

Экологические последствия загрязнения биосферы

ЛЕКЦИЯ 3

Химия и окружающая среда

Химия переживает трудные времена:

- потребность в разных химикатах и химических продуктах в обществе возрастает;
- в то же время общество смотрит на химическую промышленность с возрастающим подозрением и опасением;
- в последние десятилетия общественное мнение о химической промышленности ухудшилось;
- в последние годы число студентов, обучающихся по химии или химической технике в университетах Европы и США значительно снизилось.

Почему у химической промышленности плохая репутация?

- ❑ Плохая репутация (image) химии в значительной мере обусловлена ее влиянием на окружающую среду.
- ❑ Рост химической промышленности в 20-ом веке сопровождался выделением миллионов тонн отходов и многочисленными опасными авариями.
- ❑ Общественное мнение неустойчиво и им легко манипулируют средства массовой информации.
- ❑ Фармацевтическая промышленность оценивается обществом высоко, несмотря на то, что эта отрасль представляет собой возрастающую долю в химической промышленности (!)
- ❑ Особенно плохо звучит в настоящее время слово «химикаты», так как многие люди связывают это слово с химическими авариями, нефтяными пятнами в океанах, нежелательными добавками к напиткам и пищевым продуктам.
- ❑ Американцы – народ прагматичный, они переименовали „American Chemical Manufactures Association” (Американская ассоциация химической промышленности) в „American Chemistry Council” (!) (Американский совет

Насколько химия и химическая технология должны меняться?

Путь 20-го века

- ▣ начинай с нефтяного сырья
- ▣ растворяй это сырье в сольвенте
- ▣ добавляй химический реагент
- ▣ проводи реакцию с образованием промежуточного продукта
- ▣ повторяй эту процедуру 2-4 раза, пока не получишь конечный продукт
- ▣ не обращай внимания на отходы, использованный реагент
- ▣ рециркулируй реагент только тогда, когда это экономически выгодно
- ▣ распредели продукт по всему миру, используй склады длительного хранения
- ▣ выпусти продукт на рынок без проверки его влияния на природу и на человека.

Путь 21-го века

- ▣ формируй молекулу нового продукта с минимальным эффектом на окружающую среду (короткое время пребывания, биологически разлагается)
- ▣ выбирай сырье, которое в отличие от ископаемого, обновляется (например углеводы)
- ▣ используй реагент вместе с долговечным катализатором
- ▣ не используй сольвент (растворитель) или используй только полностью рециркулируемый сольвент
- ▣ постарайся обойтись минимальным числом ступеней в схеме синтеза
- ▣ производи продукт как можно ближе к региону его потребления.

Химия и окружающая среда

- There is a sufficiency in the world for man's need, but not for man's greed

Mahatma Gandhi (1869-1948)

- Мир достаточно велик, чтобы удовлетворить нужды любого человека, но слишком мал, чтобы удовлетворить людскую жадность

Махатма Ганди (1869-1948)

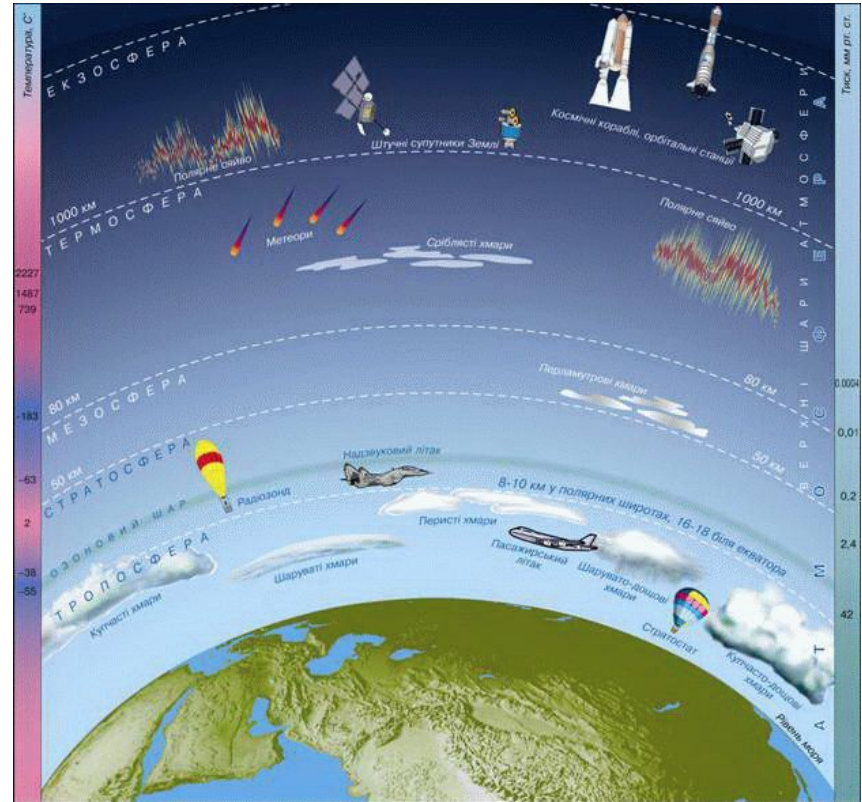
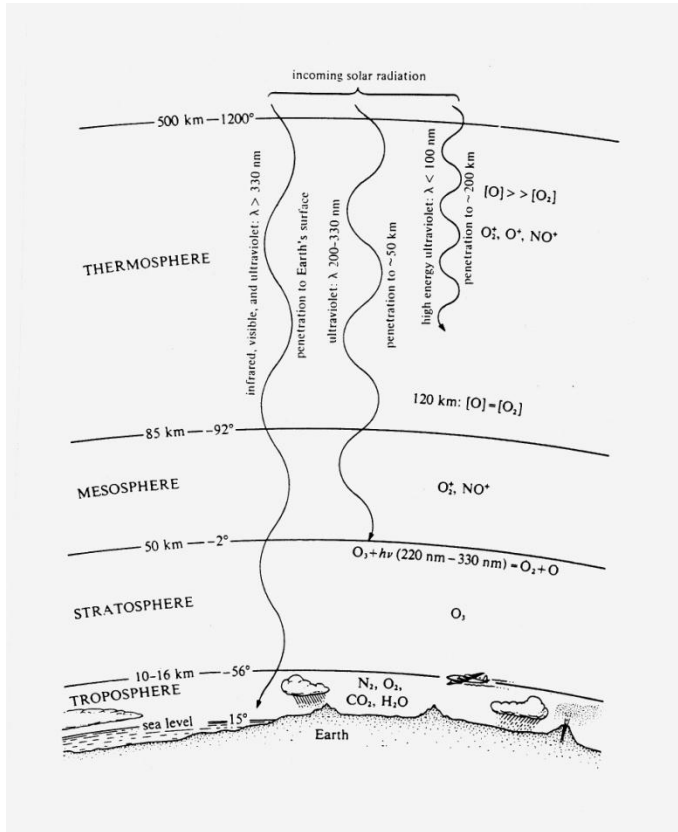
- The most alarming of all man's assaults upon the environment is the contamination of air, rivers and sea... this pollution is for the most part irrecoverable

