

# ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ

---

Учебное пособие



Москва  
Лаборатория знаний

# Содержание

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Введение</b> .....	5
<b>1 Химические основы взаимодействий в биосфере</b> .....	7
1.1. Факторы окружающей среды и их воздействие на живые организмы .....	7
1.2. Химический состав биосферы .....	9
1.3. Биогеохимические циклы элементов .....	23
1.3.1. Общая схема биогеохимических циклов .....	23
1.3.2. Биогеохимические циклы основных компонентов биосферы .....	25
1.4. Химический аспект антропогенного воздействия на окружающую среду .....	32
1.5. Химические аспекты взаимодействия живых организмов с окружающей средой .....	37
1.6. Принципы транспорта и превращения химических соединений в живых клетках .....	40
1.6.1. Механизмы действия химических соединений на внутриклеточные процессы .....	40
1.6.2. Воздействие химических соединений на живой организм с учетом биотрансформации .....	46
1.6.3. Влияние структуры химических соединений на их биологическую активность .....	53
1.7. Химические экорегуляторы .....	58
<b>2 Химические соединения антропогенного происхождения в окружающей среде и их воздействие на биосферу</b> .....	67
2.1. Загрязнение окружающей среды .....	67
2.2. Кислотные дожди и проблема повышения кислотности вод как последствия нарушения биогеохимических циклов .....	69
2.3. Наиболее опасные ксенобиотики в окружающей среде .....	74
2.3.1. Общие закономерности поведения металлов в окружающей среде .....	74
2.3.1.1. Ртуть в окружающей среде .....	81
2.3.1.2. Свинец в окружающей среде .....	84
2.3.1.3. Кадмий в окружающей среде .....	86
2.3.1.4. Прочие металлы и металлоиды в окружающей среде .....	87
<i>Соединения бериллия</i> .....	87
<i>Соединения ванадия</i> .....	88
<i>Соединения хрома</i> .....	88
<i>Соединения марганца</i> .....	88
<i>Соединения железа</i> .....	88
<i>Соединения кобальта</i> .....	89
<i>Соединения никеля</i> .....	89
<i>Соединения меди</i> .....	89
<i>Соединения цинка</i> .....	90
<i>Соединения мышьяка</i> .....	90
<i>Соединения селена</i> .....	91
<i>Соединения серебра</i> .....	91
<i>Соединения олова</i> .....	91
<i>Соединения сурьмы</i> .....	91
<i>Соединения таллия</i> .....	92

2.3.2.	Органические соединения антропогенного происхождения . . . . .	92
2.3.2.1.	Нефть и продукты ее переработки . . . . .	92
2.3.2.2.	Синтетические высокомолекулярные соединения . . . . .	98
	<i>Линейные полимеры с углеродной цепью . . . . .</i>	98
	<i>Поликонденсационные материалы . . . . .</i>	100
	<i>Синтетические каучуки . . . . .</i>	100
	<i>Синтетические смолы . . . . .</i>	100
	<i>Полимеры с цепью —С—О— и —Si—О— . . . . .</i>	101
2.3.2.3.	Синтетические красители и пигменты . . . . .	101
2.3.2.4.	Синтетические детергенты . . . . .	103
2.3.2.5.	Синтетические органические вещества, применяемые в сельском хозяйстве . . . . .	104
2.3.2.6.	Органические вещества в пищевой промышленности . . . . .	107
2.3.2.7.	Высокотоксичные примеси и отходы производств . . . . .	108
2.4.	Превращения искусственных химических соединений в окружающей среде . . . . .	125
2.4.1.	Превращения неорганических токсикантов в окружающей среде . . . . .	125
2.4.2.	Превращения органических соединений в окружающей среде . . . . .	127
2.4.2.1.	Абиотические превращения органических соединений . . . . .	127
2.4.2.2.	Биотические превращения органических ксенобиотиков . . . . .	136
<b>3</b>	<b>Химия основных компонентов окружающей среды . . . . .</b>	<b>145</b>
3.1.	Атмосфера . . . . .	145
3.1.1.	Строение и состав атмосферы . . . . .	145
	<i>Роль различных компонентов атмосферы . . . . .</i>	148
3.1.2.	Химические процессы в атмосфере . . . . .	150
3.1.3.	Загрязнение атмосферы . . . . .	156
3.1.4.	Радиационное загрязнение атмосферы . . . . .	165
3.2.	Гидросфера . . . . .	168
3.2.1.	Структура и свойства воды . . . . .	168
3.2.2.	Состав и классификация природных вод . . . . .	170
3.2.3.	Основные загрязнители гидросферы . . . . .	179
3.2.4.	Основные показатели качества воды . . . . .	182
3.3.	Литосфера . . . . .	192
3.3.1.	Состав и строение литосферы . . . . .	192
3.3.2.	Круговорот вещества и энергии в литосфере . . . . .	197
3.3.3.	Процесс выветривания . . . . .	199
3.3.4.	Почвы. Химический состав, свойства . . . . .	202
3.3.5.	Техногенное воздействие на литосферу . . . . .	216
3.3.5.1.	Литосфера как объект природопользования . . . . .	216
3.3.5.2.	Загрязнение литосферы бытовыми и промышленными отходами . . . . .	218
3.3.5.3.	Антропогенное воздействие на почву . . . . .	220
3.3.5.4.	Химическое и радиационное загрязнение почв . . . . .	223
3.3.5.5.	Нормирование содержания вредных веществ в почве . . . . .	243
3.4.	Химическое взаимодействие между природными средами . . . . .	245

