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 по химии)

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 регент
- 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 отличии от фоссильного, 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)

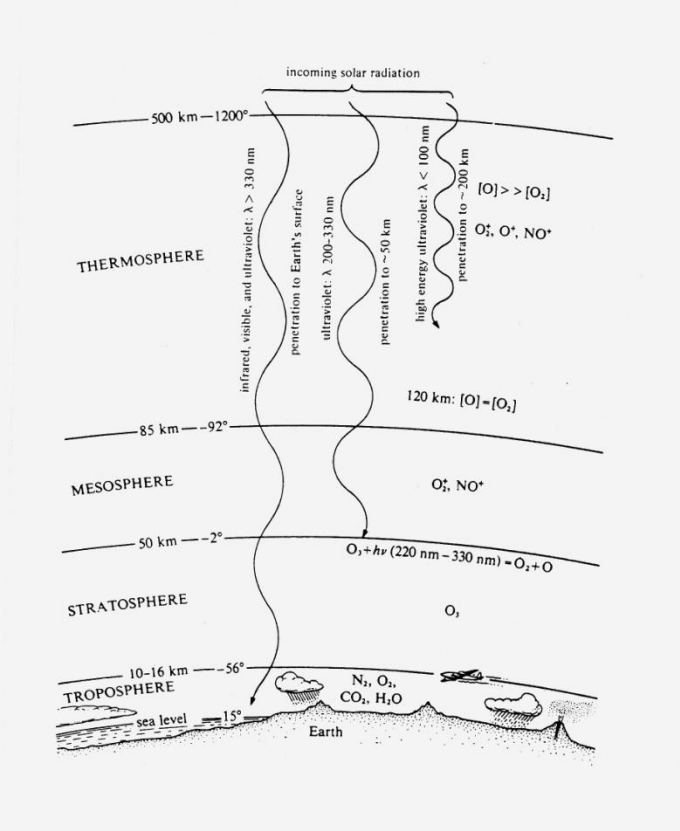
- The most alarming of all man's assaults upon the environment is the contamination of air, rivers and sea… this pollution is for the most part irrecoverable

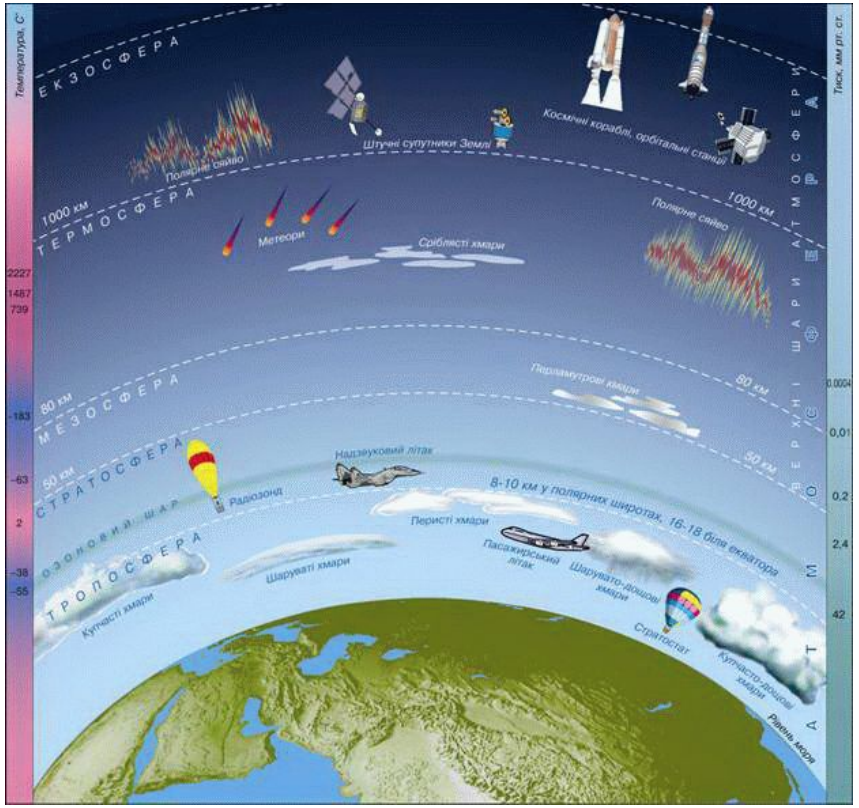
  Rachel Carson (1907-1964)

