Климатические системы: моделирование процессов влияния воздуха на организм человека

Коммерческий директор Л.Л. Гошка*,
ООО «Кола»

В атмосферном воздухе, который необходим для разбавления различных вредностей в воздухе помещения, могут находиться различные химические соединения с различными концентрациями. Кроме этого, активная производственная деятельность человека (различные выбросы в воду и атмосферу) ежегодно повышает эти концентрации, т.е. они вовлекаются в круговорот в биосфере. Следовательно, из года в год увеличивается ежегодная доза биогенных элементов, которые поступают в организм человека с водой, пищей и воздухом.

Поэтому деятельность проектировщика, на наш взгляд, должна быть связана с вопросами оценки воздействия химических факторов окружающей среды на здоровье населения. Он, используя средство достижения цели (климатическое оборудование), должен создать климатическую систему (назовем ее биохимический завод) таким образом, чтобы эта климатическая система поддерживала в помещении концентрацию исходных химических соединений на таком уровне, чтобы организм пользователя этих систем функционировал в зоне оптимума.

Рассмотрим вопросы оценки воздействия химических факторов окружающей среды на здоровье конечного пользователя климатических систем.

Например [1], влияние повышения концентрации неорганических соединений мышьяка на состояние здоровья схематично можно изобразить следующим образом: рис. 1. Различные эффекты от концентрации химических соединений приведены в таблице 3.

Оценку риска для здоровья в экологической эпидемиологии рассматривают как

Риск = Опасность × Экспозиция

Опасность – это способность химического соединения [2] наносить вред организму, или относительная токсичность вещества или смеси веществ. Идентификация опасности – процесс установления причинной связи между экспозицией химического вещества и частотой развития и/или тяжестью неблагоприятного влияния на здоровье человека.

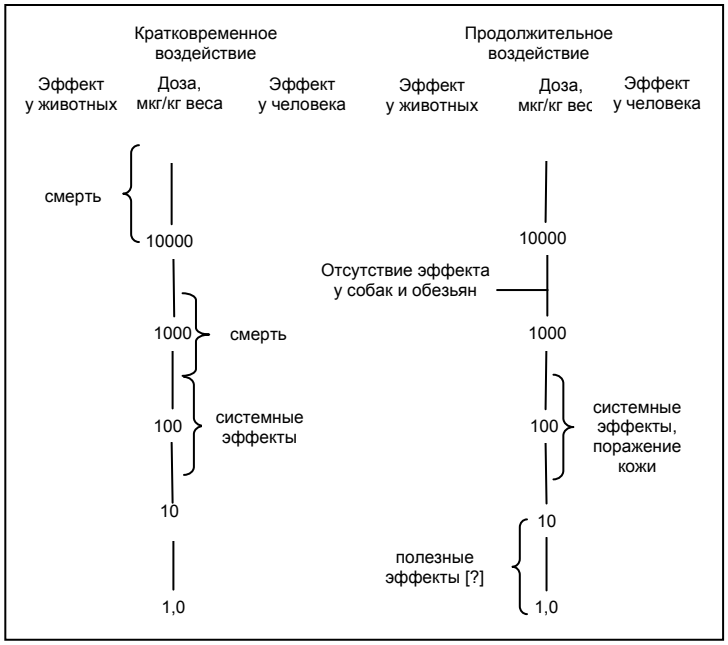

Рисунок 1. Влияние неорганических соединений мышьяка на состояние здоровья

Отсюда можно сделать вывод, что дальнейшее загрязнение окружающей среды будет приводить к увеличению поступления в организм человека ежегодных доз биогенных элементов, на что организм будет соответствующим образом реагировать. При этом, чем выше будет ежегодная доза, тем серьезней будет ответ организма. И этот процесс [1] будет происходить в полном соответствии с зависимостью доза-ответ для канцерогенов с беспороговым механизмом действия (рис. 2). Другими словами, повышение концентрации биогенных элементов в организме человека может переводить их из разряда необходимых для жизнедеятельности в разряд опасных.

Попытаемся смоделировать эти процессы, используя метод кристаллизации в гелях. Для этого учтем, что элементами оценки риска являются звенья риска от источника до получателя (рис. 3), тогда предложенную нами модель образования и роста кристаллов в гелях [3] можно интерпретировать следующим образом:

1) гель как внутренняя среда;
2) раствор хлористого кальция над гелем как внешняя среда;
3) источник ионов Ca^{2+} – раствор хлористого кальция;
4) транспортом в растворе мы пренебрегаем по условию задачи;
5) контактом является граница раздела гель-раствор;
6) поступление и абсорбцию не рассматриваем, т.к. предполагаем, что процесс образования полостей в геле (эффект Ребиндера) проходит раньше, чем выпадение осадка;

7) транспортом во внутренней среде является диффузия;
8) эффектом при математическом моделировании будем считать выпадение осадка тартрата кальция в геле, а в реальном эксперименте это будут реальные кристаллы.

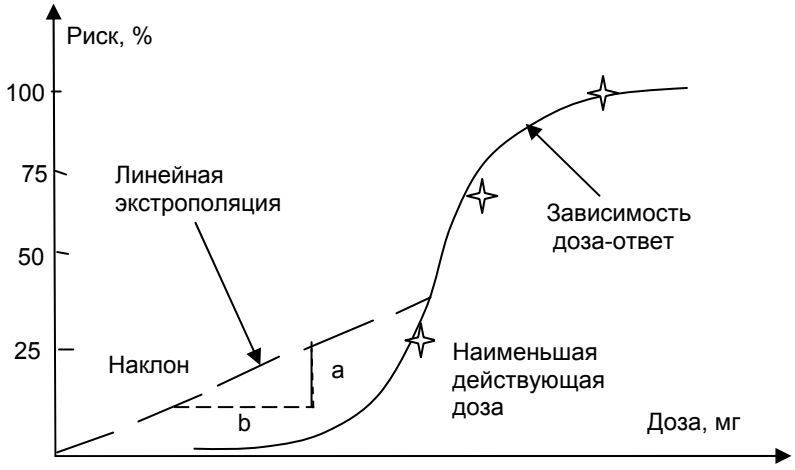

Рисунок 2. Зависимость доза – ответ для канцерогенов с беспороговым механизмом действия[1]

Рисунок 3. Звенья риска от источника до получателя

Следовательно, тогда мы можем несколько переформулировать нашу задачу, используя определение опасности. Нас будет интересовать установление причинной связи между экспозицией ионами Ca^{2+} геля, содержащего винную кислоту, и развитием в нем эффектов, связанных с образованием кристаллов тартрата кальция. Другими словами, мы попытаемся оценить риск образования и роста кристаллов тартрата кальция в геле и на основании этого попытаемся управлять этими рисками.