Rachel Carson (1907-1964)

- Самым тревожным из влияний человечества на окружающую среду является загрязнение воздуха, рек и морей ... это загрязнение по большей части неисправимо

Рейчел Карсон (1907-1964)

Атмосфера



Атмосфера – самая легкая составляющая окружающей среды. Она составляет только 0,2% от массы гидросферы и 0,02 % от массы земной коры

Состав сухого воздуха в тропосфере

Соединение	Концентрация, ppm
Азот	780 900
Кислород	209 400
Аргон	9300
Диоксид углерода	315
Неон	18
Гелий	5,2
Метан	1,0-1,2
Криптон	1,0
Монооксид азота	0,5
Водород	0,5
Ксенон	0,08
Диоксид азота	0,02
Озон	0,01-0,04

Основные загрязнители атмосферы

Загрязнитель	Свойства	Примечание
SO₂	Бесцветный, с кисловатым запахом, с водой образует сернистую кислоту	Повреждает растения, дыхательные пути, стройматериалы, металлоконструкции
SO₃	Растворяется в воде с образованием серной кислоты	Повреждает растения, дыхательные пути, стройматериалы, металлоконструкции
N₂O	Бесцветный, применяют как газ-носитель в аэрозолях	Относительно инертен, парниковый газ!
NO	Бесцветный	Образуется в процессах горения, окисляется до NO ₂
NO₂	Оранжево-коричневого цвета	Компонент фотохимического смога; очень ядовит!
CO	Бесцветный, без запаха	Продукт неполного сгорания; ядовит!
CO₂	Бесцветный, без запаха	Парниковый газ!
O₃	Характерный резкий запах, сильный окислитель	Компонент фотохимического смога, повреждает растения и материалы
C_nH_m	Очень широкий спектр ароматики	Выхлопные газы автомобилей
HF	Бесцветный, с резким запахом	Производство удобрений, редкоземельных металлов, алюминия; очень ядовит!
8		

Классификация загрязнителей атмосферы

Все атмосферные загрязнители подразделяют на 3 группы:

- ▣ **первичные или примарные (*primary*)** - те, которые эмитируются из определенных источников (SO_2 , CO , NO_x , твердые частицы, тяжелые металлы, углеводороды)
- ▣ **вторичные или секундарные (*secondary*)** - те, которые образуются в атмосфере за счет химических реакций (озон, химические окислители (пероксиацетилнитрат) и др.)
- ▣ **«критические» загрязнители** - те, которые определены USEPA (United States Environmental Protection Agency) и WHO (World Health Organization): SO_2 ; NO_2 ; CO ; O_3 ; PM_{10} (твердые частицы с $\varnothing < 10 \mu\text{m}$); Рв. (см. следующий слайд)

Критические загрязнители

Загрязнитель	Время	USEPA, mg/m ³
ь		
CO	1 час	40 000
NO ₂	1 час	
O ₃	1 час	235
SO ₂	24 часа	365
	Среднегодовая	80
Тв. частицы PM-10	24 часа	150
	Среднегодовая	50
Pb	Среднегодовая	

Агентство по охране окружающей среды США (АООС США)

(англ. **United States Environmental Protection Agency; EPA**)

— агентство федерального правительства США,
созданное с целью защиты окружающей среды и здоровья людей

Единицы выражения концентрации газов

мг/м³; мкг/м³; ppm (v/v); ppb (v/v).

Здесь: Nm³ = нормальный м³

v/v = volume/volume, т.е. объем/объем

мг/Nm³ – мг на нормальный м³ (при 0°C и 760 мм Hg)

1 ppm (для газов) = 1 объем газа/ 10⁶ общего объема

1 ppb (для газов) = 1 объем газа/ 10⁹ общего объема

или: 1 ppm = 1 x 100/10⁶ = 0,0001 объем.%

Чтобы перейти от ppm на мкг/м³ или г/м³ надо применять универсальное уравнение идеальных газов:

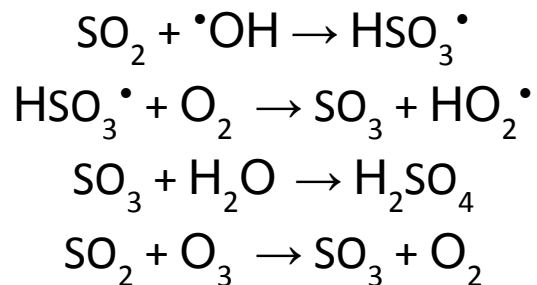
$$PV = nRT$$

NB! Объем 1 моль газа:

- 22,4 л (0°C; 760 мм Hg)
- 24,5 л (25°C)
- 104,5 л (1000°C).

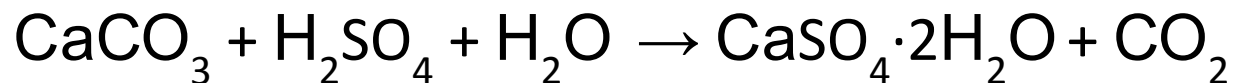
Соединения серы (SO₂)

- SO₂ является первичным и критическим загрязнителем.
- Подавляющее большинство топлив содержит серу: в каменном угле ее содержание 1-2% (масс.), в тяжелом жидком топливе (мазуте) содержание серы 2-3% (масс.).
- При сжигании топлив свыше 97% серы выделяется в виде SO₂. Остальные 3% находятся в виде трехоксида серы SO₃, которая в присутствии влаги быстро переходит в серную кислоту H₂SO₄.
- SO₂ находится в атмосфере в среднем 10 суток до его окисления и перехода в кислоту.
- В атмосфере протекают следующие реакции:



Соединения серы (SO₂)

- Как SO₂ так и H₂SO₄ в достаточных концентрациях оказывают вредное влияние на природу и здоровье человека.
- При концентрации > 5 ppm (13 мг/м³) SO₂ раздражает лёгкие, вызывая кашель.
- Влияние H₂SO₄ на дома, монументы и др., которые построены на базе песчаника, известняка или доломита:

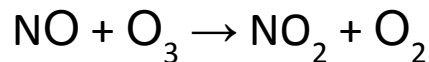
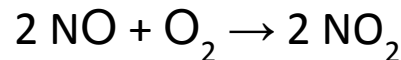


- Гипс постепенно растворяется в воде.

Соединения азота NO_x

□ Газообразные выбросы тепловых электростанций и печей содержат в основном NO вместе с 10% NO₂.

□ В атмосфере NO окисляется до NO₂:

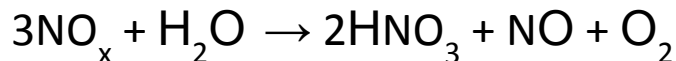
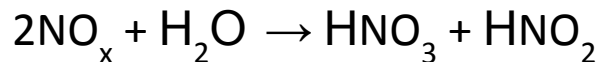


□ Каменный уголь и мазут содержат до 3% органического азота, который обуславливает образование т.н. топливных NO_x.