- 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
SO_2	Бесцветный, с кисловатым запахом, с водой образует сернистую кислоту	Повреждает растения, дыхательные пути, стройматериалы, металлоконструкции
SO_3	Растворяется в воде с образованием серной кислоты	Повреждает растения, дыхательные пути, стройматериалы, металлоконструкции
N_2O	Бесцветный, применяют как газ-носитель в аэрозолях	Относительно инертен, парниковый газ!
NO	Бесцветный	Образуется в процессах горения, окисляется до NO_2
NO_2	Оранжево-коричневого цвета	Компонент фотохимического смога; очень ядовит!
CO	Бесцветный, без запаха	Продукт неполного сгорания; ядовит!
CO_2	Бесцветный, без запаха	Парниковый газ!
O_3	Характерный резкий запах, сильный окислитель	Компонент фотохимического смога, повреждает растения и материалы
CnHm	Очень широкий спектр ароматики	Выхлопные газы автомобилей
HF	Бесцветный, с резким запахом	Производство удобрений, редкоземельных металлов, алюминия; очень ядовит!

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 (Unites States Enviromental Protection Agency) и WHO (World Health Organization): SO_2; NO_2; CO; O_3; PM-10 (твердые частицы с Ø < 10 μм); Pв. (см. следующий слайд)

Критические загрязнители

Загрязнитель	Время	USEPA, mg/m^3
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/м^3; мкг/м^3; ppm (v/v); ppb (v/v).

Здесь: Nм^3 = нормальный м^3

v/v = volume/volume, т.е. объем/объем

мг/Nм^3 – мг на нормальный м^3 (при 0ºС и 760 мм Hg)

1 ppm (для газов) = 1 объем газа/ 10^6 общего объема

1 ppb (для газов) = 1 объем газа/ 10^9 общего объема

или: 1 ppm = 1 х 100/10^6 = 0,0001 объем.%

Чтобы перейти от ppm на мкг/м^3 или г/м^3 надо применять универсальное уравнение идеальных газов:

$$\mathbf{PV = n RT}$$

NB! Объем 1 моль газа:

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

Соединения серы (SO_2)

- SO_2 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 SO_2. Остальные 3% находятся в виде трехокиси серы SO_3, которая в присутствии влаги быстро переходит в серную кислоту H_2SO_4.
- SO_2 находится в атмосфере в среднем 10 суток до его окисления и перехода в кислоту.
- В атмосфере протекают следующие реакции:

$$SO_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HSO_3^{\bullet}$$

$$HSO_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2^{\bullet}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$SO_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2$$

Соединения серы (SO_2)

- Как SO_2 так и H_2SO_4 в достаточных концентрациях оказывают вредное влияние на природу и здоровье человека.
- При концентрации > 5 ppm (13 мг/м^3) SO_2 раздражает лёгкие, вызывая кашель.
- Влияние H_2SO_4 на дома, монументы и др., которые построены на базе песчаника, известняка или доломита:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

- Гипс постепенно растворяется в воде.

Соединения азота NOx

- Газообразные выбросы тепловых электростанций и печей содержат в основном NO вместе с 10% NO_2.
- В атмосфере NO окисляется до NO_2:

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

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

- Каменный уголь и мазут содержат до 3% органического азота, который обуславливает образование т.н. топливных NO_x.
- Термические NO_x образуется 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 1200ºС содержание термических оксидов азота 0 мг/м^3, а при 1600ºС уже 200 мг/м^3.
- NO_2 тяжелее воздуха, и в отличие от NO, хорошо растворим в воде:

$$2NO_x + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

$$3NO_x + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO + O_2$$

Соединения азота NOx

- NO_2 очень токсичен, сильно раздражает дыхательные пути
- NO относительно инертен, умеренно токсичен
- NO_2 + NO вызывают образование смога и пульмонологические заболевания
- NO_2 способен образовывать в атмосфере едкий, токсичный PAN (ацетилпероксинитрат, $CH_3C(O)O_2NO_2$), который является компонентом фотохимического смога, раздражает слизистые оболочки, губительно влияет на леса.