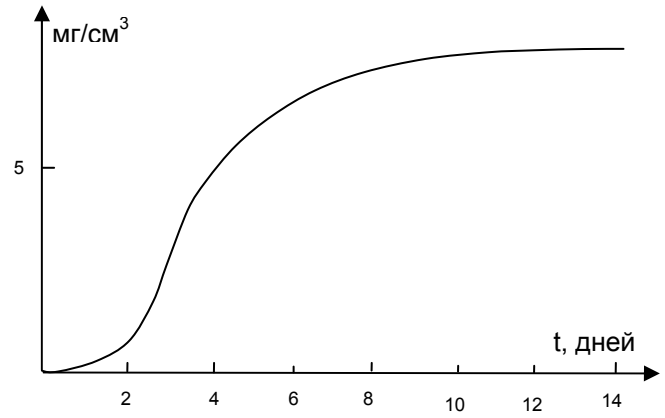

Рисунок 4. Расчетная зависимость массы выпавшего осадка МеА отнесенного к единице объема от времени. Объем слоя V = 2 см^3. Глубина залегания слоя в геле h = 15,22 см.

Ранее [3] мы определили зону активного роста через зависимость, представленную на рис. 4. Если мы количество выпавшего осадка на рис. 4 приведем к безразмерной величине, т.е. максимальное количество примем за 100%, тогда эта безразмерная величина будет показывать риск выпадения осадка тартрата кальция в геле, содержащем винную кислоту. Кроме этого, если учесть, что координата на соответствующей глубине в геле, время и концентрация ионов кальция связаны уравнением диффузии

$$\partial C_1 / \partial t = D_1 \cdot (\partial^2 C_1 / \partial x^2),$$

то время можно выразить через концентрацию $[Ca^{2+}]$. Тем самым мы перейдем из одной системы координат (количество осадка от координаты) к другой (риск от концентрации). Тогда, учитывая, что кривая, представленная на рис. 4, качественно не изменится, мы получим, что наша зависимость будет полностью соответствовать зависимости доза-ответ для канцерогенов с беспороговым механизмом действия, представленной на рис. 2.

Таким образом, механизм «эффект Ребиндера – зарождение кристаллов – рост кристаллов» можно отнести к беспороговому механизму действия [1] даже в отсутствие биологических процессов.

Процесс образования кристаллов в гелях происходит с существенным изменением кислотности среды, в которой они зарождаются [3], поэтому можно предположить, что образование патогенных биоминералов

[1] Механизм канцерогенного действия может быть связан как с прямым повреждением генома (генотоксические канцерогены), так и с его опосредованным повреждением (эпигенетические канцерогены). Предполагается, что действие генотоксических канцерогенов не имеет порога канцерогенного действия. Негенотоксические канцерогены могут обладать порогом вредного действия, ниже которого канцерогенного риска не возникает.

происходит по тому же принципу, и этот процесс легко может преодолевать буферную емкость системы, вызывая ацидоз.

Следовательно, для того чтобы управлять процессом зарождения кристаллов в гелях, нам необходимо установить зависимость зарождения кристаллов в гелях от кислотности среды.

В первой половине 80-х годов прошлого столетия в лаборатории голографической интерферометрии Сыктывкарского государственного университета при исследовании процессов зарождения и роста кристаллов в гелях было установлено, что при концентрации хлористого кальция в растворе над гелем 1 моль·л$^{-1}$ и при pH<1,3 кристаллы тартрата кальция в растворе над гелем растворяются. При 1,3≤pH≤1,5 кристаллы находятся в равновесии, поэтому они не растут, но и не растворяются. При pH>1,5 они активно растут. Следовательно, при изменении концентрации ионов водорода в интервале

$$\Delta[H^+] = 5\cdot10^{-2} - 3\cdot10^{-2} = 2\cdot10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \quad (1)$$

кристалл в растворе находится в равновесии. При изменении концентрации ионов водорода возле точки равновесия на величину $\Delta[H^+] > 2\cdot10^{-2}$ моль·л$^{-1}$, т.е. от $[H^+] > 4\cdot10^{-2} + 1\cdot10^{-2} = 5\cdot10^{-2}$ моль·л$^{-1}$ и до $[H^+] < 4\cdot10^{-2} — 1\cdot10^{-2} = 3\cdot10^{-2}$ моль·л$^{-1}$, мы получаем два совершенно разных процесса: растворение и рост кристаллов в гелях.

Следует отметить, что организм человека допускает изменение кислотности крови при функционировании его в режиме нормы или в зоне оптимума в интервале от 7,35 ≤pH≤7,45, т.е.

$$\Delta[H^+] = 4{,}5\cdot10^{-8} - 3{,}55\cdot10^{-8} = 0{,}95\cdot10^{-8} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}. \quad (2)$$

При изменении концентрации ионов водорода в крови, с переходом через оптимальную точку функционирования организма в режиме нормы (pH = 7,4), на величину $\Delta[H^+] > 0{,}95\cdot10^{-8}$ моль·л$^{-1}$, или от $[H^+] > 4\cdot10^{-8} + 0{,}5\cdot10^{-8} = 4{,}5\cdot10^{-8}$ моль·л$^{-1}$ до $[H^+] < 4\cdot10^{-8} — 0{,}45\cdot10^{-8} = 3{,}55\cdot10^{-8}$ моль·л$^{-1}$, алкалоз переходит в ацидоз.

Таким образом, получается, что организм человека как физическая система более чувствительна к изменению концентрации ионов водорода, чем система, в которой происходит образование или растворение кристаллов тартрата кальция на шесть порядков.

Влияние кислотности раствора над гелем на зарождение и рост кристаллов в геле

Из всего многообразия способов изменения кислотности кристаллогенетической среды [4], мы ограничимся двумя. В первом случае мы будем создавать в начальный момент времени в растворе над гелем кислотную среду с различными значениями pH без дальнейшего поддержания этих значений.

Во втором случае зафиксируем pH на определенном значении в кислотной области с последующим поддержанием этого значения. Через определенное время от начала эксперимента будем менять раствор над гелем на новый с той же концентрацией хлористого кальция, но только с поддержанием кислотности этого раствора уже в щелочной области.

1 способ. На застывший гель в семь пробирок заливался раствор хлористого кальция концентрацией 0,5 моль·л$^{-1}$. Кислотность раствора в каждой пробирке соответствовала следующим значениям:

pH	6,2	1.34	1.08	0.8	0.64	0.51	0.36

Это достигалось добавлением соляной кислоты в раствор хлористого кальция. После этого ни один параметр системы не изменялся от начала и до конца эксперимента. Продолжительность эксперимента составляла 68 суток.

Распределение кристаллов по столбу геля при различной кислотности раствора над гелем было аналогичным распределению кристаллов по столбу геля, представленному на рис. 5.

(Условия эксперимента:

1. Концентрация $CaCl_2$ пропитывающего раствора над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$.
2. Время пропитки геля изменяется в пробирках слева направо 0, 1, 2, 4, 8 суток.
3. Время эксперимента 44 суток).

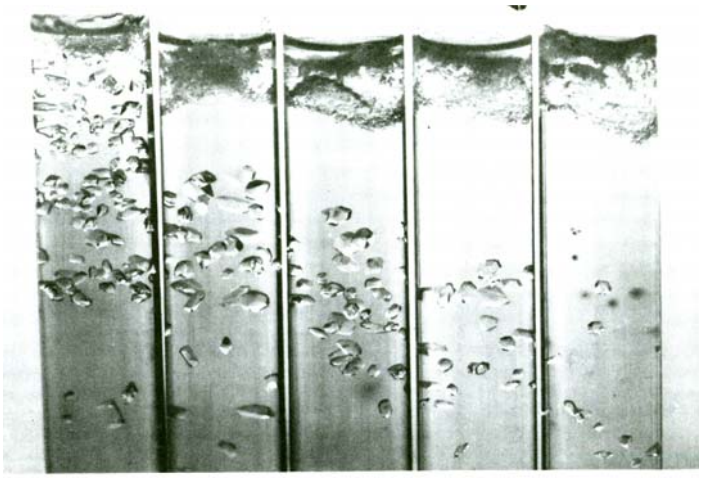

Рисунок 5. Фотографии распределения центров зарождения кристаллов по глубине в геле.

