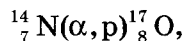
Під впливом іонізуючого випромінювання стають можливими специфічні реакції, які називаються ядерними реакціями. Унаслідок ядерних реакцій (змін) відбуваються перетворення одних елементів в інші, або утворюються нові ізотопи того самого елемента:



Великі важкі ядра зазнають специфічного поділу, який називається розщепленням:



Ядерні зміни, як правило, записуються в скороченому вигляді:



де у дужках наводиться тип частинки, яка бомбардує, а після коми – тип вибитої частинки. Інші приклади змін наведено в табл. 7.3. З того факту, що зміна α полягає у витісненні з ядра частинки α (тобто 2 протонів і 2 нейтронів), випливає, що продукт цієї зміни є ядром нукліду з масовим числом, яке на 4 менше від масового числа материнського нукліду, і атомним числом, яке на 2 менше від атомного числа материнського нукліду. Аналогічно: на 1 і збільшеній кількості протонів на 1 (нуклід з атомним числом, яке більше на 1 від атомного числа материнського нукліду). Вищенаведені закони, які окреслюють положення продуктів ядерних змін у періодичній системі, називаються законами Файанса-Содді. Знання цих законів дає змогу визначити положення продукту ядерної зміни, що відбувається в так званому радіоактивному ряді, тобто групі ізотопів, пов'язаних між собою фіксованою послідовністю радіоактивних змін.

Таблиця 7.3
Типи ядерних реакцій

Частинка, що бомбардує	Вибита частинка	Скорочений запис реакції
α	α	(α, α)
α	p	(α, p)
α	n	(α, n)
p	α	(p, α)
p	n	(p, n)
n	α	(n, α)
n	p	(n, p)
γ	p	(γ, p)
γ	n	(γ, n)

У випадку радіоактивного ряду йдеться про нукліди, пов'язані між собою генетично. Радіоактивний ряд розпочинається з відносно

стійкого нукліду, наприклад ^{238}U ($t_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ років⁴), який зазнає радіоактивних змін у межах визначеної послідовності, до отримання ізотопу, що не є радіоактивним, наприклад Pb. У табл. 7.4. подано відомі в природі радіоактивні ряди.

Таблиця 7.4.
Природні радіоактивні ряди

Назва ряду	Загальна формула, що окреслює масову кількість нуклідів певного ряду	Нуклід вихідний	Нуклід кінцевий
Ряд уран-радій	$A = 4n + 2$; $n = \text{від } 59 \text{ до } 51$	^{238}U	^{210}Pb
Ряд уран-актиній	$A = 4n + 3$; $n = \text{від } 58 \text{ до } 51$	^{235}U	^{207}Pb
Ряд торію	$A = 4n$; $n = \text{від } 58 \text{ до } 52$	^{232}U	^{208}Pb

7.2. Одиниці випромінювання

Радіоактивність визначається в одиницях активності, що окреслюють кількість виділеного випромінювання, а також в одиницях, що описують кількість адсорбованої енергії. В останньому випадку йдеться про одиниці дози випромінювання.

Традиційно одиницею активності був кюрі (Ci), що визначає активність виділення 1 г рада за одиницю часу. У системі СІ одиницею активності є бекерель (Bq), що відповідає активності джерела випромінювання, в якому за 1 сек відбувається 1 радіоактивний розпад.

Кількість адсорбованого випромінювання, тобто поглинутої дози, вимірюється одиницею, яка називається радом, і визначається як доза енергії, що дорівнює 100 ергам і поглинута 1 г речовини, яка зазнала впливу випромінювання. У системі SI одиницею поглинутої дози є грей (Gy). Говоримо про те, що 1 кг матерії поглинув дозу 1 Gy, якщо енергія, яка виділяється разом з ним, складає 1 Дж (джоуль). Одиницею експозиційної дози, що описує величину електричного заряду, індукованого з матерії, є рентген. 1 рентген відповідає електричному заряду 0,58 К (кулона), індукованому в 1 кг матерії.

⁴ Швидкість радіоактивного розпаду окреслює рівняння: $N = N_0 \cdot e^{-kt}$, де: N_0 – концентрація радіонукліду в часі $t = 0$, N – концентрація радіонукліду в часі t , t – константа розпаду.

До оцінки загрози іонізуючого випромінювання має відношення поняття біологічного еквівалента дози, який кількісно дорівнює поглинутій енергії випромінювання, що вона вимірюється в греях, помноженій на коефіцієнт, який окреслює якість випромінювання. Одиницею біологічного еквівалента, яка використовується зараз, є зіверт (раніше рем):

$$1 \text{ Sv} = 1 \text{ Gy} \cdot q,$$

де: $q = 1$ для випромінювання γ ;

$q = 1-1,7$ для випромінювання β ;

$q = 10$ для нейтрону;

$q = 20$ для випромінювання α .

Співвідношення між вищенаведеними одиницями і зв'язок з тими, що вживалися раніше, відображено в табл. 7.5.

Таблиця 7.5

Одиниці іонізуючого випромінювання

Величина	Вимірювання С	Назва SI	Символ	Зв'язок зі старою одиницею
активність	1/сек	бекерель	Bq	$1 \text{ Bq} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ci}$
доза	Дж/кг	грей	Gy	$1 \text{ Gy} = 100 \text{ рад}$
еквівалент дози	Дж/кг	зіверт	Sv	$1 \text{ Sv} = 100 \text{ рем}$
експозиційна доза	С/кг	–	–	$1 \text{ C/кг} = 387,6 \text{ R}$

7.3. Джерела випромінювання

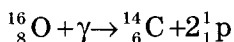
Джерела випромінювання можна поділити на природні й антропогенні.

7.3.1. Природні джерела

Природні джерела випромінювання пов'язані з космічним випромінюванням і присутністю радіоактивних елементів, які виступають в природних радіоактивних рядах і поза ними.

Космічне випромінювання – це різного типу частинки: протони, частинки α , нейтрони з дуже високими енергіями, а також високоенергетичні кванти γ , що виникають у міжзіркових просторах. Ці частинки являють собою так зване первинне космічне випромінювання, яке, взаємодіючи з ядрами атомів атмосфери, емітує вторинне

космічне випромінювання, тобто протони, дейтрони, тритони, частинки α , нейтрони, електрони і низькоенергетичні кванти γ . Після певної кількості зіткнень з атомами атмосфери до поверхні Землі доходить тільки частина космічного випромінювання, яка називається м'яким випромінюванням. У магнітному полі Землі траєкторії частинок м'якого випромінювання зазнають змін, унаслідок яких більше випромінювання доходить до полярних областей, ніж до екватора. Одним з дуже важливих результатів космічного випромінювання є виникнення радіоактивних ізотопів, а з-поміж них радіоактивного вуглецю ^{14}C :



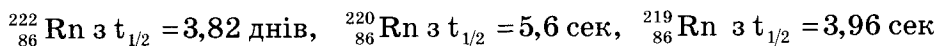
Інші радіоактивні ізотопи, що виникають при участі м'якого космічного випромінювання, наведені в табл. 7.6.

Таблиця 7.6

Радіоактивні ізотопи, що виникають при участі космічного випромінювання за М. Семінським [29]

Ізотоп	Відносна концентрація в тропосфері	Період напіврозпаду ($t_{1/2}$)
^3H	$3,2 \cdot 10^{-2}$	12,4 років
^7Be	0,28	53,3 років
^{10}Be	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$25 \cdot 10^3$ років
^{14}C	3,4	5730 років
^{22}Na	$3,0 \cdot 10^{-5}$	2,6 років
^{32}P	$6,3 \cdot 10^{-3}$	14,3 років
^{33}P	$3,4 \cdot 10^{-3}$	25 днів
^{35}S	$3,5 \cdot 10^{-3}$	88 днів
^{39}Cl	$6,8 \cdot 10^{-9}$	55,5 хв

Елементи, що входять до складу цих рядів, виступають як складові порід, мінералів, ґрунтів. На особливу увагу, з огляду на легкість розповсюдження, заслуговує газоподібний радон. У природних радіоактивних рядах виникають ізотопи радону (рис. 7.1 а, 7.1 б і 7.1 с):



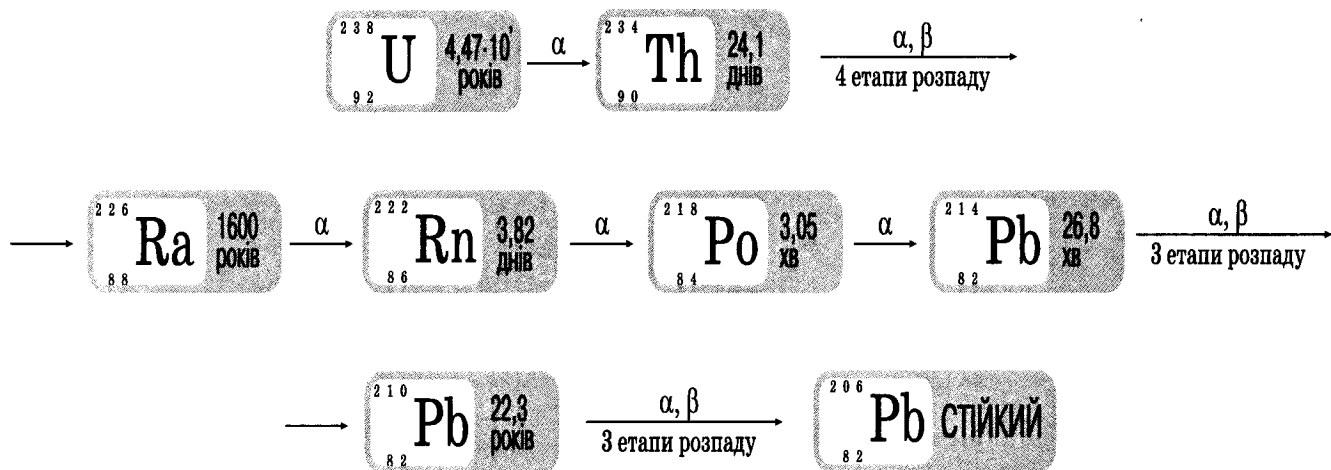


Рис. 7.1 а. Схема радіоактивних змін урану, що зумовлюють виникнення радону-222

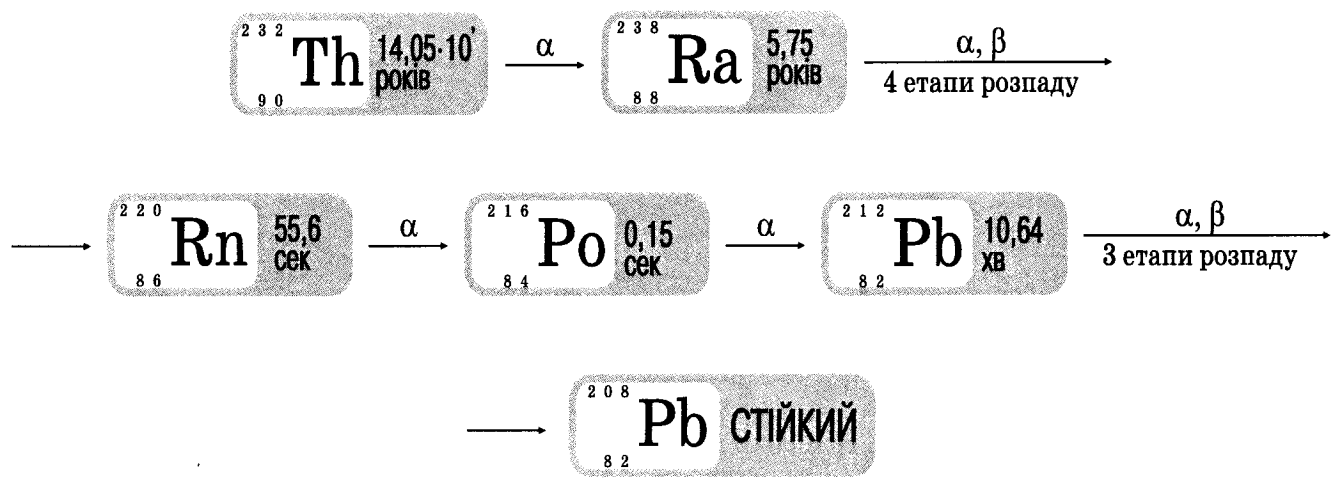


Рис. 7.1 б. Схема радіоактивних змін торію, що зумовлюють виникнення радону-220

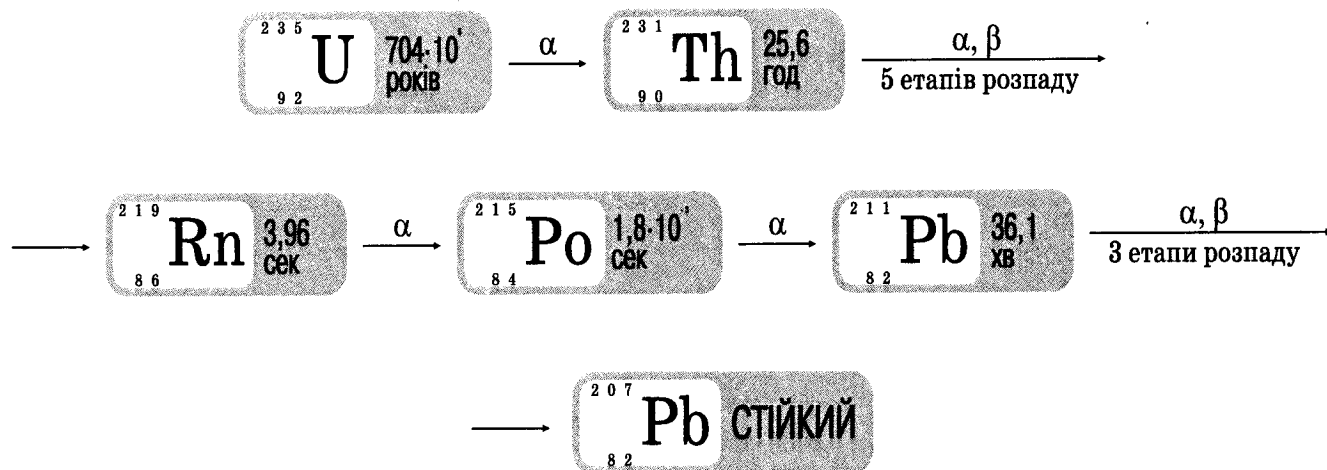


Рис. 7.1 с. Схема радіоактивних змін актинію (або урану-235), що зумовлюють виникнення радону-219

Ізотопи радону виникають як так званий похідний продукт у природних радіоактивних рядах. Радон виникає у випадку зміни α ізотопу радію ^{226}Ra (рис. 7.1 а), а також змін α , β ізотопу радію ^{228}Ra (рис. 7.1 б). Радій разом з іншими «довгоживучими» радіоактивними елементами виступає в породах і мінералах. Газоподібний радон дифундує через щілини і пори порід, ґрунтів до вод і до атмосфери. Отже, вміст радону на земній кулі є похідним від вмісту урану, торію і радію в земній корі. Вважається, що радон відповідає приблизно за половину цілої дози випромінювання (табл. 7.7).

Таблиця 7.7
Відсоткова репрезентованість дози випромінювання, отриманої людьми з різних джерел

Джерело	m SV	% від загальної кількості
Природні джерела:		
• радон-222	1,175	47,0
• радон-220	0,1	4,0
• космічне випромінювання	0,25	10,0
• будинки, ґрунти	0,35	14,0
Антропогенні джерела:		
• медичні (рентгенівське випромінювання, радіотерапія)	0,3	12,0
• ядерна промисловість	0,001	0,04
• різне (прибори для визначення задимлення, екрани телевізорів, годинники з фосфоресцентним циферблатом)	0,01	0,40

Нестійкий радон зазнає змін α до ізотопу свинцю, наприклад $^{210}_{82}\text{Pb}$. Цей ізотоп з $t_{1/2} = 22,3$ років адсорбується на поверхні твердих тіл, може осаджуватися в легенях, коли ізотопи радону знову виділяються. У циклі змін α і в можливості осадження в легенях продуктів тих змін вбачається небезпека з боку радону в уранових шахтах.

Починаючи з 70-х рр. ХХ ст. вимірюється концентрація радону в квартирах. З'ясовано, що рівень 200 Bq/m^3 спричиняє ризик захворювання на рак легень для 1% популяції тих людей, що не палять, а вдихають радон і його похідні продукти. Накопичення радону в будинках зараз є, вочевидь, більшим, ніж у минулому, оскільки су-

часні будинки мають мало щілин. Зменшення круговороту повітря спричиняє проникнення радону через підлогу і накопичення його всередині. Кількість радону в приміщеннях залежить не тільки від можливості його дифузії з підлоги або потрапляння з атмосфери, але також від типу матеріалу, з якого побудовано будинок. Найнижчу природну радіоактивність виявляють блоки піщанику.

Окрім радіоактивних елементів, які виступають у природних рядах, у навколишньому середовищі присутні також радіоактивні ізотопи, які не пов'язані з ними. Такими ізотопами є ^{40}K , ^{87}Rb . Калій як ^{40}K є β - і γ -емітером з періодом піврозпаду $t_{1/2}$, що складає $1,3 \cdot 10^9$ років. Він виступає поруч із нерадіоактивними ізотопами в породах, у ґрунтах (рис. 7.2). Близько 0,01% від загального вмісту калію в тканинах тварин припадає на ^{40}K . Рубідій ^{87}Rb є β -емітером з періодом піврозпаду $t_{1/2}$, який складає $4,89 \cdot 10^{10}$ років. Він присутній в мінералах, у морській воді, а зокрема в мінеральних водах.



Рис. 7.2. Репрезентованість калію ^{40}K у ґрунтах Польщі за М. Семінським [29]

7.3.2. Антропогенні джерела

Антропогенні джерела радіонуклідів пов'язані з різноманітним застосуванням радіоактивних ізотопів і отриманням ядерної енергії. Проблеми забруднення навколишнього середовища ядерною енергетикою починаючи від видобування і переробки руд урану і торію,

продовжуючи роботою ядерних реакторів і аж до зберігання радіоактивних відходів розглянуто в підрозділі 7.5.

Натомість нижче наведено інші антропогенні джерела радіонуклідів. Цими джерелами є такі, як:

- рентгенівські апарати, що застосовуються в медицині;
- апарати, які використовуються в радіотерапії (кобальтові бомби);
- генератори випромінювання X у промисловості;
- аналітична апаратура, що працює з використанням випромінювання X (флуоресцентний рентгенівський аналіз) або нейтронного випромінювання (активаційний аналіз);
- ядерна промисловість (виробництво «джерел випромінювання»);
- різне устаткування, яке використовує радіоактивні джерела (прибори для визначення задимлення з ^{239}Pu або ^{241}Am , ваги, вимірювачі товщини, комп'ютерні монітори, екрани телевізорів, годинники з фосфоресцентним циферблатом;
- устаткування для стерилізації продуктів харчування (випромінювання γ);
- ядерні проби й експерименти (передусім з погляду опадів радіоактивного ^{90}Sr).

Найбільшу кількісну репрезентованість з-поміж зазначених джерел має медичне застосування радіоізоотопів (табл. 7.7.)

7.4. Біологічний вплив іонізуючого випромінювання

Круговорот радіонуклідів в біосфері (на прикладі катастрофи, тобто вибуху) охоплює такі елементи:

- радіонукліди, що знаходяться в повітрі, разом з радіоактивними опадами заражають поверхню Землі і рослини;
- частина радіоактивних опадів змивається дощем і пересувається в ґрунті і через коріння рослин до їхніх тканин;
- тварини споживають заражені рослини і зазнають внутрішнього зараження;
- люди споживають заражені рослинні або тваринні продукти і зазнають внутрішнього зараження.

Радіоактивні речовини проникають до організму людини і тварин через дихальний апарат, органи травлення і меншою мірою через шкіру. Далі їхні долі залежать від розчинності у воді і рідинах си-

стеми. Добре розчинні радіоактивні сполуки дуже швидко поглинаються до лімфи і крові. Кров переносить їх до всіх частин організму, де радіонукліди розташовуються в тканинах і органах так само, як міцні елементи. Частина їх видаляється разом із сечею. Шлях радіоактивних заражень в організмі людини ілюструє рис. 7.3.

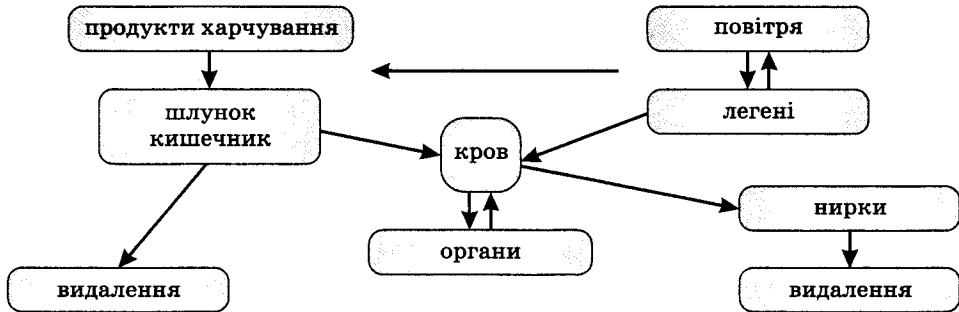


Рис. 7.3. Шлях радіоактивних заражень в організмі людини

Окремі ізотопи залежно від фізичного часу життя певного ізотопу ($t_{1/2}$), а також від біологічного часу його циркуляції в організмі характеризуються різним ефективним часом шкідливого впливу на певний організм. Наприклад, для ізотопу ^{226}Ra ефективний час впливу складає 44 роки, для ^{137}Cs – 138 днів, а для ^{131}I – 7,6 днів.

Залежно від способу отримання випромінювання розрізняються:

- 1) отримання випромінювання зовні, що походить із джерела, розташованого зовні по відношенню до організму;
- 2) радіоактивне зараження:
 - а) зовнішнє – спричинене присутністю радіоактивних речовин на поверхні зараженого організму;
 - б) внутрішнє – спричинене присутністю радіоактивних речовин в організмі (внутрішнє отримання випромінювання).

Біологічні наслідки, спричинені радіонуклідами, залежать від дози випромінювання, часу впливу і величини маси тіла, що отримала випромінювання. Найсильніші наслідки виступають у випадку внутрішніх радіоактивних заражень.

Біологічні наслідки іонізуючого випромінювання зумовлені іонізацією та збудженням атомів живих клітин. Під впливом випромінювання утворюються вільні радикали, іони або іонізовані групи атомів, які принципово впливають на перебіг хімічних процесів у живій клітині. Складові клітин змінюються або ушкоджуються, а ушкоджені продукти токсично впливають. Взаємодія вільних радикалів OH^\bullet , H^\bullet і H_2O_2 з такими макрочастинками, як нуклеїнові кислоти, білки, ліпіди, вуглеводи призводить до їх ушкоджень, які виявляються в розірванні ряду ДНК, мутаціях, хромосомних абераціях, а врешті-решт призводять до смерті клітин (табл. 7.8).

Таблиця 7.8

*Наслідки значних доз випромінювання
за М. Семінським [29]*

Доза [Gy]	Симптоми
500	• Миттєва молекулярна смерть унаслідок дезактивації біологічних молекул.
10	• Смерть унаслідок припинення діяльності центральної нервової системи. Критичний період 1-48 год. Симптоми: конвульсії, судороги, летаргія. Смертність складає 90-100 % унаслідок дихальної недостатності і набряку мозку.
1-10	• Шлунково-кишковий розлад, зневоднення організму, кровотечі із стравоходу. Критичний період складає 5-14 днів після опромінення. Смертність складає 90-100 % через 2 тижні внаслідок циркуляційної хвороби.
0,5-1,0	• Гостра лейкемія. Смертність складає 80-100 % протягом 2 місяців. Критичний період складає 4-6 тижнів після опромінення. Є можливість пересадки кісного мозку.
0,1-0,5	• Негостра лейкемія із змінами крові (див. рис. 7.4). Симптоми: нудота, блювотиння. Немає смертельних випадків. Велика вірогідність прояву пізніх симптомів.
0,1	• Симптоми: нудота, блювотиння у 5-10 % осіб.
< 0,1	• Відсутність клінічних симптомів.

До низькотоксичних наслідків зараховуються всі наслідки, які безпосередньо залежать від величини отриманої дози. Таким

наслідком є променева хвороба, симптоми якої прямо залежать від дози випромінювання. Одним з її перших симптомів є зміни у складі крові (рис. 7.4). Інші нетоксичні наслідки, що залежать від дози випромінювання, наведено в табл. 7.9.

Таблиця 7.9
*Доза, що спричиняє смерть 50 % організмів,
які отримали випромінювання, за М. Семінським [29]*

Організм	Доза [Gy]
віруси	5000,0
амеба	1000,0
оса	1000,0
равлик	200,0
жаба	7,0
летуча миша	150,0
курка	10,0
щур	8,0
собака	2,6
мавпа	5,0
людина	5,0

До дуже дискусійних, якщо йдеться про величину дози, низькотоксичних наслідків зараховуються наслідки, спричинені отриманням дуже малих доз випромінювання. Приймається реалізація лінійної залежності «негранична доза – ефект», у якій всі дози, що є більше нуля, отримані протягом всього життя, спричиняють появу біологічних наслідків. Звідси впливає також унормування вмісту радіонуклідів у нашому оточенні й встановлення допустимого денного отримання окремих ізотопів. Цією проблематикою займається Міжнародна комісія радіологічної охорони та її державні відповідники – у Польщі це Центральна лабораторія радіологічної охорони. У табл. 7.10 подано вміст денного отримання певних ізотопів.

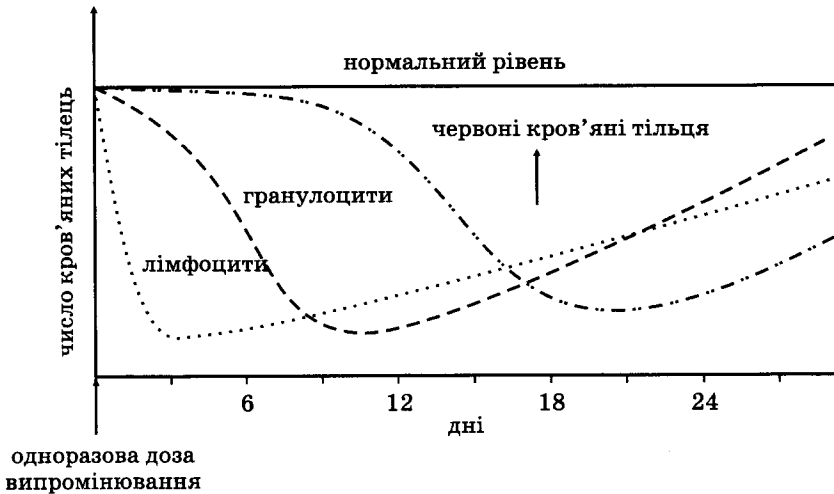


Рис. 7.4. Зміна кількості клітин у крові залежно від часу, що минув від отримання випромінювання, за М. Семінським [29]

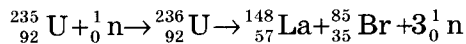
Таблиця 7.10

Денне отримання певних ізотопів

Ізотоп	Дорослі [Bq]	Діти [Bq]
^{131}J	25,9	2,5
^{137}Cs	148,0	22,2
^{90}Sr	2,5	1,7
^{89}Sr	259,0	185,0

7.5. Ядерна енергетика

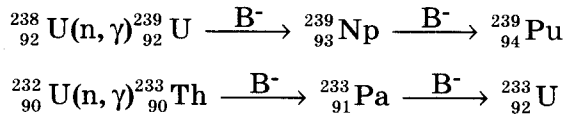
В ядерній енергетиці використовується енергія розщеплення ядер ізотопів важких елементів. Для ізотопу урану ^{235}U процес розщеплення ілюструє рівняння:



Процес розщеплення одного ядра ізотопу ^{235}U супроводжується виділенням енергії близько 200 MeV. Цей незмінний енергетичний прибуток виникає з різниці енергії зв'язків нуклеонів у ядрах ізо-

топів з середніми масами (продуктів розщеплення), а в ядрі важкого ізотопу він зазнає розщеплення.

Як ядерне паливо, окрім вже названого ^{235}U , використовуються інші важкі ізотопи, які отримуються штучно, тобто ^{239}Pu і ^{233}U . Вони виникають в ядерних змінах типу (n, γ) , що їх зазнають ізотопи ^{238}U і ^{232}Th , які спостерігаються у природі:



Ізотопи ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , що виступають у вигляді руд урану і торію, переробляються на ядерне паливо в багатоетапному процесі, який охоплює:

- ізоляцію сполук урану або торію з руд;
- розділення ізотопів урану або збагачення природного урану до ізотопу ^{235}U ;
- отримання металевого урану і торію або їхніх оксидів високого ступеню чистоти.

Кожен із вищезазначених етапів може становити джерело радіоактивних заражень. Отже, видобування руд урану і торію створює загрозу для гірників з боку радону і продуктів його змін. Вимивання радіоактивного матеріалу під час дегідратації шахт стає джерелом зараження поверхневих вод. На етапі переробки руд найбільшу можливість зараження становлять шлами і стоки, що найчастіше збираються у відстійниках. Після їхнього висихання радіоактивний пил може утворювати вітер.

Процес розщеплення ядерного палива відбувається в ядерному реакторі. Реактор складається із стрижня, який оточений укриттям, і системи управління й охолодження реактора (рис. 7.5).

У стрижні реактора розташовані паливні прутки з урану, торію або їхні оксиди, що оточені модератором, тобто речовиною, яка уповільнює нейтрони. Як модератор використовуються речовини, що мають здатність їх поглинати, наприклад, кадмій, важка вода, графіт. Система модератору – паливні прутки, оточені охолоджувальною речовиною і вміщені до бетонової коробки. Тепло, що виділяється під час розщеплення, передається через вимірювач тепла до системи турбін електростанції.

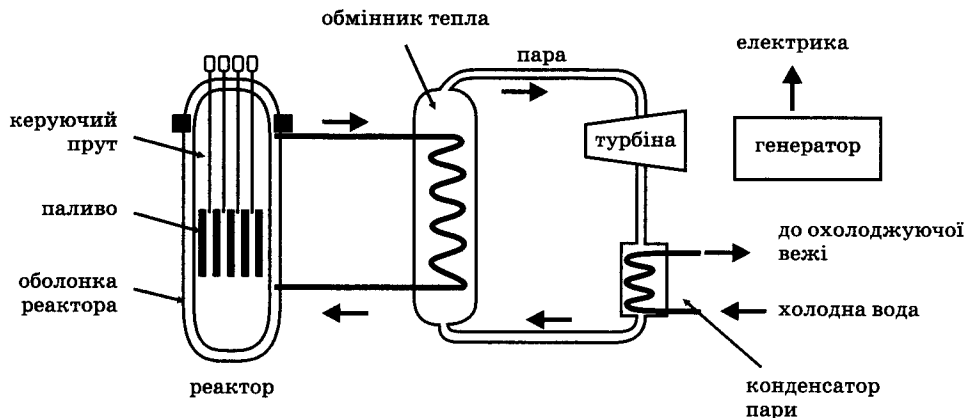


Рис. 7.5. Ідейна схема ядерної електростанції

При належній експлуатації реактора немає жодної загрози навколишньому середовищу, якщо не враховувати дуже незначні витоки продуктів розщеплення до охолоджувальної води, яка залишається у закритій системі. Проблеми зараження навколишнього середовища мають місце у двох випадках:

- неконтрольовані при аварії;
- контрольованій регенерації палива.