Оксид углерода CO

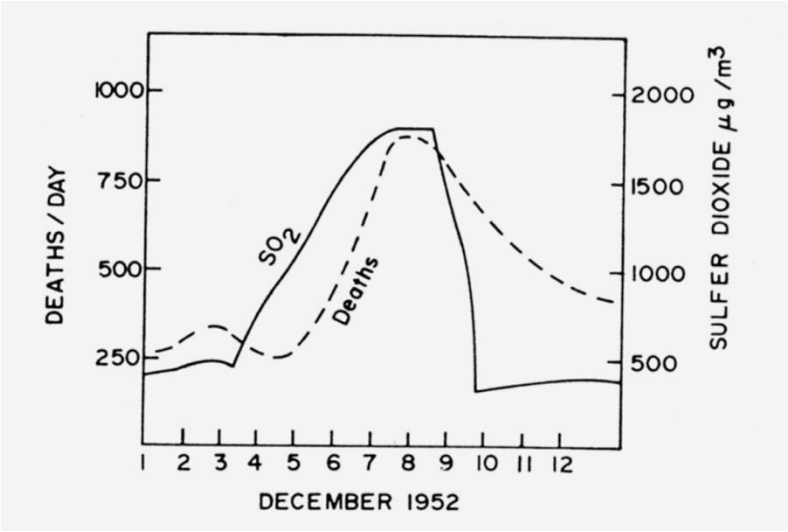
- Это, в основном, антропогенный загрязнитель, который эмитируется из двигателей внутреннего сгорания (транспорт - основной источник).
- Современные ТЭС выделяют CO очень мало из-за полного сгорания топлива.
- В то же время нельзя забывать, что примерно в 25 раз (!) больше CO образуется в результате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

$$CH_4 + 1{,}5\ O_2 \rightarrow CO + H_2O$$

- CO опасен потому , что он не имеет цвета и запаха.
- Опасность для живых организмов объясняется тем, что CO замещает в крови O_2, образуя карбоксигемоглобин COHв.
- Влияние на человека:
  - до <1 % в крови COHв 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

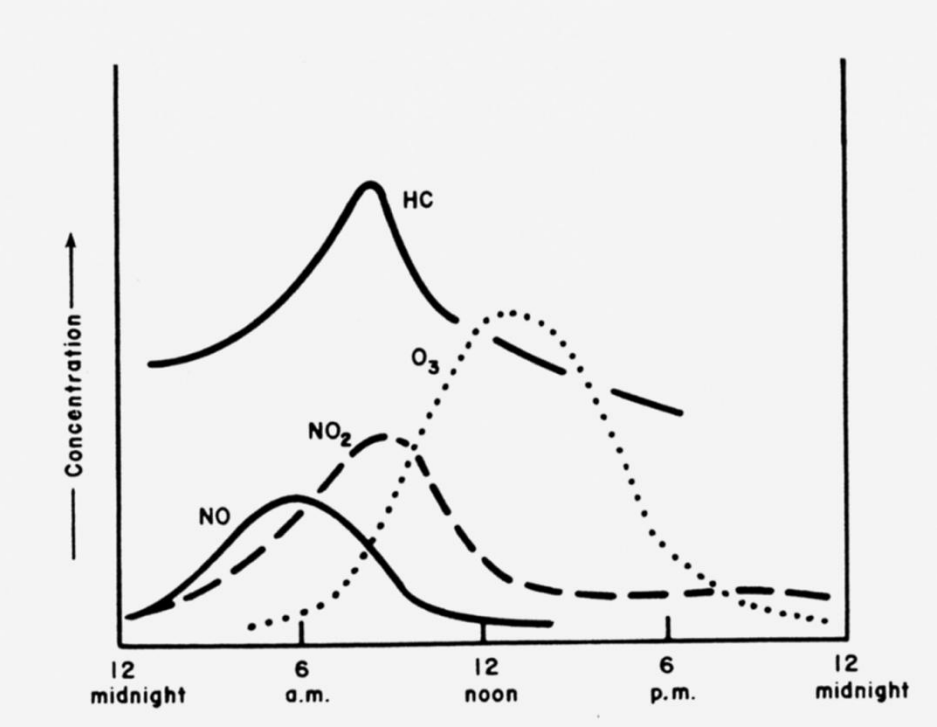
- В декабре 1952 года в Лондоне образовался зловещий смог (smog), который содержал SO_2, CO, NO_x, H_2SO_4 и SO_3.
- Более 5000 человек погибло (*рис.*).
- 4 декабря холодный, плотный туман (fog) вобрал в себя дымовые газы из топок, где сжигали каменный уголь.
- Концентрация SO_2 увеличилась ~ в 7 раз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



Фотохимический смог

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

HC + NO_x + UV → смог (Лос-Анджелес)



Оксид углерода CO

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

$$O_3 + УФ \rightarrow O + O_2$$

$$O + H_2O \rightarrow 2\,{}^{\bullet}OH$$

$${}^{\bullet}OH + CO \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$$

- 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/м^3?), вызывая головную боль и усталость.