<b>4</b>	<b>Методы контроля состояния и защиты окружающей среды</b> . . . . .	247
4.1.	Мониторинг и оценка состояния окружающей среды . . . . .	247
4.1.1.	Определение экологического мониторинга . . . . .	247
4.1.2.	Классификация типов экологического мониторинга . . . . .	250
4.1.3.	Разработка программ мониторинга . . . . .	253
4.1.4.	Методы химического экологического мониторинга . . . . .	254
4.1.4.1.	Роль пробоотбора и пробоподготовки в анализе объектов окружающей среды . . . . .	256
	<i>Особенности отбора проб воды</i> . . . . .	256
	<i>Особенности пробоотбора для твердых форм</i> . . . . .	257
	<i>Особенности отбора проб воздуха</i> . . . . .	258
4.1.4.2.	Хроматографические методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды . . . . .	261
4.1.4.3.	Спектральные методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды . . . . .	278
4.1.4.4.	Электрохимические методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды . . . . .	292
4.1.4.5.	Гибридные методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды . . . . .	298
4.1.4.6.	Тест-методы анализа состояния окружающей среды . . . . .	300
4.2.	Методы защиты окружающей среды . . . . .	302
4.2.1.	Защита от выбросов в атмосферу . . . . .	302
	<b>Очистка выбросов от механических примесей (пыль и капли жидкости)</b> . . . . .	305
	<i>Очистка выбросов от газовых загрязнений</i> . . . . .	306
4.2.2.	Методы очистки сточных вод . . . . .	309
4.2.3.	Защита литосферы и утилизация отходов . . . . .	319
4.2.4.	Современные подходы к охране окружающей среды и «зеленая химия» . . . . .	327
<b>Приложение 1</b>	. . . . .	332
<b>Приложение 2</b>	. . . . .	334
Государственный экологический мониторинг	. . . . .	334
<b>Приложение 3</b>	. . . . .	338
Нормирование качества окружающей среды	. . . . .	338
<b>Список использованной и рекомендуемой литературы</b>	. . . . .	341
<b>Предметный указатель</b>	. . . . .	344

# ПРЕДИСЛОВИЕ

До середины 60-х гг. XX в. вопросы антропогенного воздействия и защиты окружающей среды рассматривались лишь в локальных масштабах, на уровне отдельных источников загрязнения. При этом упускались глобальные причины и следствия пагубного воздействия на природу. На сегодняшний день на любом уровне общества уже достигнуто понимание того, что состояние окружающей среды стало планетарным фактором, в значительной степени определяющим развитие как всей нашей цивилизации, так и отдельных групп населения в самых различных сферах — социальной, технологической и др. Общеизвестно, что формирование у будущих поколений экологического, природоохранного менталитета — необходимое условие устойчивого развития общества. С этим связано и то, что экологическое образование является частью подготовки специалистов всех уровней и сфер деятельности — естественно-научных, технических, гуманитарных. Экологическое, природоохранное мировоззрение базируется на основных положениях экологии — науки о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания. Экологические проблемы вызывают затруднения при изучении и, конечно же, при их практическом разрешении, так как они многовекторны и охватывают целую систему отношений живых организмов и неживой природы. Экология тесно связана с биологией, химией, химической технологией, сельским хозяйством и теоретической основой науки об окружающей среде (Environmental Science), которая изучает окружение человека, живую и неживую природу вокруг нас, взаимодействие между отдельными природными объектами.

В основе жизни, как и в основе изменения химического состава биосферы, лежат химические процессы. Для описания и управления их динамическим равновесием необходимо знание химических механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. В науках об окружающей среде часто используются понятия органической химии, физической химии и биохимии при формулировке законов, описывающих природные явления.

В блоке наук об окружающей среде можно выделить несколько направлений. И хотя такое разделение весьма условно и часто вызывает споры в научном сообществе, мы поддерживаем такой подход. Что же это за научные направления?

Наука о химических взаимодействиях между организмами и средой их обитания, особенно это касается воздействий на биологические процессы, получила название химической экологии. В ее задачи также входит изучение степени влияния отдельных видов антропогенных воздействий на живую природу и предсказание возможных экологических последствий химических загрязнений.

В рамках экологической химии (Ecological Chemistry) изучаются качественный и количественный состав антропогенных загрязнений биосферы в результате производственной и сельскохозяйственной деятельности человека, механизмы химических превращений веществ в окружающей среде. При решении этих проблем доминирующим является химический аспект.

С экологической химией в значительной степени связана химия окружающей среды (Environmental Chemistry), нередко выделяемая в отдельную дисциплину. По одному из определений, она занимается изучением реакций и поведением химических веществ в водных средах, почве, зеленой атмосфере и действием на них техносферы. Химия окружающей среды, как и экологическая химия, занимается химическими аспектами окружающей среды, и названия этих наук в значительной степени могут считаться синонимами.

Существующие учебники по химической экологии, химии окружающей среды представляют собой довольно пеструю картину. Особенностью зарубежных (англоязычных) учебников является подача материала «от самого начала» — от строения атомов и молекул, общих закономерностей химических реакций, что в российской системе образования изучается в рамках фундаментальных химических дисциплин. В отечественных изданиях химия окружающей среды чаще всего рассматривает природные среды и воздействие на них техносферы. При этом в курс химии окружающей среды, как правило, включаются вопросы промышленной и инженерной экологии, проблемы, связанные с очисткой сточных вод или атмосферных выбросов. В настоящем пособии, предназначенном для студентов химических, биологических, экологических факультетов, авторы постарались связать химические взаимодействия организмов и среды их обитания в аспекте воздействия на биологические особенности живых систем, с учетом влияния антропогенных загрязнителей и продуктов их превращения в окружающей среде. Подробно рассмотрены химические процессы в природных средах и их влияние на состав компонентов биосферы, вопросы реакционной способности веществ антропогенного происхождения в абиотических и биотических процессах. Приведены материалы по мониторингу качества окружающей среды и подходам к снижению техногенной нагрузки.

Именно потому, что настоящее пособие выходит за пределы представленной выше классификации экологических дисциплин, авторы решили назвать ее «Химические основы экологии». Материал для пособия постепенно накапливался авторами в ходе выполнения собственных исследований по мониторингу окружающей среды, изучения превращений органических веществ в биосфере и реакционной способности ароматических систем. Обширный материал был нами систематизирован при подготовке курса лекций «Химические токсиканты в окружающей среде» для студентов-биологов и экологов факультета биологии и экологии Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова.

Мы заранее благодарны всем, кто сообщит нам свои замечания и пожелания по материалам предлагаемого пособия.

*Авторы*

# ВВЕДЕНИЕ

Изменения в окружающей среде, отчетливо проявившиеся в последние десятилетия и связанные с планетарным масштабом хозяйственной деятельности человека, вызывают обоснованную тревогу. Загрязнение среды обитания живых организмов имеет своим следствием преобразование взаимоотношений последних с окружающим миром (что в значительной степени определяет обеднение биосферы) и ограничение ресурсных возможностей Земли. Решение задач, связанных с мониторингом, прогнозированием и минимизацией последствий загрязнения окружающей среды, рациональным природопользованием, все же относится к экологии — **науки о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания**. Этот раздел знаний, охватывающий круг явлений в биосфере, тесно связан с биологией, химией, химической технологией, сельским хозяйством и др.