Близько 1/3 палива, що використовувалося протягом року, потребує заміни. Для реактора потужністю 1000 MW активність використаного палива і продуктів розщеплення можна оцінити на $5 \cdot 10^9$ Ci. Оскільки значна частина радіоактивності, зокрема у випадку продуктів розщеплення, припадає на ізотопи, що живуть мало, то використане паливо протягом 150 днів залишається в реакторі. За цей час реактор охолоджується і відбувається спад активності. Далі в багатапному процесі можна відокремити ^{239}Pu або ^{233}U від продуктів розщеплення і повторно його використати. Вищезазначена процедура є дуже дорогою і вимагає багато часу. У світі відомі три підприємства, що регенерують паливо, – одне в Англії і два у Франції. Регенерація палива часто програє економічно порівняно з можливістю його видобування і збільшує масштаб проблем навколишнього середовища, пов'язаних із збереженням радіоактивних відходів. Ці відходи ущільнюють різними методами, а далі укривають у сталевій формі у

відповідних контейнерах, унеможливаючи потрапляння відходів до ґрунтів, вод і повітря. Контейнери вміщуються до могильників, у стволах шахт та ін. Умови збереження (спонтанне нагрівання відходів у випадку перебігу ядерних реакцій, знищення будови навколо контейнерів, наприклад, у випадку землетрусу) не дають повної гарантії безпечного укриття відходів до того часу, коли їхня радіоактивність зменшиться до рівня тла.

Втрата охолоджуючої води або інші порушення роботи реактора можуть спричинити неконтрольований приплив тепла, тобто в реакції розщеплення буде виділено більше теплової енергії, ніж її може бути передано. Така ситуація визначається як перегрів реактора. У крайніх ситуаціях треба тоді очікувати розплавлення стрижня, знищення камери тиску і корпусу. Відбувається вибух водної пари і водню, що зумовлює викид до атмосфери радіоактивних ізотопів. Радіоактивні опади, що передусім містять довгоживучі ізотопи ^{90}Sr і ^{137}Cs , забруднюють навколишнє середовище. Після аварії реактора довгоживучі радіоактивні ізотопи залишаються протягом десятиліть у ґрунті і у воді, унеможливаючи нормальне користування навколишнім середовищем.

Можливість виникнення аварії реактора і вибуху⁵ зумовили розробку нових типів реакторів з підвищеною безпекою. У межах збільшення безпеки пропонується заміщення реакторів типу LWR, що охолоджуються графітом або водою, новим поколінням реакторів типу PIUS. Реактор PIUS має інше вирішення камери тиску і системи охолодження. При ушкодженні відбувається автоматичне заливання реактора боровою водою. Присутність бору (елемента з високим перетином, чинним для нейтронів) значно збільшує здатність керування реакторним процесом. Додатковий великий резервуар води створює можливість розподілу надмірного тепла.

В іншому типі реактора (HTGR) для уповільнення нейтронів використовується графіт, охолоджений гелієм. Замість класичних паливних прутів використовуються малі грудки оксидів урану, осаджені в графітних блоках. Реактор має таку будову системи: паливо-модератор забезпечує дуже значну теплову місткість і практично унеможливує розплавлення палива й аварію реактора.

⁵ Найбільш відомі аварії реактора відбулися в Three Mile у 60-ті рр. і в Чорнобилі в 1986 р.

Нова генерація безпечних реакторів створює можливість уникнення катастроф – заражень навколишнього середовища, але не розв'язує всіх питань, пов'язаних з ядерною енергетикою. Відкритим питанням охорони навколишнього середовища надалі залишається зберігання відходів, що зумовлює відсутність суспільного «дозволу» на широке застосування цього джерела енергії.

РОЗДІЛ 8

НАФТОГАЗПРОДУКТИ, НАФТОШЛАМИ

8.1. Основні види та джерела нафтових забруднень

Зараз вже не для кого не є таємницею той факт, що підприємства нафтової галузі за відповідних умов забруднюють навколишнє середовище значною кількістю шкідливих речовин різної токсикологічної значущості. Як забруднювачі, окрім природних вуглеводнів і продуктів їхньої переробки, також виступають каталізатори, інгібітори, поверхнево-активні речовини, луги та кислоти, речовини, які утворюються під час хімічного перетворення нафти і нафтопродуктів тощо. Розглянемо тільки деякі класи.

Виділяються такі основні забруднювачі атмосферного повітря від нафтових підприємств [30]:

- компоненти нафти і природного газу – вуглеводні, сірководень, діоксид вуглецю, меркаптанти, які виділяються до повітряного басейну під час видобування, переробки і транспортування;
- оксиди вуглецю, оксиди азоту, оксиди сірки, що утворюються під час експлуатації обладнання, яке використовує паливо;
- токсичні хімічні реагенти, які використовуються під час буріння, видобування, транспортування і на різних стадіях підготовки й переробки газу (бурові шлами, глинисті розчини, метанол, діетиленгліколь). Високонебезпечними (санітарний клас 2-й) отруйними компонентами природного газу є меркаптанти, оксиди азоту і сірководень; помірно небезпечними – метанол, діоксид сірки (санітарний клас 3-й); малонебезпечними (санітарний клас 4-й) – діоксид вуглецю, насичені вуглеводні. До 1-го класу (надзвичайно небезпечні) належать тетраетилсвінець, ртуть та інші метали нафти. Перше місце

з-поміж найсильніших токсикантів-металів (після Pb і Hg) посідають ванадій і нікель.

8.2. Токсичність нафтогазопродуктів

За характером впливу на людину нафтопромислові отрути розподілено за групами:

- *нервові*: важкі вуглеводні, сірководень, метанол, меркаптани, тетраетилсвинець;
- *подразнювальні*: оксиди азоту, оксиди сірки; аміак;
- *кров'яні*: монооксид вуглецю як такий, що викликає кисневе голодування;
- *задушливі*: метан, пропан (небезпечні при раптових залпових вибухах), азот, інертні гази (зменшують парціальний тиск кисню в повітрі). Людина гине при вмісті в атмосфері 16 % кисню і парціальному тиску його 118 мм рт. ст. від кисневої недостатності.

Токсичність нафтопродуктів і газів, що виділяються, визначається сполученням вуглеводнів, які входять до їхнього складу. Важкі бензини є більш токсичними порівняно з легкими, а токсичність суміші вуглеводнів є вищою по відношенню до токсичності її окремих компонентів. Зростає токсичність нафтопродуктів під час переробки сірчистої нафти; найбільш шкідливою є комбінація вуглеводнів і сірководню, виявляється вона скоріше, ніж при окремій їхній дії. Вплив на організм вуглеводнів у сполученні з H_2S є різноманітним, насамперед страждає центральна нервова система, ушкоджується вищий центр нервової системи – мозок.

Вуглеводні впливають і на серцево-судинну систему, на гемолітичні показники крові (вміст гемоглобіну й еритроцитів), можливими є ушкодження печінки і порушення в роботі ендокринного апарату. Дія випарувань нафти залежить від її складу: нафта, яка є бідною на ароматичні вуглеводні, наближується до бензину. Випарування сирової нафти здійснюють вплив на шкіру, викликаючи дерматити й екземи.

Випарування бензину проникають до організму людини через дихальні шляхи або шлунково-дихальний тракт. В основі впливу бензину на організм перебуває його властивість розчиняти жири. Бензин ушкоджує центральну нервову систему і шкіряні покрови, може викликати гострі та хронічні отруєння, іноді з летальним кін-

цем. Бензин має достатньо виражений вплив на серцево-судинну систему і на процеси обміну. Відомо, що кора головного мозку, впливаючи на діяльність організму загалом, забезпечує процес пристосування до умов навколишнього середовища та взаємодію всіх органів чуття. Подразнення бензином нюхового аналізатора спричиняє збудження у корі головного мозку, яке втягує й центри зору і слуху. При гострому отруєнні бензином стан нагадує алкогольне сп'яніння. Гострі отруєння відбуваються при концентрації випарувань бензину в повітрі 0,005-0,010 мг/м³, при 0,040 мг/м³ смерть є майже миттєвою. Унаслідок частих повторних отруєнь випаруваннями бензину розвиваються гострі нервові розлади, але при багаторазових впливах невеликих кількостей формується звикання. Загальна дія керосину є схожою з бензином, проте подразнюючий вплив його випарувань на слизові оболонки виражений сильніше. За токсичністю випарування керосину є близькими до випарувань бензину, але вони впливають і на шкіру, викликаючи дерматити й екземи.

Насичені вуглеводні є більш інертними, але є найсильнішими наркотиками. При збільшенні числа атомів С їхня наркотична сила зростає, проте й послаблюється нездатністю до розчинення у воді та крові. Характерна нестійкість реакцій центральної нервової системи, що виникає під впливом випарувань вуглеводнів, і це не лише при високих, але й при низьких концентраціях, коли контакт спричиняє почервоніння, свербіж, пігментацію шкіри. Присутність H₂S і підвищена температура і тут посилюють токсичність.

Природний газ звичайно розглядається як нешкідливий, але за своєю дією він є ідентичним насиченим вуглеводням, загроза при значному вмісті метану CH₄ у повітрі пов'язана із задихою при недостатці кисню. Природні гази, які містять H₂S, є дуже токсичними, відомо дуже багато раптових отруєнь такими газовими сумішами. Звільнений від H₂S природний газ не дає такого токсичного ефекту.

Особливо небезпечним для здоров'я людей і насамперед дітей є тетраетил(метил)свинець, який додають до низькоякісних сортів бензину для підвищення їхньої якості, такий бензин називається етильованим. Назва ця не відбиває його складу і впливу на атмосферу під час згоряння. В інших країнах його називають бензином, що містить свинець. Основні властивості та форми існування Pb у навко-

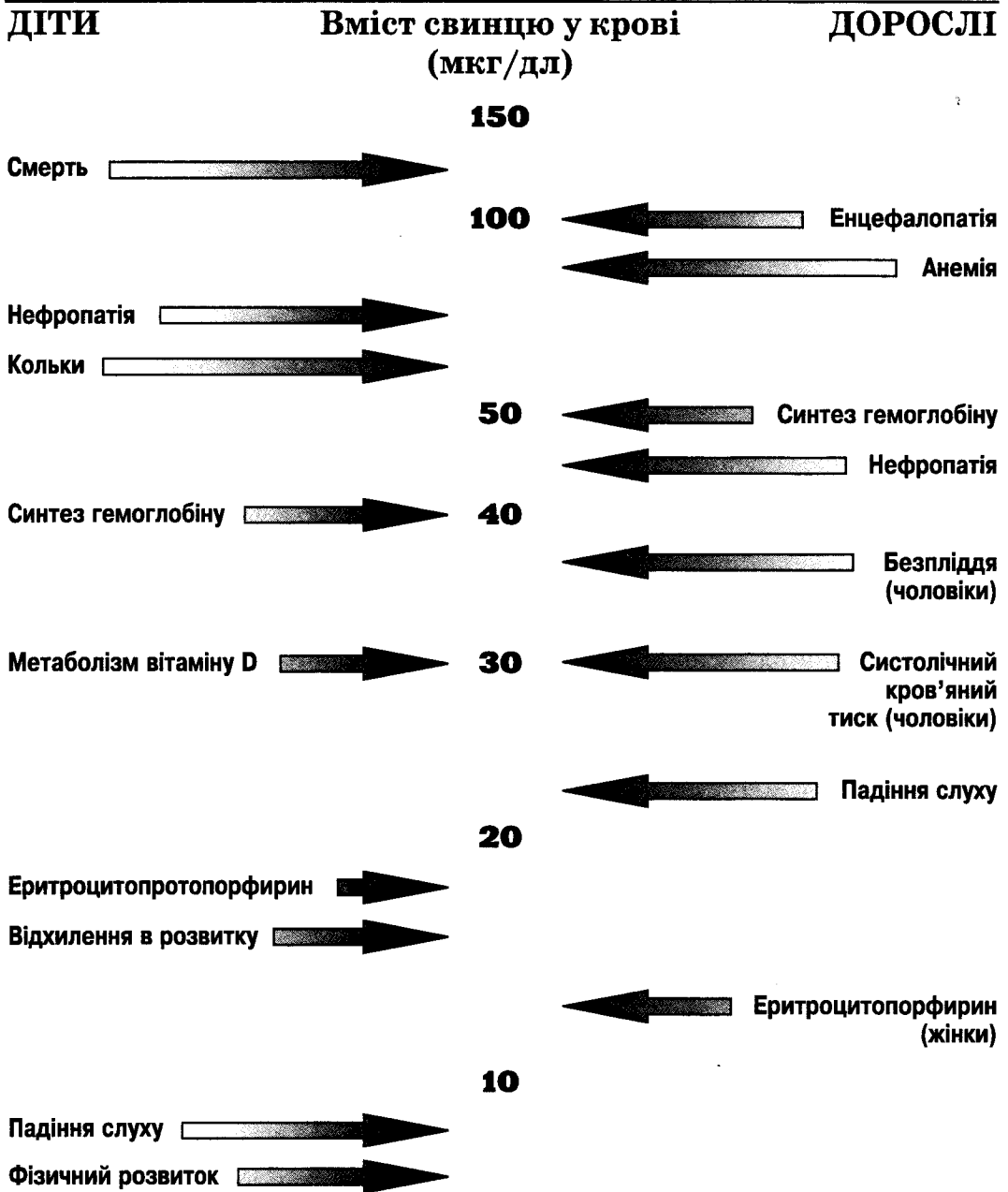


Рис. 8.1 Вплив свинцю на стан здоров'я людини

лишньому середовищі описано в розділі 2.8.2. Далі підкреслимо конкретний вплив сполук свинцю на здоров'я людини.

На схемі (рис. 8.1) наочно демонструється нищівний вплив Pb на здоров'я людини і, передусім, дітей.

Виведення свинцю з організму (як і інших тяжких металів) досі здійснюється методом хелатотерапії – прийому органічних сполук, які здатні пов'язувати Pb до розчинних «клетчеподібних» речовин, особливо при дуже високих рівнях інтоксикації (вище 25 і навіть 40 мкг/дл). Проте ще важливішою є профілактика отруєння свинцевими токсикантами, тобто виявлення джерел потрапляння свинцю до організму й рішучі заходи, спрямовані на зниження рівня токсиканту. З цією метою проводяться такі заходи: ретельне очищення водопровідної води, повна заборона бензину, що містить свинець, і перехід на «неетильований», тобто на такий що не містить свинцю, бензин для автотранспорту. Останнє кардинальне рішення відразу дало про себе знати після заборони (сильного обмеження) застосування свинцевих присадок до палива на всій території США.

Допустимий рівень свинцю в бензині США було знижено в 1976 р. за декаду майже у 4 рази, що привело до зниження вмісту свинцю у крові населення за наступний п'ятирічний період з 16 до 9 мкг/дл.

Аналіз впливу на людей різноманітних хімічних забруднювачів із нафти і нафтопродуктів дав можливість краще зрозуміти сфери дії токсикантів, а також знайти правильні шляхи нейтралізації токсичних сполук для людського організму. За словами французького еколога Рене Дюбо, «й сама ця проблема є настільки очевидною, наскільки є добре визначеною. І причини тут є цілком зрозумілими, і шляхи боротьби з цим забрудненням є зрозумілими. Отже, якщо ми не викоренимо цей соціальний злочин, – тоді наше суспільство просто заслуговує на всі ті напасти, які йому було пророковано заздалегідь».

РОЗДІЛ 9

ХІМІЧНА ЗБРОЯ (ХЗ) ЯК ЧИННИК ВІДТЯГНУТОЇ КАТАСТРОФИ

9.1. Поняття про хімічну зброю та джерела небезпеки

Хімічна зброя – у сукупності або окремо токсичні хімікати, боеприпаси й обладнання, спеціально призначені для смертельного ураження або завдання іншої шкоди за рахунок токсичних властивостей токсичних хімікатів, що вивільняються внаслідок застосування таких боеприпасів й обладнання; а також устаткування, спеціально призначене для використання безпосередньо в зв'язку із застосуванням зазначених боеприпасів й обладнання [14]. Про типи та нові покоління бойових отруйних речовин (БОР) зацікавлений читач може дізнатися з дуже глибокої книги В.Н. Александрова і В.І. Ємельянова. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990.

Негативні екологічні наслідки **виробництва** різноманітних отруйних речовин (ОР) насамперед пов'язані з самими технологіями цього виробництва.

Для виробництва ОР (зокрема, у Радянському Союзі) було обрано спосіб здешевлення і пов'язаного з цим використання найпростіших технічних рішень. Очисні спорудження дуже часто були відсутніми, відходи розташовувались на несанкціонованих і необладнаних смітниках. Промислове виробництво ОР супроводжувалося значною кількістю браку, який до армії не передавався, а зазвичай знищувався безпосередньо на території заводів; дуже частими були випадки

отруєння задіяного персоналу заводів. Розвиваючись часто поступово, отруєння створювало ефект відтягнутої катастрофи. Санітарно-захисні зони навколо хімічних заводів часто не створювалися, і вони були відсутніми навіть на початок 1960-х років, коли, за нормами тих років, мали складати 1000 м, а в особливих випадках і 2000 м. Виробництво ОР спричинило серйозні і, можливо, незворотні зміни в навколишньому середовищі. Фактично хімічна зброя у СРСР випускалася виключно на берегах повноводних в колись чистих рік – Волги, Оки і Ками; річні води використовувалися для виробничих потреб.

Картина розташування системи складів і баз збереження хімічної зброї на території колишнього СРСР зазнавала численних змін. Початок зародження цієї системи у Росії датується часами першої світової війни, проте серйозно проблема збереження хімічної зброї почала вирішуватися в роки між двома світовими війнами. На сьогодні відомо лише про частину складів і баз збереження хімічної зброї передвоєнних, воєнних і перших повоєнних років. Багато складів хімічної зброї зросло на місцях дислокації військово-хімічних підрозділів. Частина військово-хімічних складів і баз знаходилася поблизу заводів, що виробляли хімічну зброю, а в низці випадків партії ОР зберігалися навіть на самих заводах. Розташування інших складів – результат військового планування й змінності військових завдань.

Зараз в Росії, за офіційними даними, є сім спеціалізованих арсеналів, де хімічна зброя зберігається в значних кількостях: м. Камбарка (Удмуртія), селище міського типу Горне (Саратовська область), селище міського типу Кізнер (Удмуртія), місто Щучье (Курганська область), селище міського типу Марадиковське (Кіровська область), селище міського типу Леонідівка (Пензенська область), місто Почеп (Брянська область). Окрім того, варто враховувати восьмий об'єкт – склад хімічної зброї у Шиханах. Ця обмежена кількість хімічних арсеналів, що її було названо нещодавно світовій спільноті, склалася ще в 1986-1991 рр., коли відбулася передислокація хімічної зброї і зосередження її в обмеженій кількості місць. Вважається, що на решті баз хімічної зброї вже немає, що, правда, викликає певні сумніви.

С.С. Юфіт [14] звертає увагу на військово-хімічні бази, райони розташування яких стали відомі суспільству лише нещодавно. Жодна з цих баз ніколи не мала раніше і не має тепер екологічного паспорту. Жодна з них не мала і не має зараз санітарно-захисної зони. Всі бази розташовані в безпосередній близькості (0,5-1,5 км) від жилих поселень.

Дані про спроби застосування і саме застосування хімічної зброї в колишньому СРСР охоплюють період 1918-1991 рр. Усі вони були спрямовані на вирішення внутрішньополітичних завдань. До даних про бойове застосування хімічної зброї близькою є інформація про цілеспрямовані її випробування безпосередньо на людях. Очевидним є той факт, що знищення ХЗ є нагальною потребою сьогодення, його «головним болем».

9.2. Методи знищення (поховання) хімічної зброї (отруйних речовин)

Знищення хімічної зброї – процес незворотного перетворення токсичних хімікатів, боеприпасів й обладнання з метою приведення їх у стан, що є непридатним для використання у функції хімічної зброї; *перевезення хімічної зброї* – переміщення хімічної зброї на спеціальному автомобільному або залізничному транспорті в межах території певної держави, де здійснюється збереження цієї зброї, з метою її подальшого знищення.

Залежно від характеру і відомчої приналежності армія і промисловість Радянського Союзу використовували для ліквідації значної кількості хімічної зброї декілька методів:

спалювання і/або заховання ОР, у тому числі і у складі боеприпасів, у районах баз збереження і військово-хімічних полігонів у багатьох точках колишнього Радянського Союзу (Камбарка, Грозний, Чапаєвськ-Покровка, Арись, Шихани, Леонідівка, Москва);

спалювання і заховання ОР у районах заводів з виробництва хімічної зброї (Чапаєвськ, Держинськ та ін.);

затоплення хімічних боеприпасів і ємностей з ОР радянського виробництва і трофейними ОР здійснювалося у Балтійському, Баренцовому, Білому, Карському, Охотському, Чорному, Японському

морях; є вказівки на затоплення хімічних відходів і в ріках та болотах.

Загалом ситуація, яка складається із захованням хімічної зброї, є несприятливою. Існує вірогідність вторинного забруднення атмосферного повітря, прилеглих ділянок ґрунту, потрапляння токсичних речовин у підземні водні горизонти. До цього часу не розроблено програми обстеження й реабілітації території заховання.

При затопленні велике занепокоєння викликає можливість розгерметизації корпусів боєприпасів, контейнерів.

Примусове руйнування отруйних речовин створює чимало проблем. Їх не можна ліквідувати методами відкритого спалювання, заховання і затоплення. Решта проблем є другорядними, і обговорювати їх, не вирішивши основних, не має сенсу.

Почнемо з першого питання. За оцінкою американців, їхня програма знищення хімічної зброї (30 тис т ОР) коштуватиме 12 млрд доларів, а російська (чи всього СНД? Встановити не вдалося) (загалом 40 тис т ОР) – потребує 3,68 млрд доларів (з доповіді І. Кеньона, відповідального секретаря Підготовчої комісії «Організації із заборони хімічної зброї» – головного і могутнього органу, що здійснює контроль за дотриманням Конвенції із знищення ХЗ). До речі, американці припинили виробництво ХЗ у 1969 році, а у СРСР – у 1987 році.

У російській (і дуже рідко – в українській) пресі наводяться найрізноманітніші (але завжди великі) цифри витрат на знищення ХЗ. Сутність полягає не в точності, а сутність – у відповіді на іншу половину питання: де взяти? Взяти ніде, тому так багато слів і так мало діла. Для роботи установки із знищення ХЗ необхідно висококласне і надійне обладнання, якого тепер просто немає. До речі, американці не довіряють розрахункам наших військових у цих питаннях. Так, російські фахівці оцінюють будівництво об'єкта (тобто заводу) у Щучьєму (ракеті і знаряди з фосфорорганічних речовин) у 250 тис доларів, а американці – у 850 тис доларів. Вони справедливо висловлюють занепокоєння, що після початку будівництва виявиться, що грошей не вистачило. У них є свій досвід – на їхню дослідницьку програму із знищення ХЗ методом спалювання було витрачено на 700 % більше, ніж було запланованою.

Друге питання, яке пов'язане з так званими «парадом суверенітетів». Відповідь можна почати з другої половини: чи можна транспортувати хімічну зброю? Дуже часто тут приймаються політичні рішення, зумовлені небажанням дати дозвіл на перевезення ХЗ по «своїй» території. Свого часу мешканці селища Камбарка, поблизу якого лежить 6000 тон люїзиту, стали вимагати вивезти його з «їхньої» території. Одночасно мешканці найближчої залізничної станції заявили, що ляжуть на полотно і не пропустять страшний вантаж через «свою» територію. Таким чином, у новому законі про знищення ХЗ сказано, що перевозити ХЗ не можна, а знищувати її треба на місцях збереження (як і в американців). Це означає, що треба побудувати сім заводів із знищення хімічної зброї (за числом складів). І все це треба зробити за 10 років. Чи можливо це? Для цього треба розглянути питання про допустиму – екологічно, економічно, психологічно, технологічно, політично тощо – технологію знищення ХЗ.

У [14] розповідається про проект, розроблений в Арзамасі-16. Ось його сутність. Уся хімічна зброя звозиться під міжнародним контролем до готових шахт на Новій Землі, нашому ядерному полігоні. Із погодженням і під контролем представників ядерних держав проводяться декілька малих ядерних вибухів (по 10 кілотонн кожен). Їх треба за розрахунками всього чотири – кілотонна ядерна на кілотонну хімічну (усього треба знищити 40 кілотонн ОР). Транспортування і складування можна завершити за рік, вибух – за мілісекунди.

Саме цей проект можна (за С.С.Юфітом) вважати найкращим з усіх проектів із знищення ХЗ. Він враховує той факт, що дуже часто «людський фактор» – одна з головних причин техногенних аварій, унаслідок чого діяти треба швидко, оскільки в протилежному випадку можуть скластися аварійні ситуації різного рівня. Вже перший етап проекту Арзамаса-16 має переваги: замість семи складів ХЗ, що спричинить значне соціальне напруження, уся ХЗ зберігатиметься в шахтах Нової Землі і згодом буде знищена під жорстким міжнародним контролем. У цьому проекті таким чином дві найстрашніші зброї, створені людиною, знищать одна одну. Саме зараз, коли озлобленість квазі-«зелених» організацій ущухла, коли всі квазі-політики вже використали «зелений» рух задля своїх цілей, можна за допо-

могою засобів масової інформації пояснити пересічним громадянам всі переваги, відносну безпеку й економічну доцільність проекту Арзамас-16.

Щодо найгіршого проекту із знищення ХЗ, то це проект використання ракетного двигуна для знищення ХЗ. Таку технологію було описано в одній з російських газет та згодом фактично «розгромлено» як дуже екологічно небезпечну і технологічно нездійсненну у книзі [14].

Декілька слів про досить реалістичну російську технологію знищення ХЗ. Вона складається з першої стадії – детоксикації ОР і подальшому знищенні утворених відходів (друга стадія). Недолік її у тому, що на тону ОР утворюється 4 тонни відходів, хоча це вже не токсичні речовини, хоча й не безпечні. Але їх пропонується бітумінізувати, тобто використовувати прийом, застосований для переробки радіоактивних відходів. Відходи ці четвертого ступеня небезпеки, їх можна транспортувати і переробляти без будь-яких обмежень, тобто перетворювати на те, що нагадує асфальт. Цей метод розроблено для зв'язування радіоактивних відходів і технологічно відпрацьовано, існують й інші методи. Все-таки і цей метод в екологічному плані не є досконалим, необхідно його удосконалення і розробка нових технологій.

Утруднює проблему утилізації хімічної зброї і те, що на відміну від США, де більше 20 проектів щодо знищення ХЗ (альтернативних спалюванню) обговорювалися всім суспільством (тобто, були «гласними»), на теренах СНД проекти знищення ОР є закритими. Реальний вихід може бути знайдено шляхом відкритого конкурсу технологій.

З українських розробок тимчасовий інтерес може представляти спосіб перезатарення отруйних речовин у контейнери СКАРМ, що розробляються і виготовляються фірмою «Піфагор» (Запоріжжя) з відходів феросплавного виробництва.

РОЗДІЛ 10

ПРОБЛЕМИ НОРМУВАННЯ РІВНЯ ВПЛИВУ ТЕХНОГЕННИХ ЧИННИКІВ І ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

10.1. Загальні відомості

Як відомо, життя людини залежить від цілої низки природних і техногенних чинників. І якщо заздалегідь неможливо достовірно передбачити конкретний вплив деяких з них (наприклад, у певному районі виявити потенційний вплив бурі, що теоретично передбачається), то в багатьох інших випадках можна одержати обґрунтовану інформацію про вплив низки факторів на рівень життя суспільства. Так, досить часто з відносно високим ступенем вірогідності необхідно визначити безпечний термін перебування людей у певному техногенному середовищі. Зазвичай при цьому до уваги беруться фізичні (геофізичні) техногенні чинники.

При освоєнні нових районів буває необхідно встановити ступінь комфорту – дискомфорту) при роботі і перебуванні в їхніх межах. Тоді значна увага буде приділятися природним – геохімічним і геофізичним (геопатогенні зони) – чинникам. При цьому варто враховувати і вірогідне поєднання природних і техногенних факторів, що передбачуються і впливають на живі істоти.

В іншій ситуації треба обґрунтувати ступінь небезпеки при можливості використання продуктів, які виростили в уже давно освоєній

частині біосфери. У таких випадках часто основну увагу доводиться приділяти техногенно зміненим геохімічним чинникам.

Проте на практиці враховувати всі ці чинники надзвичайно важко, а часто і просто неможливо. У таких випадках важливо передусім виділити найважливіші з них, що здатні вирішально впливати на зміну (покращення або погіршення) життєдіяльності людини. У процесі цього етапу робіт, як правило, недостатньо розглядати тільки природні або тільки техногенні фактори. Необхідним є більш часткове відокремлення перших і других. Найзручнішим є поділ усіх чинників на геохімічні і геофізичні (фізичні). У кожному конкретному випадку перевага віддається окремим з них [31-33].

Вплив техногенних фізичних (геофізичних) факторів на життя людини у переважній більшості випадків припиняється після завершення роботи, що зумовлює їхній прояв. Ця особливість дає можливість порівно просто регламентувати вплив досліджуваних чинників на безпеку людей у середовищі з техногенно зміненими фізичними (геофізичними полями), які мають різну інтенсивність.

Щоправда, як уже згадувалось, негативні наслідки деяких із фізичних чинників (наприклад, іонізуючого випромінювання) накопичуються окремими органами і після досягнення певного сумарного значення не тільки порушують рівень здоров'я, але й призводять до летального кінця. Проте завжди можна фіксувати накопичений сумарний вплив приладами. Усі показники, які унормовують безпечний вплив техногенних фізичних полів на людину, з часом уточнюються і змінюються. На жаль, у них не враховується можливий негативний вплив на іншу живу речовину. Здатність іонізуючого випромінювання зберігатися досить довго (з погляду тривалості життя людини) об'єднує аналізований фізичний фактор із геохімічними.

Наслідки впливу геохімічних чинників на безпеку життєдіяльності зберігаються досить тривалий час. Окрім того, техногенна зміна геохімічної обстановки поки не фіксується дистанційно, за допомогою приладів, а потребує відбору й аналізу проб ґрунтів, повітря, води, організмів. Враховуючи все це, наслідки техногенного геохімічного забруднення можуть вважатися особливо небезпечними.