Рассмотрим полученные результаты. В пробирках с кислотностью раствора над гелем:

1. При pH=6,2 и pH= 1,34 образование кристаллов было аналогично левой крайней пробирке (рис. 5).
2. При pH=0,36 кристаллов не образовалось. Следовательно, при столь высоких концентрациях протонов не удается превысить равновесного значения pH в условиях данного эксперимента.
3. При pH=1,08, pH=0,8, pH=0,64 и pH=0,51 распределение кристаллов по столбу геля было аналогичным пробиркам № 2,3,4,5 (слева направо).

Если нулевую точку отсчета взять от границы раздела «гель-раствор», а глубину зарождения первого кристалла в граничном слое геля обозначить как h см (рис. 6), тогда можно построить зависимость глубины формирования граничного слоя первых кристаллов от pH раствора над гелем (рис. 7).

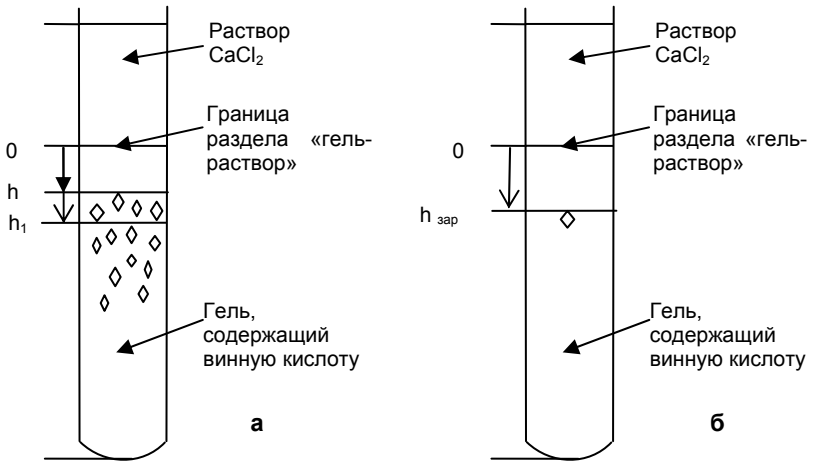

Рисунок 6. Пробирки с гелем I-образной формы, содержащие винную кислоту и раствор $CaCl_2$ над ним:
а) зарождение первых кристаллов по глубине;
б) зарождение первых кристаллов по времени

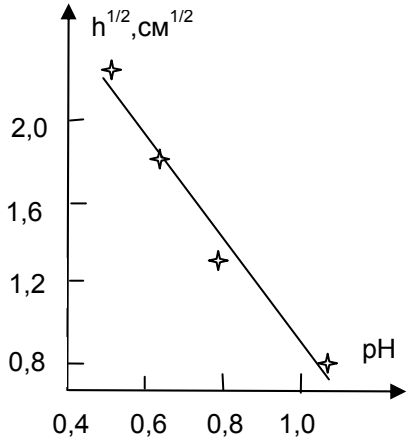

Рисунок 7. Зависимость глубины формирования граничного слоя первых кристаллов от pH раствора над гелем

Из приведенных данных видно, что полученная зависимость хорошо описывается уравнением вида:

$$h^{1/2} = a\cdot pH + b \quad (3),$$

где a, b – коэффициенты; a= (-2,6±0,3), b=(3,5±0,2), pH=-lg[H^+].

Определим, при какой кислотности раствора над гелем зарождение кристаллов в граничном слое будет на отметке h=0.

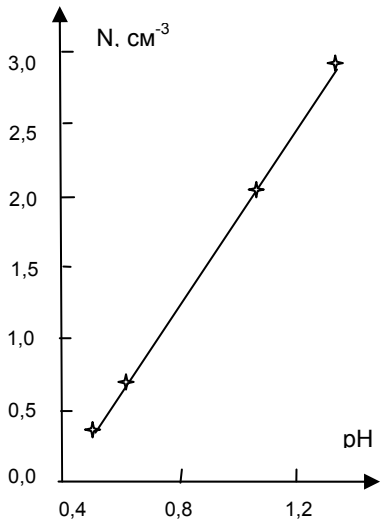

Рисунок 8. Зависимость плотности центров зарождения кристаллов в граничном слое Δh от кислотности раствора над гелем, при концентрации хлористого кальция в растворе 0,5 моль·л$^{-1}$

$$pH = — b/ a = 3,5/2,6 =1,35 \quad (4)$$

Следовательно, эта характерная точка на графике (pH=1,35) означает, что граница зарождения кристаллов, определяющих граничный слой в геле, при данных концентрациях винной кислоты и хлористого кальция будет на глубине h=0. Начиная с pH<1,35, чем меньше будет начальное значение кислотности раствора над гелем, тем глубже по столбу геля будет формироваться граничный слой.

Изменение кислотности раствора над гелем влияет не только на глубину формирования граничного слоя зарождения кристаллов, но и на плотность центров зарождения. На рис. 8 приведена зависимость плотности центров зарождения кристаллов в граничном слое $\Delta h = h_1 - h$ (рис.6) от кислотности раствора над гелем. При обработке экспериментальных данных вырезались слои Δh = 4÷7 мм.

Результаты показывают, что плотность центров зарождения кристаллов N в граничном слое линейно зависит от начальной кислотности верхнего раствора.

$$N = к \cdot pH + N_0 \quad (5)$$

где к – коэффициент; к=(3,09 ± 0,06), N_0=(- 1,27 ± 0,06) см$^{-3}$.

Определим, при какой кислотности раствора над гелем плотность центров зарождения будет нулевой, т.е. N = 0.

$$pH = — N_0/к = 1,27/3,09 = 0,4 \quad (6)$$

Это соответствует экспериментальным данным: в пробирке с кислотностью раствора над гелем при pH=0,36 кристаллов не образовалось.

Таким образом, подавление центров зарождения кристаллов происходит в интервале кислотности раствора над гелем 0,4 ≤pH≤1,35. При условии pH<0,4 центры зарождения кристаллов в геле будут отсутствовать.

Далее определим количество центров зарождения кристаллов при кислотности раствора над гелем pH=1,35.

$$N = к \cdot pH + N_0 = 3,09 \cdot 1,35 – 1,27 = 2,9 \quad (7)$$

Таким образом, мы получили, что при pH = 1,35 и концентрации хлористого кальция 0,5 моль·л$^{-1}$ плотность центров зарождения кристаллов в граничном слое получается фиксированной и составляет в данном случае N=2, 9 см$^{-3}$. Отсюда можно сделать очень интересный вывод: количество центров зарождения кристаллов в граничном слое геля носит не вероятностный характер, а зависит, по всей видимости, от начальных параметров исходных реагентов и связан с распределением пор по размеру (эффект Ребиндера). Те поры, размер которых будет больше критического ℓ_c, неустойчивы и самопроизвольно увеличивают свои размеры, что приводит к образованию макроскопической трещины и разрушению геля.

