

УДК 371.64/.69

Составители: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент *Г.П. Тимофеев.*

Миграция токсичных веществ в биосфере: методические указания к проведению практической работы по дисциплине «Миграция и трансформация загрязняющих веществ в окружающей среде»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова. Курск, 2021. 13 с.

Излагаются основные закономерности миграции загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, рассматривается биогеохимический цикл миграции химических элементов в биосфере.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 0,75. Уч.-изд.л. 0,72. Тираж 30 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Цель работы:

изучение теоретико-методологических основ миграции загрязняющих веществ в объектах окружающей среды.

Перемещение и преобразование загрязнителей окружающей среды в геосфере играет принципиальную роль в формировании условий существования биосферы и населяющих ее организмов, начиная от простейших форм до человека.

Сложные процессы перемещения токсикантов в биосфере в настоящее время только моделируются, и адекватность такого моделирования во многом определяется сбором фактических данных, которых пока недостаточно. Ненарушенные природные системы, а тем более измененные в результате хозяйственной деятельности, достаточно сложны для их описания, поэтому подготовка геохимической модели требует детализации множества процессов, ответственных за движение и распределение загрязнителей по всем компонентам биосферы. Среди этих процессов можно выделить наиболее важные:

- химические реакции, которые преобразуют массу загрязнителей, переводя их в различные состояния;
- перенос химических элементов при растворении в воде и расщепление их внутри геологических структур;
- биологическое разложение и преобразование опасных химических элементов в безвредные формы;
- процессы осаждения и растворения, которые могут увеличивать или уменьшать пористость, проницаемость среды и тем самым изменять скорости водных потоков (например, при загрязнении высокомолекулярными углеводородами).

1 Химический экологический фактор

Сущность химического экологического фактора вытекает из закона толерантности Шелфорда и основных закономерностей миграции химических загрязнений в природной среде, их поступления в живые организмы. Согласно закону толерантности существование любых организмов невозможно при недостатке или избытке конкретного жизненно необходимого химического элемента в среде обитания в доступной для него форме.

Химический состав компонентов экосистем определяет качество среды обитания организмов и их биологическое разнообразие. Химические элементы способны оказывать воздействие на адаптационные механизмы, выработанные в ходе эволюции биоты.

Некоторые химические элементы и их соединения, накапливаясь в живом организме и превышая биологическую потребность, оказывают на него токсическое воздействие. К ним относятся соединения азота, серы, фосфора, галогены (F, Cl, Br, I) и многие металлы, прежде всего тяжелые (As, Mn, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W). Наиболее опасными элементами являются Hg, Cd, Pb, Co и Be. Катионы некоторых из перечисленных металлов (Hg, Pb, As, Sn и Cd) легко алкилируются, образуя метил- и этилпроизводные, чрезвычайно токсичные для живых организмов, например диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, тетраэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$.

Кроме химической природы элемента на его токсические свойства влияет и химическое строение соединения, в состав которого входит данный элемент. Например, жизненно необходимые микроэлементы азот и сера, поступающие в живые организмы в составе растительных белков, усваиваются ими в процессе синтеза животных белков. Однако соединения азота и серы в виде оксидов NO_x , SO_3 , их гидроксидов HNO_3 , H_2SO_4 или органических производных $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ оказывают сильное повреждающее воздействие.

Поэтому антропогенное нарушение естественных концентраций химических элементов и их соединений в природной среде, а через нее и в живых организмах губительно отражается на их развитии и жизнедеятельности.

Повреждающее (токсическое) воздействие химического элемента или его соединения проявляется на разных структурных уровнях организма:

– на молекулярном уровне имеют место процессы ингибирования ферментов, необратимые изменения макромолекул белков и нуклеиновых кислот и, как следствие, нарушение процессов метаболизма;

– на клеточном уровне происходят изменения структуры и проницаемости мембран, нарушение нормальной жизнедеятельности клеток вызывает расстройство функций органа, образуемого данными клетками;

– на уровне организма изменение функционирования органов проявляется характерными признаками отравления в виде замедления роста, ослабления репродуктивной функции (способности к самовоспроизведению и размножению), аномальных изменений физиологических параметров, хронических и онкологических заболеваний, преждевременного старения.