Взаимодействие организма и окружающей среды осуществляется на нескольких уровнях: молекулярном, биолого-географическом, социальном. Химический аспект проявляется во всех группах взаимоотношений, так как в основе процессов жизнедеятельности и изменения химического состава окружающей среды лежит химический акт — превращение исходных веществ в продукты их трансформации. Любой химико-биологический процесс представляет собой совокупность элементарных химических стадий, определяющих механизм реакции.

Химические превращения в окружающей среде происходят циклически, т. е. химические элементы в биосфере совершают кругооборот (см. разд. 1.3), что придает биосфере определенную стабильность и обуславливает ее специфические свойства. На химическом уровне особенно ярко проявляется вклад деятельности человека в природные процессы. В настоящее время воздействие антропогенных факторов на кругооборот многих веществ, в том числе токсичных для человека, сопоставимо с последствиями от природных катаклизмов, а порой и превосходит их. В биосфере циркулирует большое число ксенобиотиков (посторонних для живых организмов веществ) с высокой степенью токсичности, включая супертоксиканты, для которых понятие предельно допустимой концентрации (ПДК) не имеет смысла — они практически необратимо аккумулируются в живых организмах и поэтому опасны при любой концентрации. Кроме того, превращение химических соединений в окружающей среде может приводить к образованию новых веществ различной степени опасности и, следовательно, к усложнению экологической ситуации. С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что на живые организмы сегодня действуют ранее не известные факторы, при этом взаимодействие организма с окружающей средой усложняется.

Так как в основе жизненных процессов и изменений химического состава биосферы лежат химические реакции, для описания, прогнозирования

и управления динамическим равновесием в биосфере необходимо знание механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. Эта область экологии оформилась в отдельную научную дисциплину — химическую экологию. Четкое понимание природы основных химических процессов, протекающих в окружающей среде с участием как природных, так и синтезируемых соединений, позволяет прогнозировать и минимизировать последствия неблагоприятного изменения параметров биосферы.

В качестве одного из эффективных способов снижения химической нагрузки на биосферу следует отметить сформировавшийся в последние десятилетия подход, получивший название «зеленая химия» или химия в интересах устойчивого развития общества. «Зеленая химия» подразумевает переход от простой утилизации загрязнений к «конструированию» новых химических процессов, позволяющих снизить экологическую нагрузку на всех стадиях от производства энергии до утилизации отходов. При выборе между несколькими целевыми продуктами с необходимыми свойствами важным критерием является максимальная их безопасность для человека и окружающей среды.

В настоящем пособии рассмотрены химические процессы, протекающие в окружающей среде, источники, распространение, устойчивость и воздействие загрязнений окружающей среды, пути минимизации их образования.



# 1 ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИОСФЕРЕ

## 1.1. Факторы окружающей среды и их воздействие на живые организмы

Фундаментальные принципы решения стоящих перед человечеством природоохранных и природопользовательских проблем установлены экологией — наукой о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания. В свою очередь, для того чтобы понимать, как составные части экосистем (организм и компонент окружающей среды) взаимодействуют, необходимо установить механизмы происходящих химических реакций.

Воздействие корректирующих параметров окружающей среды наблюдается как при взаимоотношениях между живыми организмами, так и при изменении характеристик биосферы (изменение содержания уже имеющихся компонентов, появление новых соединений). Условия среды, способные оказывать прямое или косвенное влияние на живые организмы, называются *экологическими факторами*.

Существует несколько классификаций экологических факторов среды. По традиционной классификации экологические факторы среды делятся на две категории: биотические (факторы живой природы) и абиотические (факторы неживой природы).

К **биотическим факторам** относятся фитогенные (воздействие растительных организмов), зоогенные (воздействие животных), воздействие вирусов, простейших, бактерий, риккетсий и антропогенные (деятельность человека).

К **абиотическим факторам** относятся климатические — свет, температура, влага, движение воздуха, давление; почвенные — состав, влагоемкость, воздухопроницаемость, плотность; орографические — рельеф, высота над уровнем моря, экспозиция склона; химические — газовый состав воздуха, состав среды, концентрация, кислотность и состав грунтовых вод.

Химический аспект экологических взаимодействий проявляется для обеих групп факторов. Живые организмы, принадлежащие к растительному или животному царству, влияют на свое окружение путем взаимно перекрещивающегося действия различных молекул. Эти взаимодействия могут происходить между животными, между растениями, между животными и растениями.

Экологические факторы среды могут оказывать на живые организмы воздействия различного рода:

- 1) *раздражающие*, которые вызывают приспособительные изменения физиологических и биохимических функций (так, повышение температуры воздуха ведет к увеличению потоотделения у млекопитающих и, как следствие, к охлаждению тела);

- 2) *ограничивающие*, которые обуславливают возможность существования организма только в определенных условиях (например, низкая температура, как и крайне высокая, препятствует жизнедеятельности многих организмов);
- 3) *модифицирующие*, которые вызывают анатомические и морфологические изменения организмов (например, запыленность окружающей среды в промышленных районах некоторых стран привела к появлению черных березовых пядениц — бабочек, сохранивших светлую окраску в сельских местностях);
- 4) *сигнальные*, свидетельствующие об изменении других факторов среды. В характере воздействия экологических факторов на живые организмы выявлен ряд общих закономерностей.

Воздействие химического компонента абиотического фактора на живые организмы выражается в наличии некоторых верхних и нижних границ допустимых колебаний отдельных показателей (соленость воды, pH, газовый состав и др.), т. е. в рамках определенного режима существования. Отрицательное воздействие может оказывать как недостаток какого-либо компонента, так и его избыток. Чем шире пределы какого-либо фактора, тем выше устойчивость к нему данного организма. При этом разные живые системы обладают различной выносливостью к изменению факторов окружающей среды. Так, дозы радиации, смертельные для человека, не являются таковыми для некоторых растений и животных.