Летучие органические соединения (ЛОС)

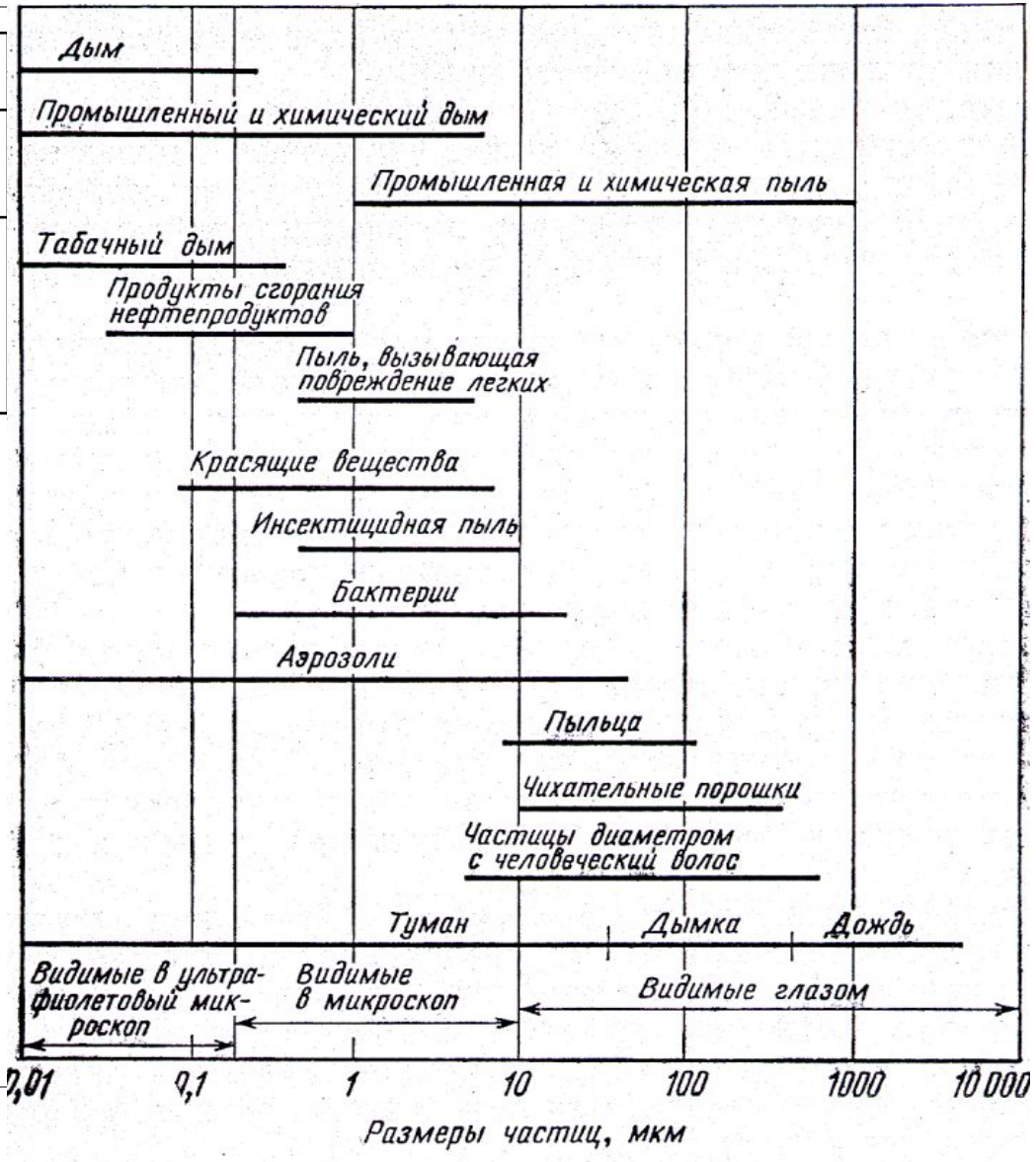
- *Volatile Organic Compounds (VOC)*
- Под летучими органическими соединениями (ЛОС) понимают любое органическое вещество, имеющее начальную температуру кипения меньше или равную 250°C.
- Среди VOC первое место занимает метан CH_4, который образуется при анаэробном брожении органических веществ (значительные 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 μм) – 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 μм (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 μм	> 10 μм
Тонкие частицы	Аэрозоли, дым, пары металлов	<2,5 μм	< 10 μм