Повреждающее воздействие токсичного химического элемента (соединения) зависит от единовременной дозы химического вещества и продолжительности поступления его в организм. В качестве критериев используют среднелетальные дозы – ЛД₅₀ (доза химического вещества, вызывающая при введении в организм гибель 50 % подопытных животных) и среднелетальные концентрации – ЛК₅₀ (концентрация вещества (мг/л), вызывающая в течение 2 ч гибель 50 % подопытных животных).

На основании экспериментально устанавливаемых на подопытных животных значениях ЛД₅₀ и ЛК₅₀ вычисляют предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных для живых организмов (человека) веществ.

Изучение экологической опасности загрязнения природной среды веществами антропогенного происхождения включает рассмотрение путей их миграции и трансформации в природных средах и живых организмах.

Современный качественный и количественный химический состав незагрязненной среды обитания живых организмов (биосферы) формировался на протяжении миллионов лет развития жизни на Земле. Между природной средой и живыми организмами установилось динамическое равновесие обмена веществом и энергией, которое достигалось путем миграции, непрерывного кругооборота жизненно необходимых (биогенных) макро- и микроэлементов.

Антропогенный фактор внес существенную дестабилизацию в динамику природных процессов, о чем уже было сказано выше (изменение климата, выпадение «кислотных» дождей, формирование озоновых «дыр», загрязнение всех компонентов биосферы и др.).

2 Биогеохимический цикл

Непрерывный биогенный круговорот химических элементов в биосфере включает три экологические категории живых организмов:

1) *продуценты* – синтезируют органические вещества из неорганических соединений с использованием внешнего источника энергии – Солнца;

2) *консументы* – потребляют органические вещества растительного происхождения;

3) *редуценты* – разлагают мертвые органические остатки до неорганических составляющих.

Звенья биогеохимического цикла миграции химических элементов приведены на рис. 1. В начале цикла продуценты (зеленые растения) усваивают из почвенного раствора и атмосферного воздуха необходимые для их развития биогенные химические элементы. Под воздействием солнечного излучения при участии хлорофилла они осуществляют первичную биологическую продукцию растительных белков, углеводов, жиров и выделяют кислород.

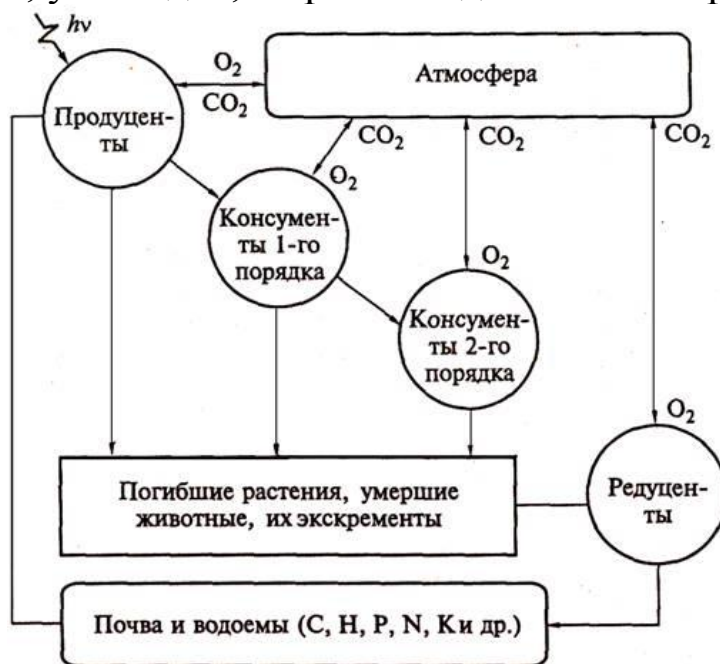


Рис. 1. Биогеохимический цикл миграции химических элементов в биосфере

В последующем химические соединения растительного происхождения в виде зеленой растительной массы потребляются консу-