Окрім того, вплив геофізичних і геохімічних чинників має індивідуальний характер, що зводить нормативні показники тільки до усереднених значень.

10.2. Недоліки нормативних показників, що використовуються

Для кількісної токсикологічної оцінки стану навколишнього природного середовища, особливо для прийняття певних (у тому числі адміністративних) заходів з недопущення його забруднення конкретними поллютантами або для його покращення, необхідно знати контрольні значення вмісту забруднюючих речовин, починаючи з яких подальша концентрація поллютантів повинна вважатися неприйнятною для безпечного життя людини. Такі контрольні значення вмісту кожної забруднюючої сполуки мають встановлюватися для ґрунтів, повітря, підземних і поверхневих вод, рослин (передусім для сільськогосподарських культур, які вживаються у їжу).

Згідно із законом розвитку еколого-геохімічних зон у геохімічному ландшафті зміна концентрації забруднюючих речовин в якій-небудь частині ландшафту поза сумнівом вплине на всі його частини. Проте, враховуючи природну консервативність, цей процес може затягнутися на роки. Забруднення ж такої частини ландшафту, як, приміром, атмосфера, може вплинути на стан (і навіть на існування) живих організмів, включаючи людину, набагато раніше. Консервативність біосфери і визначила встановлення в багатьох країнах контрольних значень, які називаються гранично допустимими концентраціями (ГДК), що визначаються для забруднюючих речовин. Єдині ГДК були свого часу введені і для такої величезної території, як СРСР, багато з яких діє і досі на теренах СНД. Для частини з них, яка регламентувалася з погляду часу перебування людини в певному місці, враховувався «гранично нешкідливий для людини» вміст окремих хімічних речовин, у тому числі техногенних, які не мають природних аналогів.

Окрім ГДК, використовують і такий (також нормативний) показник, як гранично допустимі викиди (ГДВ) – допустима кількість викидів окремим джерелом забруднюючих речовин за одиницю часу. Теоретично підвищення ГДВ супроводжується подальшим під-

вищенням ГДК у середовищі, яке є навколишнім по відношенню до певного джерела забруднення. На жаль, при розробці загальних для великих територій ГДВ не враховувалися ландшафтно-геохімічні особливості й історія геологічного (геохімічного) розвитку окремих ділянок території, яка забруднюється, хоча б за останні мільйони років.

Окрім того, при встановленні ГДВ не враховується вся різноманітність можливих поєднань спільного розташування джерел забруднення. Отже, гранично допустимі викиди загалом являють собою «середньовигадану нормативну величину», яка була б повинна обмежити кількість викидів до концентрацій, які врешті-решт не приводять до перевищення в навколишньому середовищі ГДК.

Для людей важкі наслідки забруднення, а найголовніше такі, що швидко виявляються, зазвичай пов'язані з аномальними концентраціями отруйних речовин у повітрі і в питній воді. Проте ці концентрації, як правило, в аналізованих частинах атмосфери зберігаються нетривалий час. Техніка очищення повітря і води є відносно простою, а окрім того, для них у багатьох природних і навіть у деяких техногенних ландшафтах характерним є процес самоочищення.

Більшість забруднюючих речовин набагато довше зберігається в ґрунтах, які далі самі можуть стати джерелами забруднення атмосфери, води, рослинних і тваринних організмів. Саме тому особлива увага завжди приділяється питанням, пов'язаним з можливістю використання ГДК для ґрунтів. Проте проблема можливості використання ГДК для ґрунтів і проблема об'єктивності цих нормативних критеріїв, як правило, є аналогічними і для інших частин геохімічних ландшафтів.

З погляду екологічної геохімії, екології та токсикології доквілля ГДК можна використовувати в практичній діяльності лише як попередні показники-орієнтири. Очевидно, вони особливо необхідні в країнах з низькою екологічною культурою і на перших етапах дослідження в нових регіонах. Проте їхнє широке застосування при оцінці стану навколишнього середовища часто є неможливим з огляду на низку об'єктивних причин. Найголовніші з них за В.О. Алексєнком такі [31]:

1. У своєму теперішньому виді ГДК розглядаються як норми вмісту різних речовин у середовищі, зовнішньому по відношенню

до людини, при яких людина може вважати безпечним своє існування в певних частинах біосфери. При цьому під існуванням розуміється проживання або тільки перебування під час роботи в районах, для яких ці ГДК визначені. Передбачається також використання продуктів і води, для яких встановлені ГДК.

Проте врахуємо, що власне критерій ГДК з'явився і ним почали послуговуватися тільки в останні десятиліття. А на сьогодні достовірно відомо, що наслідки багатьох видів забруднення (наприклад, силікоз) виявляються тільки через десятиліття після їх визначення в забрудненій зоні. Зрозуміло, що більшість наслідків забруднення, які пізно виявляються, не могли бути враховані. Становище ускладнюється тим, що багатьох видів забруднення декілька десятиліть тому не існувало, а на багатьох з них не звертали уваги.

Певні речовини спричиняють генетичні зміни. Наслідки забруднення такими поллютантами повною мірою можуть виявитися тільки в наступних поколіннях. Багато речовин, а тим більше їхні шкідливі концентрації навіть не могли бути враховані при встановленні ГДК, хоча ці речовини варто віднести до найбільш шкідливих поллютантів.

Зазначене дає можливість розглядати ГДК тільки як один і далеко не найважливіший показник лише швидкого впливу на людський організм деяких (і не найбільше небезпечних) забруднювачів навколишнього середовища.

2. Майже неврахованими в ГДК є наслідки спільного впливу на людину різних хімічних елементів (а тим більше їхніх різноманітних токсичних сполук), які знаходяться в найбільш різноманітних концентраціях. З одного боку, асоціація основних антропогенних забруднюючих речовин є відомою. Згідно із законом асоціацій хімічних елементів, що утворюють значні техногенні геохімічні аномалії, вона визначається загалом рівнем розвитку науки і техніки в період забруднення.

Проте з іншого боку, врахувати всі можливі комбінації спільного впливу цих поллютантів, які до того ж знаходяться в різних концентраціях, практично неможливо. На сьогодні немає серйозних робіт, що розглядають сумарний вплив на організми групи хімічних елементів з різними аномальними (підвищеними і зниженими) концентраціями.

Ряд хімічних елементів при їхній недостатці у середовищі (або продуктах харчування) заміщуються своїми геохімічними аналогами, якщо вміст останніх є достатньо великим. При цьому виникає багато досить важких хвороб у рослинних і тваринних (включаючи людину) організмів. На сьогодні з цих позицій найбільш відомі пари елементів Ca-Sr, Ba; S-Se. Так, уривська хвороба (ураження хребта людини і тварин – скривлення хребта, ураження суглобів, ламкість кісток, випадіння зубів і т. ін.) є характерною лише для районів із зниженим вмістом Ca при надлишку Ba і особливо Sr.

У районах із підвищеним вмістом у ґрунтах Se, який переходить до рослин, спостерігається специфічне отруєння цим елементом, що отримало назву алкалоз. Так, при концентрації в зерні селену близько 12 мг/кг щури, кролики, крупний рогатий скот, кобили, що його їдять, через кілька місяців помирали. Розтин виявив ураження печінки, а в деяких випадках – нирок, серця і селезінки. Проте внесення до цих ґрунтів кристалічної сірки (і навіть гіпсу) при тому ж самому вмісті селену зменшило концентрацію останнього в зерні з 12 до 4 мг/кг.

Отже, для геохімічно подібних один до одного елементів надзвичайно важливим є відносний (порівняно із середнім) вміст кожного з них, оскільки одна й та сама концентрація одного з них в одному випадку є токсичною, а в інших – зовсім нешкідливо. І це також необхідно враховувати в ГДК, інакше можливі великі помилки, що призводять до непотрібних затрат і до захворювань людей.

У 1969 р. В. О. Алексеєнком (Росія) [31] було встановлено, що потреба в багатьох металах контролюється особливостями біохімічного зв'язку між хімічними елементами в кожному організмі. Справедливість цієї закономірності чітко простежується в рослинах, насамперед для Pb, Cu і Mo; Be, Bi і K, Na, Si.

Такі особливості споживання організмами окремих елементів у різко підвищених або знижених кількостях при їхньому незмінному і невисокому вмісті в навколишньому середовищі залежно від зміни концентрації інших елементів супроводжуються хворобами організмів і ніби-то «успадковуються» в процесі переміщення за трофічним ланцюжком. Це широко розвинене для окремих елементів явище також зовсім не відображено в ГДК, хоча дуже сильно впливає на організми.

Усе зазначене з погляду сучасного токсичного впливу кількох хімічних елементів робить практично навіть неможливою розробку ГДК для великих територій, включаючи окремі райони (і навіть цілі геохімічні провінції) з підвищеним або зниженим місцевим фоновим вмістом.

3. Токсичність хімічних елементів (і їхніх сполук) залежить не тільки від концентрації, але й від форми, а часто – і від виду їхнього перебування в біосфері. Так, у ґрунтах більшість хімічних елементів знаходиться в мінеральній формі. При цьому чим важче розчинним є мінерал, тем менш доступними для організмів є його складові хімічні елементи, а отже, меншим є їхній токсичний вплив навіть при високих концентраціях. Наприклад, натрій, буде більш доступним і токсичним при високих концентраціях у ґрунтових розчинах, а не в мінералах. Проте і в різних мінералах він буде мати різний ступінь доступності, оскільки, зокрема галіт (NaCl) є розчинним, а жадеїт ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) – нерозчинним.

Врахувати в ГДК всі форми, а тим більше конкретні види, в яких знаходяться елементи, практично неможливо. Окрім того, розчинність багатьох сполук визначаються лужністю середовища, температурою і ще низкою ландшафтно-геохімічних чинників, які змінюються в біосфері.

4. Природний розподіл хімічних елементів у різних типах гірських порід характеризується значною нерівномірністю, а будь-який хімічний елемент, що потрапляє до організму, при певній концентрації і формі знаходження може стати токсичним. Гірські породи багато в чому зумовлюють склад ґрунтів, вод, рослинних і тваринних організмів, що формуються на них (і за їхній рахунок). До нерівномірності розподілу елементів у породах, а точніше – до цілком певних концентрацій хімічних елементів у конкретних породах окремих регіонів «звикли» живі організми (від найпростіших до вищих) принаймні за мільйон років (четвертинний період). У деяких регіонах таке «звикання» й еволюція відбувалися не один, а багато мільйонів років.

Як приклад виникнення різких геохімічних відмінностей існування організмів можна розглянути частини біосфери з карбонатними і ультраосновними гірськими породами. У перших вміст Cr і Co відповідно в 100 і 1500 разів є меншим, ніж у других. Різняться ці породи (хоча і не на стільки контрастно) вмістом й інших елементів.

Для Со ГДК складає 0,005 %, для Сг – 0,01 %. Відповідно їхній кларковий вміст в ультраосновних породах – 0,015 % і 0,16 %. Так природа перекреслює ці ГДК для районів з ультраосновними породами, де уламки корінних порід навіть у ґрунтовому горизонті варто розглядати як джерела інтенсивного забруднення. Проте порівнюємо ці ж ГДК із кларком у карбонатних товщах (відповідно 0,00001 % і 0,0011 %), і картина різко зміниться. У цьому випадку вміст Со у породах, які утворюють ґрунт, у 500 разів є меншим порівняно з гранично допустимим, а Сг – майже в 10 разів.

Навряд чи організми будуть нормально розвиватися, якщо в ґрунтових горизонтах А і В вміст Со буде в 500 разів вищим, ніж у горизонті С (ГДК передбачають саме таку картину). До того ж треба врахувати, що відстань між горизонтами по вертикалі може бути не більше перших двох десятків сантиметрів. У всіх подібних випадках змінюється вміст (нехай і не так контрастно) і ще багатьох елементів.

Отже, з погляду геохімії природних утворень і екотоксикології обрати для всіх частин біосфери для будь-якої великої країни єдині ГДК неможливо, а орієнтування на цифри, що пропонуються, без урахування конкретної ландшафтно-геохімічної обстановки може призвести до екологічних ускладнень і навіть до катастроф.

5. Особливо варто врахувати, що для всіх живих організмів (включаючи людину) немає «корисних» і «шкідливих» хімічних елементів. Для нормального розвитку організму необхідні всі елементи, але тільки у певних концентраціях і формах знаходження в різних частинах біосфери.

Як відомо, елементи, які знаходяться в таблиці Д.І. Менделєєва нижче лінії поживних речовин, навіть при незначному підвищенні концентрації дуже швидко стають токсичними.

Різкі зниження вмісту елементів також спричиняють різні хвороби живих організмів, у тому числі і людини. Згадаємо J, F і низку інших елементів, нестача яких уже враховується у повсякденному житті (фторування води і зубної пасти, йодування солі і т. ін.).

Оцінюючи як токсичність хімічних елементів (при певних високих концентраціях), так і наслідки їхньої недостатньо високої концентрації, варто пам'ятати про вплив на організми значень абсолютного розкиду хімічних елементів, який встановився на континентах після утворення осадових порід і ґрунтів. Суттєве техногенне збіль-

шення або зменшення вмісту хімічних елементів насамперед може негативно вплинути на розвиток організмів для таких елементів: Вi (1,43), Ag (2,9), W (3,67), J (4), Be (6), Au (6), Br (6,2), P (6,47), Zn (8,67) (у дужках наведені значення АР).

Отже, при визначенні нормативних показників для кожного з хімічних елементів варто враховувати максимальну і мінімальну їхні концентрації, які обмежують вміст, що визначає умови оптимального розвитку організмів.

6. В останні десятиліття все більшу роль у біосфері починають відігравати техногенні сполуки, які не мають природних аналогів. Токсичність і час їхнього прояву для багатьох із них ще не відомі. Поки що зрозуміло, що вони «є чужими для конкретних природних умов», що їхній розклад і властивості продуктів розкладу варто вивчати. Вже класичним прикладом стало вивчення фреону і продуктів його розкладу, що впливають на потужність озонового слою, а врешті-решт – на виживання організмів. ГДК для більшості техногенних сполук немає і найближчим часом їх неможливо визначити.

7. ГДК враховують токсичність елементів (або їхніх певних сполук) по відношенню до людини. При цьому не береться до уваги їхній вплив на інші організми, зокрема і мікро, а також те, що біосфера – це особлива біокосна система, в якій тісно пов'язані і взаємозумовлені живі організми і косна (мінеральна) речовина. Зміни косної речовини (концентрацій, форм знаходження, закономірностей розподілу тощо) у певному районі поза сумнівом впливають на певні (можливо, на небагато з тих, що знаходяться в цьому районі) організми. Ними можуть бути віруси, бактерії, гриби або тварини. Безпосередньо для людей ці зміни можуть бути спочатку нешкідливими. Проте загибель або мутація певних видів організмів безперечно вплинуть на інші організми. У біосфері всі організми пов'язані між собою, а людина є частиною біосфери. Виділення будь-яких ГДК тільки для людини принаймні є безглуздим. Забруднюючи біосферу або її окремі частини речовинами, що спричиняють смерть або хвороби і мутації певних організмів, але є «нешкідливими» протягом якогось першого проміжку часі для людини, ми створюємо бомбу сповільненої дії [31].

10.3. Рекомендовані нормативні показники

Виступаючи за обмеження використання ГДК у практичній діяльності екологів, В.О. Алексеєнко [31] пропонує замість них інші, більш прийнятні показники допустимих концентрацій у конкретних природних умовах.

Зокрема, окремі великі регіони можна і зручно характеризувати місцевим фоновим вмістом хімічних елементів у ґрунтах, у поверхневих і підземних водах, в основних видах дикорослих рослин у конкретних геохімічних умовах. Оцінювати ці показники варто в геохімічних ландшафтах, що є аналогічними до досліджуваних, але які практично не зазнали техногенного впливу природних фонових концентрацій. Наприклад, для Донецького регіону як фон використовуються заповідники (Хомутовський степ, Кибан-Бик і т. п.).

При визначенні місцевого фонового вмісту доцільно досліджувати достатньо великі території. Встановлення місцевого фонового вмісту хімічних елементів для великих регіонів потребує проведення в значних обсягах спеціальних еколого-геохімічних досліджень. У зв'язку з цим поки що частіше використовується не місцевий фоновий, а кларковий вміст, що його розраховано для Землі загалом. Такий вміст хоча і не може вважатися цілком коректним для оцінки еколого-геохімічної ситуації в окремих регіонах, але об'єктивно характеризує концентрації елементів, при яких існує життя на Землі у сучасний (точніше доноосферний) етап її розвитку.

Як уже зазначалось, при оцінці безпеки життєдіяльності часто буває необхідно оцінити ситуацію, що змінилася під впливом певних техногенних процесів. Найбільш простою, але й найменш інформативною (можна сказати «напівякісною») буде оцінка яких-небудь наслідків у ГДК, що змінилися. Наприклад, вміст цинку в ґрунтах одного із сільськогосподарських ландшафтів (у верхньому орному горизонті) дорівнював 2 ГДК, а після будівництва автомобільної дороги став дорівнювати 3 ГДК. Зазвичай так оцінюють концентрацію забруднювачів в атмосферному повітрі міст і в поверхневих водах. Проте такій оцінці притаманні всі недоліки ГДК як нормативних показників.

Інший спосіб оцінки з використанням у ролі критерію показника абсолютного накопичення (ПАН) було запропоновано В. О. Алек-

сеєнком у 1994 році [32]. Показник абсолютного накопичення свідчить про те, яка маса того чи іншого хімічного елемента (його сполук) накопичилась унаслідок аналізованих процесів на одиниці площі в концентраціях, що перевищують регіональний фоновий вміст. Замість фонового вмісту (при відсутності даних) можна використовувати кларковий або ГДК. В останньому випадку оцінка хоча і буде кількісною, але зберігає всі недоліки ГДК. Звичайно ПАН вимірюється в тоннах на 1 км² для різних частин ландшафту (ґрунтів, вод, атмосферного повітря, рослин).

Проте часто для оцінки екологічної ситуації буває недостатньо встановлення ПАН. Так, накопичення в ґрунті 10 т/км² заліза є менш небезпечним, ніж 1 т/км² свинцю. Щоб краще це пояснити, підійдемо до оцінки «шкідливості» аналізованих елементів з погляду природного поширення елементів. Середній вміст у земній корі Fe (4,65 %) понад у 1000 разів перевищує середній вміст Pb (1,6 · 10⁻³ %). Отже, якщо внаслідок техногенезу в ґрунті накопичиться в 10 разів менше (за абсолютним вмістом) Pb, ніж Fe, то порівняно з його природним поширенням концентрація свинцю буде в сотні разів більшою, ніж заліза. При цьому небезпека для життя людини буде порушена більшою мірою саме концентрацією Pb.

Для того, щоб наблизити показники зміни ступеня безпеки життєдіяльності до природних закономірностей, В.О. Алексеєнко запропонував показник відносного накопичення (ПВН) хімічних елементів, який являє собою відношення надфонові кількості аналізованого елемента (звичайно в т/км²), що накопичився (винесений) в ландшафті (або в який-небудь його конкретній частині) за час, який цікавить дослідника, до регіонального (місцевого) фонового вмісту. Отже, ПВН можна розглядати як частку від ділення показника абсолютного накопичення на фоновий вміст у досліджуваній частині біосфери:

$$\text{ПВН} = \text{ПАН} / C_{\text{фон}}$$

Значення ПВН дає змогу встановити послідовність заходів швидкого реагування при екологічних катастрофах, провести попередню медико-екологічну оцінку забруднення кожним із полютантів, визначити ступінь впливу на безпеку життєдіяльності кожного із забруднюючих елементів.

Основні висновки за [31]:

1. Життєдіяльність людей еволюціонувала і перебігає зараз у певних природних умовах. Антропогенні процеси періоду формування ноосфери часто приводять до суттєвої зміни цих умов. Для адекватного відображення сучасної екотоксикологічної ситуації необхідним є введення певних показників, що унормовують рівень впливу основних техногенних чинників, які впливають на якість природного середовища.

2. Вплив фізичних (геофізичних) техногенних чинників, які негативно впливають на життя суспільства, звичайно припиняється після закінчення робіт, що зумовлюють їхню появу. Під час проведення певних видів робіт рівень впливу аналізованих факторів унормовують показниками техніки безпеки. Останні використовуються протягом багатьох десятиліть і змінюються по мірі використання нових приладів і технологій.

3-поміж техногенних чинників найбільш негативний вплив на життя людини здійснює іонізуюче випромінювання, пов'язане з радіоактивним забрудненням. Радіоактивне забруднення і його унормування багато в чому є подібними до особливостей та унормування техногенних геохімічних чинників.

3. Техногенні геохімічні фактори, з огляду на більшу тривалість їхнього впливу, можуть бути віднесені до найбільш небезпечних. На сьогодні їхнє унормування здійснюється здебільшого використанням ГДК і ГДВ. Ці показники мають низку суттєвих недоліків. Їхнє використання (навіть як попередніх орієнтирів) для великих території є дуже сумнівним.

4. Як показник, що унормовує концентрацію елементів в окремих частинах геохімічних ландшафтів (у ґрунтах, атмосферному повітрі, водах, тваринних і рослинних організмах), рекомендується використовувати регіональний геохімічний фон кожного з елементів у відповідній частині ландшафту. Такий нормативний показник найбільшою мірою відповідає конкретній природній обстановці.

5. При оцінці впливу певних процесів на безпеку життєдіяльності і при моніторингових дослідженнях доцільно визначати показники абсолютного накопичення (ПАН) і відносного накопичення (ПВН).

РОЗДІЛ 11

БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ДІЇ ЕКОТОКСИКАНТІВ

Біологічна токсикологія як частина загальної токсикології до-вкільля використовує весь арсенал хіміко-аналітичних методів, які придатні для виявлення і кількісного визначення мікродомішок токсикантів в об'єктах природного і навколишнього по відношенню до людини середовища. Проте специфічними для цієї науки є біологічні методи дослідження – біоіндикація і біотестування.

Традиційні хіміко-аналітичні методи дають ніби-то «моментальний знімок» картини забрудненості певних об'єктів (вода, ґрунт, донні відкладення та ін.) конкретними токсикантами. Проте вони не можуть відобразити стан екосистеми загалом. Наслідком антропогенного впливу на природні екосистеми є порушення структурного і функціонального характеру: зміна середньої біомаси популяцій, що входять до них, зменшення числа вищих таксонів, заміна домінуючих видів, поява нових форм, порушення співвідношення процесів продукції і деструкції органічної речовини, зміна потоків енергії в екосистемі тощо [34].

Хімічні методи дослідження, в принципі, не призначені для індикації таких змін. Більше того, на підставі тільки хіміко-аналітичної інформації можна побачити екотоксикологічні проблеми там, де їх насправді немає. Наприклад, у ґрунтах деяких регіонів відзначається підвищений вміст миш'яку. Внаслідок різноманітних біотичних і абіотичних процесів цей токсикант переходить у рухомі

форми, стає біодоступним і поширюється за харчовими ланцюжками. Проте угруповання нижчих і вищих рослин, що склалися в цих регіонах, не страждають від цього, оскільки вже адаптовані до такого рівня As. Разом з тим потрапляння рівноцінних кількостей миш'яку з антропогенних джерел в інші екосистеми може виявитися для них дуже несприятливим.

Характерною рисою методу біоіндикації є те, що на підставі інформації, яку отримують з його допомогою, можна зробити висновок про особливості навколишнього середовища і про зміни, що в ньому відбуваються. Прийоми біоіндикації людина використовує віддавна. Достатньо згадати, що в районах з підвищеною сейсмічною активністю поведінка тварин допомагає передбачити землетрус, що насувається. Або інший приклад: велика кількість у травостої кінського щавлю (*Rumex confertus*) свідчить про кислий характер ґрунту.

Як біоіндикатор зазвичай виступає певний біологічний вид або угруповання видів, за наявності, поведінкою або станом яких роблять висновок про особливості середовища життя і про природні або антропогенні зміни, що в ньому відбуваються. Біоіндикатор може слугувати для виявлення і визначення концентрацій забруднюючих компонентів. У цьому випадку оцінку забрудненості середовища життя (і біодоступності токсинів) здійснюють за відгуком організмів, що виявляється в певних фізіологічних реакціях, а також у накопиченні екотоксикантів в окремих тканинах і органах. Здатність до біонакопичення індикаторними організмами забруднюючих компонентів полегшує також їхнє визначення в об'єктах природного середовища традиційними методами аналітичної хімії: більш раціонально визначати ліпофільний токсикант (наприклад, диметилртуть або тетрахлордобензодіоксин), що присутній у водній екосистемі в ультрамалих кількостях, аналізуючи не саму воду, а жирову тканину хижої риби, яка перебуває на одному з вищих трофічних рівнів цієї екосистеми.

Зараз виявлено багато видів рослин і тварин, які вибірково накопичують у відношеннях $1 : 10^4$ – $1 : 10^6$ із навколишнього середовища мікроелементи й окремі класи органічних екотоксикантів. Якщо величини коефіцієнту біоконцентрування (B_{cf}) достовірно визначено, то при інструментальному хімічному аналізі тканин таких індикаторних видів можна знизити поріг виявлення в об'єктах навко-

лишнього середовища на чотири-шість порядків величини. Нечисленні сучасні хіміко-аналітичні методи забезпечують чутливість визначення (наприклад, хлорорганічних суперекотоксикантів) на рівні 10^{-15} . Разом з тим існує об'єктивна необхідність зниження порогу виявлення саме до таких значень концентрацій, оскільки ультрамалі кількості багатьох екотоксикантів при хронічному впливі призводять до патології, що достовірно діагностується в експериментах *in vivo* (на лабораторних тваринах).

Вважається, що індикаторний організм стає монітором, якщо може слугувати як для якісної характеристики, так і для кількісної оцінки стану середовища життя або екосистеми. Наприклад, молоді рослини тютюну (*Nicotiana tabacum*) є дуже чутливими до присутності у повітрі фотооксидантів – озону й органічних пероксидів. Оскільки зміна пігментації листя, що легко діагностується, внаслідок його некротизації лінійно залежить від вмісту в повітрі цих токсикантів, то використання рослини тютюну дає можливість зробити висновок про виникнення і ступень тяжкості «смогової ситуації». На використанні таких індикаторних організмів ґрунтується *біомоніторинг*.

У широкому розумінні моніторинг – це спостереження за яким-небудь об'єктом чи явищем. Під *екологічним моніторингом* зараз розуміють *комплексну систему спостереження, оцінки і прогнозу змін у природному середовищі під впливом антропогенних чинників з метою попередження виникнення критичних ситуацій*. Біомоніторинг є складовою частиною екологічного моніторингу і здійснюється шляхом спостереження за відгуком біологічних об'єктів (організм, популяція, угруповання організмів різних видів) на природні та антропогенні впливи. Відгуком може слугувати зміна метаболізму, захворюваність, зміна багаторічної динаміки чисельності популяції, деструкція біоценозу тощо.

Біологічні індикатори можна поділити на дві групи: **біоіндикатори рівнів забруднення** і **біоіндикатори стану екосистеми**. Перші являють собою організми-концентратори, з їхньою допомогою визначають вміст екотоксикантів в об'єктах природного і навколишнього по відношенню до людини середовища. Отже, виявлення біоконцентраторів насамперед слугує вирішенню екоаналітичних завдань. Біоіндикатори стану найбільш повно і прямо відповідають кінцевим

завданням екологічного моніторингу. Очевидно, що методологія вибору представників цих груп збігається не повністю.

11.1. Вимоги, які висуваються до біоіндикаторів

Навіть у межах окремих країн і тим більше континентів спостерігається значне розмаїття фізико-географічних умов життя рослин і тварин. У меридіональному напрямку змінюються рівень сонячної радіації, що надходить, середні температури всіх середовищ, а отже, тривалість вегетаційного періоду. У широтному напрямку варіюється ступінь зволоженості, клімат стає більш-менш континентальним. Разом із збільшенням висоти над рівнем моря збільшується приплив УФ-радіації і природний радіаційний (здебільшого за рахунок космічних променів) фон, але зменшується температура, певною мірою змінюється і хімічний склад атмосфери. Картина ще більш ускладнюється мозаїчністю ґрунтового покриву, наявністю великих і малих міст, транспортних та інших магістралей.

Унаслідок такої різноманітності стає складнішим дуже важливе завдання відбору *мінімальної* кількості об'єктів дослідження, робота з якими дала б можливість здійснювати порівняння отриманих даних і виділити невелику кількість універсальних, статистично вірогідних показників [34]. Такі показники мають перетворюватися у числову, графічну або іншу форму, зрозумілу особам, які несуть відповідальність за прийняття рішень у галузі охорони середовища навколишнього по відношенню до людини і природного середовища, а також в галузі прикладної екології.

Вимоги, що висуваються до біологічних індикаторів фонових рівнів забруднення, вироблені емпірично і головним чином зводяться до нижче наведеного [34]:

1. Широкий ареал. Ендемічні (місцеві) види і навіть види з вузьким ареалом не забезпечують охоплення всієї різноманітності фізико-географічних та інших умов достатньо великих регіонів (проте такі види можуть бути використані при визначенні регіонального фону забруднюючих компонентів і зрушень у специфічних для регіону екосистемах).

2. Евритопність. Види, що пов'язані з певними стадіями сукцесії, не підходять для біоіндикаційних досліджень. З іншого боку, при роботі з високоевритопними (широкорозповсюдженими) видами варто враховувати стадії сукцесії, на яких здійснюються спостереження. У протилежному випадку можуть бути помилки в інтерпретації результатів.

3. Осілість. Популяція буде адекватно відображати ступінь антропогенного впливу (у тому числі рівень забруднення), якщо вона постійно перебуває в певному регіоні і на всіх стадіях життєвого циклу контактує із забруднюючими компонентами. Максимально допустима міграція виду має обмежуватися одним ботаніко-географічним регіоном.

4. Антисинантропність. Види-індикатори повинні належати до природних суспільств і мають бути не пов'язані з людиною. Синантропні види, які харчуються біля населених пунктів, не можуть характеризувати забрудненість досліджуваного регіону і, з іншого боку, не відображають ступінь адаптації природних угруповань до забруднення.

5. Індикаційна пластичність виду. Найбільш зручним для біоіндикації забруднень є вид, який поєднує чутливість (яка виявляється в змінах, що реєструються, складу тканин, метаболізму або поведінки у відповідь на експозицію невеликих кількостей екоотоксиканта) і толерантність, тобто здатність функціонувати при потрапленні значних доз забруднюючих компонентів. При інших рівнозначних умовах перевагу варто надавати організмам із коротким життєвим циклом, накопичення екоотоксикантів у яких відображає їхній вміст у навколишньому середовищі у певний момент.