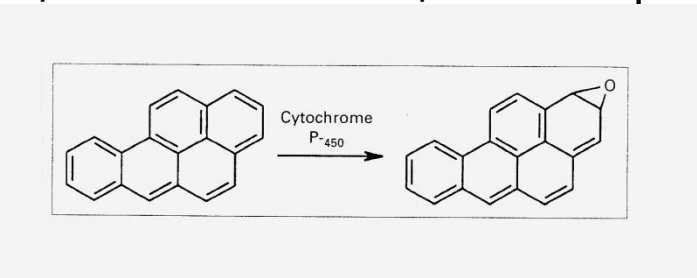


Стойкие органические загрязнители (СОЗ)

- POP – persistant 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 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

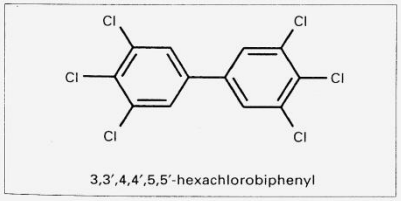
ПАУ

- ***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 п ен-1,2-эпоксид



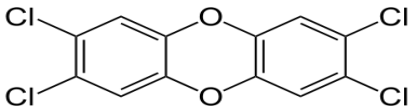
Полихлорированные бифенилы/дифенилы

- ***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, дихлор-дифенил-трихлорэтан (ДДТ), эндрин, хлордан, гексахлорбензол (ГХБ), мирекс, токсафен и гептахлор
- ПХБ содержатся в основ[illegible]лектриках, маслах и т.п.

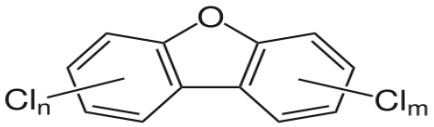


Диоксины и фураны

- 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:

$$NO_2 + hv < 310nm \rightarrow O^{\bullet} + NO$$

$$O^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

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

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

- Видно, что озон образуется, а также разлагается.
- Озон вредно влияет на людей и животных при концентрациях > 50 ppm.
- В Лос-Анджелесе в жаркие летние солнечные дни концентрация озона достигает 450 ppb (сколько это в мкг/м^3?).

Озон в стратосфере

- ***Стратосферный озон*** необходим всем живым организмам на Земли!
- Озон поглощает опасную УФ-радиацию (λ <300 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:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

- 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, $OH^{\bullet}$, 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, $OH^{\bullet}$, NO и др.

$$X + O_3 \rightarrow O_2 + XO$$

$$XO + O \rightarrow X + O_2$$

- Цикл повторяется! Одна молекула X способна разложить тысячи молекул O_3.

Фреоны

- В холодильной технике используют фреоны (хладоны). Это хлорированные и фторированные углеводороды на базе метана (CH_4) или этана (C_2H_6):

$$CFC\text{-}12 \quad - \quad CCl_2F_2\ (CH_4)$$

$$CFC\text{-}113 \quad - \quad C_2Cl_3F_3\ (C_2H_6)$$

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

$$CCl_2F_2 + h\nu \rightarrow Cl + CClF_2$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + NO_2 \rightarrow ClONO_2$$

$$ClONO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HNO_3$$

$$HOCl + h\nu \rightarrow Cl + OH^{\bullet}$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \text{ и т.д.}$$

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

Парниковый эффект

- ***Greehouse 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/$м^2$). 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.