□ Термические NO_x образуются при сжигании из атмосферного азота.

□ В отличие от топливных NO_x, содержание которых мало изменяется с температурой, образование термических NO_x сильно зависит от температуры. Например, при 1200°C содержание термических оксидов азота 0 мг/м³, а при 1600°C уже 200 мг/м³.

□ NO₂ тяжелее воздуха, и в отличие от NO, хорошо растворим в воде:

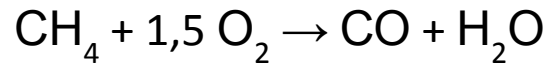


Соединения азота NO_x

- NO₂ очень токсичен, сильно раздражает дыхательные пути
- NO относительно инертен, умеренно токсичен
- NO₂ + NO вызывают образование смога и пульмонологические заболевания
- NO₂ способен образовывать в атмосфере едкий, токсичный PAN (ацетилпероксинитрат, CH₃C(O)O₂NO₂), который является компонентом фотохимического смога, раздражает слизистые оболочки, губительно влияет на леса.

Оксид углерода СО

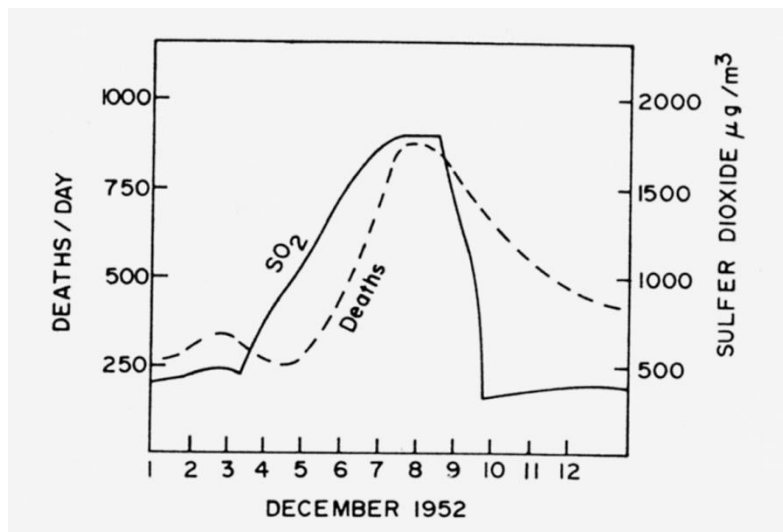
- Это, в основном, антропогенный загрязнитель, который эмитируется из двигателей внутреннего сгорания (транспорт - основной источник).
- Современные ТЭС выделяют СО очень мало из-за полного сгорания топлива.
- В то же время нельзя забывать, что примерно в 25 раз (!) больше СО образуется в результате окисления метана (CH_4) в тропосфере:



- СО опасен потому, что он не имеет цвета и запаха.
- Опасность для живых организмов объясняется тем, что СО замещает в крови O_2 , образуя карбоксигемоглобин СОНв.
- Влияние на человека:
 - до <1 % в крови СОНв влияние не наблюдается
 - 1-2 % - расстройства в поведении и плохое самочувствие
 - 2-5 % - влияние на центральную нервную систему
 - > 5% функциональные расстройства сердечной деятельности и дыхания
 - 10-80 % - головная боль, усталость, потеря сознания, смерть

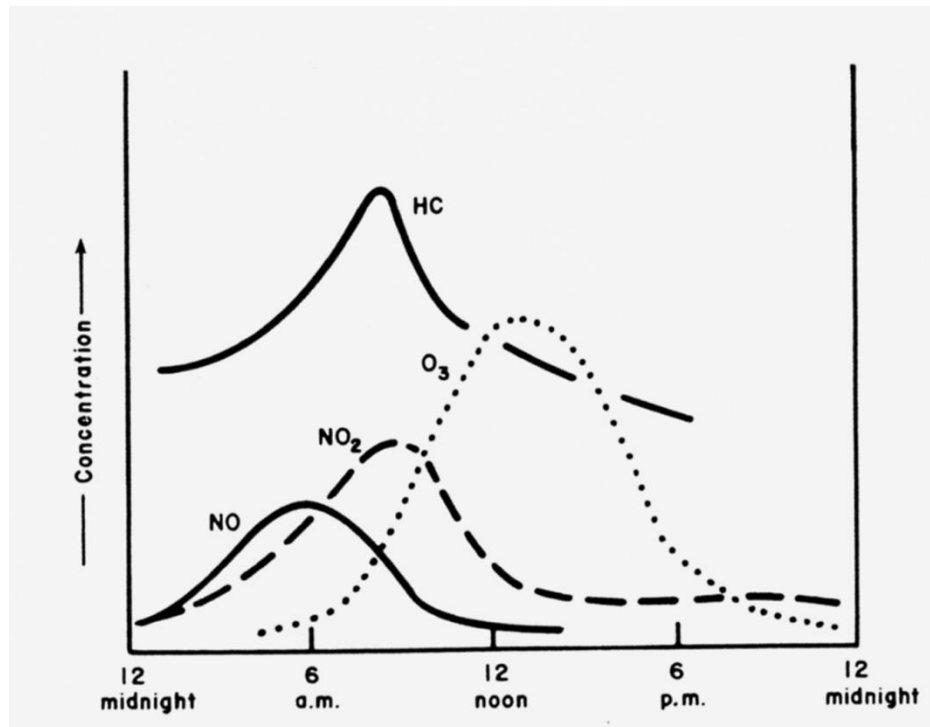
Лондонский смог 1952 года

- В декабре 1952 года в Лондоне образовался зловеющий смог (smog), который содержал SO_2 , CO , NO_x , H_2SO_4 и SO_3 .
- Более 5000 человек погибло (рис.).
- 4 декабря холодный, плотный туман (fog) вобрал в себя дымовые газы из топок, где сжигали каменный уголь.
- Концентрация SO_2 увеличилась ~ в 7 раз по сравнению с обычной концентрацией.



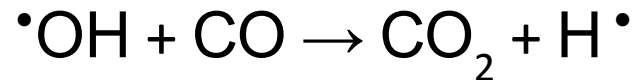
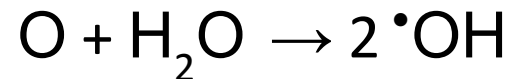
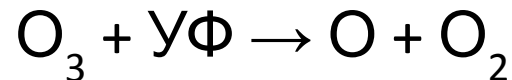
Фотохимический смог

- В присутствии углеводородов и солнечного излучения может образоваться **фотохимический смог**:



Оксид углерода CO

- CO выводится из атмосферы очень медленно (!), только в результате его реакции с гидроксильными радикалами, которые образуются в результате фотохимического разложения озона:



- Так как в больших городах значительные выбросы CO из автомобилей, а изменения в атмосфере протекают медленно, то содержание CO может достигать 100 ppm (сколько это в мг/м³?), вызывая головную боль и усталость.