6. Достатня маса проби. Для отримання вагомих і придатних для зіставлення з визначеними в інших регіонах (або в інший час) результатів доводиться відбирати досить великі проби. При визначенні їхнього розміру можна скористатися таким методом. При моніторингових дослідженнях, як правило, відомим є коефіцієнт варіації (S) для окремих зразків при середній концентрації (C) компонента, що визначається. Тоді для заданої статистичної значущості результатів аналізів (D) необхідна величина проби (N) визначається співвідношенням

$$N = (S/D)^2.$$

Наприклад, при зіставленні забрудненості двох озер гексахлорбензолом пропонується використовувати як біоіндикатор осілого хижака – щуку. Відомо, що значення $D = 0,3$ є достатнім для виявлення статистично значущих відмінностей. При середній концентрації токсиканта в гомогенатах м'язової тканини щуки, що дорівнює 10 нг/г , попередньо визначена величина $S = 1,5$. Підстановка цих значень S і D у наведене рівняння дасть необхідний розмір проби $N = 25$ особин.

Ця вимога обмежує вибір індикаторів тими видами, чисельність і біомаса яких у межах досліджуваного району є достатньо високою. Суттєвою є відсутність сильних коливань чисельності особин обраного виду, що дає змогу проводити дослідження протягом кількох років.

7. Простота отримання й обліку. Перша із цих вимог може виявитися особливо важливою при організації широких досліджень, які охоплюють багато районів. Урахування таких показників, як чисельність, біомаса, статево-вікова структура популяцій тощо є необхідним для біоіндикації стану екосистем. Проте таке урахування буває також дуже корисним при індикації рівня забрудненості, який часто корелює з перерахованими показниками. Тому для розвитку біоіндикаційних методів та їхньої уніфікації велике значення має створення стандартних методик обліку.

8. Вивченість видів і внутрішньовидових таксонів. Легкість визначення спрощує процедуру відбору і запобігає появу невизначеності, пов'язаної з міжвидовими відмінностями метаболізму. Наприклад, складності в інтерпретації результатів дослідження можуть виникнути, якщо як індикаторну рослину обрано березу. З одного боку, використання її виявляється привабливим та обґрунтованим, оскільки береза належить до числа едіфікаторів лісної зони європейського континенту. Проте на ньому зустрічаються 34 види із роду *Betula*, які важко розпізнаються, схрещуються і дають дуже багато гібридних форм, що відрізняються метаболізмом.

Вимога вивченості стосується не тільки морфології, таксономії й екології видів, але також їхньої здатності накопичувати екотоксиканти.

Викладені вимоги часто виявляються суперечливими і важко поєднуються в якомусь одному індикаторному виді. Окрім того, конкретні умови певного регіону можуть впливати на обраний вид, змінюючи його індикаційні характеристики. Наприклад, при моніторингу забруднення екосистем важкими металами широко використовуються лишайники. Вони загалом відповідають вимозі чутливості та толерантності по відношенню до цих екоотоксикантам. Проте постійна присутність у повітрі навіть порівняно незначних кількостей діоксиду сірки призводить до пригнічення і подальшої елімінації лишайників.

Ці вимоги багато в чому мають відношення і до біоіндикаторів стану екосистем. Проте варто пам'ятати, що жоден із видів сам по собі не може слугувати цій меті: для характеристики стану необхідно мати набір біоіндикаторів, що являють собою як різні систематичні групи продуцентів, так і різні рівні трофічного ланцюжка консументів, а також редуцентів. Разом з тим число відібраних біоіндикаторів має бути мінімізованим.

11.2. Біоіндикація забруднень наземних екосистем

11.2.1. Ссавці-біоіндикатори

Зараз для біоіндикації забруднення наземних екосистем запропоновано використовувати ряд ссавців, які значною мірою відповідають вищенаведеним вимогам. Використання природних популяцій ссавців як індикаторів видів є виправданим ще і тому, що в медичній токсикології накопичено чимало даних, які стосуються впливу різних ксенобіотиків на лабораторних і домашніх тварин. Це суттєво спрощує вирішення багатьох методологічних проблем саме на ссавцях.

З-поміж уже визнаних і потенційних індикаторних видів є мешканці ґрунту і підстилки, що його вкриває, трав'яні від гризунів до крупних копитних і, нарешті, хижакі [34]. У табл. 11.1 згадані деякі з цих видів. З-поміж них можна знайти як консументів вищих порядків, так і масові домінуючі види консументів нижчих порядків із порівняно коротким життєвим циклом і стійкою динамікою чисельності популяцій.

Із комахоїдних великий інтерес становлять кроти. Вони широко поширені на всій території лісної зони, є евритопними, осілими і антисинантропними. Кроти є вищою ланкою трофічного ланцюжка по відношенню до ґрунтової мезофауни.

Таблиця 11.1

Сса्वці-біоіндикатори забруднення наземних екосистем

Індикаторний вид	Середовище життя	Харчова спеціалізація
Крот (<i>Talpa europaea</i> L. і <i>T. altaica</i> Nikolsky)	Ґрунт	Комохоїдні, ґрунтова мезофауна
Землерийка-бурозубка (<i>Sorex araneus</i> L.)	Лісова підстилка	Комохоїдні, мезофауна підстилки
Європейська руда полівка (<i>Clethrionomus glareolus</i> Schreber) і сибірська червона полівка (<i>Cl. rutilus</i> Pall.)	Лісова підстилка	Зеленоїдні
Ондатра (<i>Ondatra zibethica</i>)	Прибережна зона	Зеленоїдні
Косуля (<i>Capreolus capreolus</i>)	Лісова зона	Зеленоїдні
Куниця (<i>Martes lupus</i>) і соболь (<i>M. ribellina</i>)	Лісова зона	Хижакі, лісові гризуни
Лисиця (<i>Vulpes vulpes</i>)	Лісова зона	Хижакі, лісові і польові гризуни
Песець (<i>Alopex lagopus</i>)	Тундра і лісотундра	Хижакі, дрібні гризуни
Бурій ведмідь (<i>Ursus arctos</i>)	Лісова зона	Всеїдний

У підстилці, яка утворена травами, що загинули, і листям, яке опало, живе багато видів комах. Забруднюючі атмосферу компоненти осаджуються насамперед на підстилці. Тому комахи, які харчуються рослинними залишками, і різноманітні зоофаги утворюють харчовий ланцюжок, у якому відбувається швидка біомагніфікація. Вищим хижакам цього компонента екосистем є землерийки роду *Sorex*. Найбільш крупна з них, до того ж із широким ареалом поширення – бурозубка звичайна (*S. Araneus* L.).

З-поміж дрібних гризунів найбільший інтерес як біоіндикатори становлять хом'якоподібні – європейська рижа і сибірська червона полівки, які мають схожі риси екології та охоплюють усю лісову зону Євразії і в цьому сенсі доповнюють один одного, а також широко поширені тварини, які мешкають біля води, – полівка-економка й

ондатра. Полівки мають високу і достатньо стійку чисельність, тому використання їх в процесі біоіндикації забезпечує безперервність спостережень.

У більшості європейських країн визнання як біоіндикатор отримала косуля. Очевидно, парним (таким, що доповнює і взаємозамінює) для неї індикаторним видом може слугувати лось, ареал якого останнім часом поширився.

Промислові хижакі, що харчуються дрібними гризунами, – куниця і соболь – є схожими за екологією. Ареал їхнього поширення перекриває всю лісну зону Євразії. Проте для того, щоб використовувати ці види як парні індикатори, необхідно вивчити особливості накопичення ними екоотоксикантів у районах спільного життя.

Об'єктами промислу слугують також лисиця і песець. Характерною особливістю лисиці є те, що значна частина харчового раціону добувається нею на сільськогосподарських угіддях. Тому вона може слугувати індикатором забруднення полів отрутохімікатами сільськогосподарського призначення (різноманітними пестицидами) і важкими мінералами, що містяться в мінеральних добривах.

11.2.2. Грунтова мезофауна

Живе населення ґрунтів є надзвичайно багатим і різноманітним за видовим складом. Хижаки, окрім кротів, репрезентовані в них чисельними комахами-зоофагами, такими, як жулички (родина *Cara-bidae*). В європейській частині Росії і в Україні зустрічається понад 15 родів і декілька десятків видів жулички. Установлено, що незважаючи на високу поліморфність цієї родини, її представники є дуже схожими за здатністю накопичувати всі важкі метали, що підлягають контролю. Ця обставина робить різні види жулички взаємозамінними. Окрім того, спрощується їхнє визначення: воно може проводитися до роду (або навіть тільки до родини).

Як можливі біоіндикатори називають також і інших хижаків ґрунтової мезофауни, наприклад кістянок (ряд *Lithobiomorpha*). Найбільшим ареалом характеризується найчисленніший вид – *Monotarsobius curtipes* С. Koch.

Наземні молюски – равлики і слимаки – також широко поширені в лісовій зоні Росії і України: тут живе понад 100 видів, які належать до 18 родин. Як правило, молюски – поліфаги; багато видів є

рослиноїдними або міцетофагами. Вони активно накопичують різні екотоксиканти, у тому числі важкі метали, виявляючи достатньо високу толерантність до них. З'ясовано, що до організму слимаків екотоксиканти потрапляють не тільки з їжею, але також крізь зовнішні покриви і особливо крізь підошву ноги. Зараз вже виявлено як перспективні біоіндикатори декілька видів малюсків.

11.2.3. Рослинні біоіндикатори

Критерії вибору біоіндикаторів з-поміж рослин залишаються таким ж, як і у випадку ссавців та інших тварин. Для рослин найбільш критичними з погляду вибору стають вимоги індикаційної пластичності, а також внутрішньо- і міжвидових відмінностей у накопиченні токсинів. Рослини не можуть виконувати індикаційні функції, якщо не вивчені достовірно закономірності накопичення ними забруднюючих компонентів у різних органах (коріння, листя, кора, квіти) і залежно від віку, біомаси, пори року тощо.

При біоіндикації забруднення ґрунту і снігу важкими металами зараз у багатьох країнах використовують зелене моховиння роду *Pleurozium*, а також лишайники роду *Cladonia*, широко поширені в лісах бореальної зони. Під час руху з півночі на південь біомаса цих рослин у лісах зменшується і в надґрунтовому покриві починають переважати трави. Деякі із трав'янистих рослин, наприклад кульбаба (*Taraxacum*) або подорожник (*Plantago*), також можуть слугувати для індикації забрудненості сполуками важких металів.

Для контролю забрудненості повітря фотооксидантами використовуються молоді рослини тютюну. У табл. 11.2 наведені деякі рослини, що зараз визнані достатньо добрими біоіндикаторами забруднення атмосфери.

Таблиця 11.2

Рослини-біоіндикатори компонентів, які забруднюють повітря

Рослини	Забруднюючі компоненти	Симптоми ушкодження
Тютюн, шпинат	Озон	Некротичні плями на листі
Тютюн, кропива жалка, тонконіг однолітній	Пероксиацетилнітрат	Некротичні плями на листі
Люцерна, гречка, горох, подорожник великий	Діоксид сірки	Міжжилкові некрози і хлорози

БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ДІЇ ЕКОТОКСИКАНТІВ

Рослини	Забруднюючі компоненти	Симптоми ушкодження
Селера, махорка	Діоксид азоту	Міжжилкові некрози і хлорози
Епіфітні лишайники	Діоксид сірки + діоксид азоту	Зниження вмісту хлорофілу, зменшення розміру клітин водоростей
Лишайник <i>Cladonia rangiferina</i> (оленячий мох)	Радіонукліди ^{90}Sr , ^{137}Cs	Накопичення в сухій речовині
Гірчиця біла, кінський каштан, моховиння	Pb, Cu, Mn, Cd, Zn	Накопичення в сухій речовині

У багатьох регіонах північної півкулі зараз відбувається поступове розширення зони деградації лісних екосистем, спричинене антропогенним впливом. З'ясовано, що ступінь їхнього ушкодження не може бути пояснений дією таких окремо взятих негативних чинників, як збільшення вмісту в повітрі фітотоксичних фотооксидантів або осадження сполук важких металів. При одночасному забрудненні повітря цими токсикантами спостерігається синергізм (взаємне посилення) їхньої дії на основну складову лісів – деревну рослинність.

Традиційні прийоми моніторингу стану лісів, які ґрунтуються на виявленні морфологічних змін, реєструють вже наслідки, що далеко зайшли, і є непридатними для індикації початкових етапів деградації лісних екосистем. Проте морфологічним змінам передують зрушення в метаболізмі в рослинних тканинах, і на цьому може базуватися виявлення ранніх стадій ушкоджень. Зокрема, відзначено зміну, що достатньо легко реєструється методами хімічного аналізу, в корі деревних рослин низки вторинних метаболітів – фенольних сполук і терпенів – під впливом антропогенних забруднюючих компонентів, комах-шкідників і грибів [34].

11.2.4. Біоіндикація в прісноводних екосистемах

Основними методологічними прийомами, які використовуються при контролі якості природних вод континентів, є хімічний аналіз і біоіндикація. У комплексі вони утворюють основу екологічного моніторингу. Біоіндикація дає результати, що радикально відрізняються від результатів хімічних аналізів. Реакції, які виявляються під час біомоніторингу, показують відгук живих організмів на комбінований вплив токсикантів, що потрапили до екосистеми. Цей вплив не можна оцінити за результатами хімічного аналізу. Біоіндикація

дає інформацію про стан водної екосистеми загалом, оскільки вона відображає рівень забрудненості екотоксикантами-ксенобіотиками й органічними речовинами, що легко окислюються (сапробність), ступінь трофності водоймища.

Протягом останніх десятиліть відбувалося швидке накопичення даних про розподіл, шляхи міграції і вплив екотоксикантів на біоту прісноводних водоймищ. При розробці методів контролю якості прісноводних екосистем значна увага приділяється пошуку придатних біоіндикаторів забруднення і стану. Зокрема, було виявлено низку видів водних рослин, за якими можна робити висновок про вміст у водоймищах сполук важких металів. Проте з огляду на те, що мікроелементний склад рослин сильно залежить від місцевих, дуже змінних геохімічних особливостей і деяких інших умов зростання, індикація ступеня антропогенного забруднення з їхньою допомогою буває ускладненою. Немаловажним є те, що коефіцієнти біоконцентрування B_{cf} для рослин, як правило, є відносно невеликими. Тому перспективнішою вважається біоіндикація за допомогою тварин.

На користь цього висновку свідчать такі обставини:

- 1) тварини утворюють найбільш різноманітні екологічні зв'язки і перебувають на більш високих трофічних рівнях екосистем, що визначає високий ступінь біомагніфікації низки екотоксикантів;
- 2) вони є найбільш чутливими до біологічної дії екотоксикантів, а механізми дії останніх часто виявляються спільними для ряду класів тварин;
- 3) тварини-монітори, які активно переміщуються в екосистемах, на відміну від рослин, дають найбільш інтегровану оцінку забруднення середовища їхнього життя, яка не залежить від вузьколокальних геохімічних особливостей окремих абіотичних елементів екосистем;
- 4) тварини мають велику (порівняно з водними рослинами) тривалість життєвого циклу, що дає змогу отримати інтегровану також і за часом характеристику забруднення.

Таблиця 11.3

Коефіцієнти біоконцентрування (Bcf) (відносно води) деяких важких металів представниками різних груп гідробіонтів [35]

Вид	Коефіцієнт біоконцентрування						
	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Hg	Cr
Черевоніг молюски: <i>Limnaea stagnalis</i> L.	11800-67800	10100-13400	8300-13800	1300-2700	1100-2500	1000-6000	10-500
<i>L. lagotis</i> Schrank	14100-64200	7000-11800	8900-21200	1600-4700	-	-	28-500
Двостулкові молюски: <i>Sphaerium corneum</i> L.	30400-58300	1000-6400	6000-7600	500-1500	2400-18800	1300-4700	15-300
<i>Pisidium inflatum</i> Muhl- feld in Porro	15300-100000	600-34000	5800-7000	3500-14000	2700-18000	1300-6000	11-350
П'явка <i>Haemopsis sanguisuga</i> L.	560-2000	-	20500-28800	3300-4300	650-8500	2000-5000	8-1000
Ракоподібні <i>Asellus aquaticus</i> L.	-	-	17600-19800	19200-21400	1500-10500	2000-6500	-
Комахи: Хижий клоп	500-1000	1700-5000	1200-4400	860-2800	600-4700	1400-6700	2-300
<i>Ilyocoris cilioides</i> L. личинки імаго	1500-2000	2400-5500	3000-8500	1100-3500	550-8500	1800-3300	10-100
Хижий жук <i>Acilius canaliculats</i> Nic., імаго	4300-31300	1800-23000	3100-16800	700-2900	300-6500	2300-4500	17-670
<i>Dytiscus marginalis</i> L. личинки імаго	3000-225000	700-9700	4000-13700	510-1200	180-2300	2000-6000	7-500
Ручейник <i>Hydropsyche angustipennis</i> Curtis, личинки	20000-137500	-	3100-10100	-	130-600	1400-2700	40-330
Поденка <i>Heptagenia flava</i> Rostock, личинка	9200-11800	1900-10700	9200-16500	800-1400	150-900	600-2000	-
Веснянка <i>Nemoura cineria</i> Retz.	17700-140000	1500-15700	11700-15600	3500-13500	180-2500	1800-2300	7-330
Бабка <i>Sympetrum sanguineum</i> O.F. Muller личинки імаго	2800-7800	500-550	6000-7600	670-1400	750-1500	2000-3000	3-350
	3300-5000	-	2900-4600	280-1000	240-750	1800-2000	45-200

Риби, що ведуть осілий спосіб життя (непрохідні), також можуть виступати як біоіндикатори забруднення. Зокрема фінськими вченими для моніторингу забруднення озер і водоймищ метильованими формами ртуті використовувалась щука.

Верхні трофічні рівні у водних екосистемах займають не тільки хижі риби, але й рибоїдні птахи. Вже давно було з'ясовано, що для птахів, які харчуються рибою із забруднених ДДТ водоймищ, коефіцієнт біонакопичення сягає 500000. Дуже високими можуть бути рівні концентрування птахами важких металів і радіонуклідів, особливо радіоактивних ізотопів елементів-органогенів. Наприклад, ізотопи ^{32}P і ^{131}I , що їх отримують штучно, потрапили до річки Колумбія (США). Концентрація першого з них у воді знаходилася на рівні 30 нг/л, але його вміст у жовтку яєць водоплавних птахів сягав 6 мг/г, тобто коефіцієнт біоконцентрації ^{32}P склав близько $9 \cdot 10^6$.

Наведені приклади говорять про те, що, в принципі, птахи можуть слугувати біоіндикаторами забруднення. Проте вибір з-поміж них індикаторних видів ускладнюється тим, що крупні птахи, як правило, є рідкісними і мають значні за площею індивідуальні площадки для лову. Крім того, вони є малоплодючими, а міграції та кочування роблять їхній контакт із локально забрудненою територією періодичним або короткотривалим. Проте багато птахів все ж таки можуть використовуватися в біоіндикації, оскільки обмін речовин у них настільки інтенсивний, що навіть за короткий час в їхніх органах можуть акумулюватися значні кількості екотоксикантів.

11.3. Морські екосистеми

Екотоксиканти, що потрапляють до морів та океанів, розподіляються в них нерівномірно. Максимально забрудненими виявляються прибережні води, причому у вмісті токсикантів звичайно спостерігаються мозаїчність і зональність. Багато з них переважно локалізуються на межах розділу фаз (вода – повітря, вода – донні відкладення), де відбуваються складні і різноманітні фізико-хімічні і біологічні процеси.

Поверхня розділу «вода – атмосфера» слугує середовищем життя для сукупності організмів, що утворюють нейстон і плейстон. Нейстонні організми живуть біля поверхневої плівки, тому вони бі-

льшою мірою зазнають впливу нафтопродуктів і добре розчинних у них поліхлорованих сполук – пестицидів і поліхлорбіфенілів.

Значна частина забруднюючих компонентів, проходячи крізь товщу води у складі суспензій, осаджуються на дно. Тому вміст багатьох токсикантів у придонних і порових водах, а також у донних відкладеннях є набагато більшим, ніж у водній товщі. Заховані в донних відкладеннях органічні речовини і сполуки важких металів можуть знову потрапити до води. Таке «вторинне» забруднення зумовлено скаламучуванням осадків донними організмами (молюски, ракоподібні, деякі риби), але особливо інтенсивно воно відбувається при хвильовому і повітряному впливі, а також у процесі апвелінгу.

Унаслідок накопичення екотоксикантів у придонних водах і осадках найбільш уразливими виявляються малорухомі або прикріплені бентосні організми, які живуть у прибережних зонах. Сидячий спосіб життя і локалізація на невеликих глибинах сприяє використанню їх як біоіндикаторів.

Як індикаторні організми перевірялося широке коло видів водоростей, тварин і мікроорганізмів. Зараз визнається, що для з'ясування рівня забрудненості морських екосистем важкими металами найбільше підходять бурі водорості-макрофіти і молюски.

Бурі водорості (*Phaeophyta*) – фукуси, ламінарії, цитозіри, саргаси – накопичують важкі метали в менших кількостях, ніж це характерно для багатьох видів морських зелених і червоних водоростей-макрофітів і фітопланктону. Проте, на відміну від останніх, поглинання бурими водоростями іонів металів лінійно пов'язане з їхніми концентраціями в навколишньому середовищі. Окрім того, вони більш міцно утримують метали в своїх тканинах.

Здатність накопичувати значні кількості токсичних металів і при цьому виживати пов'язують з високим вмістом специфічних для відділу *Phaeophyta* полісахаридів – полімерів L-гулурунової і D-манурувої кислот, що називаються альгіновими кислотами. Їхні солі, альгінати, містяться переважно в клітинних стінках сланей, складаючи до 40 % маси сухих водоростей. Альгінові кислоти характеризуються високою спорідненістю із двовалентними іонами. Зв'язування ними іонів важких металів з утворенням нерозчинних альгінатів відбувається за механізмом іонного обміну. Тому виділе-

ні з бурих водоростей альгінати застосовують для виведення радіоактивного стронцію з організмів людини і домашніх тварин.

Очевидно, альгінові кислоти виконують не тільки структурні функції (подібно лігніну і целюлозі наземних рослин): ці полісахариди перешкоджають проникненню до клітин водоростей іонів токсичних важких металів. Міцність альгінатів, що утворюються, визначає виключно великий період напіввиведення зв'язаних металів. В експериментах з ізотопами заліза ^{59}Fe було з'ясовано, що час напіввиведення його для фукусової водорості *Fucus vesiculosus* складає близько 180 діб.

Найбільшу увагу як біоіндикатори привертають бурі водорості порядку *Fucales*, які утворюють три родини: фукусові (*Fucaceae*), саргасові (*Sargassaceae*) і цистозейрові (*Cystoseiraceae*). Це, зокрема, пояснюється їхнім широким поширенням – вони ростуть по всіх морях, окрім Каспійського й Аральського, причому самі стають об'єктом промислу (для отримання альгінатів, виробництва кормової муки і добрива). Деякі види фукусового добрива вживають у їжу.

У прибережних холодних морях західної і східної півкулі широко поширені фукуси (*Fucus vesiculosus*, *F. evanescens*), костарії (*Costaria costata*) і сцитосифон (*Scytosiphon lomentaria*). У більш теплих водах їм на зміну приходять саргаси (*Sargassum pallidum*, *S. mijabei*, *S. tosaene*), пельвеція (*Pelvetia wrightii*) і представники інших родів порядку *Fucales*.

Про рівні біоконцентрації іонів важких металів бурими водоростями можна зробити висновок за даними, які отримані в різних районах Приморського краю [36]. Вміст металів (мкг/г сухої маси) коливається в них у межах:

Залізо	22-258	Цинк	20-915
Марганець	2-175	Свинець	0,5-23
Мідь	1-9	Кадмій	0,4-8

Найбільші концентрації, як і варто було очікувати, були зареєстровані у водоростей, що ростуть біля гирла рік, які виносять значні кількості теригенного матеріалу й антропогенних домішок. Аналогічна картина спостерігалася і при дослідженні хімічного складу бурих водоростей біля узбережжя Англії, Ірландії,

Норвегії. Граничні значення концентрацій у водоростях Атлантики були набагато вищими і сягали (мкг/г сухої маси):

Залізо	2400	Цинк	3700
Марганець	250	Свинець	136
Мідь	300	Кадмій	31

Характерним є те, що підвищення вмісту цинку реєструвалося у водоростях із районів, які перебували під сильним антропогенним пресом. Очевидно, цей показник може слугувати своєрідним індикатором освоювання морського узбережжя людиною.

Поруч із водоростями в біоіндикації забруднення морських екосистем важкими металами використовуються двостулкові (*Bivalvia*) і червоногі (*Gastropoda*) молюски. Ці безхребетні тварини широко розповсюджені в прибережних водах усіх морів і звичайно утворюють великі популяції. Багато двостулкових молюсків (мідії, устриці, гребінці) вживаються в їжу. Крупні двостулкові молюски щодобово пропускають крізь мантійну порожнину багато десятків і сотень літрів води, що містить суспендовані часточки. Їхня здатність накопичувати токсиканти з неорганічних суспензій і, таким чином, характеризувати повне забруднення розглядається як перевага перед біоіндикаторами-водоростями. Проте метали набагато швидше виводяться з організмів цих тварин ($\tau_{1/2} \approx 2$ тижні), тобто можливість отримання з їхньою допомогою усереднених за часом показників забрудненості є обмеженою.

Дуже великі кількості свинцю, цинку і кадмію, що відповідно сягають 3100, 2370 і 140 мкг/г сухої маси, були виявлені в їстівних мідіях (*M. edulis*) із Хардагенфіорда (Норвегія). Деякі двостулкові молюски відрізняються унікальною здатністю накопичувати кадмій. Наприклад, у пектинах (*Pecten maximus*) з протоки Ла-Манш середній вміст Cd у розрахунку на суху масу склав 32,5 мкг/г, а в *Pecten novae-zelandiae* із затоки Тасман (Нова Зеландія) він перебуває в межах 210-300 мкг/г.

Так само, як і у випадку з водоростями, у молюсків існує особливий механізм зв'язування іонів важких металів, який забезпечує високу пластичність і дає їм можливість вижити в умовах як природних геохімічних аномалій, так і сильного антропогенного забруднення вод цими токсинами. У цитоплазмі молюсків із забруднених вод виявлені великі кількості водорозчинних низькомолекулярних біл-

ків-металтіонеїнів, які мають значну спорідненість з іонами металів. Молекулярні маси цих білків коливаються від 6 до 12 тис. При цьому вміст у них цистеїну сягає 30-35 %. Встановлено, що металтіонеїни з молекулярними масами до 25 тис. Д. а. синтезуються і в організмах хребетних тварин у відповідь на введення іонів кадмію, цинку, міді і ртуті.

У морських безхребетних у зв'язуванні, а отже, і в детоксикації деяких важких металів беруть участь не тільки металтіонеїни. У тканинах зябер, мантиї і травної залози мідії *M. galloprovincialis* були виявлені білки, які зв'язують мідь і мають відносно невисокий вміст цистеїну. Навіть у мідій, що не зазнали впливу іонів Cu^{2+} , були виявлені такі білки. Очевидно, вони здійснюють не тільки захисну функцію по відношенню до цитотоксичного впливу цього металу, але також грають важливу роль в основному метаболізмі життєво необхідної міді [32].

Водорості-макрофіти і молюски можуть також використовуватися як біоіндикатори забруднення морських екосистем органічними поліхлорованими сполуками. Дані про накопичення цих еко-токсикантів у гідробіонтах отримані для багатьох районів Світового океану, у тому числі для східної частини Балтійського моря [37]. У воді центральної частини Фінської затоки (бухта Колга) найбільші концентрації поліхлорованих біфенілів і суми ДДТ (ДДТ + ДДД + ДДЕ) у середині 1980-х рр. склали 6,9 і 0,13 нг/л відповідно. У водоростях *Fucus vesiculosus* (у розрахунку на сирю біомасу) середні концентрації ПХБ дорівнювали 9,4 мкг/г ($\text{Vcf} = 2170$), а суми ДДТ – 6 мкг/г ($\text{Vcf} = 46150$).

Вміст ПХБ і ДДТ у мідії їстівній із різних районів Балтійського моря в ці роки коливався від 33 до 109 і від 26 до 94 мкг/г сирі маси відповідно. Ще більшим він був у тканинах молюска-мулоїда *Mactra baltica*: 78-174 мкг/г ПХБ і 40-110 мкг/г ДДТ. І у водоростях, і в молюсках основні кількості цих ліпофільних еко-токсикантів містилися в жирових тканинах.

11.4. Біотестування і біоідентифікація забруднень

У системі контролю стану природних середовищ і екосистем важливу і самостійну роль виконує біотестування. Сутність цього методу полягає у визначенні дії токсикантів на спеціально обрані організми у стандартних умовах із реєстрацією різноманітних фізіологічних, біохімічних показників, показників поведінки. Біотесту-

вання широко застосовується для контролю якості природних і токсичності стокових вод, при проведенні екологічної експертизи нових технологій очищення стоків, при обґрунтуванні нормативів гранично допустимих концентрацій забруднюючих компонентів.

Застосування біотестування має низку переваг перед фізико-хімічним аналізом, засобами якого часто не вдається виявити нестійкі сполуки або кількісно визначити ультрамалі концентрації екотоксикантів. Досить частими є випадки, коли проведений сучасними засобами хімічний аналіз не показує наявності токсинів, тоді як використання біологічних тест-об'єктів свідчить про їхню присутність у досліджуваному середовищі. Біотестування дає можливість швидкого отримання інтегральної оцінки токсичності, що робить дуже привабливим його застосування при скринінгових дослідженнях.

На відміну від біоіндикаторів, однією з основних вимог до яких є толерантність, тест-об'єкти звичайно обирають з-поміж найбільш чутливих до забруднюючих компонентів видів. Інша важлива вимога полягає в тому, що вплив на тест-об'єкт токсиканта має викликати реакцію-відповідь, аналогічну або близьку до реакцій лабораторних тварин. Знання механізмів специфічної токсичної дії дає змогу послаблювати або посилювати дію токсиканта за допомогою спеціально підібраних фармакологічних засобів. Якщо останні характеризуються селективністю, то в ряді випадків стає можливим за допомогою тест-об'єктів не тільки виявити токсичний ефект, але й здійснити групову ідентифікацію токсиканта. Посилення дії за допомогою фармакологічних засобів дає можливість знизити поріг виявлення токсиканта, не застосовуючи його концентрування (прийом, що є звичайним при фізико-хімічному аналізі домішок).

Для оцінки якості вод з початку 1930-х рр. використовують дафнію (*Daphnia magna*). На сьогодні виконано чимало робіт із визначення дії на дафнію більшості ксенобіотиків, що їх знаходять у водних об'єктах. У законодавчому порядку цей веслоногий рачок включений до числа тест-об'єктів для оцінки якості води в багатьох країнах світу. Широко використовують для біотестування води і медичну п'явку (*Hirudo medicinalis*).