Недостаточное или избыточное действие экологического фактора одинаково отрицательно сказывается на жизнедеятельности особей. Область его благоприятного воздействия называется *зоной оптимума*. Одни организмы выносят колебания в широких пределах, а другие — в узких. Водные растения способны существовать в среде с pH ниже 7,5 (*Isoetes* и *Sparganium*), от 7,7 до 8,8 (*Potamogeton* и *Elodea canadensis*), от 8,4 до 9,0 (*Typha angustifolia*). Рыбы выносят pH в пределах от 5,0 до 9,0, но некоторые виды способны приспосабливаться к существованию при значении pH до 3,7. При pH > 10 вода губельна для всех рыб. Необходимо учитывать неоднозначность действия фактора на разные функции организма. Оптимум для одних процессов может быть неблагоприятным для других. Например, температура воздуха выше 40 °С у холоднокровных животных увеличивает интенсивность обменных процессов в организме, но тормозит их двигательную активность, что приводит к тепловому оцепенению.

Лимитирующим фактором развития живых организмов является тот или иной элемент, концентрация которого минимальна и сдерживает развитие организма. Согласно **закону минимума Либиха** [Либих, 1840], недостаток какого-либо вещества не компенсируется избытком остальных. Урожай культур часто лимитируется не теми элементами, которые необходимы в больших количествах (такими как CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O), а теми, которые потребляются в ничтожных количествах. Например, бор — необходимый элемент питания растений, но его содержится в почве мало. Когда запасы бора исчерпываются в результате возделывания одной культуры, то рост растений прекращается, если даже другие элементы находятся в изобилии. Закон

Либиха строго применим только в стационарных условиях. Необходимо учитывать и наложение нескольких факторов. Так, высокая концентрация либо доступность одного вещества или действие другого (не минимального) фактора может изменять скорость потребления элемента питания, содержащегося в малом количестве. Иногда организм способен заменять (но только частично) дефицитный элемент другим, более доступным и химически близким ему. Например, некоторым растениям нужно меньше цинка, если они растут на свету, а моллюски, обитающие в местах, где есть много стронция, заменяют им частично кальций при построении раковины. Вместе с тем взаимная компенсация действия факторов среды имеет определенные пределы и полностью заменить один из них другим нельзя.

Оптимальная зона и пределы выносливости организмов к какому-либо из факторов среды могут смещаться в зависимости от того, с какой силой и в каком сочетании действуют одновременно другие факторы. Угроза замерзания выше при морозе с сильным ветром, нежели в безветренную погоду. Одновременное нахождение в воздухе озона и углеводов при воздействии ультрафиолетового излучения приводит к образованию весьма токсичных пероксиацилнитратов (компонентов смога).

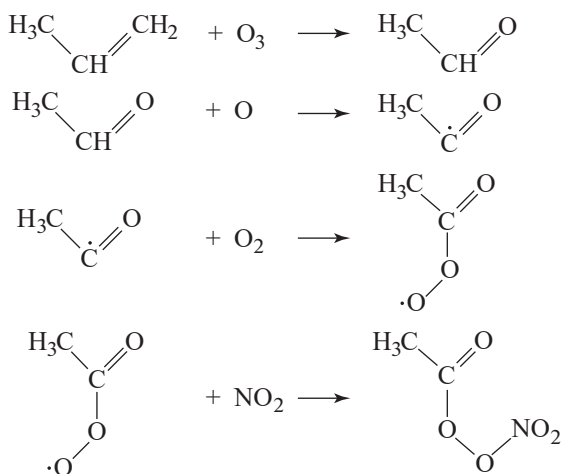


Схема 1.1

## 1.2. Химический состав биосферы

В ходе эволюции биосферы ограничения, налагаемые химическим составом внешней среды, в значительной степени определили природу и механизмы функционирования выживших организмов. И поэтому вопросы элементного состава частей планеты Земля (литосфера, атмосфера, гидросфера) являются определяющими для понимания процессов, протекающих в биосфере.

Земля имеет массу  $6 \cdot 10^{21}$  т и компоненты, ее формирующие, состоят из атомов более чем 80 различных химических элементов. Несмотря на изменения в самых разных масштабах времени и пространства, состав Земли как системы в целом остается удивительно постоянным. В последние годы стало особенно ясно, что крупные составные части земного шара, такие как ядро, мантия, кора, океаны, атмосфера и биосфера, в целом могут рассматриваться как сложная взаимодействующая система, в которой циклично происходит передача вещества от одной составной части к другой [Сивер, 1983]. Об объемах этих частей резервуаров можно получить представление из табл. 1.1.

Набор химических компонентов биосферы Земли в значительной степени определяется ее элементным составом (табл. 1.2). Развитие и существование жизни на нашей планете должны определяться распространенностью химических элементов в поверхностных частях земной коры, в пределах которых существуют организмы. Основу этих частей, как и земной коры в целом, составляют горные породы, образующие литосферу. Если рассматривать весь блок живого вещества Земли, то можно считать, что его существование обусловлено особенностями распространенности химических

**Таблица 1.1.** Относительные размеры резервуаров Земли [Андруз и др., 1999, с. 26]

Компонент	Масса, т
Мантия	$4 \cdot 10^{21}$
Ядро	$1,9 \cdot 10^{21}$
Кора	$24 \cdot 10^{18}$
Гидросфера	$2,4 \cdot 10^{18}$
Атмосфера	$5 \cdot 10^{15}$

**Таблица 1.2.** Химический состав Земли по основным элементам (% мас.)

Вселенная		Земля		Земная кора		Океан		Атмосфера		Биосфера	
H	77,00	Fe	35,0	O	46,60	O	85,800	N	75,5	O	53,00
He	21,00	O	29,0	Si	29,50	H	11,000	O	23,2	C	39,00
O	0,80	Si	14,0	Al	8,20	Cl	1,940	Ar	1,3	H	6,60
C	0,30	Mg	14,0	Fe	5,00	Na	1,050	C	$9,3 \cdot 10^{-3}$	N	0,50
Ne	0,20	S	2,9	Ca	3,60	Mg	0,130	Ne	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Ca	0,40
Fe	0,10	Ni	2,4	Na	2,80	S	0,090	Kr	$0,45 \cdot 10^{-3}$	K	0,20
S	0,07	Ca	2,1	K	2,60	Ca	0,041	He	$72 \cdot 10^{-6}$	Si	0,10
N	0,06	Al	1,8	Mg	2,10	K	0,039	Xe	$40 \cdot 10^{-6}$	P	0,10
Mg	0,06	Na	0,3	Ti	0,57	Br	0,007	H	$23 \cdot 10^{-6}$	Mg	0,10
S	0,04	P	0,2	H	0,22	C	0,003	S	$70 \cdot 10^{-9}$	S	0,07

элементов в земной коре. Набор химических элементов на Земле включает практически всю Периодическую систему, причем самый распространенный элемент — кислород. Он составляет 89% мас. воды, около 50% мас. песка, глины, известняка и горных пород вулканического происхождения, образующих основную массу земной коры. В земной коре содержится много металлов, в частности железа (5,00% мас.), алюминия (8,20% мас.), кальция (3,60% мас.), магния (2,10% мас.), титана (0,57% мас.). До последнего времени поведение химических элементов в среде обитания живого вещества (т. е. в различных геохимических системах) характеризовалось двумя основными показателями: их распространенностью (содержанием) и формой. Целесообразно упомянуть и третий показатель — распределение элементов в конкретной крупной геохимической системе [Алексеевко, 2000].