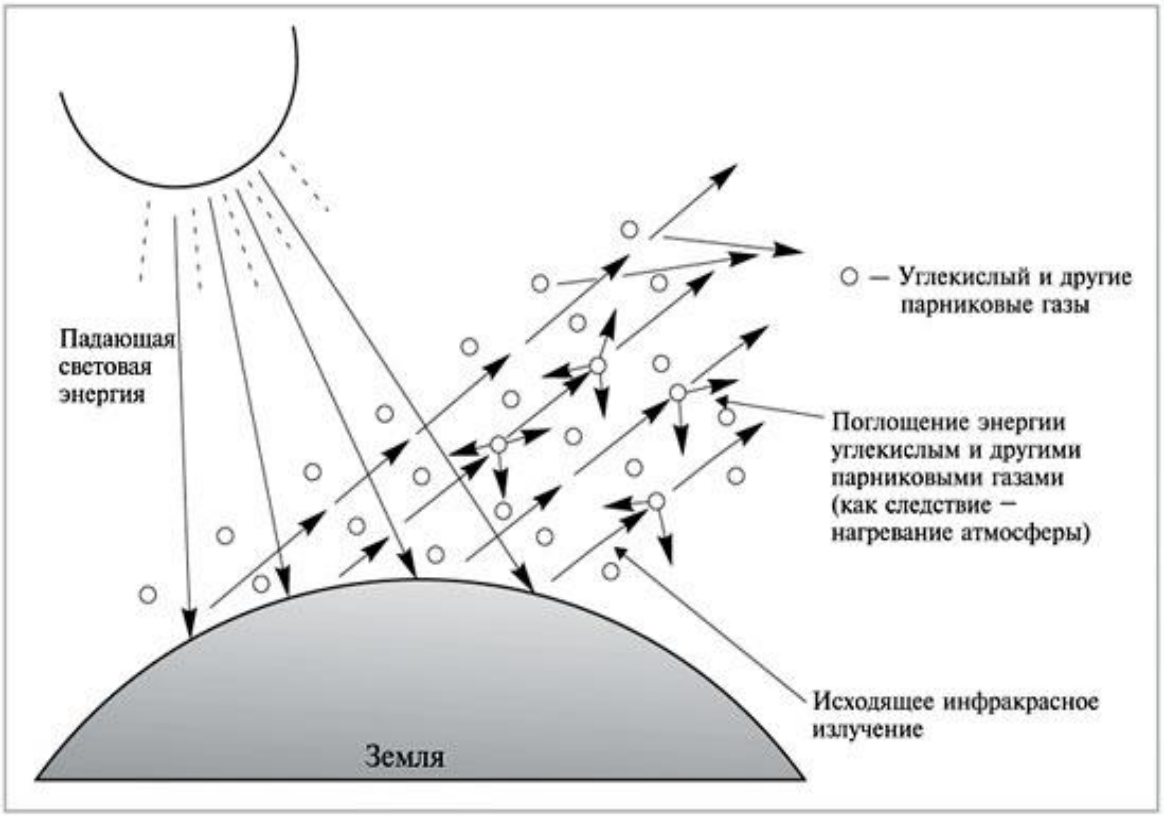
- Так как Солнце нагревает Землю, ее температура возрастает. Земля будет часть энергии излучать обратно в космос по закону Стефана-Больцмана:

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

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

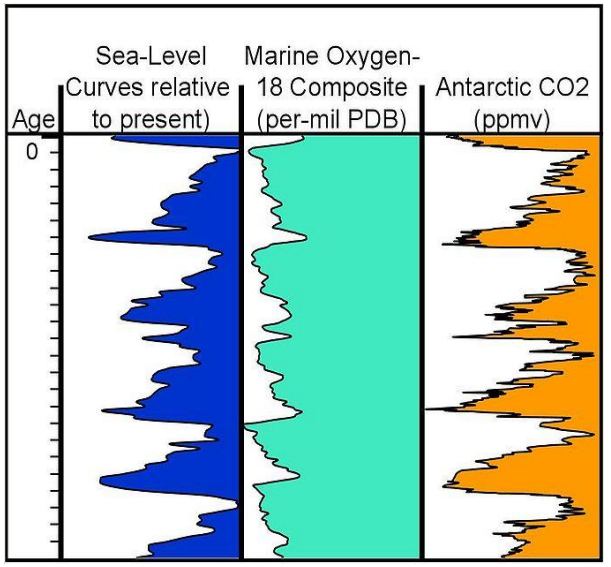
- В стационарной ситуации, приравнивая скорость абсорбции солнечной энергии (УФ-радиация) Землей к скорости обратного излучения инфракрасного света, и предполагая, что альбедо α = 30 %, получим среднегодовую температуру воздуха вокруг Земли ~ 255К (-18ºС). Фактическая среднегодовая температура 288К (+15ºС). Разница 288-255 = 33К – это парниковый эффект.