ментами 1-го порядка (травоядными животными), которые в процессе обмена веществ, происходящем в их организмах с участием атмосферного кислорода, трансформируют органические вещества растительного происхождения во вторичную биологическую продукцию в виде животных белков, углеводов, жиров и других биогенных соединений. Травоядные животные служат пищей для консументов 2-го порядка – хищников. В конце цикла круговорота веществ редуценты (микроорганизмы-деструкторы), используя в качестве пищи погибшие растения, экскременты животных и их трупы, осуществляют минерализацию органических соединений, возвращая в среду обитания (в почву) жизненно необходимые химические элементы.

Минерализуются и поступают в почву и токсичные химические элементы, которые накапливались в живых организмах в процессе их жизнедеятельности в загрязненной среде обитания. Одновременно консументы и редуценты в процессе своего развития потребляют кислород и выделяют в атмосферу диоксид углерода.

Экологическая опасность химического элемента и его соединений определяется, с одной стороны, токсическим действием на живые организмы, а с другой – физико-химическими свойствами, от которых зависит способность элемента к миграции в природных средах и живом организме. Из соединений с одинаковым уровнем токсического воздействия наибольшую экологическую опасность представляют вещества, отличающиеся наибольшей миграционной способностью в природных средах и живых организмах, в том числе в организме человека.

В атмосфере загрязняющие вещества находятся в газообразном, парообразном состоянии и в виде аэрозолей переносятся воздушными потоками. В атмосфере же происходит их окисление кислородом воздуха (например: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$) с последующим образованием кислот путем растворения оксидов в атмосферной влаге (например: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$). Эти процессы, как отмечалось в предыдущем разделе, являются причиной выпадения «кислотных дождей».

Миграция аэрозолей зависит от степени дисперсности твердых частиц загрязняющего вещества: чем выше степень дисперсности, тем на большие расстояния от источника поступления переносятся загрязнения. Перенос загрязнений в виде аэрозолей сопровождается их седиментацией (осаждением) под действием гравитационных сил.

Загрязняющие вещества при попадании в водные природные среды подвергаются реакциям окисления – восстановления, гидролиза, гидратации и комплексообразования, что отражается на их способности к миграции и последующему проникновению во внутреннюю среду живого организма.

Загрязнения после их попадания в водоемы и почву переносятся реками, грунтовыми водами и почвенными растворами. Атмосферный воздух и природная вода – основные среды миграции антропогенных загрязнений.

Кислотность природных вод. Основное влияние на состояние и перенос загрязнений в природных водах оказывает кислотность водной среды рН. Большинство ионов металлов (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и др.) при $\text{pH} > 6$ осаждаются в виде плохо растворимых гидроксидов, карбонатов, сульфидов и концентрируются в донных отложениях. При подкислении природных вод за счет выпадения «кислотных дождей», сброса сточных вод, содержащих кислоты, происходит обратный процесс – металлы в виде катионов переходят в растворимое состояние. Поэтому кислотные дожди оказывают негативное влияние не только на почвенно-растительный покров, но и на состояние гидробионтов и миграцию элементов в водных экосистемах.

Температура природных вод. Состояние и перенос загрязнений в природных водах зависит от температуры. Поэтому сезонные изменения температуры и глобальное изменение климата будут влиять на динамику миграции токсичных веществ. В настоящее время интенсивно растет не только количество, но и число разновидностей загрязняющих веществ, попадающих в водоемы и реки. Температура Мирового океана повышается из-за неконтролируемого техногенного поступления CO_2 , что приводит к так называемому «парниковому эффекту». Растворимость углекислого газа может уменьшаться при повышении температуры, что будет обуславливать увеличение рН водной среды и протекание реакций с образованием карбоната кальция CaCO_3 .