Розглянемо використання цих тест-об'єктів для виявлення й ідентифікації у воді деяких класів пестицидів. До найбільш токсичних хімічних сполук належать фосфорорганічні і карбаматні пести-

циди, що мають антихолінестеразну дію. До цієї групи входять і деякі бойові отруйні речовини (зарин, зоман, V-гази), знищення яких також призводить до забруднення природного середовища, включаючи водні об'єкти. Для виявлення у воді антихолінестеразних сполук звичайно використовують очищені холінестерази. В основі цього методу, що не відрізняється високою чутливістю, лежить здатність токсикантів знижувати активність ферменту.

Виявлення антихолінестеразних сполук більш ефективно може здійснюватися з допомогою дафній, які порівняно з мишами в 5-18 разів більш чутливі до карбаматних пестицидів і в 1000-75000 разів більш чутливі до фосфорорганічних сполук [34]. Методологія визначення зводиться до такого. Якщо в дафній, що їх вміщено у пробу води, яка проходить тестування, відзначається 50-100 відсоткова загибель, при вміщенні до тієї ж самої води з додаванням до неї алкалоїду атропіну (відомий антидот, м-холінолітик) токсична дія достовірно знижується, то це свідчить про наявність у пробі води сполук з антихолінестеразною дією. Так, при задаванні у воді концентрації атропіну 12 мг/л величина LD_{50} карбаматного пестициду аміностигмину для дафній збільшувалася з 12 до 84 мкг/л, тобто у сім разів.

З іншого боку, додавання до води, що досліджується, міорелаксанту дитиліну зумовлює зменшення напівлетальної концентрації антихолінестеразних пестицидів: загибель 50 % дафній спостерігається вже при концентраціях пестицидів на рівні 0,05-0,25 LK_{50} . Такий ефект дає можливість виявити антихолінестеразні токсиканти при їхньому вмісті в нетоксичних концентраціях і, що дуже важливо, реєструвати хронічний вплив.

В експериментах із медичними п'явками було також продемонстровано можливість селективного виявлення фосфорорганічних і карбаматних токсикантів. Летальність при отруєнні п'явок карбаматними пестицидами знижується в чотири рази, якщо тварин попередньо витримують у воді з додаванням *n*-холінолітику (1 мг/л) або вводять його внутрішньом'язово. Якщо токсична дія проби води, яка проходить тестування, запобігається тільки при одночасній обробці п'явок педифеном і яким-небудь іншим карбаматом, то це свідчить про наявність у пробі фосфорорганічних сполук [34]. У цьому випадку ми маємо справу з прикладом групової біоідентифікації токсиканта.

Окрім дафній і п'явок для біотестування застосовуються бактерії, водорості, вищі рослини, молюски, риби (здебільшого на ранніх стадіях розвитку) та інші організми. Кожен із цих об'єктів має свої переваги й обмеження, і жоден з організмів не може слугувати універсальним «тестером», однаково чутливим до всіх забруднюючих речовин. З іншого боку, недоцільно безкінечно розширювати коло біологічних тест-об'єктів.

За чутливістю і ступенем вивченності з-поміж інших тест-об'єктів, окрім дафній (*D. magna*, *D. pulex*), виділяються кілька видів мікроскопічних одноклітинних зелених водоростей із класу протококових (сцендесмус *Scenedesmus quadricauda*, хлорела *Chlorella sp.*) і п'ять-шість видів риб, як акваріумних, так і дрібних аборигенних (голець, гольян). Досвід токсикологічного нормування показує, що при використанні цих видів біотестуванням може бути охоплено понад 80 % забруднюючих воду хімікатів, що підлягають контролю.

РОЗДІЛ 12

ПРОБЛЕМИ ТРАНСКОРДОННОГО ПЕРЕНОСУ ЗАБРУДНЮВАЧІВ

12.1. Типи транскордонних забруднень

Забрудненням називаються будь-які зміни повітря, вод, ґрунтів або продуктів харчування, що здійснюють небажаний вплив на здоров'я, життєздатність або діяльність людини.

Звичайно забруднення оцінюється з погляду загрози тільки для людини, проте більш точним і більш слушним буде поширити це визначення і на інші форми життя.

Важкість впливу забруднюючих речовин визначають три чинники. Перший – їхня хімічна природа, тобто те, наскільки вони є активними і шкідливими для людини, рослин і тварин. Другий – концентрація, тобто вміст на одиницю об'єму або маси повітря, води або ґрунту. Третій чинник – сталість, тобто тривалість існування в повітрі, воді і ґрунті.

За масштабами забруднення поділяються на **локальні** (навколо промислових підприємств, тваринницьких комплексів, нафтобаз і т. ін.), **регіональні** (у межах області, басейну ріки, республіки, держави), **глобальні** (такі, що їх знаходять у будь-якій точці планети далеко від їхнього джерела – наприклад, хлорорганічні сполуки в яйцях пінгвінів в Антарктиді), **космічні** (у космічному просторі – наприклад, відпрацьовані сходи літальних апаратів і т. ін.).

Надходження до навколишнього середовища забруднювачів, які безпосередньо утворюються під час природних, природно-антропо-

генних і суто антропогенних процесів, відносять до **первинного забруднення**. Якщо речовина, яка потрапляє до навколишнього середовища, не спричиняє негативних наслідків, але під час фізико-хімічних процесів, що відбуваються безпосередньо в середовищі, стає небезпечною, то таке забруднення називають **вторинним**. Наприклад, фреони, які потрапляють до атмосфери, самі по собі не є небезпечними, проте під впливом ультрафіолетового випромінювання Сонця вони відщеплюють атом хлору, який може взаємодіяти з озonom, знищуючи його.

За характером утворення забруднення поділяються на **природні** й **антропогенні**. Природне забруднення зумовлюється природними причинами, без впливу людини або внаслідок її віддаленого опосередкованого впливу на природу. Забруднення у вужчому розумінні називається **природним**, якщо відбувається без будь-якого впливу людини на природні процеси; як правило, це катастрофічні процеси – потужне виверження вулкану, селевий потік і т. п.

Сюди ж варто віднести й **геохімічне забруднення**, яке виникає під час утворення і розвитку нашої планети. Воно може бути як позитивним, так і негативним. У першому випадку в певній місцевості є надлишок якого-небудь елемента, а в другому випадку – нестача. Нестача в їжі літію призводить до зростання психічних розладів, нестача фтору у воді призводить до карієсу, нестача йоду стає причиною появи базедової хвороби. Проте нестачу елементів досить легко компенсувати, вводячи до їжі відповідні добавки. Так, фторування води у центральних районах Москви дало зниження захворювань зубів на 20 %, йодування харчової солі дає змогу повністю позбавитися від загрози появи ендемічного зобу та ін. Натомість послабити вплив надлишку якого-небудь елемента майже неможливо. Позитивні геохімічні забруднення призводять до сильних токсикозів, які впливають на людину повільно. Приміром, так звана «коряжна хвороба», на яку хворіли мешканці берегів ріки Урови, що у Східному Сибіру. Це було пов'язане з підвищеною концентрацією у природних водах одного з важких металів – стронцію [14].

Забруднення, які виникають унаслідок господарчої діяльності людини, називають **антропогенними**. Антропогенні забруднення поділяються на **промислові** (зумовлені окремим підприємством або всією галуззю промисловості), **сільськогосподарські** (виникають

при застосуванні добрива, використанні отрутохімікатів, скидах відходів тваринництва і інших діях, пов'язаних із сільськогосподарським виробництвом), **військові** (виникають унаслідок роботи військової промисловості, військових випробувань і військових дій; сюди можна віднести затоплення хімічних боєприпасів і вибухових речовин, наслідки знищення хімічної зброї і наслідки військових дій).

За своєю природою всі забруднення поділяються на фізичні, фізико-хімічні, хімічні, біологічні і механічні.

Фізичне забруднення пов'язане із зміною фізичних параметрів середовища: *температури* – теплове забруднення; *хвильових параметрів* – світлове, шумове, електромагнітне забруднення; *радіаційних параметрів* – радіаційне, радіоактивне забруднення.

Єдиною формою **фізико-хімічного** забруднення є *аерозольне* забруднення, тобто забруднення повітря дрібнодисперсними рідкими і твердими речовинами; прикладом такої форми забруднення є промисловий смог або просто дим.

Проникнення до навколишнього середовища хімічних речовин, що були відсутніми в цьому середовищі раніше або таких, що змінюють природну концентрацію до рівня, який перевищує звичайну норму, відносять до **хімічного** забруднення. Сюди належить забруднення важкими металами (свинцем, ртуттю, кадмієм та ін.), пестицидами, окремими простими або складними хімічними речовинами.

Біологічне забруднення пов'язане із внесенням до навколишнього середовища і розмноженням у ньому небажаних для людини організмів, а також із проникненням або внесенням до природних екосистем таких видів організмів, які є чужими для цих спільнот і зазвичай там відсутні. Варто наголосити, що в цьому визначенні суттєвою є друга частина. Дійсно, руйнування відбуваються при змінах біоценозу. Так, внесення до ґрунту дощових черв'яків, які є характерними для ґрунтів, тільки покращує їхні параметри; натомість переселення судака до озера Балхаш призвело до зникнення смачної рибки маринки, оскільки судак її всю з'їв.

Біологічне забруднення може бути свідомим (інтродукція рослин і тварин, застосування біологічної зброї), випадковим (занесення бур'янів і шкідливих комах разом із продукцією, що імпортується або завозиться з інших регіонів: колорадський жук, амбро-

зія багаторічна та ін.). Забруднення навколишнього середовища мікроорганізмами є **мікробіологічною** формою біологічного забруднення, а забруднення біогенними речовинами (виділення, мертві тіла та ін.) – **біотичною** формою.

Забруднення середовища агентами, які здійснюють несприятливий механічний вплив без фізико-хімічних наслідків (наприклад, сміттям), називають **механічним** забрудненням. Таке виділення є дещо умовним, оскільки фактично засмічення завжди супроводжується негативними фізико-хімічними наслідками.

12.2. Забруднення повітря

На жаль, далеко не всі усвідомлюють дійсну загрозу забруднення повітря. Якщо оцінити вплив забруднення повітря на захворюваність за числом випадків захворювання, то в загальній захворюваності їхня частка складає 17 % для дітей і 10 % для дорослих. Забрудненням повітря зумовлені 41 % захворювань органів дихання, 16 % захворювань ендокринної системи, 2,5 % онкологічних захворювань в осіб у віці від 30 до 34 років і 11 % – в осіб 55-59 років (Держдоповідь-95).

За даними цього ж джерела, в тих містах, де концентрація бенз(а)пірену перевищує ГДК в 2-4 рази, частотність захворювань на рак в осіб старше 40 років підвищена на 12-20 %, а при перевищенні чотирьох ГДК ВаР – на 22-24 % порівняно з містами, в яких концентрація ВаР є нижчою ніж дві ГДК. Діоксид азоту і діоксид сірки, а також промисловий пил спричиняють онкологічні захворювання, якщо концентрація будь-якого з них перевищує ГДК більш ніж удвічі.

Завдяки діяльності людини до атмосфери потрапляють найрізноманітніші речовини в газоподібному, твердому та аерозольному стані. Кількість деяких з них відображено в табл. 12.1.

Таблиця 12.1
Вміст молекулярних компонентів в атмосфері [38]

Компонент	Антропогенне попадання до атмосфери, млн т/рік	Час перебування в атмосфері біля поверхні Землі
Діоксид вуглецю	$2 \cdot 10^4$	8 років

Компонент	Антропогенне попадання до атмосфери, млн т/рік	Час перебування в атмосфері біля поверхні Землі
Оксид вуглецю	300	0,1-3 роки
Водяна пара	6	10 днів
Діоксид сірки, сульфати	70	5 днів
Сірководень	70	0,5 днів
Оксид азоту	100	5 днів
Діоксид азоту	100	5 днів
Аміак	4	1-5 днів
Вуглеводні	50	1-5 днів
Метали	600	3 роки
Фреони	1,0	30-70 років

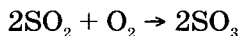
До атмосфери Землі щорічно поступає біля 1 км³ пиловидних часточок, значна частина яких може знаходитися в атмосфері у завислому стані протягом кількох років. Аерозольні часточки мають різноманітний хімічний склад. Найчастіше це сполуки кремнію, кальцію, вуглецю (незгоріле вугілля, сажа, смола), оксиди заліза, магнію, марганцю, цинку, міді, нікелю, свинцю, олова, вісмуту, селену, миш'яку, берилію, кадмію, хрому, кобальту, молібдену, а також цемент, азбест, ароматичні та аліфатичні вуглеводні, солі карбонових кислот.

Усі речовини (у тому числі й аерозолі), що потрапляють до атмосфери в результаті життєдіяльності людини, називають **первинними забруднювачами**.

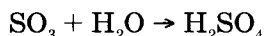
Антропогенні викиди зумовлюють не тільки зміну фізичного складу атмосфери, але й спричиняють ряд хімічних реакцій між стаціонарними складовими атмосфери й компонентами, що надійшли.

Атмосфера стає багатокомпонентною системою із змінними перемінними за складом і термодинамічними параметрами, і передбачити всі процеси практично неможливо. Проте деякі з них виявляють себе досить чітко. У результаті утворюються **вторинні забруднювачі**.

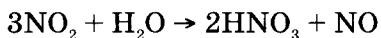
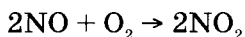
Наприклад, викид а атмосфери SO_2 спричиняє реакції фотохімічного окислення:



Для перебігу реакції достатньо незначної кількості озону або діоксид азоту. SO_3 , що утворюється взаємодіючи з водяною паром, утворює туман сірчаної кислоти, а в хмарах її крапельки:



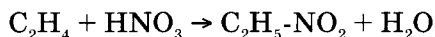
Аналогічні реакції проходять і з оксидами азоту:



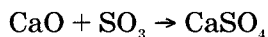
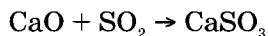
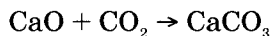
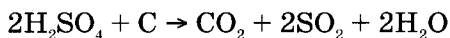
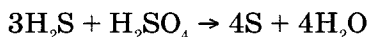
У результаті в хмарах накопичуються краплі кислот, що призводить до появи «кислих» дощів. Водневий показник (рН) такого дощу може сягати величини 1,5, яка далека від нейтрального середовища (7). Так, спостереження за цим показником у Києві показали в окремі періоди рН = 4, що відповідає вмісту сірчаної кислоти 9,8 г/м³.

Варто зауважити, що діоксид сірки, попадаючи до атмосфери у сухе повітря може не перетворюватись на кислоту, а переноситись із повітрям на далекі відстані й утворювати при контакті із хмарами кислотні дощі далеко від місця викиду.

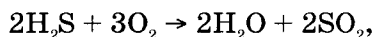
Утворення в атмосфері кислот зумовлює й інші реакції, наприклад, із вуглеводнями:



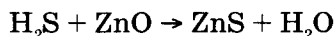
а також:



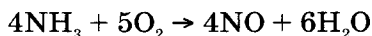
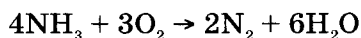
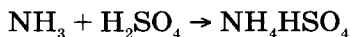
Сірководень в атмосфері поступово окислюється:



а також може взаємодіяти з іншими забруднювачами:

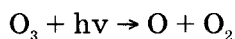


Поява в атмосфері аміаку спричиняє такі реакції:

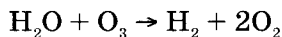


Багато із цих реакцій у звичайних умовах проходять із дуже малою швидкістю. В атмосфері, особливо в хмаровому шарі, і у присутності аерозолів оксидів металів і металоорганічних сполук, їхня швидкість зростає. Значну роль у цьому відіграють озон, сонячне світло й радіоактивне випромінювання.

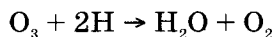
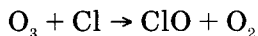
Хлоровані органічні сполуки, такі, як фреони, пестициди в атмосфері реагують з озоном. Озон також розпадається під дією жорсткого ($\lambda < 1,1$ мкм) ультрафіолетового випромінювання:



При цьому вміст озону в атмосфері знижується. В атмосфері з'являються «озонові діри», місця, де ультрафіолетова радіація не затримується й поступає на земну поверхню. За дослідженнями, до руйнування озону причетні біля 160 хімічних реакцій, в яких взаємодіють понад 40 різних сполук. Одна з гіпотез стверджує, що руйнування озону викликають газогідрати – тверді сполуки газу з водою. Наявність в атмосфері газів і води приводить до утворення твердих гідратів, що являють собою концентровані реакційноздатні центри, де за рахунок фотолізу проходять процеси:



Обидві реакції проходять у кислому середовищі. Крім цього, проходять реакції:



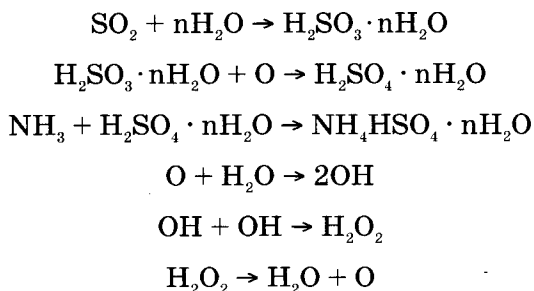
На озон впливають не тільки фреони. Політ літака й ракети також є причиною зменшення озону в атмосфері. Виснаження озонового шару дозволяє ультрафіолетовому випромінюванню вільно діставатися поверхні Землі, що може викликати зростання ракових захворювань і зменшити ефективність нашої імунної системи. Це також може негативно вплинути на врожай, рослинність, живі ресурси моря, навіть на планктон. У випадку повної руйнації озонового шару у вчених не буде ніяких засобів для його відновлення.

Оксиди хлору й сам хлор утворюються при окисленні твердого палива ракет. Тільки при одному запуску космічної ракети в атмосферу викидається біля 200 т хлору і його сполук. Утворення органічних радикалів приводить до ряду органічних реакцій з утворенням циклічних та гетероциклічних сполук, карбонових кислот та інших сполук.

У результаті радіоактивного випромінювання в атмосфері проходить збудження, дисоціація, іонізація молекул і атомів, що значно активізує їх.

При дії атомарного кисню на вуглеводні утворюється озон, формальдегід, акролеїн та інші сполуки.

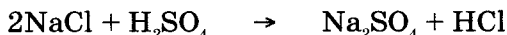
Аерозолі, утворені з компонентів антропогенної діяльності, створюють додаткові центри проходження окислювально-відновних фотохімічних реакцій, а також реакцій приєднання:



При взаємодії аерозольних часточок із газами у атмосфері утворюються солі та похідні вуглеводнів.

Наприклад, якщо оксид NO_2 і аерозоль NaCl присутні у вологому повітрі, проходять реакції:

у присутності H_2SO_4



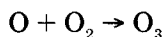
Якщо в атмосферу Землі потрапляє 10-90 млн т/рік аерозолів антропогенного походження, то за рахунок реакції в атмосфері додатково утворюється сульфатів 130-200 млн т/рік, нітратів – 30-35 млн т/рік, вуглеводнів – 15-90 млн т/рік.

При певних погодних умовах антропогенні викиди первинного й вторинного походження призводять до утворення фотохімічного туману (смогу), що являє собою багатокомпонентну суміш газів і аерозольних часточок, зокрема озону, оксидів азоту і сірки, органічних пероксидів.

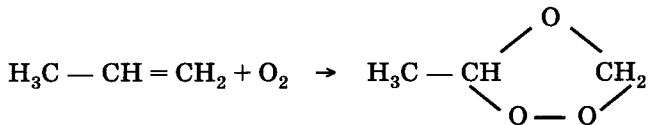
Інтенсивна сонячна радіація, безвітряна погода сприяє дисоціації молекул NO_2 :



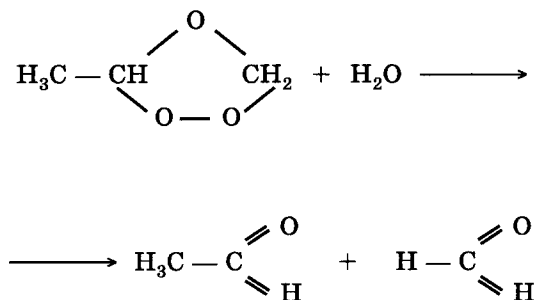
Утворення атомарного кисню спричиняє реакцію утворення озону:



Озон вступає в реакцію з олефінами вихлопних газів:



Озоніди, що утворюються, гідролізують з утворенням альдегідів:



Паралельно проходить розщеплення алкенів за місцем подвійного зв'язку з утворенням уламків молекули і накопиченням озону. Озон окислює вуглеводні, альдегіди, утворюючи сильно реакційноздатні органічні пероксиди, що утворюють вільні радикали, викликаючи ланцюгові реакції.

Діоксид вуглецю не поглинає сонячних променів і пропускає їх до поверхні Землі. Земна поверхня нагрівається й випромінює довгохвильові інфрачервоні промені. Таке проміння добре поглинається діоксидом вуглецю. Результатом цього процесу є підвищення температури в нижніх шарах атмосфери (парниковий ефект). Ріст середньої температури на $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ за сто років багато спеціалістів пояснюють саме накопиченням діоксиду вуглецю в атмосфері.

Сажа як компонент диму має велику здатність поглинати сонячне світло, що є перешкодою для проходження сонячних променів до поверхні Землі. Це призводить до похолодання.

Складний і сильний вплив на стан атмосфери здійснює війна й особливо використання атомної зброї. Величезна кількість пилу, що піднімається у висоту на десятки кілометрів і поширюється на величезні території, призводить до утворення димових хмар, які не пропускають сонячного світла, охоплюючи величезні території нічною темрявою. Результатом цих процесів буде зміна клімату на значних територіях. Вибух атомної бомби спричиняє вихід в атмосферу радіоактивних елементів, які поширюються в атмосфері на далекі відстані, у результаті в атмосфері посилюються радіаційно-хімічні процеси. Високі температури при вибуху викликають масові руйнування й пожежі.

Таким чином, людина своєю діяльністю приводить до виділення в атмосферу багатьох різних речовин і фізичних факторів.

У результаті змінюється хімічний склад атмосфери і її фізичні параметри. Ця зміна призводить до порушення рівноваги, встановленої природою протягом віків. Відновлення цієї рівноваги проходить досить складно, оскільки кількість «порушників рівноваги» є великою. Відновлення відбувається шляхом хімічних, радіаційно-хімічних процесів у атмосфері, їхнім впливом на процеси на Землі, включаючи і біологічні, в тому числі і людину [38].

12.2.1. Забруднення повітря автомобілями

Статистика Всесвітньої організації охорони здоров'я свідчить, що понад 70 % дитячих хвороб (і дорослих також) спричиняється вихлопними газами автомобілів.

У 1990 р. втрати бюджету, пов'язані з погіршенням здоров'я населення в колишньому Радянському Союзі, склали 60 млрд рублів у поточних цінах того року. За даними Держдоповіді-95, викиди від автомобілів понад ніж у 150 містах Росії вже перевищують промислові викиди. Величезне зростання парку автомобілів при найсильнішому спаді виробництва і масовому зниженні рівня життя населення є ще одним із парадоксів перехідного періоду в Росії і в Україні.

Провідні фахівці вважають, що якщо не відбудеться радикальних змін або нових відкриттів (палива чи двигунів), то альтернативою може стати повна відмова від автомобілю як засобу пересування – цей транспорт буде занадто небезпечним.

Фактично в Москві автомобілі несуть відповідальність за 72,3 % забруднення повітря (доповідь головного санітарного лікаря Москви М.М. Філатова). Результат: в 1990 р. в Москві народилося 94154 дитини, але тільки 31385 з них були здоровими – лише одна третина. М.М. Філатов стверджує, що щорічно в Москві вмирає на 5-7 тисяч більше людей ніж народжується (дані 1992 р.). Це означає, що корінне населення Москви вмирає. Така саме ситуація є характерною для багатьох інших країн СНД.

У чому ж полягає відмінність між країнами СНД і Заходом?

Основна відмінність пов'язана з тим, що в країнах СНД виробляється значна кількість етильованого бензину, у той час як тільки 25 % бензину виробляється без свинцевих добавок, тобто без тетраетилсвинцю. Це значить, що на автомобілі не можна ставити каталітичні конвертори для додаткового спалювання вихлопних газів, оскільки свинець отруєє каталізатор і ту платину, яку з великими труднощами за полярним колом добувають в Норильську і використовують для очищення атмосфери західних міст.

Тетраетилсвинець – дуже отруйна речовина, і її застосування серйозно ускладнює міські екологічні проблеми. Так, навіть у досить чистій Костромській області 50-метрова зона вздовж основних

автошляхів області забруднена сполуками свинцю в 10-15 разів вище фонового рівня. У Великобританії етильований бензин продавали нарівні з неетильованим, проте всі нові машини мали каталітичні доспалювачі і, автоматично, їхні господарі не могли використовувати етильований бензин. Відбувалося поступове витиснення «брудних» автомашин. К 2000 р. продаж етильованого бензину було заборонено. У США замість етильованого бензину на бензозаправках продають розчин тетраетилсвинцю, який водій за своїм бажанням може додавати до свого баку, проте і тут всі нові машини не випускаються без допалювачів. Для країн СНД перехід на неетильований бензин є малоймовірним. Доброю альтернативою могли б стати порівняно доступні і недорогі кисневі добавки до бензину, які могли б витіснити етильований бензин і знизити загальну загазованість повітря в містах [14].

Взагалі, світова нафтопереробна промисловість дає досить багато різних за своєю токсичністю відходів, тільки частина з яких потрапляє на рекуперацію (див. табл. 12.2).

Таблиця 12.2

Джерела потрапляння до екосфери і способи видалення (переробки) промислових відходів нафтопереробних заводів [39]

Вид відходів	Джерела	Способи видалення
Плавикова кислота HF	Колона для алкілування	Хімічні реакції із солями алюмінію і кальцію
Фурфурол, інші органічні сполуки	Витоки установки для відділення парафіну	Контроль витоків, термічна обробка
H ₂ S і меркаптани	Установки для знесірчення; колона для алкілування і промивки	Повернення до процесу для виробництва сірки, спалювання газів
Натрієвий луг	Колона для перегонки під вакуумом та алкілування; обробка бензину і керосину	Нейтралізація, повернення до процесу
Феноли	Високовакуумна і каталітична перегонка; обробка керосину	Немає концепції
Феноляти	Обробка бензину	Немає концепції
Тетраетилсвинець	Шлам із бензосховищ	Повернення і переробка в основного виробника

Вид відходів	Джерела	Способи видалення
Біоциди	Шлам із охолоджуючих установок	Немає концепції
Осадки	Очистка дна гаваней	Твердіння і складування
Біологічний мул	Установки для біологічного очищення	Спалювання

12.2.2. Транскордонне забруднення повітря сполуками сірки та азоту

У наш час колосальної кількості промислових викидів, тотального переміщення транспортних потоків і масової міграції людей проблеми транскордонного переносу стають дуже актуальними. Особливо великий внесок в транскордонний перенос забруднювачів роблять газові складові атмосфери. Наприклад, загальний викид сполук сірки (у перерахуванні на сірку) у повітря в 1992 р. складав 8,5 млн т, а оксидів азоту – до 6,5 млн т. К 1995 р. ці цифри збільшилися, унаслідок чого кислотність атмосферних опадів у Північно-Західному, Центральному, Центральньо-Чорноземному, Уральському районах, а також у Кемеровській області в 1995 р. сягала значень рН 3,1-3,2, тобто дощі є досить сильним розчином кислоти.

Дуже багато сірки й оксидів азоту переноситься до Росії з-за кордону, навіть з Англії Росія отримує 52,3 кілотони оксидів азоту на рік (див. табл. 12.3). Це, звичайно, залежить від тих вітрів, що переважають. У 1994 р. 48 % сірки, яка випала на Європейську територію Росії, було принесено із Заходу. Ця ж сама проблема є дуже гострою для Голландії та інших західних країн. Для кислотних дощів немає кордонів. Проте не можна звинувачувати в цьому лише Захід. У цьому ж 1994 р. Росія сама «експортувала» повітрям 190 тис т сірки. У Росії є два величезні заводи, які виробляють кислотні дощі, – Норильський комбінат і нікелевий завод «Печенганікель» на Кольському півострові. Вони обидва розташовані на північ від Полярного кола. Не дивно, що ліса і тундра навколо них пригнічені; як вважають деякі фахівці, ці зміни є незворотними.

Таблиця 12.3

Основні країни – забруднювачі території Російської Федерації сполуками сірки та оксидами азоту [39]

Країна	Кількість S, кг/рік	Кількість N, кг/рік
Україна	405	117,8
Германія	194	87,2
Польща	150	63,1
Білорусь	91	31,3
Чехословаччина	82	31,7
Румунія	66	-
Фінляндія	28,9	-
Великобританія	-	52,3

Норильський завод викидає 26 % російського SO₂ (2,4 млн т у 1991 р.), і ця кількість не зменшується, а навпаки, зростає. Дуже складно впровадити процес очистки, поєднаний із виробництвом сірки, оскільки на неї немає попиту в цьому районі. На жаль, у цьому місті не думають про негативні наслідки цього процесу. Вся Архангельська область і більша частина Сибіру зазнає впливу цих викидів. Ця зона сягає на захід до Кольського півострову. Відносно новий нікелевий завод на Кольському півострові працює на норильській руді, і результатна складова виходів сильно зачіпає Норвегію і Фінляндію. Разом з тим проект реконструкції «Печенганікель», запропонований фінською фірмою «Сутукумну» було відхилено через високу вартість (близько 900 млн доларів США). Проблема залишається відкритою [14].

12.2.3. Методологія підходу до вирішення питань попередження забруднення атмосфери

Фізичний стан людини і її поведінка залежать від багатьох факторів. Серед них: хімічний склад і фізичні параметри атмосфери. Під дією забруднювачів повітря змінюються нормальні зв'язки між біохімічним процесом і поведінкою людини. В основі вивчення живих організмів лежить гіпотеза про те, що поведінка людини визна-

чена генетично. У процесі життя людина набуває інших ознак поведінки. Основною причиною зміни поведінки є нейрохімічні процеси, що протікають у нервовій системі. Хімічні речовини повітря змінюють перебіг цих процесів, у результаті змінюється поведінка людини. Процес взаємозв'язку між біохімічними процесами і здатністю організму реагувати на забруднювачі атмосфери дуже важливий, оскільки він визначає стійкість до захворювань і здатність виживати. Чутливість до змін хімічного середовища визначається через граничне значення хімічного компонента, до якого поведінка людини коливається в межах природних параметрів. При підвищенні цього граничного значення спостерігається зміна поведінки чи поява таких реакцій, що порушують параметри поведінки. Пристосування до певних змін якого-небудь компонента повітря призводить до послаблення пристосування до інших компонентів. Існують так звані екологічні пастки, викликані процесами пристосування. Наприклад, токсична дія оксиду вуглецю CO виявляється при концентрації 1000 млн^{-1} втратою свідомості через одну годину, через чотири години – смертю. Дослідження показали, що навіть дуже малі кількості CO, що утворюють 2-5 % карбоксигемоглобіну в крові, викликають порушення поведінки людини, не відчутні для самого потерпілого.