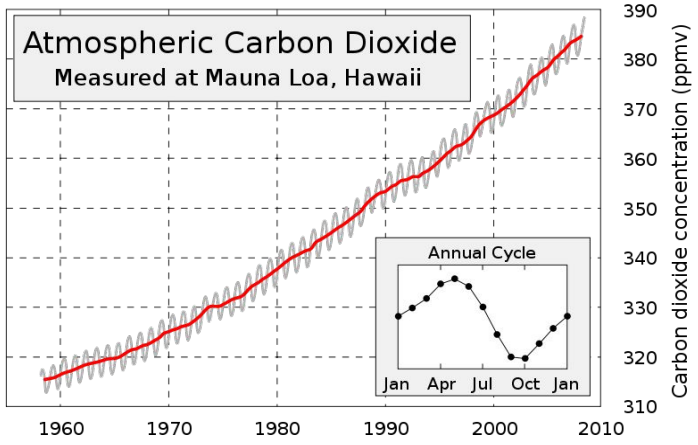
Парниковый эффект



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

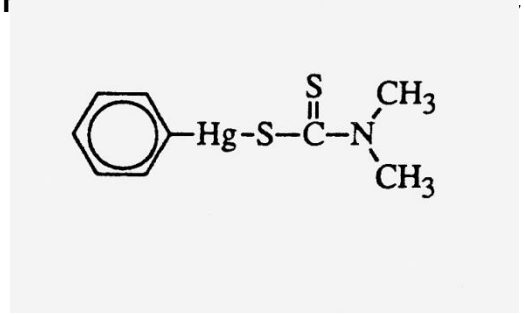
- Исторически первыми загрязнителями в питьевой воде были не химические вещества, а бактерии холеры.
- После второй мировой войны появились
  - тяжелые металлы
  - инсектициды и гербициды
  - органические вещества
  - детергенты
  - растворители
  - нефтепродукты
  - другие загрязнители

Тяжёлые металлы

- heavy metals
- Самые важные из них в воде и почве: **As, Cd, Cr^{6+}, 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 (**Pв**) поступает в воду из промышленных предприятий или из рудников в виде двухвалентный катион (**$Pв^{2+}$**).
- До сих пор можно обнаружить повышенные концентрации Pв на расстоянии 100-150 м от больших автомагистралей несмотря на то, что этилированный бензин (содержащий тетраэтилсвинец $Pв(C_2H_5)_4$) в Эстонии уже не продают.
- Острое отравление свинцом выражается в ненормальном функционировании почек, печени, центральной нервной системы и мозга.

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 $(CH_3\text{-}Hg)^+$ и диметилртуть (CH_3HgCH_3), которые образуются в результате взаимодействия ртути с органическим 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.