Повышение температуры интенсифицирует процессы жизнедеятельности водных организмов, что нарушает равновесие экосистем.

В загрязненной воде с повышением температуры начинают бурно

размножаться сапрофитные и болезнетворные микроорганизмы. При интенсивном загрязнении органическими веществами и биогенными элементами, в результате нарушения внутриводоемных процессов происходит вторичное загрязнение водных объектов и гидросферы в целом. Попадая в питьевую воду некоторые токсичные вещества и патогенные формы микроорганизмов, могут вызывать вспышки различных заболеваний.

3 Миграция антропогенных загрязнений

Во всех случаях вещества, хорошо растворимые в воде, быстрее и в больших количествах переносятся в природных средах от источника их образования к органам-мишеням живых организмов. В принципиальной схеме миграции загрязнений антропогенного происхождения в природных средах выделяют пять стадий (рис. 2).

Первая стадия. Это стадия поступления загрязнений из источников их образования в природные среды. В атмосферный воздух летучие вредные вещества поступают в виде газов, паров и мелкодисперсных частиц 1. В водоемы загрязнения сбрасывают в виде промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод, в которых загрязняющие вещества находятся в виде растворов, эмульсий или взвесей 2. Сточные воды перед сбросом в водоемы должны подвергаться предварительной очистке от загрязнений на очистных сооружениях. Перегрузка очистных сооружений, а в ряде случаев их отсутствие или устаревшие технологии очистки приводят к тому, что со сточными водами в водоемы поступают значительные количества самых разных загрязнений. Еще один путь поступления в природную среду загрязнений – накопление в почве на свалках и в местах захоронения твердых производственных и бытовых отходов, в том числе выработавшей ресурс и уничтожаемой техники и материалов 3.

Вторая стадия. На этой стадии происходит миграция загрязнений внутри природных сред – перенос воздушными массами, стоком рек и морскими течениями. Одновременно происходит миграция загрязнений между геосферами в виде «кислотных дождей» и седиментации взвешенных в атмосферном воздухе твердых частиц на поверхность почвы 4 и водоемов 5.