Другим прикладом такої екологічної пастки може слугувати пестицид діізопропілфторофосфат (ДФФ), який при дуже низьких концентраціях викликає порушення поведінки: порушується риторика, рефлексії, гальмуються процеси засвоєння знань.

Встановлення величини граничного значення вмісту хімічного компонента повітря, що не викликає зміни поведінки і здоров'я людини – це трудомісткий, довготривалий, але дуже важливий етап роботи.

Саме на підставі таких даних розробляються граничнодопустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі. До шкідливих речовин відносять хімічні речовини природного чи штучного походження, дія яких на біологічні системи може привести до негативних наслідків.

Граничнодопустима концентрація – це норматив, що встановлює концентрацію шкідливої речовини в одиниці об'єму повітря, які

при дії на організм протягом певного проміжку часу, практично не впливає на здоров'я людини і не викликає негативних наслідків у нащадків. Вимірюється ГДК в $\text{мг}/\text{м}^3$ або в $\text{мкг}/\text{м}^3$.

Оскільки діяльність і проживання людини охоплює три територіальні зони: робоче місце, санітарно-захисна зона виробництва, населений пункт, то і величина граничнодопустимої концентрації унормовується окремо для кожної зони.

Граничнодопустима концентрація шкідливої речовини в повітрі робочої зони (ГДК_{р.з.}) – концентрація, яка при щоденній (окрім вихідних) роботі протягом 8 год (не більше 40 год на тиждень) під час усього робочого стажу не повинна викликати захворювання чи відхилення в стані здоров'я, що можуть бути виявлені сучасними діагностичними методами досліджень, у процесі роботи працюючого чи у віддалені строки життя сучасного або майбутнього покоління.

Робочою зоною вважається простір висотою до 2 метрів над рівнем підлоги чи площадки, на яких працює людина.

Робоче місце працюючого – це місце, на якому працюючий перебуває більшу частину свого робочого часу (більш 50 % або 2 год безперервно), це вся робоча зона при роботі в різних її пунктах.

Для населених пунктів встановлюються два нормативи граничнодопустимої концентрації:

Максимально-разова гранично допустима концентрація шкідливої речовини в повітрі населених пунктів (ГДК_{м.р.}) – концентрація речовини в повітрі населених пунктів, що не викликає при вдиханні протягом 20 хвилин рефлексорних реакцій в організмі людини;

Граничнодопустима концентрація середньо добова (ГДК_{с.д.}) – це концентрація шкідливої речовини в повітрі населених пунктів, яка не повинна здійснювати прямий чи опосередкований вплив на людину при необмежено довгому вдиханні.

Таблиця 12.4

Граничнодопустимі концентрації деяких шкідливих речовин у повітрі (мг/м³) [38]

Речовина	ГДК _{р.з.}	ГДК _{с.д.}	ГДК _{м.р.}
Аміак	20	0,04	0,2
Бензол	5	0,1	1,5
Діоксид азоту	5	0,04	0,085
Діоксид сірки	10	0,05	0,5
Оксид вуглецю	20	3	5
Метаналь	0,5	0,012	0,055
Хлористий водень	5	0,2	0,2

В Україні встановлено ГДК більше ніж для 500 речовин.

Граничнодопустимі концентрації можуть використовуватись як норматив для оцінки стану атмосфери лише у випадку наявності однієї шкідливої речовини. Проте на практиці в атмосфері одночасно знаходяться декілька шкідливих речовин. У цьому випадку використовують комплексний показник забруднення атмосфери, який враховує вплив на стан атмосфери всіх шкідливих факторів:

$$Y_n = \sum_{i=1}^n Y_i = \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{срi}}{ГДК_{с.д.}} \right)^{C_i},$$

де: Y_i – одиничний індекс забруднення для i -тої речовини;

$q_{срi}$ – середня концентрація i -тої речовини;

$ГДК_{с.д.}$ – середньодобова граничнодопустима концентрація для i -тої речовини;

C_i – безрозмірна константа, що приводить ступінь шкідливості i -тої речовини до шкідливості діоксиду сірки (прийнятого для порівняння) залежно від того, до якого класу шкідливості належить забруднююча речовина.

Класи шкідливості речовин об'єднують всі речовини в 4 групи в залежності від їх токсичності (табл. 12.5).

Таблиця 12.5

Класи шкідливості хімічних сполук залежно від їхньої токсичності [38]

Показники	Класи шкідливості			
	I дуже шкідливі	II високо шкідливі	III помірно шкідливі	IV мало шкідливі
ГДК _{р.з.} , мг/м ³	менше 0,1	0,1-1,0	1-10	більше 10
ЛД ₅₀ при введенні в шлунок, мг/кг маси тіла	менше 15	15-150	150-5000	більше 5000

Також встановлена величина ЛД₅₀ – середньо смертельна доза шкідливої речовини, що викликає смерть половини піддослідних тварин.

Залежно від класу шкідливої речовини, що використовується або виробляється на підприємстві, встановлена п'ятибальна санітарна класифікація промислових підприємств та об'єктів. Для кожного класу підприємств визначений розмір санітарно-захисної зони (табл. 12.6).

Санітарно-захисна зона – це ділянка території навколо виробництва, який є своєрідним бар'єром, що відділяє виробництво від житлових масивів, зменшуючи вплив підприємства на населення.

Таблиця 12.6

Санітарна класифікація промислових підприємств [38]

Клас підприємства	Розмір санітарно захисної зони, м
1	1000
2	500
3	300
4	100
5	50

12.2.4. Нормування в області радіаційної безпеки

Процес радіоактивного розпаду супроводжується α , β і γ -випромінюванням. Кількісною характеристикою джерела випромінювання є **активність** (Бк; Кі).

Інтенсивність α - і β -випромінювання характеризується активністю на одиницю площі. Інтенсивність γ -випромінювання характеризується потужністю експозиційної дози.

Експозиційна доза вимірюється за іонізацією повітря і дорівнює кількості електрики, що утворюється під дією γ -випромінювання в 1 кг повітря.

Позасистемна одиниця експозиційної дози – рентген (Р). Це доза γ -випромінювання, при якій в 1 см³ повітря за нормальних умов утворюється $2,08 \cdot 10^9$ пар іонів, що несуть одну електростатичну одиницю кількості електрики.

Потужність експозиційної дози відображає швидкість накопичення дози:

$$\text{Кл}/(\text{кг} \cdot \text{сек}); \text{Р}/\text{год}$$

Оскільки при техногенному забрудненні в атмосферу поступає суміш радіонуклідів, серед яких є всі типи випромінювання, то оцінка радіоактивної ситуації атмосфери не може оцінюватися лише за величиною потужності експозиційної дози. Необхідно враховувати і щільність потоку α і β -частинок.

При нормуванні радіаційної безпеки використовують поглинену дозу і ефективну еквівалентну дозу.

Поглинена доза – кількість енергії, передана випромінюванням одиниці маси речовини. Одиниця виміру – зіверт (Зв):

$$1 \text{ Зв} = 1 \text{ Гр}$$

Ефективна еквівалентна доза – це доза, яка враховує різну чутливість певних органів тіла до дії опромінення. Одиниця виміру – зіверт.

У результаті виверження вулканів, у місцях покладів радіоактивної руди в атмосферу виділяється радіоактивний газ радон. У атмосфері встановлюється природний радіоактивний фон.

У зв'язку з розвитком атомної енергетики і використанням радіоактивних ізотопів у різних галузях діяльності людини, в атмосфері можуть потрапляти різні радіонукліди. До них відносять:

^{85}Kr ($T_{1/2} = 10,4$ року); ^{89}Sr (54 дні); ^{90}Sr (28 років); ^{106}Ru (1 рік); ^{127}Tc (105 днів); ^{129}Te (34 дні); ^{131}I (8 днів); ^{131}Xe (12 днів); ^{133}Xe (2,3 дні); ^{137}Cs (33 роки); ^{144}Ce (282 дні); ^{140}Ba (12,8 дні); ^3H (12,26 року); ^{14}C ($5,8 \times 10^3$ років); ^{57}Cr (27,8 дні); ^{58}Co (71 день); ^{60}Co (5,27 року); ^{59}Fe (45 днів); ^{54}Mn (314 днів); ^{99}Mo (2,75 дні); ^{65}Zn (215 днів); ^{289}Pu ($2,43 \cdot 10^4$ років) та ін.

З огляду на зазначене аналіз рівня радіації повітря – це один із видів аналізу санітарного стану повітря, що проводиться постійно. Повний аналіз радіаційного стану повітря проводиться за графіком у випадку нештатних ситуацій.

Особливу занепокоєність суспільства викликають, як уже згадувалось, можливості розповсюдження стійких органічних (токсичних) забруднювачів. Стійкі токсичні забруднювачі можуть потрапляти в навколишнє середовище з багатьох джерел і при різних видах діяльності. До числа локальних і розповсюджених джерел відносяться викиди з промислових і житлових об'єктів, транспорту, а також продукти спалювання відходів у печах й захоронення на звалищах. Деякі джерела піддаються регулюванню (наприклад, промислові локальні джерела), у той час як інші – нерегульовані забруднення (викиди летючих речовин із полігонів, спалювання у побутових умовах).

12.3. Забруднення води

Як і забруднення повітря, забруднення води потребує окремого всебічного аналізу. Тут неможливо охопити всі аспекти зазначеної проблеми, тому це буде тільки ілюстрацією теорії, що ми п'ємо не чисту воду, забруднену стоками, а стоки, які розбавлені чистою водою. На жаль, це так. Уся різниця між країнами СНД і Європою полягає тільки в ступені забруднення вод. Навіть великий Рейн несе в гирло чисту, але не натуральну воду, вона вся пройшла крізь очисні споруди. Ця вода була забруднена, очищена і повернена до ріки. Наша ситуація практично така сама. Тільки в країнах СНД набагато більше води і набагато менше очисних споруд.

Зупинимося на Європейській частині Росії і розглянемо найбільші ріки.

Дон. Промисловість забирає 64 % щорічного стоку. Це значить, що після скиду здебільшого неочищених стоків річна вода насправді являє собою напіврозбавлені стоки. Головні забруднення: мідь, вуглеводні нафти, феноли, хлоровані вуглеводні і метафос (ГДК перевищує в 5-10 разів).

Кубань. Водозабір складає 80 % річного стоку (розбавлення скидів 0,2). Основні забруднення: мідь, вуглеводні нафти, нітрати, хлор- і фосфоровмісні пестициди, 2,4-Д (похідні) і т. ін. Такий обсяг стоків призводить до того, що концентрація забруднень у воді не менше 0,05 г/л. Якщо згадати, що більшість із згаданих речовин є небезпечними в концентрації, яка є меншою в сотні тисячі разів, то води Кубані не можна назвати ідеальною.

Урал. У 1992 р. скиди складали 35 % щорічного стоку або 2,9 км³. Ця степна річка протікає через Російсько-Казахський кордон, і в засушливі роки водозабір сягає 100 % стоку. Головні забруднення: нітрати, залізо, хром, вуглеводні нафти (до 37 ГДК) і феноли (до 200 ГДК!).

Терек. Ця ріка ще більше забруднена. У 1991 р. промисловість забирала 68,5 % річного стоку. Скидається 1,5 млн т забруднень: залізо, цинк, нітрати, вуглеводні нафти і т. ін. Концентрація цих так званих «домішок» близько 0,75 г/л, тобто це достатньо концентрований розчин різноманітних отрут.

Волга. Найбільша ріка Європи й одна із потужніших рік світу. Із неї забирається до 14 % щорічного стоку, який дорівнює 231,3 км³ (7710 м³/сек), тобто 32,4 км³. Це одна третина водного споживання Росії, і це значить, що стоки розбавлені тільки в 6 разів.

На жаль, всі наведені цифри мають відношення тільки до промислових стоків. Фактично ріки ще більше забруднені: додаються скиди, які постачає водний транспорт і сільське господарство, побу-

тові скиди, продукти гниття затопленої деревини і синьо-зелених водоростей. Усе це до уваги не бралось. Залпові й аварійні викиди неочищених стоків і інші джерела забруднень також не розглядалися. Проте їхній внесок дуже значний, особливо від маленьких забруднених приток. Розглянемо це на прикладі ріки, яка повинна була би бути однією із найбільш чистих рік Європейської частини Росії. Це – **Північна Двіна**.

Витрата води в Північній Двіні – $3490 \text{ м}^3/\text{сек}$ ($104,7 \text{ км}^3/\text{рік}$), що лише в 2 рази менше, ніж річний стік Волги. Цей стік дорівнює спільному стокові Рейну, Одеру, Шелнґди і Мааса, але ця ріка протікає на півночі з-поміж безлюдних боліт і лісів. Там майже немає промисловості. Фактично на річці тільки два великі забруднювачі – ЦБК в Котласі й Архангельську.

Для Північної Двіни типовими забруднювачами є феноли, хлорфеноли, сульфолігніни, метанол, формальдегід і т. ін. У річці Пуксі (притока Північної Двіни) концентрація сульфолігнінів перевищує ГДК в 50-100 разів.

У гирлі Північної Двіни розташоване місто Архангельськ із населенням 500000 людей, а в 20 км від нього вище за течією – один із найпотужніших у Європі ЦБК, який щорічно скидає до ріки близько 1 млн м^3 стоків. Ці трохи розбавляються на двадцятикілометровому шляху до міських водозаборів Архангельська, але зробити цю воду повністю придатною для пиття неможливо.

Якщо вважати рівень захворюваності на гепатит А показником чистоти води, то в Росії в 1991 р. 87,9 % вірусних хвороб припадало саме на гепатит А. Це цілком природно, оскільки в 48 % обстежених міст питна вода не відповідала санітарним і бактеріальним нормам. Варто зауважити, що в скандинавських країнах рівень захворюваності на гепатит А дорівнює лише $1/100000$, при цьому на нього хворіють виключно представники некорінного населення, тоді як в Україні ця цифра складає $10/100000$, а в середньоазіатських країнах сягає $1000/100000$. В Архангельську, окрім гепатиту А, спостерігались також випадки тифозної лихоманки і інших шлунково-кишечникових хвороб, які безпосередньо пов'язані з бактеріальним забрудненням води.

12.4. Транскордонні переноси «брудної дюжини»

Останнім часом увагу спільноти й екологів привертає група стійких органічних забруднювачів (англ. *persistent organic pollutants*). Багато з них були відомі вже давно, багато з них широко застосовувалися в народному господарстві більшості країн. Усі ці сполуки належать до класу хлорованих органічних сполук.

Більшість сполук такого типу зберігається в навколишньому середовищі десятки і навіть сотні років. Деякі акумулюються в тканинах живих організмів, збільшуючи концентрацію залежно від просування за харчовим ланцюгом. Хлорорганіка зараз присутня в організмах усіх людей. Так, в тканинах мешканців Північної Америки було знайдено 177 хлорованих органічних сполук. Відомо, що хлоровані органічні сполуки часто дуже токсичні навіть у незначних концентраціях, їхня дія виявляється в розладі репродуктивної і гормональної систем, у генетичних мутаціях, появі природжених дефектів, порушенні розвитку, зниженні імунного статусу, а також у виникненні різних ракових і інших захворювань органів і тканин людини.

Від всіх інших токсичних забруднювачів хлоровані органічні сполуки відрізняються набагато більшою стійкістю і здатністю до біоаккумуляції; до того ж вони утворюються при роботі понад половини всіх хімічних і інших промислових виробництв.

Особлива увага до хлорованих органічних забруднювачів останнім часом зумовлена тим, що, як було з'ясовано, стійкі органічні забруднювачі почали знаходити в таких місцях, де немає жодних промислових виробництв і взагалі ніякої людської діяльності, наприклад в Арктиці. Окрім того, було встановлено, що ці сполуки здійснюють надзвичайно шкідливий вплив на організм людини, ссавців птахів, риб інших живих істот.

Усе це спричинило активізацію неурядових організацій в багатьох країнах світу і супроводжувалось проведенням низки зустрічей і симпозіумів. Розпочалося все із зустрічей представників США, Канади, Японії і низки європейських країн, на яких обговорювалися проблеми кислотних дощів. На цих зустрічах у 1994 р.

була порушена проблема тих поширених скрізь стійких органічних забруднювачів, на які насамперед варто звернути увагу. Цей список охоплював такі речовини: 1) поліхлорбіфеніли (ПХБ, РСВ); 2) поліхлордибензодіоксини (ПХДД, РСDD); 3) поліхлордібензофуранни (ПХДФ, РСDF); 4) алдрин; 5) діелдрин; 6) діхлордифенілтрихлоретан (ДДТ); 7) ендрин; 8) хлордан; 9) гексахлорбензол (ГХБ, НСВ); 10) мірекс; 11) токсафен; 12) гептахлор. Були також визначені механізми і формальні дії, необхідні для включення інших забруднювачів до цього списку.

У травні 1995 р. Координаційна рада екологічних програм при ООН (UNEPGC) у своєму рішенні запропонувала Міжурядовому форуму з хімічної безпеки і неурядовим організаціям при ООН об'єднати всю інформацію про «брудну дюжину» забруднювачів і особливо про їхній вплив на здоров'я людини, на тварин і рослин, а також вивчити шляхи поширення цих речовин, їхнє виробництво і використання та сприяти зменшенню або припиненню їхнього поширення, використовуючи альтернативні технології.

Із 12 речовин, що їх вміщено до списку стійких органічних забруднювачів, в 1960-1970-ті рр. багато використовувались як пестициди для боротьби із різноманітними шкідниками сільськогосподарських культур. У різних країнах вони вироблялися під різними назвами, іноді це були окремі сполуки, іноді суміші різноманітних речовин. По мірі появи даних про шкідливий вплив цих речовин на здоров'я людини і навколишню природу в 1970-1980-ті рр. в багатьох країнах було введено заборону на їхнє виробництво і використання. Проте з огляду на надзвичайну стійкість цих сполук, їхню здатність накопичуватися в жирових тканинах людини, тварин, птахів і риби їхній небезпечний вплив на навколишнє середовище виявляється і до цього часу.

У табл. 12.7 наведені ГДК цих сполук у повітрі, воді, ґрунті, максимально допустимий рівень вмісту або гранична залишкова концентрація їх в деяких продуктах харчування. Подано також середню смертельну дозу препарату для тварин ЛД50, при якій вмирають 50 % піддослідних тварин, і концентрація препарату СК50, при якій

вмирають 50 % піддослідних організмів при заданій експозиції в парах або розчинах.

Таблиця 12.7

Гранично допустимі концентрації (ГДК), допустимі залишкові концентрації (ДЗК), максимальні допустимі рівні вмісту (МДР) і токсичність (ЛД₅₀ і СК₅₀) для стійких отруйних забруднювачів (СОЗ) – відсутність даних у таблиці відображає їхню відсутність в офіційних довідниках [14]

Назва	ГДК, МДР, ДЗК	ЛД50, СК50
Алдрин	У воді - 0,002 мг/л	
ГХБ	У повітрі робочої зони - 0,9 мг/м ³ . У воді санітарно-побутового використання - 0,001 мг/л. У ґрунті - 0,03 мг/кг. МДР у зерні пшениці - 0,01 мг/кг.	Для щурів - 10000 мг/кг
Гептахлор	У повітрі робочої зони - 0,01 мг/м ³ . У воді - 0,001 мг/л. У ґрунті - 0,05 мг/кг. ДЗК у харчових оліях - 0,02-0,025 мг/кг, в інших продуктах є неприпустимим.	Миші - 8,2 мг/кг, щури - 147-220 мг/кг. СК ₅₀ для риб -0,008-0,019 мг/л.
ДДТ	У повітрі робочої зони - 0,1 мг/м ³ . В атмосферному повітрі - 0,005 мг/м ³ . У ґрунті - 0,1 мг/кг. У воді - 0,002 мг/л. МДР, мг/кг: картопля, овочі - 0,1; м'ясо, яйці, зерно хлібних злаків - 0,02; молоко - 0,05; риба - 0,2-0,3; рослинне масло - 0,25.	Для щурів - 113 мг/кг. СК ₅₀ для різних риб - 2,1-27 мг/л (96 год).
Діоксин (2,3,7,8-ТХДД)	Мінімальна діюча доза 0,5-1 мкг/кг. Допустима добова доза - 10 пг/кг/день. ГДК (в токсичному еквіваленті): вода - 20 пг/л; м'ясо і м'ясопродукти - 3,3 нг/кг жиру або 0,9 нг/кг їстівної частини; риба і рибні продукти - 88 нг/кг жиру або 11 нг/кг їстівної частини; молоко і молочні продукти - 5,2 нг/кг жиру; атмосферне повітря - 0,5 пг/м ³ ; донні осади (відкладення) - 9 нг/кг. Орієнтаційні безпечні рівні впливу отрут в ґрунті - 0,33 нг/кг.	Середня летальна доза при одноразовому потраплянні до організму - 70 мкг/кг.
Діелдрин		

Назва	ГДК, МДР, ДЗК	ЛД50, СК50
Мірекс		
Ендрин		Для щурів - 7,5-17 мг/кг. СК ₅₀ для блакитного карпа - 0,8 мгк/л(96 год)
ПХБ	У повітрі робочої зони: США - 10 мг/м ³ , Росія - 1 мг/м ³ . У воді - 0,5-2,5 мг/л. У ґрунті - 0,1 мг/кг. У рибі - 5 мкг/г сирової маси. У молоці - 1,5 мг/кг жиру.	
Токсафен	У повітрі робочої зони - 0,2 мг/м ³ . У воді - 0,002 мг/л. У ґрунті - 0,5 мг/кг. МДР у цукровому буряку - 0,1 мг/кг, для інших продуктів є недопустимим.	Для мишей і щурів -45-90 мг/кг. СК ₅₀ для риб - 0,002-0,009 мг/л (96 год)
Хлордан		Для щурів -457-590 мг/кг. Для перепела - 83 мг/кг. СК ₅₀ для райдужної форелі - 0,09 мг/л (96 годин), для дафній - 0,59 мг/л (48 год).

12.5. Глобальний смог над Землею

Видатний вчений і філософ В.І. Вернадський писав, що поступово людська діяльність стає планетарною і подібною до геологічних сил [40]. Дослідник мріяв про те, що скоро екосфера стане сферою розуму – ноосферою. Проте, на жаль, людині поки що немає чим пишатися. Із космосу видно, що обличчя Землі змінюється під впливом суспільства – видно сліди викидів і гігантські чаші з найбільших металургійних, хімічних, збагачувальних комбінатів.

Хімічне забруднення призводить до дегенерації природи, до зміни природних біоценозів, до руйнування основ життя. Ендокринна система, характерна для ссавців, перша зазнає атаки, а це основа стійкості живих істот. Саме «руйнівники ендокринної системи» («endocrine disruption») визнані зараз найбільш небезпечними, і, приміром, поліхлоровані біфеніли потрапили до списку найбільш небезпечних речовин не через свої діоксино-

подібні властивості, не за можливого канцерогенез і т. п., а саме з огляду на їхній виражений вплив на ендокринну систему. Не торкаючись медичних питань, спробуємо оцінити, скільки ж викидається до природи чужих по відношенню до неї речовин, оцінімо ту саму «геологічну» складову впливу людини на природу.

Розглянемо деякі терміни, які необхідні при характеристиці глобального переносу забруднювачів:

1. Стійкі органічні забруднювачі (англ. *persistent organic pollutants*) – СОЗ – органічні речовини, які

(1) є токсичними,

(2) є стійкими,

(3) здатні до біоаккумуляції;

(4) схильні до транскордонного переносу і до накопичення в навколишньому середовищі;

(5) є причиною значно шкідливого впливу на здоров'я людини або на навколишнє середовище унаслідок їхнього транскордонного розповсюдження.

2. Речовина (англ. *substance*) – індивідуальна хімічна речовина.

3. Емісія (англ. *emission*) – розповсюдження речовини із дифузного джерела до атмосфери.

4. Викиди (англ. *discharge*) – розповсюдження речовини із локального джерела до ґрунту або до ґрунтових чи поверхневих вод.

5. Піврозпад (англ. *half-live*) – період піврозпаду, період напіввиведення, час піврозпаду – це час, необхідний для того, щоб концентрація речовини в тому чи іншому середовищі зменшилася на 50 відсотків порівняно із первинним значенням.

6. Ризики (характеристика ризиків) – це всеохоплюючий письмовий огляд, включаючи аналіз і комплексні висновки, що ґрунтуються на науковій інформації, яка є необхідною для оцінки

того, чи може та чи інша речовина внаслідок її перенесення до навколишнього середовища на велику відстань спричинити значні несприятливі наслідки для здоров'я людини і/або навколишнього середовища, які виправдають той факт, щоб було вжито глобальні заходи.

7. Біоконцентрація (чинник біоконцентрації) – відношення концентрації хімічної речовини в/на організмі людини або в/на його конкретних тканинах до концентрації хімічної речовини в навколишньому середовищі у стабільному стані.

8. Біоаккумуляція (чинник біоаккумуляції) – відношення концентрації речовини в організмі до концентрації хімічної речовини в навколишньому середовищі.

9. Розподіл (коефіцієнт розподілу $\log K_{ow}$) – логарифм відношення рівноважних концентрацій хімічної речовини в n-октанолі і у воді.

Для того, щоб отримати статус стійкого органічного забруднювача, речовина зокрема має мати стійкість, яка виражається у часі напіврозпаду, що дорівнює 2-5 дням у повітрі або 4-6 місяцям у воді, чи одному року в ґрунті або в донних відкладеннях. Дискусії щодо цифр ще не закінчилися, але для нас це не є принциповим. Окрім того, необхідно дотриматися ще багатьох вимог стосовно токсичності, біоаккумуляції, масштабів виробництва, соціально-економічних критеріїв і т. ін. [14].

Стійкі органічні забруднювачі дуже різко відрізняються від тих речовин, що не є СОЗ. З огляду на те, що стійкі органічні забруднювачі розпадаються і зникають повільно, їхня концентрація в навколишньому середовищі не є стаціонарною, а може постійно зростати, тобто вони накопичуються в навколишньому середовищі. Прикладом можуть слугувати діоксини, концентрація яких почала зростати після того, як в 1930-ті рр. почали розвиватися хлорні виробництва, і тільки зараз концентрація діоксинів припинила зростати.

Відмінності стійких органічних забруднювачів від тих речовин, що не є СОЗ, помітні і під час оцінки їхнього розповсюдження в

навколишньому середовищі. Якщо кислотні дощі перетинають кордони держав, то все одно поступово їхня концентрація падає, і загроза кислотних дощів для навколишнього середовища зменшується. Натомість якщо ДДТ перетинає кордони, то він або переходить із однієї країни до іншої, або концентрується в областях біля Полярного кола, де загальна температура є нижчою. Починає працювати глобальний насос, який перекачує тони розлитого де-небудь у Липецьку ПХБ і розсипаного в Україні ДДТ на Чукотку й Аляску, де їх і знаходять у своїх продуктах харчування народи Півночі. Проте найголовніше, що припинення виробництва стійких органічних забруднювачів не приведе до їхнього зникнення. Варто згадати В'єтнам.

Поняття «стаціонарний стан» по відношенню до стійких органічних забруднювачів видається досить розмитим. Дійсно, якщо сміттєспалювальний завод викидає діоксини в повітря, то після зупинки спалювача їхня концентрація у повітрі знизиться. Такий експеримент провели в Москві. Під час роботи сміттєспалювального заводу до навколишнього повітря на відстані 300 м від труби (у жилій зоні) концентрація діоксинів складала 5,78 пг I-TEQ/Нм³, тобто понад ніж в 10 разів перевищувала російську норму – 0,5 пг I-TEQ/Нм³ (європейська норма – 0,024 пг I-TEQ/Нм³). Після зупинки спалювача повітря виявилось неочікуване чистим – 0,03 пг TEQ/Нм³. Проте різниця між стійкими забруднювачами і *не-стійкими* саме і полягає в тому, що ті речовини, які не є СОЗ, щезнуть через відведений їм «за хімією» час, у той час як стійкі органічні забруднювачі нікуди не дінуться, а залишаться лежати в цьому московському районі ще 10-20 років, поступово накопичуючись у ґрунті, на стінах будинків, у квартирах, якщо сміттєспалювальний завод буде працювати.

Залежність виведення або розкладу забруднювача змінюється складним шляхом, і чим менше речовини залишається, тим повільніше триває цей процес. Через два терміни напіввиведення в організмі залишається чверть вихідної концентрації. Наприклад, якщо прийняти, що запропонований US EPA час напіввиведення діоксинів із організму є правильним (2555, тобто близько семи років), і при цьому потрапляння діоксинів до організму припиняється якимось

чарівним способом, то і через 21 рік в організмі все ще залишиться 12,5 % від отриманої дози. Саме тому в тканинах в'єтнамських селянин і американських ветеранів війни у В'єтнамі цього часу концентрації діоксинів є високим, попри те, що з того часу минуло майже сорок років.

12.6. Оцінка основних шляхів перенесення забруднюючих речовин

Оскільки багато із стійких токсичних речовин є напівлеткими, то вони можуть переноситися в атмосфері або в газовій формі, або у вигляді твердих частинок. Унаслідок властивого їм низького тиску пари, стійкі органічні забруднювачі мають тенденцію розподілятися головним чином в таких середовищах, що містять органічний вуглець, як ґрунт, опади, біота або аерозолі. Проте їхня леткість часто є досить високою, і тому відбувається їхнє перенесення на великі відстані способом, який названо «ефектом сарани». Це означає, що хімічна речовина, яка захоплена певною органічною фазою, перебуває в ній і не руйнується; потім ця речовина знову викидається до атмосфери, транспортується в ній на невелику відстань і знову захоплюється іншою фазою. Такий процес продовжується до того часу, поки не відбудеться руйнування хімічної речовини. Цей «ефект сарани» дає змогу стійким хімічним речовинам із низьким тиском пари переноситися на великі відстані в місцевості, де їх ніколи не використовували.

Транскордонне перенесення може здійснюватися і по великих водоймищах, у яких хімічні речовини із низькою розчинністю у воді можуть переноситися на великі відстані разом із частинками води і суспендованим осадовим матеріалом. Хімічні речовини, що є добре розчинними у воді, можуть дуже ефективно переноситися в розчинному стані. Внесок до такого перенесення вносить і міграція риб. Залежно від того, в якому середовищі переноситься певна хімічна речовина, потенціал дальнього, а отже, транскордонного перенесення цієї речовини визначається її здатністю бути захопленою, а також зумовлюється

характеристиками видів навколишнього середовища, у яких (між якими) відбувається перенесення. Саме тому надзвичайно важливим для правильного опису переміщення будь-якої хімічної речовини є створення картини, яка точно відтворює можливі шляхи переносу цієї хімічної речовини. Створення такої картини – складне завдання, оскільки не можна недооцінювати складність навколишнього середовища. На стадії початкового підходу навколишнє середовище можна поділити на основні елементи (компоненти), до числа яких можна включити повітря з аерозолями, воду з водяними часинками, ґрунт, осаді, рослини і інші важливі види середовища. Після цього мета зводиться до опису процесів перенесення і побудови повної картини переміщення хімічних речовин у межах досліджуваного регіону.