Летучие органические соединения (ЛОС)

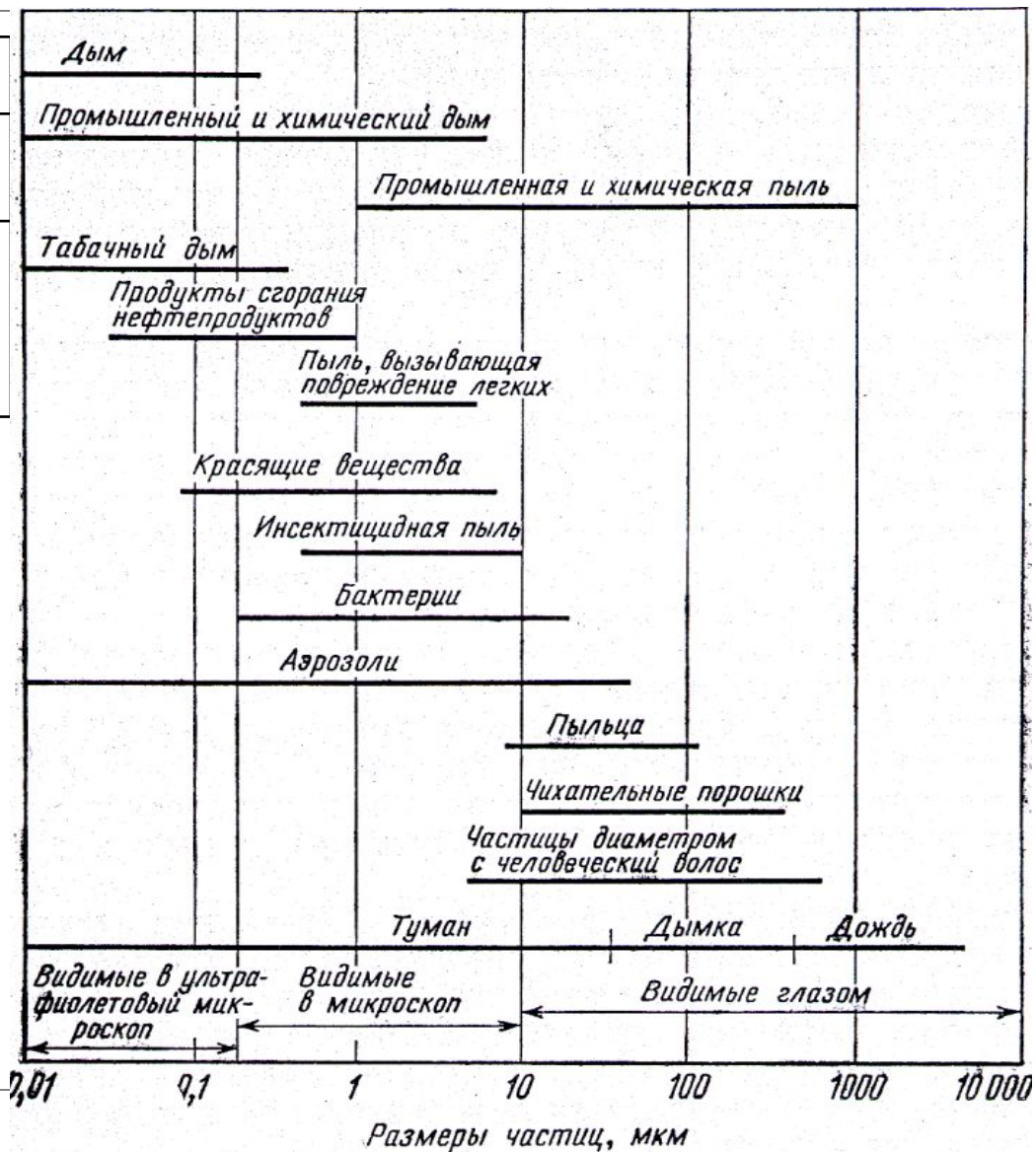
- *Volatile Organic Compounds (VOC)*
- Под летучими органическими соединениями (ЛОС) понимают любое органическое вещество, имеющее начальную температуру кипения меньше или равную 250°C.
- Среди VOC первое место занимает метан CH_4 , который образуется при анаэробном брожении органических веществ (значительные количества CH_4 выделяется коровами), а также выделяется из шахт, где происходит добыча каменного угля (взрывы на шахтах!), из отвалов, процессов переработки газов и т.п. Концентрация метана в атмосфере ~1-6 ppm.
- Пробы воздуха, взятые в Лондоне, Париже, Токио, Афинах и т.д. показывают наличие 200-300 разных углеводородов (этилен, н-бутан, фенол, изопентан, формальдегид, бензол, толуол, ксилолы и др.).
- Многие из VOC участвуют вместе с NO_x и озоном в присутствии УФ-излучения в образовании смога и аэрозолей.

Твёрдые частицы PM10 и PM2,5

- PM10 (particulate matter – твёрдые частицы с диаметром до 10 μm) – USEPA использует для обозначения очень маленьких взвешенных твердых частиц.
- Мелкие взвешенные частицы очень опасны для здоровья человека. Попадая в легкие, они создают условия для образования раковых клеток и прочих тяжелых заболеваний.
- Основными источниками поступления PM10 в атмосферу являются выхлопные газы автомобильного и железнодорожного транспорта выбросы промышленных предприятий, строительные работы и пр.
- Другим источником поступления PM10 являются атмосферные фотохимические реакции, протекающие в атмосфере под влиянием солнечной радиации. Подобные частицы называют вторичными аэрозолями органического происхождения.
- WHO использует меньший критический диаметр – до 2,5 μm (PM2,5).
- В 2006 г. Всемирная Организация Здравоохранения опубликовала предельно допустимую концентрацию таких частиц.

Твёрдые частицы PM10 и PM2,5

Характеристика		WHO	USEPA
Грубые частицы	Пыль	>2,5 μm	> 10 μm
Тонкие частицы	Аэрозоли, дым, пары металлов	<2,5 μm	< 10 μm

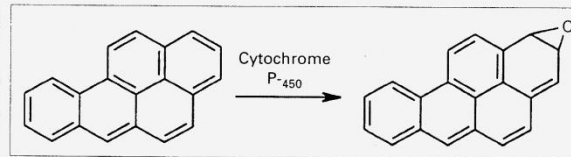


Стойкие органические загрязнители (СОЗ)

- POP – persistent organic pollutants
- СОЗ - группа химических веществ, чрезвычайно устойчивых к естественному распаду. Кроме длительного срока существования, эти вещества характеризуются крайне высокой токсичностью и способностью накапливаться в тканях живых организмов. Большинство этих веществ имеет искусственное происхождение.
- Большинство СОЗ могут быть охарактеризованы как галогенорганические вещества, т.е. содержащие фтор, хлор, бром и иод.
- СОЗ, хотя присутствуют в атмосфере в незначительных концентрациях, способны оказывать ярко выраженный отрицательный эффект на здоровье человека (канцерогены, мутагены, тератогены)
- Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)
- Полихлорированные бифенилы
- Диоксины и фураны
- Хлорорганические пестициды