Учитывая что:

1) поскольку эффективный диаметр пор в гелях составляет порядка 5-16 нм, маловероятно, что в такой маленькой поре смог бы зародиться кристалл;
2) кристалл растет в полостях в растворе;
3) кристалл возмущает среду на малых расстояниях, сравнимых с его размерами, и практически не оказывает влияния на соседей;
4) выращенные кристаллы в гелях могут быть значительно чище исходных реагентов;
5) к настоящему времени в гелях были выращены самые совершенные кристаллы, т.е. при росте кристалл не испытывает сопротивления со стороны геля – по всей видимости, полость по мере роста кристалла самопроизвольно увеличивает свои размеры быстрее, чем сам кристалл;

можно предположить, что плотность центров зарождения кристаллов определяется плотностью образующихся полостей (эффект Ребиндера), и эта плотность зависит от концентрации исходных реагентов, как в самом геле, так и в растворе над гелем.

Кроме перечисленных эффектов следует обратить внимание и на изменение средней массы одного кристалла в пробирке.

При увеличении кислотности раствора над гелем количество центров зарождения уменьшается, а средняя масса одного кристалла в пробирке, соответственно, увеличивается (табл. 1), т.е. за счет подавления центров зарождения образовавшимся кристаллам достается больше кристаллообразующего вещества.

Таблица 1

pH	6,2	1,3	1,08	0,8	0,64	0,51
Средняя масса одного кристалла	28,9	46,5	39,4	40,6	46,7	93,3

Можно предположить, что этот же механизм работает и в организме человека. Тогда центр зарождения патогенных биоминералов, т.е. центр образования органоминерального агрегата, где органическая составляющая не является пассивной, а активно участвует в появлении той или иной минеральной компоненты, может в то же время являться центром различных генетических повреждений.

2 способ. Мы установили, что в пробирке с кислотностью раствора над гелем pH = 0,34 кристаллы не зародились. Это значение кислотности выбрано исходя из условия гарантированного подавления центров зарождения кристаллов во время пропитки. Тогда мы можем при помощи раствора соляной кислоты в течение нескольких дней пропитывать гель раствором хлористого кальция, поддерживая все эти дни кислотность на уровне pH = 0,34. Назовем этот процесс пропиткой. Во время пропитки кристаллы в геле не зарождаются. Далее меняем этот раствор над гелем на новый раствор с той же концентрацией хлористого кальция, как в пропитывающем растворе, но с кислотностью pH = 10±1. Данное значение кислотности будем поддерживать в течение всего времени роста кристаллов, используя раствор NaOH. Варьировать будем только время пропитки. Результаты эксперимента представлены на рис. 5 и рис. 9 с концентрацией хлористого кальция в растворе над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$ и 0,5 моль·л$^{-1}$ соответственно.

На фотографиях видно, что с увеличением времени пропитки граница зарождения кристаллов, которые формируют граничный слой, смещается вглубь геля, а количество центров зарождения уменьшается.

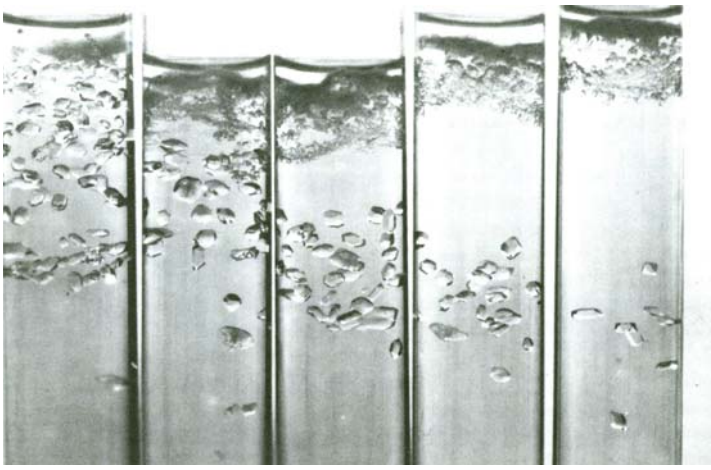

Рисунок 9. Фотографии распределения центров зарождения кристаллов по глубине в геле. Условия эксперимента:

1) **концентрация $CaCl_2$ пропитывающего раствора над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$;**
2) **время пропитки геля изменяется в пробирках слева направо 0, 1, 2, 4, 8 суток;**
3) **время эксперимента 44 суток**

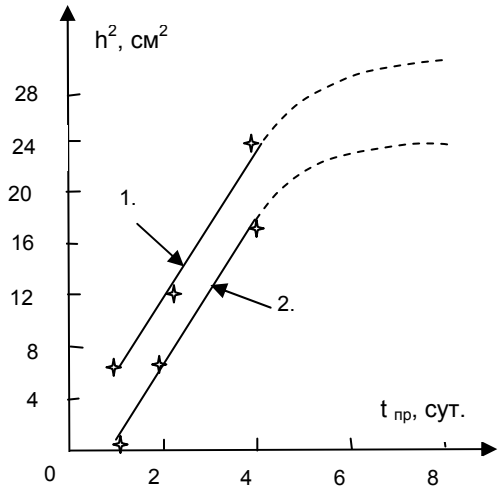

Рисунок 10. Зависимость положения граничного слоя кристаллов от времени пропитки. Кривая 1: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего раствора над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$. Кривая 2: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего раствора над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$.

На рис. 10 показана зависимость координаты (h) граничного слоя зарождения кристаллов от времени пропитки ($t_{пр}$). Эта зависимость хорошо описывается функцией вида:

$$h^2 = d\cdot t_{пр} + p \quad (8),$$

где d, p – коэффициенты.

При концентрации [$CaCl_2$]=1.0 моль·л$^{-1}$ d= (5.62 ±0.1), p = (0.5±0.3).

При концентрации [$CaCl_2$]=0,5 моль·л$^{-1}$ d= (5.73 ±0.5), p = (-5±1).

Следует отметить, что данная зависимость описывает зарождение только при времени пропитки меньше 5 суток. При более длительной пропитке наступает насыщение, и глубина зарождения не зависит от времени пропитки. Обращает на себя внимание тот факт, что при концентрации раствора хлористого кальция 1,0 моль·л$^{-1}$ граница зарождения кристаллов находится в более глубоких слоях геля, чем при концентрации 0,5 моль·л$^{-1}$. При этом графики зависимостей положения граничного слоя кристаллов от времени пропитки практически параллельны.