Из химических элементов, встречающихся в природе в существенных количествах (более 50), примерно половину составляют **биогенные** (входят в состав живых организмов). В свою очередь они делятся на **макро-** и **микроэлементы**. Эти термины А.И. Перельман рекомендует [1979] употреблять только с указанием конкретной природной системы. Так, Al — микроэлемент в организмах и макроэлемент в литосфере. В данном контексте термины с приставками *макро-* и *микро-* относятся к содержанию в живых системах.

К макроэлементам относятся прежде всего С, Н, N, О, S, Р. Кроме того, в эту группу входят Са, Mg, Na, К, Cl. Основные микроэлементы: Cu, Mn, Fe, Zn, Mo, F, I, Se, Cr, Ni, V, Sn, As, Si.

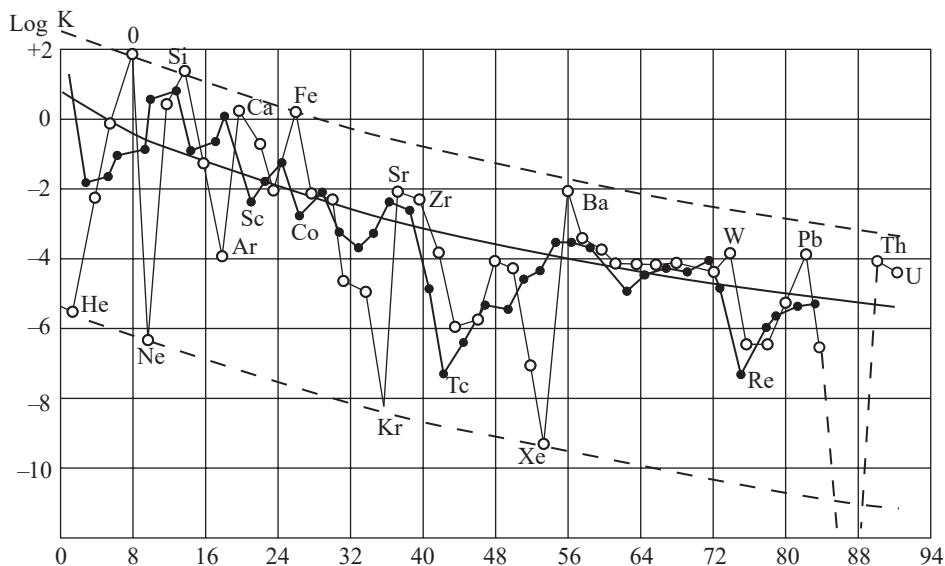
Биогенные элементы являются связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем. Практически все химические элементы (не только биогенные) в экосистемах циркулируют, переходя из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду.

Элементы распространены в земной коре крайне неравномерно. Одних во много раз больше, чем других. На долю только О и Si приходится около 70% массы земной коры. Если к ним добавить еще шесть элементов (Al, Fe, Са, Mg, К, Na), то их суммарная масса составит около 99% массы коры. Учитывая еще 29 наиболее распространенных элементов, получим прибавку всего около 1%, при этом на большую часть (по числу) всех оставшихся элементов приходится лишь сотые доли процента массы земной коры.

Для характеристики распространения элемента в конкретной геохимической системе часто используется термин *кларк* — среднее его содержание (подробно см. разд. 3.3.1).

Связь природы атомов и их распространенности отражает *кривая Ферсмана* — полулогарифмический график, на котором по оси абсцисс отложены порядковые номера элементов, а по оси ординат — логарифмы атомных кларков (рис. 1.1). На приведенной зависимости большая часть элементов находится вблизи условной усредняющей (обозначена сплошной линией). По усредненной распространенности выделяют элементы, резко преобладающие, т. е. избыточные и с особо малым содержанием — недостаточные.

К избыточным относятся О, Al, Si, Fe, Ва, Th. Несколько условно к ним иногда причисляют К, Са, Рb. Объяснить их избыточное распространение



**Рис. 1.1.** Логарифмы атомных кларков элементов (по А. Е. Ферсмону)

какой-либо одной причиной пока не удалось. К недостаточным относятся резко дефицитные инертные газы (He, Ne, Kr, Xe, Ar), а также Li, Be, В. Малая распространенность благородных газов объясняется двумя гипотезами. Первая предполагает их постоянный отток от Земли — так называемое гелиевое дыхание Земли. Эта гипотеза более распространена среди геохимиков, начиная с В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана. По второй гипотезе, еще при формировании планеты инертные газы отделялись от сгущавшихся частиц (как это наблюдается в хвостах комет) и были дефицитными уже на этой стадии. Вполне вероятно, что в определенной мере справедливы обе гипотезы.

Низкие кларки Li, Be, В обычно объясняют недостаточной устойчивостью их атомных ядер, что подтверждается экспериментальными данными.

Из рис. 1.1 также следует, что содержание химических элементов в земной коре неравномерно убывает по мере увеличения их порядковых номеров и атомных масс. Так, из шести элементов, составляющих 98% объема коры, наибольший порядковый номер — 20, а наибольшая атомная масса достигает 40 (Ca). О резком преобладании легких элементов свидетельствует и средняя атомная масса земной коры, равная 17,25. Для сравнения вспомним, чему равна атомная масса некоторых элементов: As 74,92, Sr 87,62, Cd 112,41, W 183,8, Hg 200,5, Pb 207,2 и U 238,2.