ПАУ

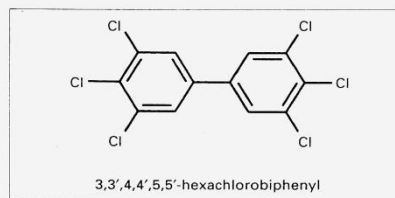
- ▣ **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**
- ▣ **Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)** – органические соединения, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец.
- ▣ Они образуются в процессе сжигания топлив (ТЭС, дизельные двигатели), при переработке органического сырья, при сжигании твёрдых отходов, при сгорании табака, а также при лесных пожарах.
- ▣ Идентифицированы 16 соединений, содержащих 2-6 бензольных колец. Некоторые из них канцерогенны или способны превращаться в канцерогены в процессе обмена веществ. Например, бензо(а)пирен превращается в пирен-1,2-эпоксид



Полихлорированные бифенилы/дифенилы

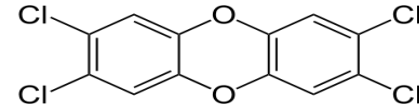
▣ *Polychlorinated biphenyls (PCBs)*

- ▣ **Полихлорированные бифенилы (ПХБ)**- группа органических соединений, включающая в себя все хлорзамещённые производные дифенила (1-10 атомов хлора, соединённые с любым атомом углерода дифенила, молекула которого составлена из двух бензольных колец, отвечающие общей формуле $C_{12}H_nCl_n$.
- ▣ UNEP (United Nations Environmental Project) особо выделяет группу из 12 соединений и групп соединений, на которые следует обращать первоочередное внимание при экологических исследованиях.
- ▣ «Грязная дюжина» включает в себя следующие вещества: полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), алдрин, диэлдрин, дихлордифенил-трихлорэтан (ДДТ), эндрин, хлордан, гексахлорбензол (ГХБ), мирекс, токсафен и гептахлор
- ▣ ПХБ содержатся в основ электриках, маслах и т.п.

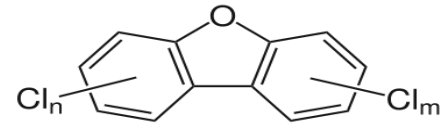


Диоксины и фураны

- Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs)



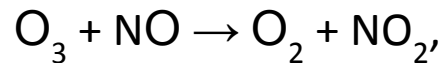
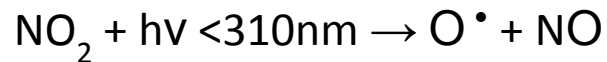
- Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)



- Наиболее опасную группу составляют полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ)
- Образуются в процессах сжигания топлив, когда присутствуют одновременно кислород и хлор, а также при лесных пожарах.
- Токсичность напрямую зависит от расположения атомов хлора. Только те соединения, в которых хлор находится в положениях 2, 3, 7 и 8, опасны.
- Самый сильный диоксин – 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин.
- Добавление хлора в молекулу не повышает, а наоборот, снижает токсичность(!). Фураны в общем меньше токсичны, чем диоксины.
- PCDD и PCDF обнаружили в химикате Agent Orange, в дефолианте, который американцы применяли во Вьетнамской войне.

Озон в тропосфере

- ▣ **Тропосферный озон** - вторичный загрязнитель (за редким исключением, например, Таллиннская водоочистная станция, выбрасывает небольшие количества озона из бассейна озонирования).
- ▣ Озон образуется в тропосфере в реакциях между NO_x и углеводородами в присутствии УФ-излучения:



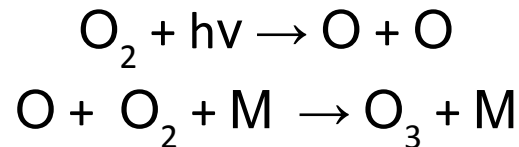
где M – вещество, принимающее лишнюю энергию (азот).

- ▣ Видно, что озон образуется, а также разлагается.
- ▣ Озон вредно влияет на людей и животных при концентрациях > 50 ppb.
- ▣ В Лос-Анджелесе в жаркие летние солнечные дни концентрация озона достигает 450 ppb (сколько это в $\mu\text{g}/\text{m}^3$?).

Озон в стратосфере

- ▣ **Стратосферный озон** необходим всем живым организмам на Земли!
- ▣ Озон поглощает опасную УФ-радиацию ($\lambda < 300 \text{ nm}$), которая вызывает рак кожи и сильные повреждения глаз. Если бы этого озона не было, все люди и животные были бы слепые с самого рождения!

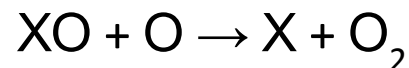
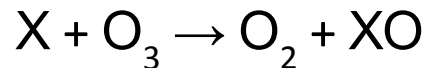
- ▣ Озон образуется в результате распада атома кислорода:



- ▣ Если пересчитать весь озон, распределенный в атмосфере на высоте 10-50 км, в единый слой, то получается, что вокруг Земного шара его толщина всего 3 мм.

Озоновые дыры

- В 70-тые 20 века годы заговорили о проблеме разрушения озонового слоя.
- Ученые пришли к выводу, что такие частицы как радикалы Cl, Br, OH[•], NO и др. разлагают озон.
- В 1985 году сообщили о наличии большой дыры в защитном слое озона над Антарктидой. Размер дыры был больше территории США!
- Механизм разложения озонового слоя:
пусть X = Cl, Br, OH[•], NO и др.



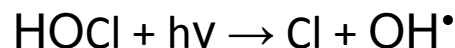
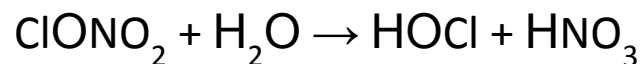
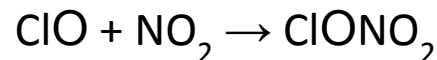
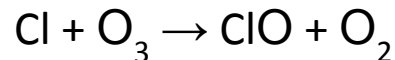
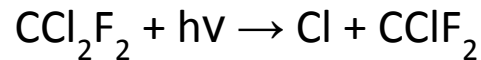
- Цикл повторяется! Одна молекула X способна разложить тысячи молекул O₃.

Фреоны

- В холодильной технике используют фреоны (хладоны). Это хлорированные и фторированные углеводороды на базе метана (CH₄) или этана (C₂H₆):



- Атом хлора слабо связан с углеродом и в присутствии УФ он освобождается:



- Проблема в том, что стратосфера очень стабильная, и загрязнители, которые сюда поступают из тропосферы, остаются на годы.