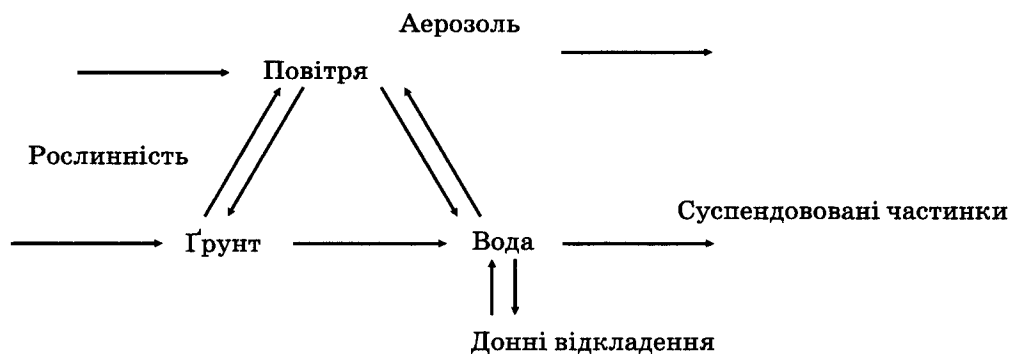


Рис. 12.1. Приклад процесів переміщення сполук у навколишньому середовищі

На рис. 12.2 схематично показано, які біологічні процеси визначають долю хімічного продукту в навколишньому середовищі.

Зараз більшість стійких органічних забруднювачів заборонені і не викидаються «первинно» в європейському регіоні. Для появи цих речовин в Північній Європі важливу роль відіграє транскордонне повітряне перенесення. Випадіння стійких органічних забруднювачів із атмосфери у вигляді опадів являє собою важливий шлях потрапляння забруднювачів до водних і наземних екосистем. Холодний

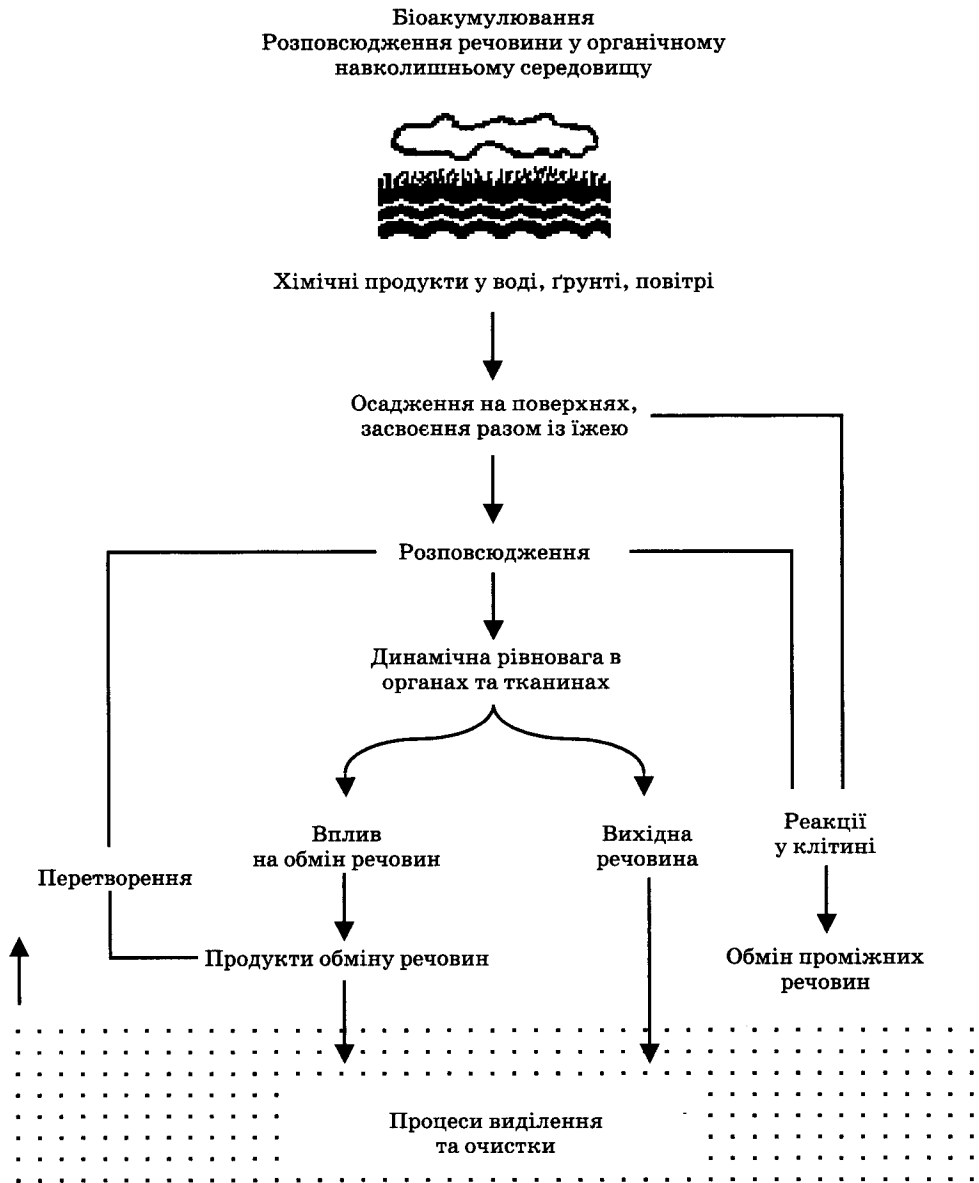


Рис. 12.2. Біологічні процеси, що визначають поведінку хімічних продуктів у навколишньому середовищі

клімат у північній частині регіону може сприяти випадінню стійких органічних забруднювачів. Такі сегменти навколишнього середовища, як рослинність, ґрунт і осаді діють як резервуари хімічних речовин. У європейському регіоні забрудненні місця, так звані «гарячі точки», також являють собою значні ємності стійких органічних забруднювачів. Останні можуть повторно викидатися з екосистеми до атмосфери і переноситися як в межах регіону, так і в Арктику («ефект сарани»).

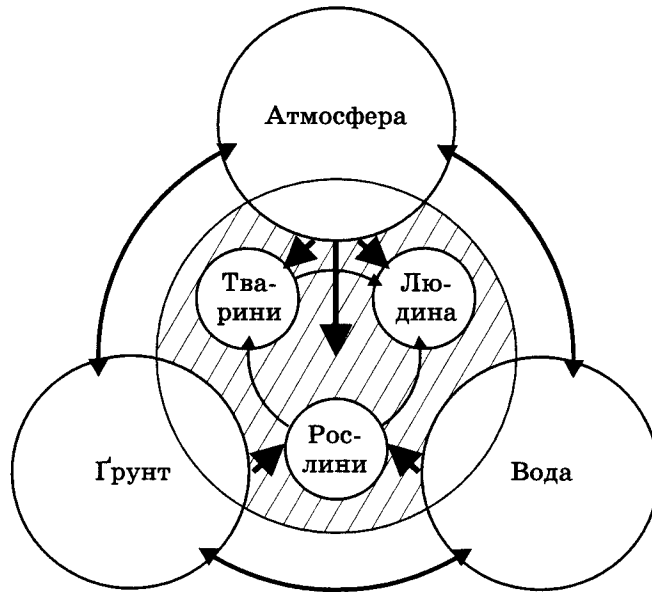


Рис. 12.3. Схема процесів переносу речовин в екосфері і поблизу неї

Отже, оцінка основних шляхів перенесення забруднюючих речовин дає змогу зробити деякі загальні висновки [41]:

- У появі стійких органічних забруднювачів важливу роль відіграє транскордонне перенесення.
- Атмосферні процеси перенесення є важливими механізмами розповсюдження стійких органічних забруднювачів як у водних, так і в наземних екосистемах.

- Факти перенесення на великі відстані в Європі досліджено за допомогою вимірювань і моделей.
- Для оцінки стійких токсичних речовин в європейському регіоні використовується комплексний метод, який об'єднує моніторинг і моделювання. Цей підхід включає до себе створення мережі станцій спостереження, оцінку рівнів забруднення за допомогою моделей і компанії із проведення вимірів в масштабах країни. Під час моделювання важливо визначити акумуляцію забруднень і в інших (окрім атмосфери) компонентах навколишнього середовища. Окрім безпосередньої оцінки рівнів забруднень, результати таких вимірів можна використовувати для перевірки й уточнення моделі.
- Зараз існує багато моделей перенесення стійких токсичних речовин у різні компоненти навколишнього середовища. Ці моделі описують долю стійких токсичних речовин у навколишньому середовищі як у статичному, так і в динамічному режимі. У рамках Конвенції про транскордонне забруднення повітря на великі відстані при оцінці забруднення стійкими токсичними речовинами в регіоні використовується модель ЕМЕП/MSCE (ЕМЕП/ МСЦВ) для стійких органічних забруднювачів.
- Модель ЕМЕП/MSCE-POP Європейської програми моніторингу й оцінки (ЕМЕП) – це модель, яка описує процеси в кількох компонентах навколишнього середовища (атмосфері, ґрунті, морській воді, рослинності) і обмін стійкими токсичними речовинами між ними. Її просторовий дозвіл складає 50 · 150 км. Структура моделі із зазначенням середовищ, що розглядаються, подана на рис. 12.4.

Регіони, для яких модель дала великі значення концентрації одного із найбільш небезпечних токсикантів – бензо(а)пірену – у морській воді (до 3 мкг/м³), розташовані в Чорному морі поблизу узбережжя Грузії, Росії та України, у Балтійському морі і в Північному морі біля берегів Бельгії і Германії. Щодо концентрації ВаР у рослинності, то великі значення (понад 10 нг/г) модель дала для Австралії, Бельгії, Боснії і Герцеговини, Грузії, Молдови, Ру-

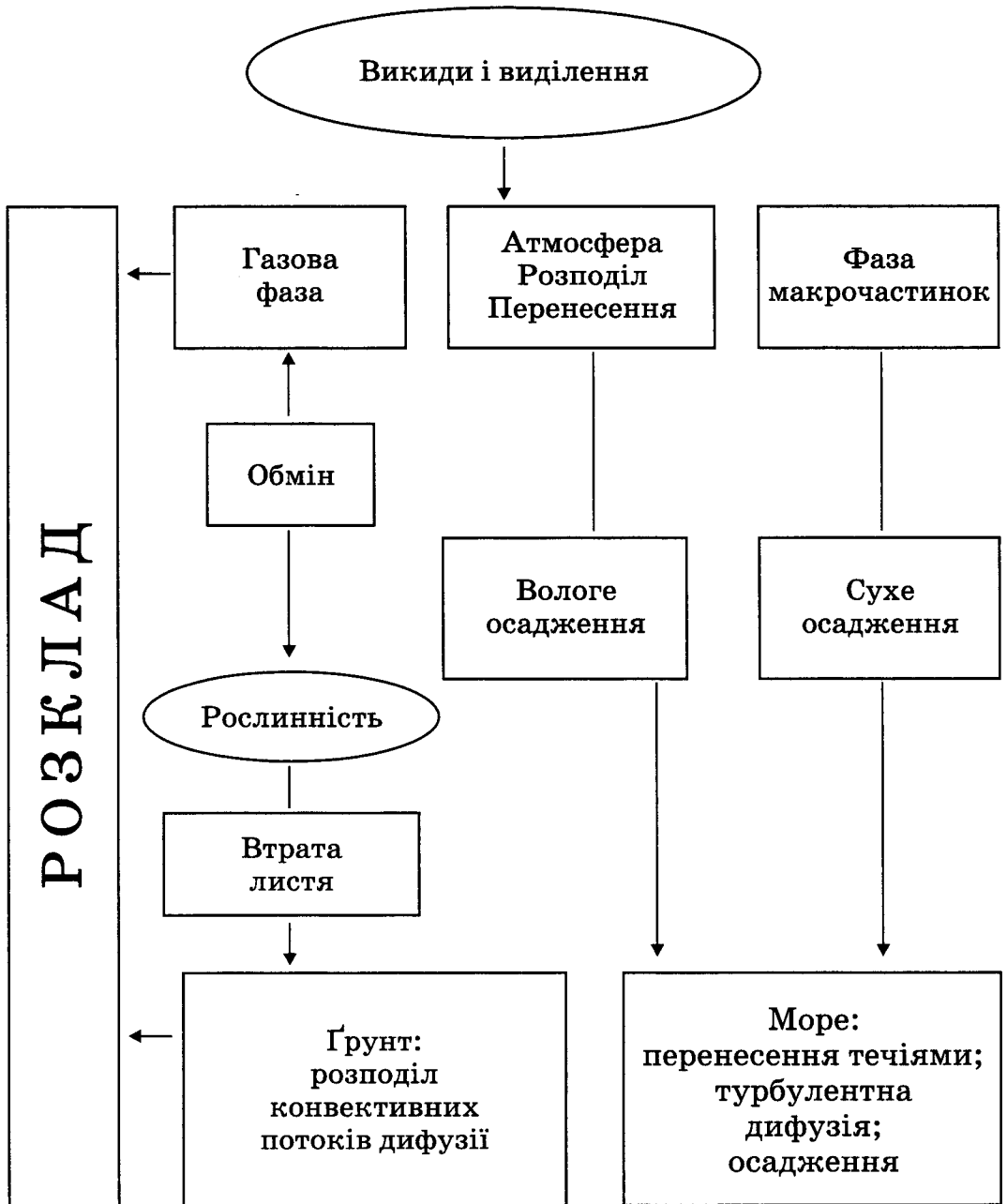


Рис. 12.4. Схема моделі переносу забруднювачів (MSCE-POP) [41]

мунії й Югославії. Згідно з експертними оцінками найбільший внесок у забруднення Європи бенз(а)піреном дають Польща, Росія й Україна – 28; 91 і 18,6 т/рік відповідно, що у сукупності складає більше 90 % загальної кількості ВаР, який випадає в Європі [41]. Результати географічного розподілу випадіння ВаР, перенесеного із зазначених країн по іншим країнам Європи, на підставі підрахунків за моделлю, виконаних у 1998 р., наведені в табл. 12.8, 12.9 і 12.10.

Таблиця 12.8
Випадіння бензо(а)пірену із Польщі [41]

Регион	Кількість ВаР
У Балтійському морі	792 кг (3 %)
У Білорусі	1481 кг (5 %)
В Україні	2172 кг (8 %)
У Росії	3364 кг (12 %)
У Польщі	13680 кг (48 %)
В інших регіонах	6619 кг (24 %)

Таблиця 12.9
Випадіння бензо(а)пірену з України [41]

Регион	Кількість ВаР
У Чорному морі	806 кг (4 %)
У Білорусі	678 кг (4 %)
У Румунії	644 кг (3 %)
У Росії	4580 кг (25 %)
В Україні	9102 кг (49 %)
В інших регіонах	2776 кг (15 %)

Таблиця 12.10

Випадіння бензо(а)пірену із Росії [41]

Регіон	Кількість ВаР
У Фінляндії	1289 кг (2 %)
У Казахстані	1443 (2 %)
В Україні	1782 кг (2 %)
У Росії	80196 кг (94 %)

Як видно з табл. 12.8 і 12.9, близько половини викидів із Польщі й України осаджується в інших країнах. Це наочно демонструє роль транскордонного перенесення при оцінці забруднення європейського регіону бензо(а)піреном.

Так, приміром, специфічною особливістю повітряного басейну Білорусі є суттєвий вплив забруднювачів за рахунок транскордонного переносу. Особливості географічного розташування зумовлюють перевагу західних потоків. З огляду на міжкордонне переміщення повітря Білорусь є однією з найбільш забруднених країн Європи. Щорічний потік забруднювачів на територію країни складає 128 тис т сірки, 162 тис т окисленого і відновленого нітрогену. Частка транскордонної сірки складає 84-86 %, окисленого нітрогену – 89-94 % у випадках, а свинцю – більше 80 % (у Білорусі вже не використовують етильований бензин). У потраплянні на терени Білорусі оксидів сірки та азоту, важких металів і бензо(а)пірену головний внесок належить сусіднім країнам: Польщі, Германії, Україні, Росії. У свою чергу більше 60 % сірки і відновленого азоту, а також 90 % окисленого азоту від джерел викидів Білорусі випадає на території інших країн.

Вплив транскордонного перенесення визначено найбільш чітко для сульфат-іону, вміст якого у наземних екосистемах західного кордону Білорусі в 5-6 разів вищий ніж у східних. Максимальні концентрації Рв зафіксовано також поблизу західного кордону. Мінімальні значення вмісту нітрат-іону в сніговому покриві відзначено на територіях, постраждалих від аварії на ЧАЕС, які відрізняються низькою щільністю населення і низьким промисловим потенціалом [42].

Отже, у Білорусі, як і в інших країнах СНД, розроблено спеціальну програму, спрямовану на виявлення позитивних і негативних тенденцій до зміни природного середовища та розробки практичних заходів щодо охорони навколишнього середовища і забезпечення раціонального природного користування.

Моделі атмосферного перенесення і перенесення в кількох середовищах – це корисні засоби оцінки можливостей певного переносу хімікатів. Проте для експериментального підтвердження необхідні виміри. Так, було проведено виміри концентрацій стійких органічних забруднювачів в районах Європи, значно віддалених від усіх потенційних локальних джерел цих забруднювачів. Стійкі органічні забруднювачі були знайдені у «фонових» концентраціях і у віддалених областях Європи [41].

Знайдення речовини в тих місцях, де її ніколи не використовували, свідчить на користь цього перенесення, оскільки означає, що ця речовина якимось чином змогла туди потрапити. Проте одного факту знайдення ще недостатньо для надійного підтвердження високої здатності речовини переноситися на великі відстані. Якщо концентрації стійкого органічного забруднювача знижуються швидко разом із віддаленням від локального джерела або зони джерел, то це значить, що це перенесення є малоімовірним, але якщо концентрації знижуються повільно, то віддалене, зокрема транскордонне перенесення є цілком ймовірним. Для деяких сполук і деяких середовищ можливим є навіть збільшення концентрації разом із віддаленням від джерела, що зумовлено так званим ефектом «глобального фракціонування», який полягає в тому, що стійкі речовини з малою леткістю переносяться з областей з помірним кліматом до більш холодних. З 1998 р. по 2000-ні роки проводились виміри концентрацій поліхлорбіфенілів і гексахлорбензолу в атмосфері вздовж розрізу від півдня Великобританії до півночі Норвегії. Отримані дані показують, що абсолютні концентрації більш важких ПХБ зменшуються разом із зростанням географічної широти і віддаленням від джерела, у той час як більш леткі розподіляються вздовж розрізу більш рівномірно. Проте відносні (по відношенню до загальної кількості ПХБ) концентрації окремих більш летких сполук виявляють чітку тенденцію зростання разом із збільшенням широти, що свідчить про фракціонування за широтою. Абсо-

лютні концентрації ГХБ зростають разом із збільшенням широти, що дає змогу припустити, що ці сполуки зазнають холодної конденсації і виявляють «ефект сарани». Подібним чином недавно були досліджені просторові розподіли концентрації ПХБ у ґрунті вздовж того ж розрізу. Проби відбиралися вздовж лінії від півдня Великобританії до острова Ведмежій в Північному льодовитому океані, на північ від північної кінцевої частини Норвегії. Отримані результати показують, що відносні концентрації більш летких ПХБ (три- і тетрахлорбіфенілів) зростають із широтою, що свідчить на користь глобального фракціонування і віддаленого перенесення ПХБ [41].

У межах європейського регіону виділяються так звані гарячі точки, тобто зони високого забруднення:

- старі відвали і ґрунти, забруднені внаслідок неадекватної промислової практики (увесь регіон);
- тяжке становище в центральній і східній частинах регіону, де до цього часу існують зони військового забруднення (Нератовіце, Біттерфільд, Стражськ, Уфа, Чапаєвськ та ін.) і старі відвали;
- старі технології;
- зони, які затоплювалися паводками в Центральній Європі і в деяких інших регіонах;
- території колишніх аеродромів сільськогосподарської авіації (Росія, Україна, Молдова) [41].

Отже, можна зробити такі загальні висновки щодо питань оцінки виробництва, використання і транскордонного перенесення стійких органічних забруднювачів:

- Більшість країн Європи має законодавчу базу для захисту навколишнього середовища загалом, закони про хімікати і хімічні продукти і достатню кількість регламентуючих органів для забезпечення захисту навколишнього середовища загалом від стійких токсичних речовин.
- Виробництво і застосування ПХБ і хлорорганічних похідних (ХОП), за дуже незначними винятками, обмежено або заборонено. Повітря, вода, ґрунт, рослинність і харчові продукти в

європейському регіоні забезпечені законодавчим захистом від небезпечних речовин.

- Попри те, що дані моніторингу показують, що кількість деяких небезпечних речовин у всіх частинах європейського регіону за останні 10 років суттєво зменшилась, проблему ще не вирішено.
- Унаслідок виробництва і багаторічного широкого застосування ХОП, ПХБ, ПХДД, ПХДФ, ПАВ і деяких більш нових стійких токсичних речовин, а також віддаленого перенесення цих речовин із інших регіонів Земної кулі їх знаходять у всіх компонентах навколишнього середовища навіть у віддалених високогірних частинах Європи. Проте загалом спостерігається тенденція до зменшення їхніх концентрацій [41].

12.7. «Візьмемось за руки, друзі, щоб не пропасти поодиноці!» (Б. Окуджава)

Перші спільні дії щодо очищення навколишнього середовища були зроблені під час розробки Конвенції із знищення хімічної зброї. Держави, які підписали Конвенцію, зобов'язалися знищити 100 тис т уже вироблених хімічних сполук. Це був перший пробний крок – крок це був вимушеним, оскільки знищення хімічної зброї повинно було відбуватися в межах загального зниження рівня напруженості між країнами. Сюди були включені і системи протиракетної оборони, і договори про знищення ракет і ядерних зарядів, і хімічна зброя.

Хімічна зброя не належить до стійких органічних забруднювачів; винятком є хімічна зброя першого покоління – іприт і люїзит, які можуть зберігати свої властивості багато років. Найновіша хімічна зброя створювалася такою, щоб після розпилення вона швидко розкладалась.

Перша Конвенція про повне знищення хімічної зброї була прийнята після двадцяти років переговорів; за цей час значна частина цієї зброї була знищена різноманітними безвідповідальними способами. Таке саме зараз відбувається і із стійкими органічними забруднюва-

чами, до підписання Конвенції про СОЗ – за ці роки нічого не змінилося.

У Радянському Союзі, як уже згадувалось, хімічні боеприпаси частково були затоплені в північних морях і на Далекому Сході, а частково в озерах і болотах. Застарілі суміші іприту частково були спалені. Американці, окрім таких «простих» способів, намагалися здійснювати поховання у старих шахтах і свердловинах, французи також топили свої боеприпаси у морі. Усе це робилося таємно, оскільки хімічна зброя – це частина зброї держави. Унаслідок цього на час підписання Конвенції із заборони використання, виробництва і повного знищення всієї хімічної зброї, яку підписали десятки держав (як ті, що мають хімічну зброю, так і ті, що її не мають), було визнано, що в США є 30 тис т бойових отруйних речовин, які підлягають знищенню, а в Росії – 40 тис т. Це і була перша обмежена, але дуже важлива дія, яка очищала планету приблизно від 100 тис т смертельно небезпечних хімічних речовин. Перелік цих речовин було обмежено тільки військовими газами: іприт, люїзит і нерво-паралітичні гази (табун, зарин, зоман і ві-ікс). У сумі ці гази здатні знищити або скалічити 15 млрд людей (поки що нас лише близько 7 млрд).

Конвенція включає і три списки небезпечних речовин, із яких можна отримати бойові отруйні речовини. Наприклад, із доступного тіодигликолю легко отримати іприт. До списку внесені і токсичні речовини, які раніше, під час першої світової війни, застосовувалися як хімічна зброя, а тепер широко використовуються у хімічній промисловості (хлор, фосген, синильна кислота).

За всіма речовинами, що перераховані у цих трьох списках (1 – нинішні бойові отруйні речовини, 2 – прекурсори, 3 – речовини подвійного застосування), встановлено строгий контроль. Їхнє виробництво, застосування і продаж (купівля) повинні фіксуватися і надаватися в щорічних звітах Конвенційному комітету. Отже, Організація Об'єднаних Націй – спілка держав Земної кулі – виробила форму, спосіб для здійснення глобальних кроків із очищення планети від хімічних забруднень. Епоха безконтрольного забруднення Землі завершилася, а епоха очищення розпочалася.

У травні 2001 р. у Стокгольмі (Швеція) 110-ма країнами було підписано завершальний акт, а від імені 92-х держав була підписана конвенція, яка зараз має назву «Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі» [14]. Як уже зазначалось, у ролі першочергових стійких органічних забруднювачів було обрано 12 хімічних речовин. Виникає питання про те, чому було обрано тільки дванадцять. Як відомо, принцип «все або нічого» є мало продуктивним, оскільки він заперечує компроміс. Саме тому держави-ініціатори заборони стійких органічних забруднювачів обрали тільки дванадцять хімічних сполук, які необхідно заборонити для виробництва і використання та знищити. Цей список є відкритим для поповнення, і на переговорах з конвенції про стійкі органічні забруднювачі відпрацьовуються характеристики для включення нових стійких органічних забруднювачів до Конвенції. Список стійких органічних забруднювачів безсумнівно очолює «брудна дюжина», до складу якої входять хлорвмісні пестициди, такі, як ДДТ, хлордан, гептахлор, токсафен та ін., промислові продукти – гексахлорбензол, поліхлорбіфеніли і домішки побічних продуктів, поліхлордибензо-пара-діоксини і поліхлордибензофурані, які містять хлор і є дуже стійкими в навколишньому середовищі. Питання про їхню заборону є досить простим (окрім ДДТ), а ось питання про їхнє знищення, навпаки, є дуже складним.

Отже, нашим завданням було показати, наскільки безвідповідальною є діяльність людини, діяльність **Homo contaminatus** – «людини забруднюючої», ця діяльність, на жаль, набула планетарного масштабу. Дуже важливо, що **Homo sapiens** – «людина розумна» поступово починає знищувати плоди своєї безвідповідальності. Прикладів такої діяльності поки що, на жаль, не так багато, саме тому вони у всіх на слуху. Це боротьба із радіоактивним забрудненням планети, відродження Великих озер в Америці, очищення басейну ріки Рейн у Європі, робота із знищення хімічної зброї і ось зараз – заборона і знищення стійких органічних забруднювачів. Проте це тільки добрі яскраві приклади, але є і не настільки відомі, але по-своєму прекрасні. Сюди треба включити не тільки різке зниження викидів діоксинів у Європі внаслідок встановлення жорстких норм на ці викиди, але й всі ті дії, які були спрямовані на скорочен-

ня великомасштабних викидів. Сюди передусім належать викиди оксидів азоту, викиди сірки, метану, аміаку і летких органічних сполук.

Уся наша планета насправді окутана невидимим, але досить відчутним отруйним смогом, туманом, який об'єднує всіх людей незалежно від кольору їхньої шкіри, їхньої релігії чи соціального статусу. Цей смог накриває все людство однією отруйною ковдрою, незалежно від того, бажає воно цього чи ні. Ви колись побачите, що розлив ПХБ десь у Воронежу або в Пенсільванії обов'язково дасть про себе знати в Арктиці і в Антарктиді і буде руйнувати здоров'я аборигенів. І ДДТ, колись викинуте через недбалість, раптом опиняється в чистих альпійських льодовикових озерах. Варто, приміром, згадати, як вибух потужної водневої бомби на Північній Землі відгукнувся в усіх країнах, і навіть у Китаї рівні забруднення були катастрофічними. Про Чорнобиль і говорити не доводиться – це відомо всім. Проте це все катастрофи, що є явними і всім зрозумілими. Разом із тим існують й інші катастрофи, які є катастрофами, що повільно розвиваються, або відтягнутими катастрофами. Ці назви чудово підкреслюють, що руйнування природи може бути досягнуто і без страшних вибухів, а поступовим просуванням діоксинів або якоїсь іншої подібної отрути. Так, нещодавно у питній воді було відкрито новий потужний мутаген – «чинник Х», на жаль, є всі підстави очікувати на можливість відкриття ще таких печальних фактів.

Будова нашої планети є такою, що дихання океанів не досягає центральних зон материків, але атмосферні вихри безперервно перемішують увесь повітряний простір і пов'язують струминними течіями і іншими повітряними потоками всі континенти. Далека перуанська течія Ель-Ніньо впливає на атмосферні потоки і відгукується в Росії. Після падіння тунгуського метеориту багато місяців у Європі спостерігалися надзвичайно красиві заходи, попіл від вибуху вулкана Крактау декілька разів обійшов навколо Землі, поки не розпоршився. На атмосферні явища витрачається майже 20 % сонячної енергії, яку отримує Земля. Саме тому створені в Європі спеціальні центри, які відслідковують переміщення забруднень разом із повітряними масами, виконують дуже важливе завдання.

У 1979 р. у Женеві було підписано Конвенцію про транскордонні переноси, в 1984 р. – протокол про фінансування цієї програми, в 1985 р. держави, яки підписали Конвенцію, погодилися зменшити викиди сірки принаймні на 30 %, що вступило в силу в 1987 р. [14].

Усі ці Конвенції і Протоколи передбачали, що держави-забруднювачі будуть виплачувати компенсацію постраждалим країнам. Так, якщо буде доведено, що викиди сірки в Германії впливають на ліса в Швеції, то німцям доведеться виплатити Швеції певну компенсацію. До роботи підключилися інженери, на той час, коли питання про хімію кислотних дощів було майже зрозумілим, були побудовані потужні очисні споруди, більше почали використовувати газ, і відбулося різке зменшення викидів SO_2 , небезпека кислотних дощів різко зменшилася.

Як тільки в Європі і в Північній Америці знизилися викиди SO_2 і NO_x , проблема кислотних дощів щезла. Вода в ріках і озерах має нормальну кислотність (рН), відновлюються екосистеми, в Центральній Європі знову росте чудова сосна *Scota pine*, яка майже щезла. Сосни взагалі люблять чисте повітря і можуть слугувати надійним індикатором: якщо сосни сохнуть, значить десь викидається багато SO_2 або автомобільних газів. Окрім того, знизилася швидкість корозії як сталі, так і цинкових покриттів.