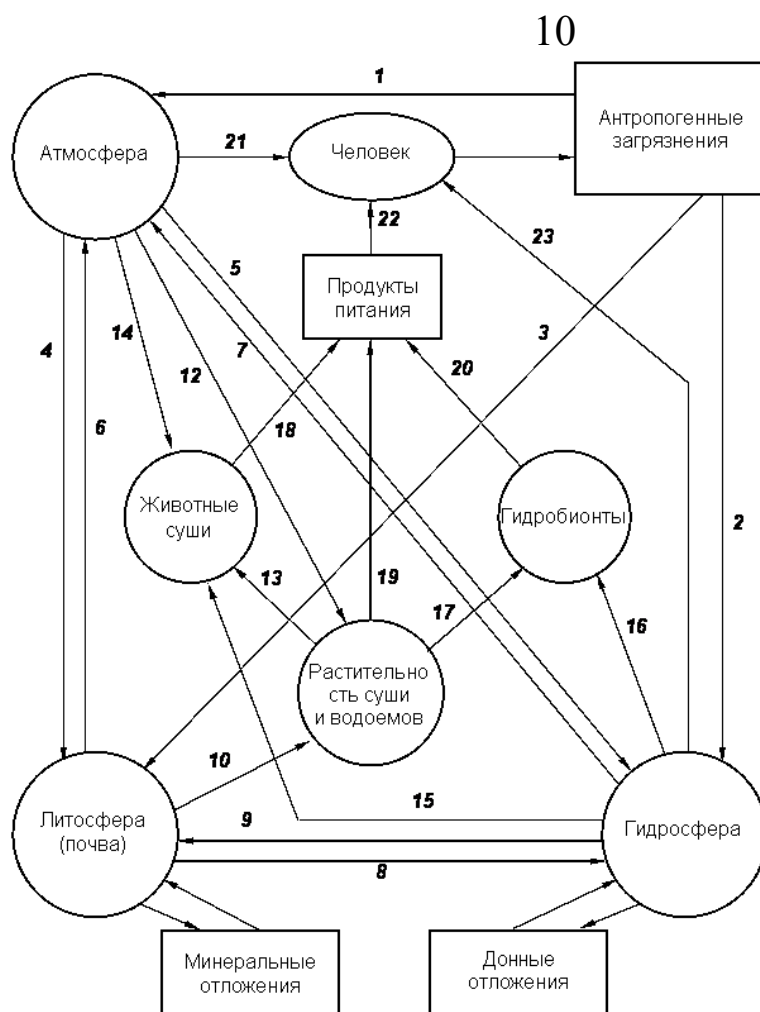


Рис. 2. Стадии миграции антропогенных загрязнений: первая – 1–3; вторая – 4–9; третья – 10–12; четвертая – 13–17; пятая – 18–23(пояснения в тексте)

Например, при сжигании различных видов топлива (каменного угля, мазута, бензина и дизельного топлива) в топочных котлах и двигателях внутреннего сгорания в результате прямой реакции между молекулярным азотом и кислородом в условиях высоких температур образуются оксиды азота NO_x – предшественники «кислотных дождей». Они оказывают непосредственное вредное воздействие на растения, вызывая химические ожоги, и косвенное, заключающееся в закислении водоемов и почвы.

В незагрязненной среде показатель pH природных водоемов и почвы находится в пределах 6,5–8,5. Эти пределы pH определяются двумя природными факторами:

- 1) растворением в воде диоксида углерода с образованием слабой угольной кислоты (pH = 6,5);

2) растворением природных известняков, придающих воде щелочной характер.

Кроме биохимического воздействия и закисления водоемов и почвы «кислотные дожди» вызывают ускоренную коррозию металлических конструкций, разрушение неметаллических строительных материалов (бетона, известняков и т. д.) и лакокрасочных покрытий. Незначительное закисление ($5 < \text{pH} < 6$) природных водоемов снижает численность популяций водорослей, фито- и зоопланктона. При значительном закислении ($\text{pH} < 5$) погибают многие виды рыб. Особенно чувствительны к закислению водоемов икра и молодь рыбы. Повышение кислотности среды приводит к растворению многих токсичных тяжелых металлов.

Миграция химических веществ между геосферами происходит в результате испарения с поверхности почвы и водоемов летучих веществ, поступающих в атмосферу 6, 7. Летучие вещества в почве и водоемах образуются в процессе химических и биохимических превращений твердых отходов природного и антропогенного происхождения. Растворимые в воде вещества, содержащиеся в почвах, в том числе и на свалках, вымываются атмосферными осадками, талыми и грунтовыми водами и затем транспортируются в водоемы 8. Растворенные в воде водоемов биогенные вещества и антропогенные загрязнения при поливе сельскохозяйственных угодий и во время весенних паводков накапливаются в почве 9.

Третья стадия. На этой стадии происходит перемещение загрязнений из атмосферы 12, почвы суши в виде почвенного раствора через корневую систему в растения 10. Аналогичный процесс происходит и в водоемах, отличающихся тем, что в водные растения поступают загрязнения, содержащиеся в донных отложениях и в воде водоемов 11.

Почвенный раствор – это жидкая фаза почвы, ее наиболее подвижная, активная и изменчивая часть. Почвенный раствор является основным источником химических элементов питания растений и микроорганизмов почвы. Формирование химического состава почвенного раствора определяется составом пород, образующих почву, растительного опада, атмосферных осадков и техногенной пыли. Почвенный раствор участвует во всех процессах превращения минеральных и органических веществ, в том числе и загрязнений антропо-

погенного происхождения, их миграции. Изменение химического состава почвенного раствора позволяет судить о влиянии антропогенных загрязнений на биосферу.