Итальянец Г. Оддо и американец В. Гаркинс обнаружили интересную закономерность, которая так и называется «закономерность Оддо–Гаркинса»: атомы элементов с четными порядковыми номерами и четными атомными массами более распространенные, чем расположенные рядом с ними элементы с нечетными номерами. В сумме массовые кларки четных эле-

ментов составляют более 86%. Но больше всего в земной коре элементов, атомная масса которых кратна 4: О (16), Mg (24), Si (28), Ca (40).

Среди изотопов одного элемента обычно преобладают те, массовое число которых кратно 4. Покажем это на примере кислорода и серы:

$^{16}\text{O}$	99,76%	$^{32}\text{S}$	95,1%
$^{17}\text{O}$	0,04%	$^{33}\text{S}$	0,75%
$^{18}\text{O}$	0,20%	$^{34}\text{S}$	4,22%
$^{36}\text{S}$	0,02%		

У элементов с нечетными и четными номерами, расположенных в начале таблицы Менделеева, наибольшие кларки имеет каждый шестой элемент: у нечетных — Н (1), N (7), Al (13), K (19), Mn (25); у четных — О (8), Si (14), Ca (20), Fe (26).

Из рассмотренных закономерностей распространения элементов в земной коре следует, что в ней резко преобладают легкие элементы с четными порядковыми номерами и четными значениями атомных масс, представленные изотопами типа  $4n$  (формула, по которой вычисляется массовое число, где  $n$  — целое число) с устойчивыми ядрами и удерживающиеся гравитационным полем Земли.

*Таким образом, существование и развитие организмов происходит в среде, состоящей из большинства известных химических элементов, часть которых (радиоактивные) находятся в земной коре в незначительных количествах. При этом в живых системах существенно преобладают легкие химические элементы с четными порядковыми номерами и атомными массами, выраженными также четными числами, особенно те, атомные массы которых кратны четырем. Именно такой элементный состав наиболее благоприятен для жизни их систем (различных организмов).*

**Биосфера** (в переводе с лат. «живая оболочка») составляет  $3 \cdot 10^{-9}$  массы Земли. Необходимо помнить, что она «теснейшим образом связана со строением земной коры, входит в ее механизм и в этом механизме исполняет величайшей важности функции, без которых он не мог бы существовать» (Вернадский). В планетарном масштабе на протяжении всей истории биосферы ее самыми важными составляющими были зеленые растения и микроорганизмы. Взаимодействие биосферы, гидросферы и атмосферы друг с другом и с наружными слоями земной коры не только всеобъемлюще, но и постоянно: в этих биогеохимических круговоротах участвуют более трети всех химических элементов. Связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем, как указывалось ранее, являются биогенные (входящие в состав живых организмов) элементы. В экосистемах практически все химические элементы (не только биогенные) циркулируют, переходя из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Эти в большей или меньшей степени замкнутые пути называются **биогеохимическими циклами** (термин, введенный В. И. Вернадским). Неполная замкнутость этих круговоротов (т.е. неполная сбалансированность химических процессов, составляющих циклы) является важнейшим свойством, благодаря которому произошло накопление кислорода и азота в атмосфере, а также различных химических элементов и их соединений



**Таблица 1.3.** Сравнение биосферы с другими геосферами Земли [Акимова, Хаскин, 2000]

Геосферы	Масса, т	Разнообразие состава	Время оборота состава, лет
Литосфера	$2,5 \cdot 10^9$	1,85	$5 \cdot 10^7$
Гидросфера	$1,4 \cdot 10^9$	0,12	$2 \cdot 10^4$
Атмосфера	$5,2 \cdot 10^6$	0,38	$3 \cdot 10^4$
Биота биосферы	$2,1 \cdot 10^3$	4,50	10

в литосфере. Однако следует иметь в виду, что эта несбалансированность относительно невелика. Часть вещества, выходящего из цикла (перестающего участвовать в химических и биохимических реакциях этого процесса), в год составляет ничтожные доли процента от массы элемента, прошедшего через всю цепочку превращений. Благодаря биогеохимическим процессам в земной коре образовались массивные скопления кремния, железа, марганца, серы и углерода [Клауд, 1983]. Структура и примеры основных биогеохимических циклов будут рассмотрены ниже (разд. 1.3). Как указывалось выше (табл. 1.2), одним из наиболее распространенных химических элементов на Земле и, в частности, в земной коре является кислород. Это позволяет считать земную кору кислородной сферой. Но в большей части литосферы отсутствует свободный кислород, потому что в ней преобладают так называемые бескислородные восстановительные процессы.

Но даже в биосфере встречаются зоны, где нет кислорода (глеевая и сероводородная зоны). В зоне жизни велика относительная роль гидросферы, состоящей из водорода и кислорода. В связи с этим еще больше увеличивается содержание кислорода, притом что его значительная часть присутствует в свободном виде. Основная доля свободного кислорода в биосфере считается продуктом фотосинтеза, и он определяет возможность развития подавляющего большинства организмов.

Количественные показатели биосферы в сопоставлении с другими оболочками Земли приведены в табл. 1.3. Несмотря на ничтожную по сравнению с другими геосферами массу, биосфера — мощная по своей трансформирующей силе оболочка Земли. О структуре биосферы, ее химическом составе и функциональных характеристиках можно судить по материалам табл. 1.4–1.6.

В биосфере, находящейся в верхнем слое земной коры, а также в существенных количествах в гидросфере и атмосфере, преобладание легких элементов выражено еще более контрастно. Исходя из этого становятся понятными токсичность тяжелых металлов при их повышенной концентрации и зависимость «биологической важности» элементов от их положения относительно «линии питательных веществ» (рис. 1.2).