Парниковый эффект

▣ *Greenhouse effect*

- ▣ Это явление очень важно с точки зрения последующего в этом курсе анализа жизненного цикла (LCA – Life Cycle Analysis), чтобы выявить технологии, которые причиняют минимальный вред природе.
- ▣ Солнце излучает во всех направлениях энергию 1372 W/m^2 (Вт/м²). Это т.н. солнечная постоянная S . По длине волны солнечное излучение размещается в пределах 150-480 nm. Обозначая радиус Земли R , площадь ее проекции πR^2 . Энергия поглощаемая Землей:

$$S(1 - \alpha)\pi R^2$$

где α – альбедо или степень светлости Земли.

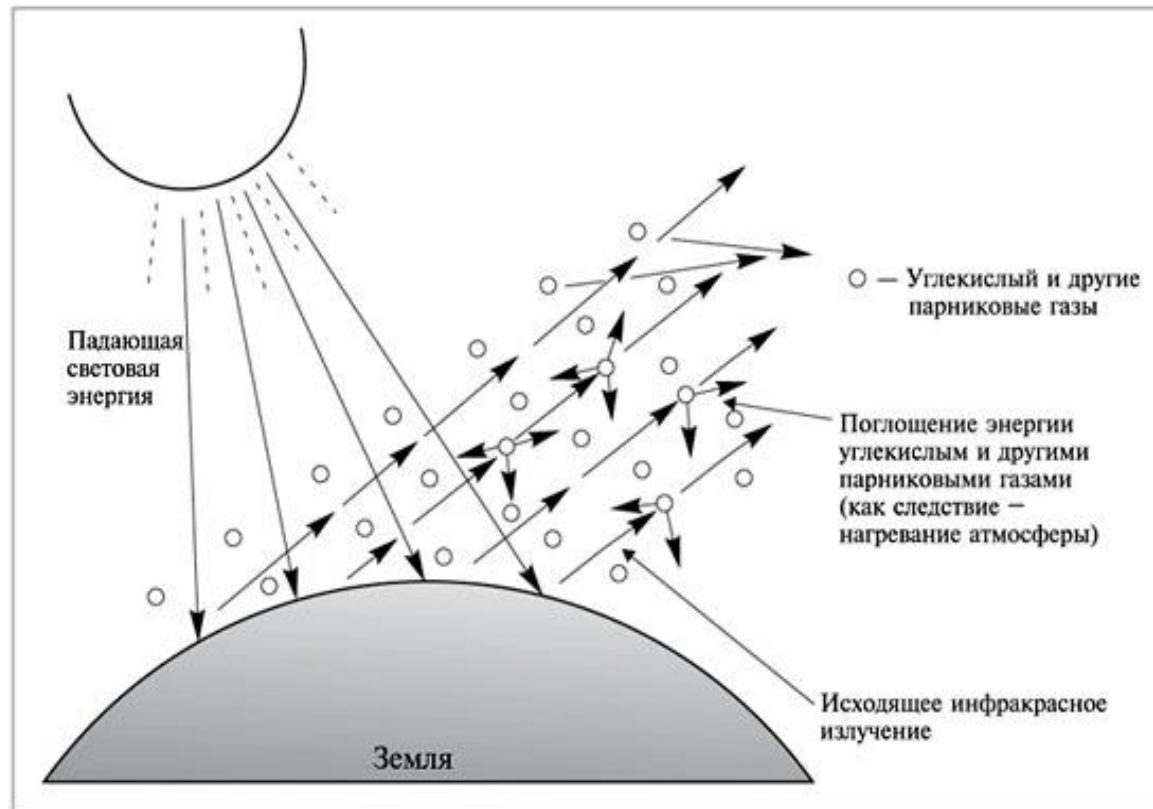
- ▣ Так как Солнце нагревает Землю, ее температура возрастает. Земля будет часть энергии излучать обратно в космос по закону Стефана-Больцмана:

$$W = \sigma \cdot F \cdot T^4$$

где W - скорость излучения черного тела, σ - константа, $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}^4$, F - площадь тела, м², T – температура поверхности тела, К

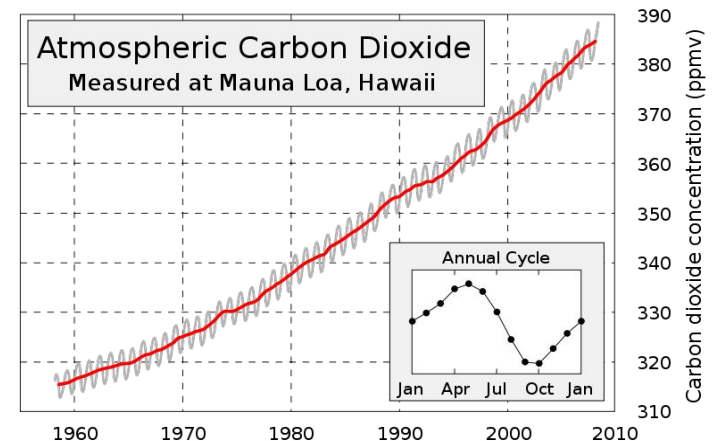
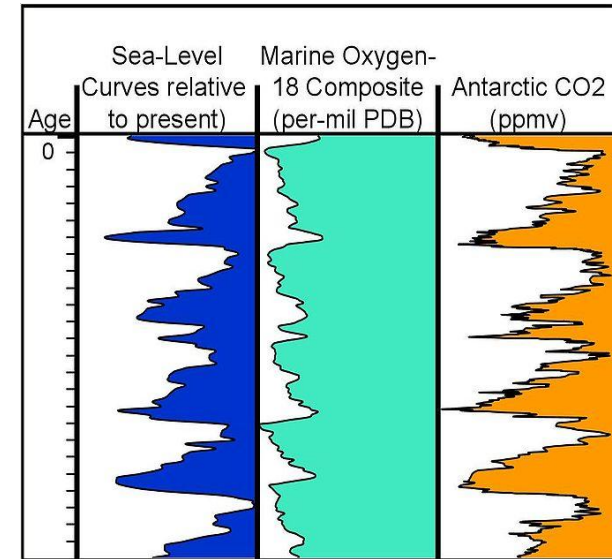
- ▣ В стационарной ситуации, приравнивая скорость абсорбции солнечной энергии (УФ-радиация) Землей к скорости обратного излучения инфракрасного света, и предполагая, что альбедо $\alpha = 30 \%$, получим среднегодовую температуру воздуха вокруг Земли $\sim 255\text{K}$ (-18°C). Фактическая среднегодовая температура 288K ($+15^\circ\text{C}$). Разница $288-255 = 33\text{K}$ – это парниковый эффект.