В составе почвенных растворов в регионах с повышенным антропогенным загрязнением имеет место повышенная концентрация ионов H^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} и многих тяжелых металлов. Снижение рН почвенного раствора, как и воды водоемов, приводит к тяжелым экологическим последствиям, которые заключаются в увеличении растворимости в кислой среде многих высокотоксичных металлов. В кислых почвенных растворах и в воде водоемов с рН < 6 концентрации тяжелых металлов (Cu, Pb, Hg, As, Sb и др.) достигают 10–1 000 мг/л, тогда как в «чистых» почвенных растворах и водоемах их содержание измеряется микрограммами.

Увеличение кислотности почв отражается на жизнедеятельности почвенных микроорганизмов и приводит к повышенному содержанию тяжелых металлов в растительности, в том числе и в овощах, употребляемых человеком. Антропогенное закисление почв и загрязнение их тяжелыми металлами в подвижной форме тормозят процессы разложения растительных остатков и нарушают естественный кругооборот биогенных элементов. При закислении почвы уменьшается количество доступных для растений питательных элементов (Ca, Mg) в результате их взаимодействия с серной кислотой и образования малорастворимых солей (CaSO_4 , MgSO_4). Одновременно в кислой среде алюминий переходит в растворимую форму и блокирует усвоение растениями биологически необходимого фосфора за счет связывания катионами алюминия фосфат ионов с образованием нерастворимого фосфата алюминия (AlPO_4). При рН < 5 погибают азотфиксирующие бактерии, что приводит к нарушению азотного питания растений.

Серьезную экологическую опасность представляют грунтовые и поверхностные воды, формирующиеся в местах расположения организованного и стихийного складирования производственных и хозяйственно-бытовых отходов. В этих водах могут присутствовать самые разные химические элементы и вещества в непредсказуемых концентрациях.

Четвертая стадия. Поступление загрязнений в организмы животных, обитающих на суше, с растительными кормами 13, в процес-

се дыхания 14 и с питьевой водой 15. В организмах гидробионтов концентрируются загрязнения, растворенные в воде, содержащиеся в водной растительности и планктоне 16, 17. Например, планктон концентрирует в своей массе свинец в 12 000, кобальт в 16 000, а медь в 90 000 раз больших концентрациях по сравнению с их концентрациями в водоеме.

Пятая стадия. Поступление антропогенных загрязнений, содержащихся в злаках, овощах, фруктах, ягодах 19, в мясе животных, рыбы и морепродуктов 18, 20, 22, при их переработке в пищевые продукты в организм человека. Одновременно в процессе дыхания и употребления питьевой воды в организм человека поступают загрязнения, находящиеся в атмосферном воздухе 21 и питьевой воде 23.

Контрольные вопросы.

1. Перечислите процессы, детализация которых необходима для построения геохимической модели.
2. Объясните, каким образом Сущность химического экологического фактора вытекает из закона толерантности Шелфорда.
3. Каким образом проявляется повреждающее (токсическое) воздействие химического элемента или его соединения на разных структурных уровнях организма
4. Дайте понятие среднелетальной дозы и среднелетальной концентрации.
5. Перечислите экологические категории живых организмов.
6. Рассмотрите биогеохимический цикл миграции химических элементов в биосфере.
7. Рассмотрите особенности миграции аэрозолей.
8. Влияние на миграцию загрязнений кислотности и температуры природных вод.
9. Опишите стадии миграции антропогенных загрязнений.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра охраны труда и окружающей среды



ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ

методические указания к проведению практической работы
по дисциплине «Миграция и трансформация
загрязняющих веществ в окружающей среде»
для студентов направления подготовки
20.04.01 Техносферная безопасность

Курск 2021

УДК 371.64/.69

Составители: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент *Г.П. Тимофеев.*

Трансформация загрязняющих веществ в атмосфере: методические указания к проведению практической работы по дисциплине «Миграция и трансформация загрязняющих веществ в окружающей среде» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова. Курск, 2021. 10 с.