Необходимо иметь в виду, что главными «действующими лицами» в функционировании биосферы являются не яркие и часто экзотические представители многоклеточных животных и даже не деревья, образующие обширные леса, а микроскопические одноклеточные организмы, в первую



**Таблица 1.4.** Средний химический состав живого вещества

Макроэлементы		Микроэлементы		Микроэлементы		Микроэлементы	
Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%
O	70	Si	$2 \cdot 10^{-1}$	Rb	$2 \cdot 10^{-4}$	Mo	$2 \cdot 10^{-5}$
C	18	Fe	$1 \cdot 10^{-2}$	Br	$1,6 \cdot 10^{-4}$	I	$1,2 \cdot 10^{-5}$
H	10,5	Mn	$9,6 \cdot 10^{-3}$	F	$1,4 \cdot 10^{-4}$	Sn	$1 \cdot 10^{-5}$
N	$3 \cdot 10^{-1}$	Al	$5 \cdot 10^{-3}$	Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	As	$6 \cdot 10^{-6}$
Ca	$5 \cdot 10^{-1}$	Zn	$2 \cdot 10^{-3}$	Ni	$8 \cdot 10^{-5}$	Cs	$6 \cdot 10^{-6}$
K	$3 \cdot 10^{-1}$	Sr	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Cr	$7 \cdot 10^{-5}$	Be	$4 \cdot 10^{-6}$
Na	$2 \cdot 10^{-1}$	Ti	$1,3 \cdot 10^{-3}$	V	$6 \cdot 10^{-5}$	Ga	$2 \cdot 10^{-6}$
P	$7 \cdot 10^{-2}$	B	$1 \cdot 10^{-3}$	Li	$6 \cdot 10^{-5}$	Se	$2 \cdot 10^{-6}$
S	$5 \cdot 10^{-2}$	Ba	$9 \cdot 10^{-4}$	Co	$4 \cdot 10^{-5}$	Ag	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Mg	$4 \cdot 10^{-2}$	Cu	$3,2 \cdot 10^{-4}$	La	$3 \cdot 10^{-5}$	W	$1 \cdot 10^{-6}$
Cl	$2 \cdot 10^{-2}$	Zr	$3 \cdot 10^{-5}$	Y	$3 \cdot 10^{-5}$		

**Таблица 1.5.** Среднее содержание (в процентах) наиболее распространенных химических элементов в живом веществе нашей планеты и в человеке (по данным Emsley, H. J. Bowen, A. И. Перельмана, В. А. Алексеенко)

Элемент	Живое вещество		Элемент	Живое вещество		Элемент	Живое вещество		Элемент	Живое вещество	
	Живое вещество	Человек		Живое вещество	Человек		Живое вещество	Человек		Живое вещество	Человек
O	70	61	Ca	0,5	1,4	Na	0,2	0,14	F	0,0001	0,003
C	18	22	P	0,07	1,1	Cl	0,02	0,13	Zn	0,003	0,003
H	10,5	10	S	0,3	0,2	Mg	0,04	0,02	Rb	0,0002	0,0009
N	0,3	2,5		0,05	0,2	Fe	0,01	0,005	Sr	0,001	0,0004

**Таблица 1.6.** Количественная характеристика биомассы и продуктивности биосферы,  $10^9$  т [Акимова, Хаскин, 2000]

Биомасса живого вещества биосферы	6065
Сухое вещество биомассы биосферы	2135
Органическое вещество биомассы биосферы	2064
Годовая продукция живого вещества	590
Сухое вещество продукции	219
Органическое вещество продукции	212
Годовое потребление и выделение $O_2$	255
Годовое потребление и выделение $CO_2$	360
Годовой обмен метаболической воды	105
Годовой проток нетто-энергии фотосинтеза, $10^{18}$ Дж	11 800

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	H 1,008						(H)							He 4,003
2	Li 6,94	Be 9,01	B 10,8	C 12,01	N 14,01	O 16,0	F 19,0							Ne 20,18
3	Na 22,99	Mg 24,3	Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,06	Cl 35,45							Ar 39,95
4	K 39,10	Ca 40,1	Sc 44,96	Ti 47,9	V 50,9	Cr 52,0	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,71				Kr 83,80
5	Rb 85,47	Sr 87,6	Y 88,9	Zr 91,2	Hf 92,9	Mo 95,94	Tc [99]	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4				Xe 131,3
6	Cs 132,9	Ba 137,3	La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1				Rn [222]
7	Fr [223]	Ra [226]	Ac [227]	Rf [261]	Db [262]	Sg [263]	Bh [264]	Hs [265]	Mt [266]	Ds [271]				Og [294]

**Рис. 1.2.** Линия питательных веществ

очередь прокариоты. Как известно, бактериальные сообщества, в отличие от сообществ эукариотов, могут обеспечивать работу автономных, т. е. замкнутых полностью по всем элементам, биогеохимических циклов. Биомасса микроорганизмов океана составляет около трети всей биомассы биоты планеты, биомасса бактерий суши сравнима с биомассой растений. Таким образом, биомасса прокариот составляет от половины до 90% всего живого вещества биосферы.

В организмах, как и в земной коре, основным элементом — кислород. Основу живого вещества составляют химические элементы, доминирующий изотоп которых, как указывалось выше, построен по типу  $4n$  ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{60}\text{Fe}$ ). При этом легкие элементы преобладают над тяжелыми. Закономерности, указанные для всей массы живого вещества, справедливы и для человеческого организма (табл. 1.5).

Рассмотренные особенности распространения химических элементов в земной коре сказались на развитии и составе живых организмов планеты. Так, химические элементы, наиболее необходимые в значительных количествах для нормального развития организмов, расположены или непосредственно на «*линии жизни*» или вблизи от нее. «*Линия жизни*» (ее еще называют «*линией питательных веществ*») представляет собой ломаную, соединяющую в таблице Д. И. Менделеева углерод с железом и калием (рис. 1.2).

Считается, что, чем дальше и ниже от «*линии жизни*» расположен элемент в таблице Менделеева, тем более опасен он для большинства живых организмов, в том числе и для человека, при высокой его концентрации в среде обитания этих организмов. Одновременно на большинство организмов, включая человека, отрицательно воздействует недостаток в первую очередь тех элементов, которые расположены в непосредственной близости от линии питательных веществ. Безусловно, «*линия жизни*» — это доста-

точно условное понятие, но она отображает определенные природные закономерности.

Особенности распространенности химических элементов в земной коре оказали влияние и на **химический состав живого вещества**. Так, в него входят практически все химические элементы, известные в земной коре. При этом неравномерность распространения элементов в общей массе живых организмов по сравнению с распространением по планете в целом еще более усилилась, и на долю всего трех элементов (О, С, Н) приходится свыше 98% массы живого вещества (табл. 1.4).