Парниковый эффект



Усиление парникового эффекта

- В настоящее время парниковый эффект усиливается (считается, что основная причина – антропогенная деятельность)
- Температура Земли повышается, ледники тают, уровень мирового океана возрастает, появляются ураганы и т.п.
- Причиной является факт, что некоторые газы (CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2O (пар) и др.) не пропускают инфракрасное излучение Земли в космос, а поглощают его, превращая в тепло, и излучают обратно на Землю.
- Начиная с 1900-тых годов кривая содержания CO_2 (и других парниковых газов) в атмосфере круто идет вверх



Химикаты в воде и почве

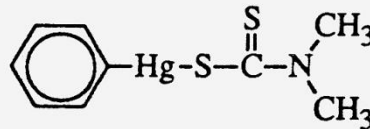
- Исторически первыми загрязнителями в питьевой воде были не химические вещества, а бактерии холеры.
- После второй мировой войны появились
 - тяжелые металлы
 - инсектициды и гербициды
 - органические вещества
 - детергенты
 - растворители
 - нефтепродукты
 - другие загрязнители

Тяжёлые металлы

- heavy metals
- Самые важные из них в воде и почве: **As, Cd, Cr⁶⁺, Hg, Zn, Pb.**
- Отрицательный эффект на здоровье оказывают также **Co, Cu, Mn, Ni, Se.**
- Большинство тяжелых металлов хорошо адсорбируется почвой.
- **Cd** и **Zn** являются известными загрязнителями в районе порта как в воде, так и в почве и в донных отложениях.
- Острая (акутная) токсичность **Cd** проявляется в повышенном давлении крови, повреждениях почек, изменениях состава крови и т.п.
- Свинец (**Pb**) поступает в воду из промышленных предприятий или из рудников в виде двухвалентный катион (**Pb²⁺**).
- До сих пор можно обнаружить повышенные концентрации **Pb** на расстоянии 100-150 м от больших автомагистралей несмотря на то, что этилированный бензин (содержащий тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$) в Эстонии уже не продают.
- Острое отравление свинцом выражается в ненормальном функционировании почек, печени, центральной нервной системы и

Тяжёлые металлы

- ❑ Ртуть (Hg) содержится в следовых количествах во многих минералах.
- ❑ Основным источником Hg являются современные электролизеры, где из NaCl производят хлор и NaOH. Ртуть является в этих ваннах жидким катодом.
- ❑ Особенно токсична не сама ртуть Hg^{2+} , а метилртуть $(\text{CH}_3\text{-Hg})^+$ и диметилртуть $(\text{CH}_3\text{HgCH}_3)$, которые образуются в результате взаимодействия ртути с органическими веществами.
- ❑ На *рис.* показана структурная формула фенил-ртуть-диметил-дитиокарбамата, который использовался в бумажной промышленности для обработки технологической воды против бактерий и образования слизи. Сейчас этот токсичный препарат заменяют озоном.



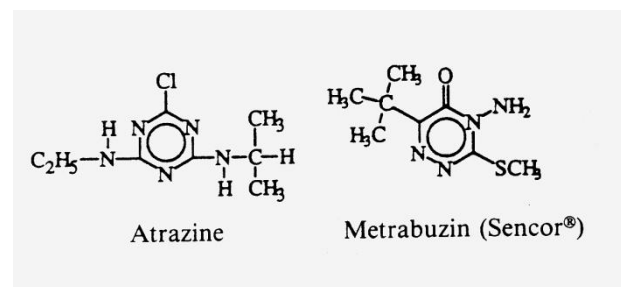
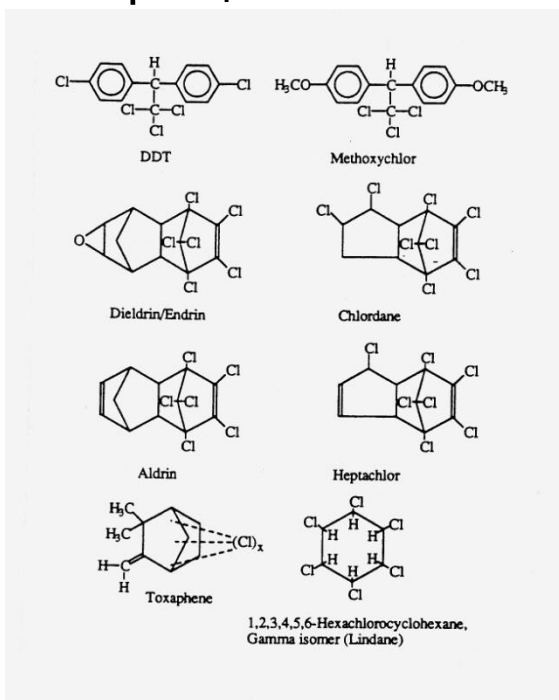
Пестициды

- ▣ **Пестициды** (лат. *pestis* — зараза и *caedo* — убиваю) - сельскохозяйственные ядохимикаты

- ▣ Подразделяют по объектам применения:
 - ▣ инсектициды - для уничтожения насекомых
 - ▣ гербициды - для уничтожения сорняков
 - ▣ фунгициды - для уничтожения грибков
 - ▣ бактерициды - для уничтожения бактерий
 - ▣ акарициды – для уничтожения клещей т.д.

Пестициды

- Первый из них ДДТ (DDT) нашел широкое применение уже во время второй мировой войны.
- ДДТ запретили в 70-тые годы. Хлордан, альдрин, гептахлор и другие запрещены во многих странах.

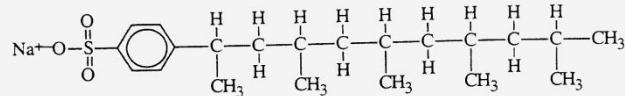


Структурные формулы двух гербицидов – атразина и метрабузина

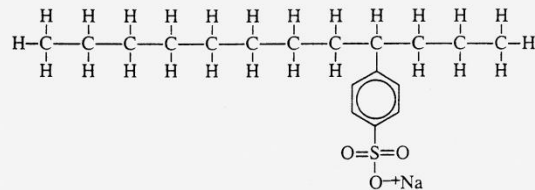
Хлорорганические инсектициды

Детергенты

- ❑ **Детергент** (лат. *detergeo* - стираю) – моющее средство (мыло, стиральные порошки, шампуни)
- ❑ Синтетические детергенты имеют хорошую моющую способность и не образуют нерастворимых солей с катионами жесткости (Ca^{2+} ; Mg^{2+}). Одна часть (конец) их молекул полярная или ионная группа, сильно гидрофильная, а другая часть (конец) - длинный углеводородный «хвост», который выталкивается из воды. На рис. показан алкилбензолсульфат



- ❑ ABS биологически не разлагается, образует сильную пену в аэротенках и убивает полезные микроорганизмы. Поэтому ABS заменили линейным алкилсульфонатом (LAS), который разлагается биологически.