Рассмотрены основные загрязняющие вещества атмосферы и процессы их трансформации в воздушной среде.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 0,58. Уч.-изд.л. 0,52. Тираж 30 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Цель работы:

изучение теоретико-методологических основ трансформации загрязняющих веществ в воздушной среде.

1 Понятие загрязнения окружающей среды

Под загрязнением окружающей среды следует понимать изменение свойств среды (химических, механических, физических, биологических и связанных с ними информационных), происходящие в результате естественных или искусственных процессов и приводящие к ухудшению функций среды по отношению к любому биологическому или технологическому объекту. Используя различные элементы окружающей среды в своей деятельности, человек изменяет её качество. Часто эти изменения выражаются в неблагоприятной форме загрязнения. По масштабам антропогенные изменения становятся сопоставимыми с природными, а в ряде случаев даже превышают их, о чем можно судить из таблицы 1.

Таблица 1 - Поступление в атмосферу (тонн/год) некоторых компонентов, естественного и промышленного происхождения:

Компонент	Естественное	Промышленное
Озон	$2 \cdot 10^9$	Незначительные
Двуокись углерода	$7 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$
Окись углерода	---	$2 \cdot 10^8$
Сернистый газ	$1,42 \cdot 10^8$	$7,3 \cdot 10^7$
Соединения азота	$1,4 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^7$
Взвешенные в-ва	$(770 \dots 2200) \cdot 10^6$	$(960 \dots 2615) \cdot 10^6$

Естественные процессы загрязнения имеют в природе антиподы, способные нейтрализовать действие природного загрязнителя, а многие вещества, созданные человеком, являются инородными по отношению к природе. Естественные источники загрязнения обычно удалены от среды обитания человека, а антропогенные расположены в районах концентрации населения.

Увеличение масштабов загрязнения атмосферы требуют быстрых и эффективных способов защиты её от загрязнения, а также способов предупреждения вредного воздействия загрязнителей воздуха.

Атмосфера может содержать определённое количество загрязнителя без проявления вредного воздействия, т.к. происходит естественный процесс её очистки.

2 Основные загрязнители атмосферы

Вещества, загрязняющие атмосферу, причиняли значительный вред окружающей среде в течении многих десятилетий. По-видимому, с их вредным воздействием придётся считаться и в будущем. Дальнейший рост населения и промышленного производства неизбежно приводит к увеличению опасности загрязнения.

Основными загрязняющими веществами, содержание которых в атмосфере регламентируется стандартами, являются: диоксид серы (SO_2), оксиды азота (NO и NO_2), оксид углерода (CO), газообразные углеводороды (HC), а также сероводород (H_2S), сероуглерод (CS_2), аммиак (NH_3), различные галогеносодержащие газы.

Существуют 3 основных источника образования газообразных-загрязнений: сжигание горючих материалов, промышленные производственные процессы и природные источники. В результате сжигания топлива образуется 78% диоксида серы от общего его количества. Углеводороды, опасность появления которых связана с тем, что они являются промежуточными продуктами в процессе образования озона, поступают в атмосферу при сжигании топлива и при переработке нефтепродуктов, кроме того, многие углеводороды выделяются в процессе роста и размножения растений. По оценкам учёных из природных источников во всём мире ежегодно выделяется 117 млн. т. углеводородов, а из антропогенных источников 100 млн. т. Однако углеводороды, присутствующие в атмосфере городов, в основном представляют собой продукты сгорания.