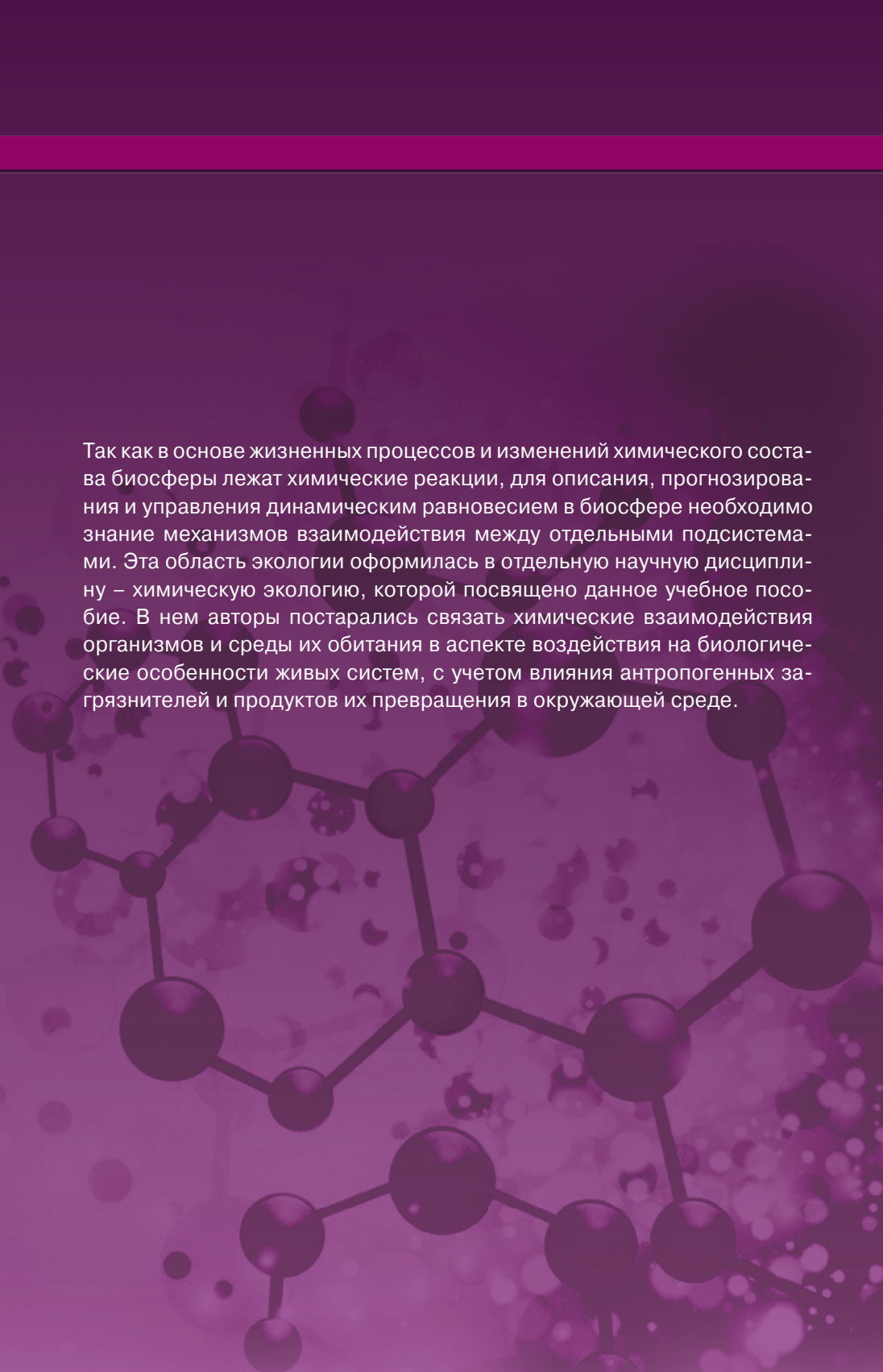
Установлено, что жизнь и развитие отдельных конкретных видов организмов во многом обусловлены специфическими геохимическими особенностями относительно небольших участков земной коры с преобладанием горных пород и почв определенного типа. К настоящему времени это явление наиболее изучено для растений суши.

Специфические геохимические особенности регионов, несомненно, воздействуют и на обитающих в их пределах людей, что особенно ярко проявляется, если на одном месте проживает несколько поколений. Это имеет свои плюсы и минусы. Специальные исследования показывают, что среди долгожителей преобладают те, чьи предки долгое время жили в одном регионе и привыкли к данной геохимической обстановке. В то же время, если геохимические особенности региона существенно отличаются от средних по биосфере условий, у долго проживающих там людей возможно появление специфических заболеваний. Например, в некоторых районах Сибири, выделяющихся резким избытком Sr и недостатком Ca, у людей развивается урская болезнь, при которой нарушается строение скелета: наблюдаются искривления позвоночника, опухоли суставов, ломкость костей. Такие районы известны в Маньчжурии, в бассейне р. Зеи и в других местах [Перельман, 1972].

Таким образом, для жизнедеятельности большинства организмов благоприятна распространенность элементов, близкая к кларковой. Резко выраженные специфические особенности распространенности ряда элементов в отдельных регионах сказываются на здоровье людей, вызывая изменения концентраций этих элементов в растительных и животных организмах, обычно служащих продуктами питания для человека. В большинстве случаев при миграции населения нецелесообразно резко менять геохимические условия проживания по сравнению с теми, в которых жили предки.

Весьма существенным является не только элементный состав, но и форма нахождения химических элементов в среде обитания организмов. Состав живого вещества и условия развития жизни на Земле во многом обуславливаются преобладанием определенных форм (соединений) химических элементов в среде обитания организмов. Так, в составе земной коры преобладают химические элементы, для которых предпочтительна минеральная форма, а организмы поглощают в основном химические элементы, находящиеся в водных растворах, газовых смесях и в биологической форме. Это сказалось и на особенностях химического состава организмов.

- Воздушные мигранты составляют в живом веществе свыше 98% его массы, а в земной коре лишь около 50%.



Так как в основе жизненных процессов и изменений химического состава биосферы лежат химические реакции, для описания, прогнозирования и управления динамическим равновесием в биосфере необходимо знание механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. Эта область экологии оформилась в отдельную научную дисциплину – химическую экологию, которой посвящено данное учебное пособие. В нем авторы постарались связать химические взаимодействия организмов и среды их обитания в аспекте воздействия на биологические особенности живых систем, с учетом влияния антропогенных загрязнителей и продуктов их превращения в окружающей среде.