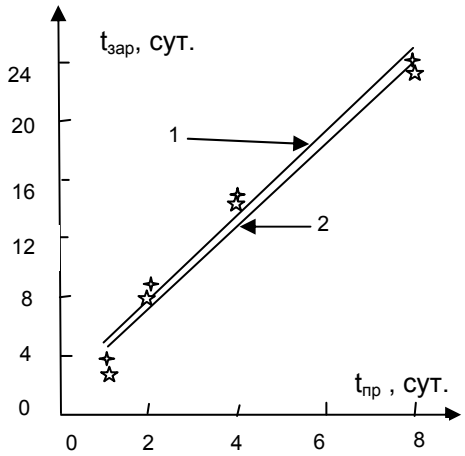

Рисунок 11. Зависимость времени зарождения первых кристаллов от времени пропитки. Прямая 1: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$. Прямая 2: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$

Эксперименты с пропиткой позволяют получить зависимость времени зарождения первых кристаллов ($t_{зар}$) от времени пропитки ($t_{пр}$). Под временем зарождения будем понимать промежуток времени от момента замены пропитывающего раствора на основной раствор и до появления визуально наблюдаемого первого кристалла. Полученная зависимость представлена на рис. 11. Видно, что зависимость носит линейный характер:

$$t_{зар} = n\cdot t_{пр} + t_0 \quad (9),$$

где n, t_0 – коэффициенты.

При концентрации [$CaCl_2$]=1.0 моль·л$^{-1}$ n= (2.8 ±0.3), t_0 = (1.8±0.1).

При концентрации [$CaCl_2$]=0,5 моль·л$^{-1}$ n= (2.7 ±0.3), t_0 = (1.7±0.1).

Кроме того, время зарождения одинаково для различных концентраций раствора $CaCl_2$ над гелем.

Динамика появления первых кристаллов несколько отличается от установившегося к концу эксперимента конечного результата.

Этот экспериментальный факт отражен на графике рис. 12. Эта зависимость хорошо описывается функцией вида:

$$h^2_{зар} = d_1 \cdot t_{пр} + p_1 \quad (10),$$

где $h_{зар}$ – глубина зарождения первого кристалла по времени;

$t_{пр}$ – время пропитки;

d_1, p_1 – коэффициенты.

При концентрации $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$ d_1 = (14,4 ± 0,9), p_1 = (-3 ± 4).

При концентрации $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$ d_1 = (10,0± 1,0), p_1 = (-8 ± 5).

Как видно из приведенных данных, первые по времени кристаллы зарождаются несколько глубже координаты формирования граничного слоя (см. рис. 10), а тангенсы углов наклона зависят от концентрации основного раствора. Следовательно, необходимо различать кристаллы первые по времени появления и первые по глубине, после того как эксперимент закончен, т.е. зарождение кристаллов различается по пространственно — временным параметрам.

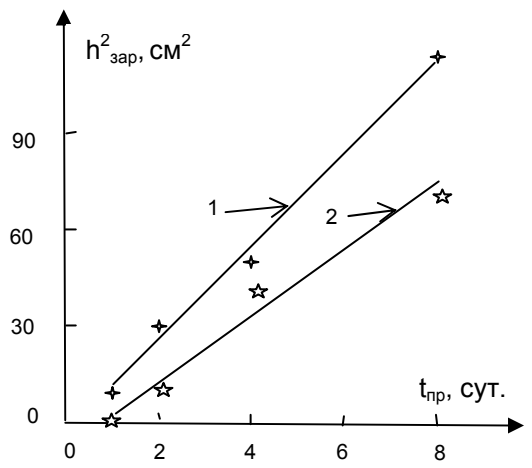

Рисунок 12. Зависимость глубины зарождения первых кристаллов в геле от времени пропитки.
Прямая 1: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$.
Прямая 2: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$

Далее рассчитаем для концентрации $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 1,0°моль·л$^{-1}$:

1) время зарождения первого кристалла при пропитке 4 суток;
2) глубину зарождения первого кристалла по времени при пропитке 4 суток;
3) нахождение правой границы ЗАР в момент зарождения первого кристалла по времени при пропитке 4 суток;
4) нахождение правой и левой границы ЗАР в момент окончания эксперимента, которое составляет 44 суток, при пропитке 4 суток.

Очевидно, что момент зарождения первого кристалла по времени при пропитке 4 суток будет зависеть от коэффициента диффузии ионов ОН группы начиная с момента замены пропитывающего раствора на основной раствор.

Время зарождения первого кристалла при пропитке 4 суток определим из выражения (9):

$$t_{зар} = n \cdot t_{пр} + t_0 = 2.8 \cdot 4 + 1,8 = 13 \text{ суток}$$

При $t_{пр}$ = 4 суток время зарождения первого кристалла составило t_0 = 13 суток, или $t_0 = 1,12 \cdot 10^6$ секунд.

Глубину зарождения первого кристалла по времени при пропитке 4 суток определим из выражения (10):

$$h_{зар} = \sqrt{(d_1 \cdot t_{пр} + p_1)} = \sqrt{(14,4 \cdot 4 - 3)} = 7.4 \text{ см.}$$

Ранее мы определили [3], что местоположение правой границы зоны активного роста определяется как

$$(h_p)^2 = 2 \cdot d_p \cdot t \quad (11),$$

где t – время; h_p – координата правой ЗАР в геле; d_p – «эффективный коэффициент диффузии» правой границы ЗАР, и он составляет $d_p = 1,2 \cdot 10^{-5}$ см^2/с.

При диффузии хлористого кальция $t = t_{зар} + t_{пр}$ = 13+4=17 суток, или $t = 14,7 \cdot 10^5$ секунд, получаем, что правая граница ЗАР в это время должна была находиться на глубине

$$h_p = \sqrt{(2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 14,7 \cdot 10^5)} = 5,9 \text{ см.}$$

Нахождение правой и левой границы ЗАР в момент окончания эксперимента определим также из выражения (11).

При t = 44 суток, или $t = 38 \cdot 10^5$ секунд, и $d_p = 1,2 \cdot 10^{-5}$ см^2/с, $d_l = 0.64 \cdot 10^{-5}$ см^2/с получаем, что правая граница ЗАР в это время должна была находиться на глубине

$$h_p = \sqrt{(2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 38 \cdot 10^5)} = 9.55 \text{ см,}$$

а левая граница ЗАР в это время должна была находиться на глубине

$$h_l=\sqrt{(2\cdot 0{,}64\cdot 10^{-5}\cdot 38\cdot 10^{5})}=6{,}8 \text{ см.}$$

Зарождение первого кристалла по времени произошло на $t_{зар}$ =13 сутки на глубине $h_{зар}$ =7.4см после замены пропитывающего раствора на основной. Тогда коэффициент диффузии ионов ОН группы в гель составил

$$d_{он} =(h_{зар})^2 /2\cdot t_{зар} = 7{,}4^2/2\cdot 1{,}12\cdot 10^6=2{,}44\cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Таким образом, при концентрации раствора хлористого кальция над гелем $[CaCl_2]$=1.0 моль·л$^{-1}$, при времени пропитки $t_{пр}$ = 4 суток зарождение первого кристалла по времени произошло на $t_{зар}$ =13 сутки на глубине $h_{зар}$ =7.4 см после замены пропитывающего раствора на основной. При этом правая граница ЗАР в это время находилась на глубине h_p=5,9 см, т.е на 1,5 см выше от зародившегося кристалла. Причиной зарождения кристалла стала диффузия ионов ОН группы в гель с коэффициентом диффузии $d_{он}$ =2,44·10^{-5} см^2/с, т.е. на глубине $h_{зар}$ =7.4 см выполнилось условие $[Ca^{2+}]\cdot[C_4H_4O_6^{2-}]$>ПР. По окончании эксперимента через t = 44 суток левая граница ЗАР находилась на глубине h_l=6,8 см, т.е. ко времени окончания эксперимента кристалл находился в ЗАР и продолжал расти.