Нефтепродукты

- Все нефтепродукты в определенной мере растворяются в воде, легче воды, большинство из них не очень токсичны.
- Опасны только легкие фракции
- Улетучивающиеся, легкие фракции создают постоянную опасность пожара и взрыва.
- Некоторые характеристики нефтепродуктов приведены в таблице

Жидкое топливо	Температура вспышки, °С	Летучесть (200°С, атм)	Растворимость (20°С, мг/л)
Бензин	-43 ÷ -30	0,2-0,5	50-100
Бензол	-11	0,10	1,79
Толуол	4	0,13	515
Дизель	40-65	0,0006	<1,0
Керосин	40-75	0,00075	<1,0
Мазут	65-130	<0,00007	<1,0

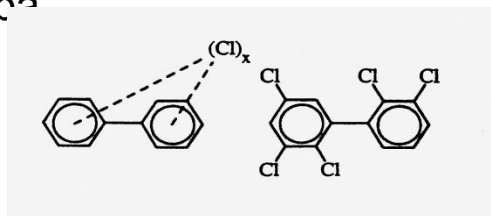
Метилтретбутиловый эфир

- MTBE (methyl-tert-butylether)
- $C(CH_3)_3OCH_3$
- Известная добавка к бензинам (~ 11 об. %) для повышения октанового числа. Выступает как менее теплотворный высокооктановый компонент и как оксигенат (носитель кислорода), способствующий более полному сгоранию топлива и предотвращению коррозии металлов. Очень хорошо растворяется в воде (15 г/л), в определенной мере также улетучивается, имеет умеренную токсичность, биологически разлагается трудно. USEPA рекомендует в питьевой воде < 40 мг/л MTBE.
- Мировое потребление МТБЭ находится на уровне 20-22 млн т. в год.
- Повышенное содержание оксигенатов может привести к понижению стабильности топлива, увеличить содержание оксидов азота, формальдегида, летучих органических соединений в выхлопных газах автомобилей.

► ⁴¹

Другие органические загрязнители

- В 60-тых годах 20 века во всем мире в воде, в осадках, в организмах рыб и птиц обнаружили полихлорбифенилы (PCBs).
- На *рис.* показана общая структура PCB (бифениловая группа с атомами хлора (от 1 до 10)). Слева показан PCB с 5-ю атомами хлора



- Вообще можно получить 209 разных PCB. Они имеют высокую химическую, термическую и биологическую стабильность, низкое давление паров, высокую диэлектрическую константу. PCB используют как холодильно-изолирующие жидкости в трансформаторах, как пластификаторы, компоненты эпоксидных красок и т.д.
- В окружающей среде можно найти растворители (CH_2Cl , CCl_4 , CCl_3CH_3 , трихлорэтилен (TCE), тетрахлорэтилен (PCE), нитрофенолы, хлорфенолы и др.

Токсичность



- ❑ После второй мировой войны в западных странах, а также в бывшем СССР, химическая промышленность росла быстрыми темпами.
- ❑ В СССР был период полной химизации народного хозяйства (Н.С. Хрущев).
- ❑ Химические удобрения, инсектициды, гербициды выпускали в больших количествах.
- ❑ Жизнь стала лучше для каждого.
- ❑ Но вдруг появились первые признаки опасности: „killer-smog” в Лондоне в 1952 г., ДДТ обнаружили в организмах пингвинов Антарктиды в 50-ые года и т.д.
- ❑ В 1962 году появилась книга Rachel Carson „Silent Spring” («Тихая весна»), в которой она, как известный биолог, обратила внимание на серьезные опасности широкого использования пестицидов.
- ❑ Как оценить токсичность химиката?

Токсичность



- ❑ **Токсичность** - степень проявления вредного действия разнообразных химических соединений и их смесей.
- ❑ Разделяют **острую (акутную)** и **хроническую токсичность**.
- ❑ При острой токсичности «ответ» или «реакцию» получают относительно быстро (в течение 24-96 часов). Острая токсичность не обязательно означает летальный исход.
- ❑ Хроническая токсичность – это токсичность, которая действует в течение длительного периода, обычно в течение $\geq 1/10$ жизненного цикла рассматриваемого организма (длительное воздействие небольших концентраций токсикантов).
- ❑ **Биотестирование** - проведение анализов по определению токсичности с помощью живых организмов (чаще всего крыс)
- ❑ В настоящее время используют разные чувствительные организмы, например *Daphnia magna* (Water Flea, vesikirp), флуоресцирующие бактерии, морские организмы (*Champia parvula* или красный планктон, *Mysidopsis bahia* или *Mysid shrimp* (ракообразные)) и др.

Измерение токсичности

- ▣ **Полулетальная доза LD_{50} (Lethal Dose, 50%), $ЛД_{50}$** - средняя смертельная (летальная) доза токсического вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы животных
- ▣ **NOAEL (no observed acute effect level)** – уровень необнаруживаемого вредного эффекта – максимальная доза вещества, не вызывающая обнаруживаемых современными методами неблагоприятных изменений в организме.
- ▣ NOAEL для жидких или газообразных выбросов равна максимальной концентрации, которая вызывает гибель 10 % или менее членов испытываемой группы животных.
- ▣ **NOEC (no observable effect concentration)** является максимальной концентрацией токсичного вещества, которая не вызывает эффекта на базе хронического теста. (NOEC - концентрация, ниже которой не наблюдается воздействие при длительной экспозиции вещества)
- ▣ **LOEC (lowest observed effect concentration)** – это минимальная концентрация вызывающая любой эффект. (LOEC - минимальная концентрация, при которой наблюдается влияние вещества).
- ▣ В Эстонии и России принят термин ПДК - “предельно допустимая концентрация” (LPK – lubatud piirkontsentratsioon). ПДК находят расчетом, и ее значение должно находиться между NOEC и LOEC.
- ▣ Обычно результаты токсикологического теста выражают в виде единиц токсичности, TU (toxic unit).
- ▣ Единица острой токсичности: $TU_a = 100 / LC_{50}$
- ▣ Единица хронической токсичности: $TU_x = 100 / NOEC$

Оценка токсичности

- Целью этой оценки является выявление зависимости между количеством токсичного вещества, которое человек получил с питьевой водой или в контакте с кожей (т.н. дозой), и эффектом на здоровье (рис.)



- Такие зависимости получают в лаборатории проводя опыты с крысами и мышами.
- Влияние на здоровье разделяют на канцерогенное и неканцерогенное.
- По данным USEPA, канцерогенное воздействие характеризуется при помощи фактора Oral SF (slope factor, мг/кг в сутки), а неканцерогенное при помощи фактора Oral Reference Dose Factor, RfD (мг/кг в сутки).

Характеристика риска

- Характеристика риска – это оценка величины потенциального канцерогенного или неканцерогенного эффекта.
- Для неканцерогенных эффектов рассчитывается фактор риска HQ (hazard quotient)

$$HQ = I/RfD,$$

где I - полученная доза , мг/кг в сутки (intake)

- Для канцерогенных эффектов рассчитывается т.н. индивидуальный риск заболевания раком в течение жизни IELCR (individual excess lifetime cancer risk):

$$IELCR = I \times SF$$

- В случае канцерогенного риска берут более длительный период при расчете дозы (70 лет)

Состояние окружающей среды Эстонии

□ СЕМИНАР

□ Атмосфера

- Основные загрязняющие вещества, ПДК
- Предприятия, загрязняющие воздух
- Проблемы качества воздуха в Таллине
- Проблемы качества воздуха в Ида-Вирумаа

□ Качество воды в поверхностных водоёмах

□ Твёрдые промышленные отходы