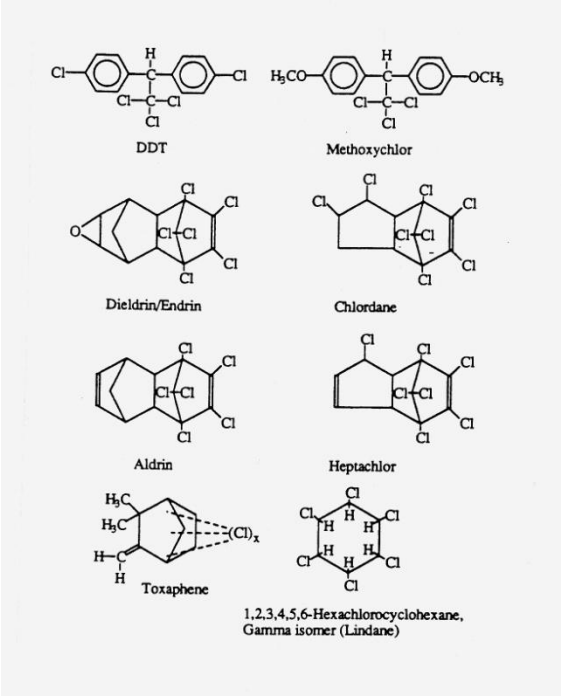
Пестициды

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

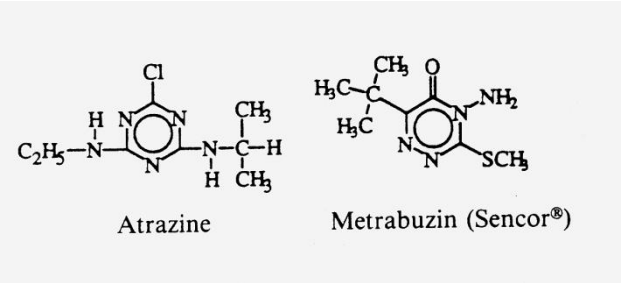
- Подразделяют по объектам применения:
  - инсектициды - для уничтожения насекомых
  - гербициды - для уничтожения сорняков
  - фунгициды - для уничтожения грибков
  - бактерициды - для уничтожения бактерий
  - акарициды – для уничтожения клещей т.д.

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 станах.



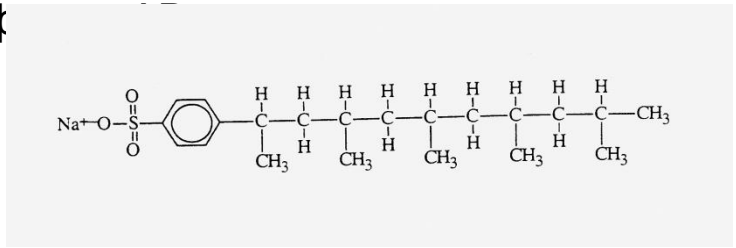
Хлорорганические инсектициды



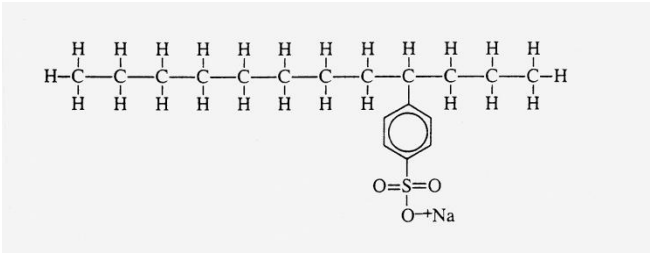
Структурные формулы двух гербицидов – атразина и метрабузина

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 алкилбензолсульф



- 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

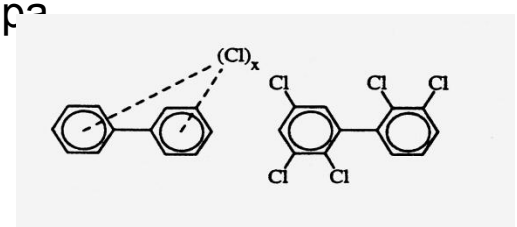
Жидкое топливо	Температура вспышки, ºС	Летучесть (200ºС, атм)	Растворимость (20ºС, мг/л)
Бензин	-43 ÷ -30	0,2-0,5	50-100
Бензол	-11	0,10	1,79
Толуол	4	0,13	515
Дизель	40-65	0,0006	<1,0
Керосин	40-75	0,00075	<1,0
Мазут	65-130	<0,00007	<1,0

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.

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-тые 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

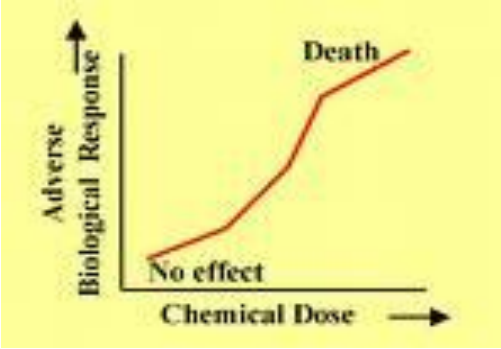
- **Токсичность** - степень проявления вредного действия разнообразных химических соединений и их смесей.
- Разделяют ***острую (акутную)*** и ***хроническую токсичность***.
- При острой токсичности «ответ» или «реакцию» получают относительно быстро (в течение 24-96 часов). Острая токсичность не обязательно означает летальный исход.
- Хроническая токсичность – это токсичность, которая действует в течение длительного периода, обычно в течение ≥ 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 испытуемой 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 испытуемой 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