Подводя итоги анализа процессов зарождения кристаллов в гелях, можно отметить следующие особенности.

1. Изменяя кислотность кристаллогенетической среды, можно управлять процессами зародышеобразования.
2. Уменьшение значения pH среды приводит к подавлению центров зарождения кристаллов в геле около границы раздела сред гель-раствор и образованию кристаллов на некоторой глубине геля, при этом граница зарождения кристаллов сдвигается вглубь геля.
3. С уменьшением значения pH среды уменьшается количество центров зарождения кристаллов в геле и увеличивается средняя масса одного кристалла.
4. Положение границы зарождения первых кристаллов по времени зависит от концентрации исходного реагента в растворе над гелем: чем эта концентрация больше, тем глубже находится первый слой кристаллов в геле.
5. Граница зарождения кристаллов в геле поднимается к границе раздела сред гель-раствор по мере зарождения и роста кристаллов.
6. Время появления первых кристаллов в геле зависит только от времени пропитки и не зависит от концентрации исходного реагента в растворе над гелем.
7. Количество центров зарождения кристаллов в граничном слое геля носит не вероятностный характер, а зависит, по всей видимости, от начальных параметров исходных реагентов, кислотности среды и связан с распределением пор по размеру (эффект Ребиндера).

Математическое моделирование процессов зарождения кристаллов в геле

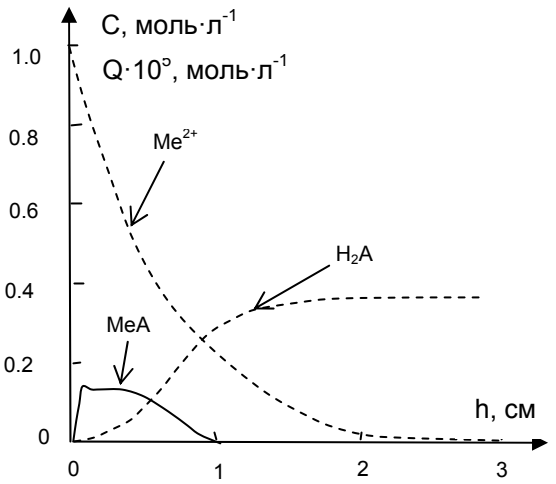

Рисунок 13. Распределение концентраций кристаллообразующих компонентов и осадка в геле.
[Me^{2+}] – ионы кальция Ca^{2+}
[H_2A] – молекулы винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$
[MeA] – осадок Q тартрата кальция $CaC_4H_4O_6$

Для выяснения процессов, происходящих при зарождении и росте кристаллов в гелях, мы попытались смоделировать их на основе математической модели, предложенной нами ранее [3]. Прежде всего, следует отметить, что в рамках описанной модели не удается получить движения координаты первого слоя осадка вглубь геля ни при каких изменениях кислотности гелевой среды и концентрациях хлористого кальция в растворе над гелем.

На рис. 13 в качестве примера показаны распределения концентраций кристаллообразующих компонентов при времени пропитки 4 суток и концентрации $[CaCl_2]$=1.0 моль·л$^{-1}$ в растворе над гелем. Условия вычислений:

1) концентрация хлористого кальция в пропитывающем и основном растворах $[CaCl_2]$=1.0 моль·л$^{-1}$;
2) кислотность пропитывающего раствора pH=0,34
3) время пропитки $t_{пр}$ = 4 суток;
4) кислотность основного раствора pH=10;
5) продолжительность эксперимента t = 5 суток.

Видно, что выпадение осадка начинается непосредственно около границы раздела сред гель-раствор. Следуя Г. Генишу [5], можно предположить, что для описания процессов зарождения кристаллов в гелях недостаточно одного лишь условия пересыщения:

$$[Me^{+}]\cdot[A^{-}] > ПР \quad (12),$$

где $[Me^{+}]$, $[A^{-}]$ – концентрации кристаллообразующих ионов, в нашем случае это концентрации $[Ca^{2+}]$ и $[C_4H_4O_6^{2-}]$, ПР – произведение растворимости.

Требуется дополнительное условие на концентрации кристаллообразующих ионов.

Необходимость такого условия вытекает и из того факта, что время зарождения первых кристаллов одинаково для различных концентраций раствора хлористого кальция в растворе над гелем (рис. 11). Ясно, что если бы условие (11) было необходимым и достаточным, для одномольного раствора оно выполнялось бы раньше, чем для полумольного, и, следовательно, в пробирке с одномольным раствором кристаллы зародились бы раньше. В качестве дополнительного условия на концентрации в программу вычислений было введено следующее ограничение: осадок может выпасть только в тех точках геля, где концентрации кристаллообразующих ионов удовлетворяют неравенствам (12) и (13):

$$\left|\frac{pMe - pA}{pMe + pA}\right| \le \gamma \quad (13),$$

где: $pMe = -lg\left[Me^{2+}\right]$, $pA = -lg\left[A^{2-}\right]$, γ – параметр модели.

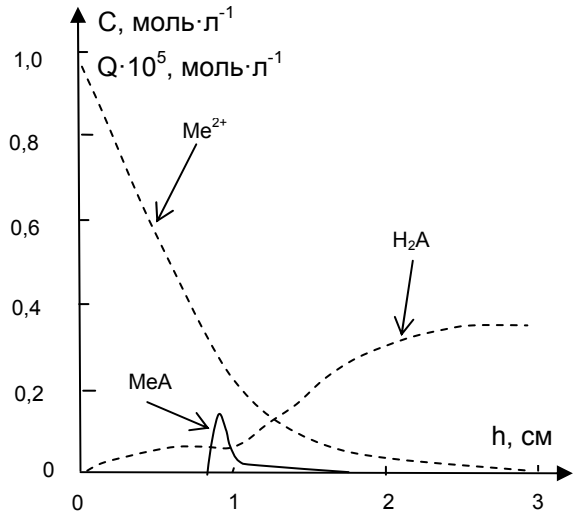

Рисунок 14. Распределение концентраций кристаллообразующих компонентов и осадка в геле.
$[Me^{2+}]$ – ионы кальция Ca^{2+}
$[H_2A]$ – молекулы винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$
[MeA] – осадок Q тартрата кальция $CaC_4H_4O_6$

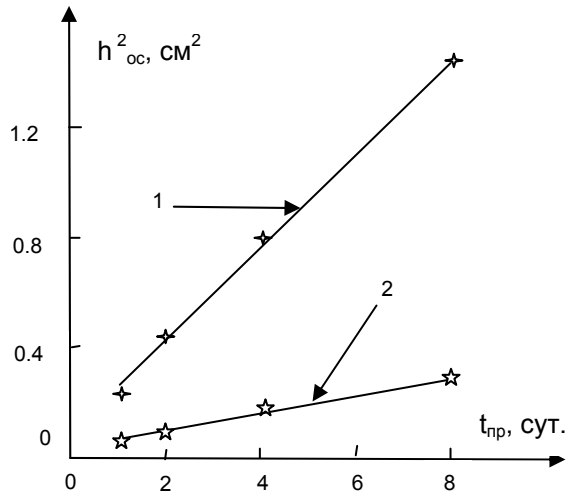

Рисунок 15. Зависимость положения границы начала выпадения осадка от времени пропитки. Прямая 1: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$. Прямая 2: концентрация $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$

Это ограничение привело к смещению координаты первого слоя осадка вглубь геля. На рис. 14 показано распределение концентраций компонентов в геле при γ = 0,8. Условия вычислений:

1) концентрация хлористого кальция в пропитывающем и основном растворах $[CaCl_2]$=1.0 моль·л$^{-1}$;
2) кислотность пропитывающего раствора pH=0,34
3) время пропитки $t_{пр}$ = 4 суток;
4) кислотность основного раствора pH=10;
5) продолжительность эксперимента t = 9 суток.