Отже, головний висновок – люди дійсно можуть врятувати природу і себе. Не треба підштовхувати уряди до прийняття сурових законів проти забруднювачів природи. Це так просто: боремося за природу ми, а вигідно це нашим дітям. Щоправда, біоценози, жива природа, відновлюються повільно, а багато з них не відновиться вже ніколи.

Варто звернути увагу на потужний потік забруднень, що йдуть із Китаю. З-поміж інших забруднювачів Китай викидає велику кількість сірчистого газу. Це пов'язане з тим, що в Китаї є значні запаси вугілля, але, нажаль, із великим вмістом сірки. Промисловість Китаю, що розвивається, потребує все більше і більше енергії, і все більше і більше вугілля спалюється задля цієї мети. Якщо не буде вжито спеціальних заходів, то можна очікувати, що ще один рукотворний вулкан буде знайдено в Китаї.

Емісійний чинник (скільки викидається діоксинів) для теплових станцій на вугіллі – 0,478 нг/кВт год, або 1,4 нг/кг палива [14]. Ці дані дозволяють підрахувати, скільки викидають теплові станції діоксинів у Росії і в Китаї, де із очисними спорудами також не все дуже добре.

Зрозуміло, що самі кислотні дощі після зниження викидів не припинилися, просто вони стали більш дрібними і повільно, але впевнено постачають сульфат-іони і сульфат іони до ґрунту. Так, за даними 1991 р. разом із вітрами на територію Росії з України потрапило 405 тис т сірки, із Германії – 194 тис т, із Фінляндії – 28,9 тис т на рік. У 1994 р. 48 % сірки, що випала на Європейській території Росії, принесено із Заходу. Обмін сірки є дуже активним. Росія також бере участь у цьому «обміні». Так, вона передала іншим країнам 190 тис т сірки. Така сама проблема є дуже гострою для Нідерландів. Росія викинула у повітря в 1992 р. 8,5 млн т сірки, із них 26 % постачає Норильський комбінат (2,4 млн т в 1991 р.), накриваючи всю Архангельську область і більшу частину Сибіру [14].

Отже, техногенне забруднення дійсно набуло глобальних масштабів. У центрі Європи нібито діє потужний вулкан, який викидає мільйони тон сірки, оксидів азоту, чадного газу та інших неорганічних і органічних токсикантів, тисячі тон токсичних металів і тони надзвичайно токсичних стійких органічних забруднювачів.

Можна сміливо сказати, що внесок країн Північної півкулі, Африки, Азії і Америки (окрім США і Канади) до глобального забруднення не буде сильно різнитися від внеску країн Північної півкулі. Насамперед це пов'язане з тим, що їхня промислова потужність, а отже, і забруднення навколишнього середовища, не нижчі, ніж в європейських країнах і в Північній Америці. Достатньо згадати Китай, Японію, Індію, Венесуелу, Бразилію, Чилі та інші великі промислові держави; їхні викиди можуть бути вищі за європейські з огляду на слабкість законодавства з охорони навколишнього середовища і безвідповідальне ставлення до необхідності будувати очисні споруди. Промислова Японія тільки недавно встановила жорсткі Європейські норми з викидів діоксинів, які вже набули чинності, і відразу ж були закриті 900 дрібних сміттєспалюваль-

них заводів із 1900, що є в країні. Інші, так само, як і в Нідерландах, будуть або закриті, або реконструйовані. Нові сміттєспалювальні заводи будуть будуватися із врахуванням норм викидів, прийнятих у Європі.

Ми вже говорили про «обмін» забрудненнями між державами – сіркою, оксидами азоту та іншими багатомільйонними забруднювачами, які несуть вітри. Після всіх потужних вивержень вулканів заходи стають красивими через викинуті до верхньої атмосфери частинки. Газові струмені вулканів пробивають тропосферу й уходять до верхніх прошарків атмосфери. Наші рукотворні вулкани не можуть виробити потужний вибух до верхньої атмосфери, але все ж таки забруднюють ті прошарки атмосфери, в яких дують сильні вітри, і поширюють викиди по всій Земній кулі. Проте є ще один механізм переносу забруднювачів, який має відношення до нелетких забруднювачів і називається «глобальною дистиляцією».

Уже дуже давно було зроблено дивне відкриття – виявилось, що в тканинах пінгвінів в Антарктиді знайдено сліди ДДТ. Це було, звичайно, зовсім незрозуміло. Набагато пізніше в тканинах північних народів знайшли ПХБ і діоксини. Було очевидно, що пінгвіни і північні народи страждали не через свою провину – поруч із ними не було жодних промислових об'єктів. Усе пояснила «глобальна дистиляція». Як відомо, термін дистиляція, тобто перегонка, походить від латинського слова, що означає 'крапля'. Вчені вважають, що так само діє планетарний насос. Десь залишили без догляду ДДТ або розлили ПХБ, їхні пари піднімаються до атмосфери, потрапляючи до холодної зони, вони конденсуються, утворюючи мікрокраплю, яка опускається на землю, на воду, на лід. Далі потрапляючи до води (початок ланцюга харчування), забруднювач розпочинає свою звичну подорож: рослина – риба – людина або хижак (тюлені, пінгвіни, орли і т. ін.). Врешті-решт людина отримує своє.

Дивно, що тільки нещодавно були оприлюднені дані про те, що альпійські озера забруднені ДДТ, який вже 15 років заборонений в Європі. У льодовикових озерах концентрація ДДТ була в 1000 разів більшою, ніж у розташованих нижче озерах поза зоною льодовика [14]. Розуміючи механізм «глобальної дистиляції», дуже просто пояснити цей результат. Оскільки ДДТ – тільки один із

дванадцяти стійких органічних забруднювачів, то, поза сумнівом, скоро вони (а також ртуть) будуть знайдені у високогірних районах.

Ми не можемо сховатися від глобального смогу, забруднення всієї планети – це вже реальний факт, і якщо ми відчуваємо хоча б мінімальну відповідальність за наших дітей, онуків і правнуків, за здоров'я всіх людей і якщо ми хочемо зберегти нашу зелену планету чистою, то проблему треба вирішувати вже зараз. Людина може все – і знищити життя на Землі, і відновити Природу. Питання в тому, який шлях вона обере.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gumińska M. Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka. — Wrocław: Ossolineum, 1990.
2. Bezak-Mazur E. Elementy toksykologii środowiskowej. — Kielce: Wyd-wo Politechniki Świętokrzyskiej, 2002.
3. Seńczuk. Toksykologia. — Warszawa: Wyd-wo PZWL, 1999.
4. Nikinorow M., Urbanek-Karłowska. Toksykologia żywności. — Warszawa: Wyd-wo PZWL, 1987.
5. Kabziński A. Próby oceny narażenia przemysłowego na metale ciężkie przez zastosowanie pomiaru białka melationeinowego // Materiały Konf. “Mikro-zanieczyszczenia w środowisku człowieka”, Częstochowa (Polska), 1999. — Częstochowa, 1999. — S. 17-26.
6. Bezak-Mazur E. Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska // Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk. — Nr 20. — Kielce, 2004. — 195 s.

7. Thayer J. S. Biological properties of metal alkyl derivatives / Siegel H., Siegel A. Metal Ion in Biological Systems // Marcel Dekker, New York. Vol. 29. — 1993. — P. 1-36.
8. Szperliński Z. Chemia w ochronie i inżynierii środowiska. — Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2002.
9. Bielański A. Chemia ogólna i neorganiczna. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 2002.
10. Mastalerz P. Chemia organiczna. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 1999.
11. Dziegielewski J. Chemia neorganiczna. III. Chemia metali grup pobocznych. — Katowice: Wyd-wo Uniwersytetu Śląskiego, 1987.
12. Trzeciak. Wstęp do chemii neorganicznej środowiska. — Wrocław: Wyd-wo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1995.
13. Bezak-Mazur E. Elementy toksykologii środowiskowej. — Kielce: Wyd-wo Politechniki Świętokrzyskiej, 1999. — 172 s.
14. Юфит С.С. Яды вокруг нас. Вызов человечеству. — М: Классик Стиль, 2002. — 368 с.
15. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biochemia pierwiastków śladowych. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 1993.
16. К. Рейли. Металлические загрязнения пищевых продуктов. — М, 1985.

17. O'Neill P. Chemia środowiska. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 1997.
18. Dojlido J. Chemia wody. — Warszawa: Wyd-wo Arkady, 1987.
19. Świdarska-Bróż M. Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. — Wrocław: Wyd-wo Politechniki Wrocławskiej, 1993.
20. Bernacka J., Pawłowska L. Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. — Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska, 1994.
21. Namieśnik J. Zarys ekotoksykologii. — Gdańsk: Wyd-wo Politechniki Gdańskiej, 1995.
22. Lindqvist O., Rodhe H. Atmospheric mercury: a review. — Tellus, 1985. — 37 B, № 136-159.
23. Gertig H. Żywność a zdrowie. — Warszawa: Wyd-wo PZWL, 1996.
24. Szczepaniec-Cięciak E., Kościelniak P. Ćwiczenia z chemii środowiska. — Kraków: Wyd-wo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 1995.
25. Sokołowski M. Dioksyny, ocena zagrożenia środowiskowego oraz metody ich wykrywania. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 1994.
26. Zakrzewski S. F. Podstawy toksykologii środowiskowej. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 1994.

27. Rocznik Ochrony Środowiska. — Warszawa: GUS, 1995.
28. Preżdo W., Nowakowski L. Chemia środowiska. — Opole: Wyd-wo Wyższej Szkoły Inżynerskiej w Opolu, 1995.
29. Siemiński M. Fizyka zagrożeń środowiska. — Warszawa: Wyd-wo PWN, 1994.
30. Давыдова С. Л., Тагасов В. И. Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами: Учебн. пособие. — М.: Изд-во РУДН, 2006. — 56 с.
31. Алексеенко В. А., Алексеенко Л. П. Биосфера и жизнедеятельность: Учебн. пособие. — М.: Логос, 2002. — 212 с.
32. Алексеенко В. А. Предельно допустимые концентрации (ПДК) с точки зрения экологической геохимии // Глобальные природно-антропогенные процессы и экология среды обитания. — М., 1995.
33. Алексеенко В. А. Введение в экологическую геохимию. — Ч. 1. — Краснодар: Изд-во КГТУ, 1994. — 184 с.
34. Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию. — Санкт-Петербург: Химиздат, 1999. — 144 с.

35. Никаноров А. М., Жулидов А. В., Покаржевский А. Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных водоемах. — Л.: Гидрометеоздат, 1981.
36. Христофорова Н. К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. — Л.: Наука, 1989.
37. Роотс О. Полихлорированные бифенилы и хлорорганические пестициды в экосистеме Балтийского моря. — Таллинн: Изд-во Таллиннск. Техн. ун-та, 1992.
38. Федешин Б. М., Борисюк Б. В., Вовк М. В., Дорохов В. І., Павлюк Г.В. Хімія та екологія атмосфери. — К.: Алерта, 2003. — 272 с.
39. Экологическая химия. Основы и концепции / Под. ред. Ф. Кортс. — М.: Мир, 1997. — 396 с.
40. Вернадский В. И. Несколько слов о ноосфере // Успехи современной биологии, 1944. — Вып. 2. — № 8. — С. 113-120.
41. Программа ООН по окружающей среде. Подпрограмма по химическим веществам. Региональная оценка стойких токсических веществ (СТВ). Европа. Региональный доклад. — Декабрь 2002. — 155 с. Printed at United Nations, Geneva GE.03 — 01887 — July 2003 — 300. UNEP/CHEMICALS/2003/12.

42. Козерук Б. Мониторинг атмосферного воздуха и выбросов в р. Беларусь. Проблемы и перспективы. Рабочее совещание по экомониторингу и отчетности предприятий (Варшава, 4-6 сентября 2006 г.).

ГЛОСАРІЙ

Антисинантропність – спосіб існування живих істот і рослин далеко від людського суспільства.

Антропогенний вплив – будь-який вид господарської діяльності людини в його відношенні до природи.

Антропогенні чинники – чинники, походження яких пов'язане з діяльністю людини.

Апвелінг – процес переміщення холодних морських глибинних слоїв догори.

Біоіндикатор – певний біологічний вид або угруповання видів, за наявності, поведінкою або станом яких роблять висновок про особливості середовища життя і про природні або антропогенні зміни, що в ньому відбуваються, у тому числі про присутність і кількість забруднюючих компонентів.

Біоіндикація – здатність багатьох організмів реагувати на зміну фізичних, хімічних та інших характеристик середовища проживання, що виявляється в особливостях їхнього росту, розвитку і чисельності.

Біоконцентрація – накопичення хімікату з навколишнього середовища без врахування його потрапляння разом із їжею.

Біомагніфікація – накопичення хімікатів у тканинах організмів за рахунок процесів харчування.

Біомоніторинг – комплексна система спостереження, оцінки і прогнозування будь-яких змін у біоті під впливом антропогенних чинників з метою попередження виникнення критичних ситуацій.

Біонакопичення (або біоаккумуляція) – сумарний ефект біоконцентрування і біомагніфікації.

Біота – історично сформована сукупність усіх організмів, що проживає на якій-небудь великій території. До біоти Землі належать усі живі організми планети (їхня чисельність оцінюється величиною 10^{27} особин). Загальна біомаса біоти («жива речовина») у сухій масі оцінюється величиною $(1,8 - 2,5) \cdot 10^{12}$ т.

Біотестування – прийом дослідження, у якому про якість середовища, про чинники, що діють у поєднанні або окремо, свідчить здатність виживати, стан і поведінка організмів, спеціально вміщених до середовища, – тест-об'єктів.

Еврітопність – пристосованість організмів жити в різних умовах середовища.

Екотоксикант – стійка (персистентна) в умовах навколишнього середовища токсична речовина, здатна накопичуватися в тканинах живих організмів (у вихідному або в зміненому внаслідок метаболізму вигляді) і передаватися від нижчих ланок харчового ланцюжка до вищих. До типових екотоксикантів належать важкі метали, хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли, дибензо-п-діоксини, диметилртуть.

Екотоксикологія – (токсикологія навколишнього середовища, англ. *ecotoxicology*) – міждисциплінарний науковий напрямок, пов'язаний із токсичними впливами хімічних речовин на живі організми і біоценози, що входять до складу екосистем.

Екотоп – місце життя угруповань живих організмів.

Експозиція – кількість хімікату, що припадає на одну мішень (організм, орган, тканина тощо) за певний час.

Ендемік – місцевий вид, який живе тільки в певному регіоні і не живе в інших.

Епіфіти – рослини, що ростуть на інших рослинах (як на місці прикріплення), але не паразити.

Забруднення – привнесення у природне середовище або виникнення нових, зазвичай не характерних для нього фізичних, хімічних або біологічних речовин і агентів, які здійснюють шкідливий вплив на людину, флору і фауну і на матеріали.

Забруднююча речовина – речовина, яка присутня в тих чи інших об'єктах природного або навколишнього середовища в кількостях, що перевищують її природний (фоновий) вміст, і виявляє себе у впливі на людину, біосферу та на матеріали. Розрізняють первинні (такі, що надходять безпосередньо із джерела) і вторинні (такі, що утворюються під час подальших реакцій у навколишньому середовищі) забруднюючі речовини.

Імаго – кінцева стадія індивідуального розвитку комах, на якій для них характерні розвиток крил і здатність до розмноження

Ксенобіотик – стороння для організмів хімічна речовина, що не входить до природного біотичного круговороту і, як правило, прямо чи опосередковано породжена людською діяльністю.

Нейстон – сукупність водних організмів, зв'язаних з поверхневою плівкою води як середовищем існування.

Персистентна речовина, тобто така, що характеризується небажаною хімічною стійкістю, відповідно до визначення IUPAC (1971 р.), – це речовина, яка продовжує існувати в навколиш-

ньому середовищі в змінених кількостях у який-небудь формі, що ідентифікується.

Пестициди – це речовини, або суміші речовин, а також мікроорганізми і віруси, що призначені для знищення або боротьби з будь-якими небажаними видами рослин і тварин, а також для використання як регуляторів росту рослин, дефоліанта або десиканта (*десикант* – речовина, яка використовується для висушування рослин перед збиранням).

Плейстон – сукупність водних організмів, частина тіла яких знаходиться над поверхнею води.

Поверхнево-активні речовини (сюрфактанти) – це сполуки, які у водному розчині знижують поверхневий натяг.

Синантропність – спосіб існування живих істот і рослин, що пов'язані з людськими поселеннями.

Специфікація – перерахування специфічних особливостей будь-чого, розподіл за рядами, класифікація.

Сукцесія – процес поступового (у часі) заміщення одних угруповань видів рослин і тварин іншими, як правило, більш складними.

Таксон – група дискретних об'єктів, які зв'язані тим чи іншим ступенем узагальненості властивостей та ознак, що дають їм базис для визначеної таксонологічної категорії (тобто, для класифікації).

Токсикологія (від грец. *toxikon* «отрута» і *logos* «наука») – це розділ медицини, який вивчає властивості і механізм дії отрут на організми і шукає заходи і засоби лікування, а також запобігання отруєнь.

Толерантність – терпимість до будь-чого.

Трофність – поживність.

Фунгіциди – хімічні речовини для боротьби з грибковими та бактеріальними хворобами сільськогосподарських рослин.

Хімічна екотоксикологія – наука про поширення і вплив антропогенних хімікатів і продуктів їхньої трансформації на екосистеми.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

BaA	Бензо(а)антрацен
BAL	2-, 3-димеркаптопропанол
BbF	Бензо(б)флуорантен
BaP	Бензо(а)пірен
Bcf	Коефіцієнт біоконцентрування
2,4-D	2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота
E_f	Біологічний ефект, отриманий в певному тесті
E_h	Окислювально-відновний потенціал
EDTA	Етилендіамінотетраоцтова кислота (англ. Ethylen-diaminetetraacetic acid)
EPA	Агенція охорони навколишнього середовища США (Environmental Protection Agency)
GTF	Чинник толерантності глюкози (англ. Glucose Tolerance Factor)
IC₅₀	Значення концентрації токсину, що відповідає 50 % виживання клітин, що досліджуються
ICSU	Міжнародна Рада Наукової Унії
LET	Лінійне переміщення енергії (англ. Linear Energy Transfer)

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

NTA	Нітротриоцтова кислота (англ. nitrotriacetic acid)
OECD	Організація економічного розвитку і співпраці (англ. Organization for Economic Cooperation and Development)
ppb	Частина на мільярд
ppm	Частина на мільйон
ppt	Частина на трильйон
pq	Частина на квадрильйон
R	Кількісна міра ризику
T_e	Час реакції на певну речовину
T₅₀	Період напіврозпаду
TCA	Трихлороцтова кислота
t_{1/2}	Фізичний час життя певного ізотопу
TEF	Коефіцієнт токсичності (англ. Toxic Equivalent Factor)
TEQ	Еквівалент токсичності (англ. Toxic Equivalent)
АБС	Алкілбензосульфон
ВМ	Важкі метали
ВОЗ	Всесвітня Організація Охорони Здоров'я
ГДВ	Гранично допустимі викиди
ГДК	Гранично допустима концентрація
ГДК_{с.д.}	Гранично допустима концентрація середньо добова
ГДК_{м.р.}	Максимально-разова гранично допустима концентрація шкідливої речовини в повітрі населених пунктів
ГДК_{р.з.}	Гранично допустима концентрація шкідливої речовини в повітрі робочої зони

ГХБ	Гексахлорбензол
ГХЦГ	Гексахлорциклогексан
ДДА (DDA)	Дуст та його похідні
ДДД (DDD)	Дуст та його похідні
ДДЕ (DDE)	Дуст та його похідні
ДДТ (DDT)	Дуст та його похідні
ДЗК	Допустима залишкова концентрація
ДНК	Дезоксирибонуклеїнова кислота
ДПС	Діоксиноподібні сполуки
ДР	Добуток розчинності
ДФФ	Діізопропілфторофосфат
Зв	Зіверт
ІЧ	Інфрачервоний
К	Коефіцієнт біоаккумуляції
К_{ов}	Коефіцієнт розподілу октанол/вода
КЛД₅₀	Кумулятивна доза
ЛД₅₀	Смертельна (летальна) доза
МДР	Максимально допустимий рівень вмісту
м. е.	Міліеквівалент
МХФ	Метилхлорфенол
МХФК	2-метил-4-хлорфеноксоцтова кислота
ОАВ	Одноядерні ароматичні вуглеводні
ОР	Отруйні речовини

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ОХДД	Октахлордибензодіоксин
ОХДФ	Октахлордибензофуран
ПАВ	Полядерні ароматичні вуглеводні (англ. PAN - polynuclear aromatic hydrocarbons)
ПАН	Показник абсолютного накопичення
ПАР	Поверхнево-активні речовини
ПВН	Показник відносного накопичення
ПВХ	Полівінілхлорид
ПХБ	Поліхлорбіфеніли
ПХДД	Поліхлордибензо-п-діоксини
ПХДФ	Поліхлордибензофурани
ПХТ	Поліхлортрифеніли
Р	Рентген
РНК	Рибонуклеїнова кислота
СК₅₀	Концентрація препарату, при якій вмирають 50 % піддослідних організмів при заданій експозиції в парах або розчинах
СКАРМ	Скляно-керамічний армуючий матеріал
СОЗ	Стойкі отруйні забруднювачі
2,4,5-Т	2,4,5-трихлорфеноксиоцтова кислота
ТГМ	Тригалогенметани
ТЕС	Тетраетилсвинець
ТХДД	Тетрахлордибензодіоксин
УФ	Ультрафіолетовий

ХЗ	Хімічна зброя
фг	фентограм = 10^{-15} г/г
ХОС	Хлоровані органічні сполуки
ЄГУ	Європейська Господарча Унія
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс

ЗМІСТ

ПОДЯКА.....	3
ПЕРЕДМОВА	4
ВСТУП	6
Розділ 1	
1. ТОКСИКОЛОГІЯ – БАЗОВІ ПОНЯТТЯ	13
1.1. Токсичність і специфікація токсинів	13
1.2. Чинники, які зумовлюють токсичність	16
1.3. Токсикологія навколишнього середовища	19
1.4. Токсичний ефект.....	21
1.5. Метаболізм токсинів.....	24
1.6. Методи дослідження токсичності	27
1.6.1. Епідеміологічні та лабораторні дослідження	27
1.6.2. Оцінка токсичних ефектів організмів	28
1.6.3. Оцінка токсичності води.....	29
1.7. Токсичний вплив ксенобіотиків	29
1.7.1. Работворчий (канцерогенний) вплив	29
1.7.2. Мутагенний вплив	33
1.7.3. Тератогенний вплив	33
1.7.4. Алергійний вплив.....	34
1.8. Критерії оцінки впливу токсикантів на екосистеми	35

Розділ 2

ВАЖКІ МЕТАЛИ (ВМ)

В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ.	37
2.1. Джерела важких металів у довкіллі та форми існування	37
2.2. Характеристики токсичних металів	40
2.3. Міграція і геохімічні цикли	41
2.4. Токсичність важких металів	44
2.5. Метали у воді.	50
2.5.1. Форми існування металів.	50
2.5.2. Фізико-хімічні рівноваги іонів металів у водному середовищі	51
2.5.3. Термодинаміка процесів рівноваги іонів металів у водах	64
2.6. Метали в ґрунті	65
2.7. Метали в повітрі	70
2.8. Характеристика окремих важких металів у навколишньому середовищі.	75
2.8.1. Ртуть	75
2.8.1.1. Фізико-хімічні властивості	75
2.8.1.2. Форми ртуті в навколишньому середовищі	75
2.8.1.3. Токсичність.	78
2.8.1.4. Допустимі концентрації ртуті	79
2.8.2. Свинець	80
2.8.2.1. Властивості свинцю	80
2.8.2.2. Форми існування свинцю.	81
2.8.2.3. Токсичність свинцю і його сполук.	82
2.8.2.4. Допустимі концентрації свинцю	84
2.8.3. Кадмій	84
2.8.3.1. Фізико-хімічні властивості	84
2.8.3.2. Форми існування в навколишньому середовищі.	85
2.8.3.3. Токсичність кадмію і його сполук	86

2.8.3.4. Допустимі концентрації кадмію	87
2.8.4. Хром.	88
2.8.4.1. Фізико-хімічні властивості	88
2.8.4.2. Форми існування хрому	88
2.8.4.3. Токсичність хрому та його сполук.	89
2.8.4.4. Допустимі концентрації хрому	91
Розділ 3	
ПОЛІАДЕРНІ АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (ПАВ)	92
3.1. Загальна характеристика ПАВ	92
3.2. Джерела забруднень ПАВ.	95
3.3. ПАВ у водному середовищі.	97
3.4. ПАВ у ґрунті	98
3.5. ПАВ в атмосфері	99
3.6. ПАВ у продуктах харчування	101
3.7. Токсичність ПАВ	102
3.8. Допустимі концентрації ПАВ	104
Розділ 4	
ХЛОРОВАНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ (ХОС).	106
4.1. Аліфатичні галогеновуглеводні	106
4.1.1. Визначення і властивості	106
4.1.2. Галогеновуглеводні в навколишньому середовищі.	107
4.1.3. Токсичність галогеновуглеводнів	109
4.1.4. Допустимі концентрації галогеновуглеводнів	110
4.2. Фреони	111
4.2.1. Визначення і властивості	111
4.2.2. Фреони та атмосферний озон	112
4.3. Поліхлорбіфеніл	114
4.3.1. Визначення і властивості	114

4.3.2. Біфеніли в навколишньому середовищі	116
4.3.3. Токсичність біфенілу	117
4.4. Діоксини	119
4.4.1. Фізико-хімічні властивості	119
4.4.2. Джерела діоксинів у навколишньому середовищі	120
4.4.2.1. Хімічна промисловість і діоксини	121
4.4.2.2. Спалювання відходів і діоксинів	122
4.4.2.3. Токсичність діоксинів	125
4.4.2.4. Діоксини в навколишньому середовищі	127
4.4.2.5. Норми діоксинів у навколишньому середовищі	128
4.4.2.6. Як резюме – діоксини та наслідки дії	129
Розділ 5	
ПЕСТИЦИДИ	132
5.1. Поняття про пестициди	132
5.2. Джерела забруднень навколишнього середовища пестицидами	137
5.3. Реакції «пестициди – навколишнє середовище»	138
5.4. Фізико-хімічні перетворення пестицидів у навколишньому середовищі	146
5.4.1. Водне середовище	146
5.4.2. Ґрунтове середовище	149
5.4.3. Повітряне середовище	152
5.4.4. Зміни пестицидів у рослинах	152
5.4.5. Зміни пестицидів в організмах ссавців	153
5.5. Унормування концентрацій пестицидів	154
5.6. Характеристика окремих пестицидів	157
5.6.1. 2,4-D	157
5.6.2. ДДТ	158
5.6.3. Гексахлорциклогексан (ГХЦГ)	158

5.6.4. Фенітрогіон	159
Розділ 6	
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ (ПАР)	160
6.1. Тип і властивості поверхнево-активних речовин	160
6.2. Детергенти в навколишньому середовищі	164
6.3. Токсичність ПАР	164
6.4. Норми ПАР у навколишньому середовищі	165
Розділ 7	
РАДІОНУКЛІДИ В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ	166
7.1. Іонізуюче випромінювання	166
7.2. Одиниці випромінювання	169
7.3. Джерела випромінювання	170
7.3.1. Природні джерела	170
7.3.2. Антропогенні джерела	176
7.4. Біологічний вплив іонізуючого випромінювання	177
7.5. Ядерна енергетика	181
Розділ 8	
НАФТОГАЗОПРОДУКТИ, НАФТОШЛАМИ	186
8.1 Основні види та джерела нафтових забруднень	186
8.2 Токсичність нафтогазопродуктів	187
Розділ 9	
ХІМІЧНА ЗБРОЯ (ХЗ) ЯК ЧИННИК	
ВІДТЯГНУТОЇ КАТАСТРОФИ	191
9.1. Поняття про хімічну зброю та джерела небезпеки	191
9.2. Методи знищення (поховання) хімічної зброї (отруйних речовин)	193

Розділ 10

**ПРОБЛЕМИ НОРМУВАННЯ РІВНЯ ВПЛИВУ
ТЕХНОГЕННИХ ЧИННИКІВ**

І ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА 197

10.1. Загальні відомості. 197

10.2. Недоліки нормативних показників,
що використовуються 199

10.3. Рекомендовані нормативні показники 206

Розділ 11

БІОЛОГІЧНІ МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ДІЇ ЕКОТОКСИКАНТІВ 209

11.1. Вимоги, які висуваються до біоіндикаторів 212

11.2. Біоіндикація забруднень наземних екосистем 215

11.2.1. Ссавці-біоіндикатори 215

11.2.2. Ґрунтова мезофауна 217

11.2.3. Рослинні біоіндикатори 218

11.2.4. Біоіндикація в прісноводних екосистемах 219

11.3. Морські екосистеми 222

11.4. Біотестування і біоідентифікація забруднень 226

Розділ 12

**ПРОБЛЕМИ ТРАНСКОРДОННОГО
ПЕРЕНОСУ ЗАБРУДНЮВАЧІВ 230**

12.1. Типи транскордонних забруднень 230

12.2. Забруднення повітря. 233

12.2.1. Забруднення повітря автомобілями. 240

12.2.2. Транскордонне забруднення повітря
сполуками сірки та азоту 242

12.2.3. Методологія підходу до вирішення питань
попередження забруднення атмосфери. 243

12.2.4. Нормування в області радіаційної безпеки 248

ЗМІСТ

12.3. Забруднення води	249
12.4. Транскордонні переноси «брудної дюжини»	252
12.5. Глобальний смог над Землею	255
12.6. Оцінка основних шляхів перенесення забруднюючих речовин	259
12.7. «Візьмемось за руки, друзі, щоб не пропасти поодниці!» (Б. Окуджава)	269
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	277
ГЛОСАРІЙ	283
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	288
ЗМІСТ	293

ЕЛЬЖБЕТА БЕЗАК-МАЗУР
ТЕТЯНА ШЕНДРІК

ТРАНСКОРДОННІ ПРОБЛЕМИ ТОКСИКОЛОГІЇ ДОВКІЛЛЯ

Переклад з польської к. філол. н. Ярошенко Н.О.

Коректор
Технічний редактор
Художник

*Горобець Т.П.
Іванов М.І.
Омельяненко А.І.*

Здано до складання 24.12.2007. Підписано до друку 22.02.2008.
Формат 70 × 90 $\frac{1}{16}$. Папір офсетний. Друк офсетний.
Гарнітура шкільна. Обл.-вид. арк. 18,75.
Умовн.-друк. арк. 21,94. Тираж 1000 прим.

Государственное предприятие
«Информационно-аналитический центр
"Донбассинформ"»
Свідоцтво Держкомінформу України,
серія ДК № 1238 від 18.02.2003 р.
м. Донецьк, пр. Б. Хмельницького, 102.
тел.: 8(062) 305-01-30