Видно, что выпадение осадка начинается на глубине порядка h = 1 см. при времени пропитки 4 суток. На рис. 15 приведена зависимость глубины выпадения первого осадка $h_{ос}$ от времени пропитки $t_{пр}$ для растворов хлористого кальция разной молярности при γ =0,8. Видно, что зависимость описывается линейной функцией:

$$h^2_{ос} = d_{ос} \cdot t_{пр} + p_{ос} \quad (14)$$

где $d_{ос}$, $p_{ос}$ – коэффициенты.

При концентрации $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 1,0 моль·л$^{-1}$ d_{oc} = 0,17, p_1 = 0,09.

При концентрации $CaCl_2$ пропитывающего и основного растворов над гелем 0,5 моль·л$^{-1}$ d_{oc} = 0,03, p_{oc} = 0,03.

Полученный результат качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Тангенсы угла наклона прямых на графике зависят от молярности хлористого кальция в растворе над гелем, правда, значительно сильнее, чем в эксперименте. В таблице 2 приведены тангенсы углов наклона прямых, вычисленные для нескольких значений γ и двух концентраций CaCl2 раствора над гелем. Таким образом, значение параметра модели γ влияет как на глубину образования первого осадка, так и на зависимость глубины выпадения осадка от концентрации раствора хлористого кальция в растворе над гелем. Ранее мы показали [3], что экспериментальные данные зависимости средней массы одного кристалла от глубины зарождения хорошо интерпретируются, если принять за основу гипотезу о росте кристалла в зоне активного роста (ЗАР). Поэтому в качестве критерия для выбора значения γ взято условие выпадения осадка в ЗАР с максимумом в центре зоны. Это условие хорошо удовлетворяется при γ = 0,8 (рис 14).

Таблица 2

Параметр модели, γ	Концентрация $CaCl_2$	
	0,5 моль·л$^{-1}$	1,0 моль·л$^{-1}$
	d_{oc}	d_{oc}
0,70	0,14	0,36
0,75	0,07	0,27
0,80	0,03	0,17

Для наиболее наглядного понимания совместного действия условий (12) и (13) полезно рассмотреть плоскость, которую образуют концентрации кристаллообразующих компонентов, т.е. pMe и pA (рис. 16).

Если условие (12) прологарифмировать, тогда прямая

$$pA = -pMe + p(ПР) \quad (15)$$

задает равновесное состояние и делит плоскость на две части, так, что область концентраций кристаллообразующих компонентов, удовлетворяющая условию пересыщения, лежит под прямой, а недосыщеное состояние – над прямой. Условие (13) задает две прямые:

$$pA = [(1-\gamma)/(1+\gamma)]\cdot pMe \quad (16)$$

$$pA = [(1+\gamma)/(1-\gamma)]\cdot pMe,$$

ограничивающие область концентраций, при которых возможно выпадение осадка, т.е. физический смысл условия (13) состоит в том, что концентрации ионов не должны сильно отличаться друг от друга, только в этом случае произойдет зарождение кристаллов в гелях. Предложенный нами критерий несколько отличается от рекомендуемого Г.Генишем [5], однако различие носит лишь количественный характер. Отношение компонентов кристаллообразующих ионов в модели Г.Гениша может достигать величин порядка 1-2, в то время как у нас из-за логарифметического масштаба это различие намного больше – порядка 10^9.

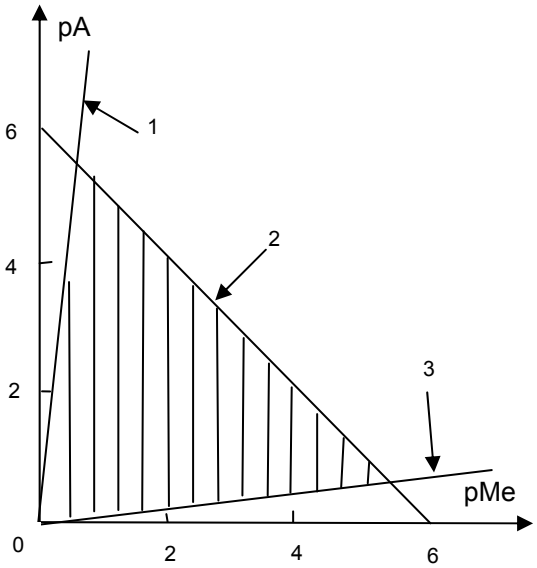

Рисунок 16. Область концентраций кристаллообразующих ионов, удовлетворяющая условиям зарождения кристаллов.
1: прямая наибольших концентраций ионов типа А
pA = [(1+ γ)/ (1- γ)]·pMe.
2: прямая равновесного состояния
pA = – pMe + p(ПР).
3: прямая наибольших концентраций ионов типа Me
pA = [(1- γ)/ (1+ γ)]·pMe

Следует отметить, что все наши действия с раствором над гелем, изложенные выше, принципиально не отличаются от действий проектировщика при создании климатических систем.

И учитывая, что одним из немногих способов обеспечить качество воздуха в помещении является внедрение эффективных систем климатизации здания, мы уже можем конкретизировать основную задачу, которую должен решать проектировщик при обеспечении качества воздуха в помещении.

Проектировщик, используя средство достижения цели (климатическое оборудование), должен создать климатическую систему (биохимический завод) таким образом, чтобы эта климатическая система поддерживала в помещении концентрацию исходных химических соединений на таком уровне, что концентрация кристаллообразующих компонентов в организме человека и на любой высокоразвитой поверхности в этом помещении не попала в треугольник (рис. 16), т.е. одно из условий (12) или (13) не должно выполняться.

Итак, при создании климатических систем проектировщик должен учитывать следующее.

1. Уровень загрязнения атмосферного воздуха.
2. Уровень выделения вредных соединений внутри помещения.
3. Поступление химических соединений в организм человека не только с воздухом, но и с пищей и водой [6].
4. Что механизмы компенсации [7] в организме человека нацелены на поддержание постоянства pH, а не нормальных концентраций HCO_3^- и CO_2, поэтому окончательная нормализация происходит только тогда, когда Pco_2 и $[HCO_3^-]$ также достигают своих нормальных значений. Следовательно, процесс нормализации в организме человека может происходить от нескольких часов до нескольких суток.
5. Что единственный способ удержать функционирование организма конечного пользователя в зоне оптимума – это обеспечение воздухообмена и, при необходимости, глубокая очистка приточного воздуха до такого уровня, чтобы не попасть в зону нижнего пессимума [8].
6. Что биоминералы [9], будь то физиогенные или патогенные, неразрывно связаны с органическим веществом, образуя вместе с ним единый органоминеральный агрегат (ОМА), где органическая составляющая не является пассивной, а активно участвует в появлении той или иной минеральной компоненты, определяя и форму ее выделения.
7. Что частота встречаемости патогенных ОМА и распространенность их по составу распределены неравномерно по разным территориям на планете. Здесь играют роль и специфика местных условий (жесткость воды, климат и пр.), и род занятий человека, и тип питания, наконец, экологическая обстановка в данном регионе. Поэтому единого для всех нормированного воздухообмена быть не может.
8. Что для успешного решения задачи проектировщик должен быть обеспечен необходимым минимальным количеством энергии, которое определяется расходом наружного воздуха.
9. Что комфортные условия можно создать человеку, сидящему на электрическом стуле, но от этого этот стул не становится более безопасным для организма человека.
10. Что в том случае, когда он не справился со своей задачей, последствия отрицательного влияния воздуха на организм человека (патогенный биоминерал) должен будет устранять хирург. Другого эффективного способа, кроме хирургического вмешательства, для удаления из организма патогенных биоминералов на сегодняшний день пока не существует. И даже эти методы помогают далеко не всегда.

На наш взгляд, кроме этого необходимо устранить следующую системную ошибку: существующая нормативная база не привязана к физиологии человека.

Из вышеприведенных экспериментальных данных напрашивается вывод, что конечный результат при создании и эксплуатации климатических систем, которые соответствуют существующей нормативной базе, может приводить организм пользователя этих систем к состоянию любой из семи выбранных нами пробирок. Поэтому мы говорим, что действия проектировщика при создании климатических систем на сегодняшний день в соответствии с постулатами Парацельса носят характер неопределенности в оценке риска отрицательного влияния воздуха на организм человека.

Следует особо отметить, что, даже если бы мы имели совершенную нормативную базу, которая бы ограничивала действия и снижала количество ошибок проектировщика, то степень риска определялась бы уже квалификацией самого проектировщика. Наличие совершенной нормативной базы (необходимое условие для обеспечения качества воздуха в помещении) не гарантирует отсутствие риска, а только несколько его понижает. Следовательно, при наличии совершенной нормативной базы степень риска будет определяться человеческим фактором. Отсюда напрашивается еще один вывод, что проектировщик должен быть специалистом не столько по предмету, сколько по проблеме (при широком ассортименте климатического оборудования это достаточное условие).

Проводя аналогию с продуктами питания, разницу между обычными и эффективными системами климатизации зданий можно показать следующим образом. Продукты питания одного и того же наименования, но произведенные в местностях с разным уровнем загрязнения, могут приводить организм потребителя к совершенно разным эффектам. При этом потребитель должен хорошо осознавать, что цена на эти продукты определяется не качеством продукта, а спросом на него. Таким образом, один и тот же продукт питания по одинаковой цене может приводить совершенно к противоположному конечному результату. Точно так же происходит и на климатическом рынке. Климатические системы, созданные различными проектировщиками, могут быть похожи и практически не отличаться по стоимости, но это далеко не одно и то же по влиянию воздуха на организм человека.

Таблица 3

Вещество	Эффект
Азот диоксид	Увеличение частоты случаев появления симптомов со стороны верхних дыхательных путей у детей Увеличение продолжительности периодов обострения заболеваний верхних дыхательных путей у детей

	Увеличение частоты заболеваний нижних дыхательных путей у детей
Взвешенные вещества	Число детей с нарушенной функцией легких (FVC или FEV1 менее 85% от должной величины) Число детей и подростков, страдающих бронхитом (возраст менее 18 лет) Число дней с острыми респираторными симптомами Число дней с ограниченной активностью (для взрослых) Число дней с обострениями бронхиальной астмой Частота симптомов со стороны верхних отделов дыхательных путей Частота симптомов со стороны нижних отделов дыхательных путей частота кашля, человеко-дни) Частота применения бронходилятаторов (человеко-дни) Обращаемость за скорой медицинской помощью Обращаемость по поводу заболеваний сердца Обращаемость по поводу респираторных заболеваний Развитие острого бронхита (дети и подростки) Развитие хронического бронхита (для лиц в возрасте 25 лет и более) Частота обострения бронхиальной астмы Заболеваемость пневмонией Общая смертность Смертность от сердечно-сосудистых заболеваний Смертность от заболеваний органов дыхания
Кадмий	Концентрация кадмия в биосубстратах Нефропатия
Озон	Обращаемость за скорой мед. помощью Изменение функции легких Общая смертность
Свинец	Концентрация свинца в крови плода, детей, мужчин, женщин Снижение интеллекта у детей Неонатальная смертность Гипертензии Заболевания коронарных сосудов сердца Инсульт Преждевременная смерть от сердечно-сосудистых заболеваний
Сера диоксид	Частота приступов астмы у астматиков Обращаемости за скорой медицинской помощью по поводу респираторных заболеваниций лиц в возрасте 65 лет и более Увеличение смертности от сердечно-сосудистых заболеваний Увеличение смертности от заболеваний органов дыхания Увеличение общей смертности
Углерод оксид	Содержания карбоксигемоглобина в крови Частота приступов у некурящих больных стенокардией в возрасте 35 – 37 лет (снижение межприступного периода, %) Обращаемости по поводу заболеваний сердца (в возрасте 65 лет и более)

Литература:

1. Новиков С.М. Химическое загрязнение окружающей среды: основы оценки риска для здоровья населения // http://www.erh.ru/dok/metod05.php.
2. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М., 2004.
3. Гошка Л.Л. Математическое моделирование и экспериментальные данные по росту кристаллов в двухфазной системе // Инженерно-строительный журнал, №4/2009. СПб, 2009.
4. Cipanov A.V., Goshka L.L., Rusov V.P.: Crist. Res.Technol. 7. (1990) 737 (a).
5. Henisch H.K., Garcia-Ruiz J.M. Cryst. Growth 75 (1986) 203.
6. Гошка Л.Л. Климатические системы: влияние воздуха на организм человека // Инженерно-строительный журнал, №1/2009. СПб, 2009.
7. Гошка Л.Л. Климатические системы и образование патогенных биоминералов в организме человека // Инженерно-строительный журнал, №2/2009. СПб, 2009.
8. Жолнин А.В. Химия биогенных элементов. Конспект лекций по общей химии. Челябинск, 2001.
9. Пальчик Н.А., Столповская В.Н. Минералы внутри нас // Вестник РФФИ, №4/1998. М., 1998.
10. Венедиктов Д.Д. Здравоохранение России: кризис и пути преодоления. М.,1999.
11. Гошка Л.Л. Вам как: дешево или правильно // Журнал С.О.К., №9/2007. М., 2007.

**Леонид Леонидович Гошка, г. Сыктывкар*

Тел. раб.: +7 (8212) 29-10-24, факс: +7 (8212) 24-44-10; эл. почта: tookola@mail.ru