Значительные количества оксидов серы выбрасываются в атмосферу при производстве меди, свинца и цинка из сульфидных руд, а также в процессе очистки нефтепродуктов. Большая часть выбросов SO_2 связана со сжиганием топлива в топках для получения необходимого для процесса тепла. Образующиеся газы, содержащие SO_2 , обычно используются для производства серной кислоты.

Оксиды серы также возникают в процессе производства бумаги и целлюлозной массы в результате сжигания серосодержащих материалов.

Загрязнение атмосферы углеводородами происходит от химических предприятий, нефтеперерабатывающих и металлургических заводов. Углеводороды, выделяются в процессе производства пластмасс, красителей, пищевых добавок, парфюмерных продуктов, смол, пластификаторов, пигментов, пестицидов, а также при переработке каучуков и нефтехимических продуктов.

Среди химических соединений, выбрасываемых в атмосферу, содержится достаточно большое число ядовитых веществ. В настоящее время к опасным загрязняющим веществам относятся пары ртути, винилхлорид и бензол, содержание которых в атмосфере подлежит специальному контролю.

Большое количество ископаемого топлива ежегодно сжигается в топках котельных для получения тепла. Котельные самые крупные потребители самого “грязного” топлива - угля и мазута. Поэтому энергетика по совокупности количества и качества сжигаемого топлива является единственным источником выбросов диоксида серы, а также главным источником дисперсных загрязнителей и оксида азота.

Газообразные загрязнители возникают в процессе горения, а дисперсные - механическая пыль, может выдуться при разгрузке и транспортировке угля по конвейеру, а также при удалении и складировании топочной золы. Пыление угля происходит в результате ветровой эрозии. Использование природного угля в качестве топлива является более эффективным. Хотя природный газ рассматривается как относительно чистое топливо, при его сгорании также образуются загрязняющие вещества: оксиды азота, оксиды углерода, углеводороды, дым.

Ещё одним немаловажным источником загрязнения атмосферы является сжигание твёрдых городских отходов. Во всех цивилизованных мирах для этих целей существуют мусоросжигательные печи, от конструкции которых зависят составы выбросов.

Дымовые выбросы состоят из относительно безвредных газообразных продуктов сгорания: диоксида углерода, воды, инертного азота. Но их избыток может привести к образованию шлейфа тумана.

Для улавливания дымовых выбросов используют различные фильтры и улавливатели.

Загрязнение окружающей среды выбросами двигателей внутреннего сгорания привлекают всё более пристальное внимание в последние годы из-за возросшей угрозы здоровью человека.

Сравнительная характеристика основных выбросов различных транспортных средств, как источников загрязнения, приведена в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительная характеристика основных выбросов различных транспортных средств, как источников загрязнения

Транспортное средство	Аэрозоли	Оксиды серы	Оксиды азота	Углеводороды	Оксиды углерода
Автотранспорт	1,1	0,4	6,6	6,4	61,9
Самолёты	0,1	0,0	0,1	0,2	1,0
Железнодорожный транспорт	0,1	0,1	0,7	0,2	0,3
Морской транспорт	0,6	0,3	0,2	0,5	1,5

Увеличение содержания углекислого газа в атмосфере ведёт к повышению температуры Земли. При увеличении содержания CO₂ можно ожидать повышения средней температуры Земли, хотя зависимость между этими параметрами довольно сложная. Было проведено множество модельных исследований по этой проблеме. Судя по их результатам, примерное удвоение содержания CO₂ произойдет около 2040 года, в результате чего средняя температура планеты возрастёт на 2 или 3 С. В полярных районах повышение температуры может превысить данное значение в несколько раз. Считается вероятным, что около 2000г. содержание CO₂ будет составлять 400млн., что вызовет повышение температуры на 1С, причём также с более значительным повышением в полярных областях.

Проблема влияния антропогенной деятельности на изменение температуры всё ещё в стадии обсуждения. Конечно, нельзя сводить это воздействие просто к “Подъёму температуры на термостате”, поскольку глобальное распределение температуры связано с перемещением атмосферных масс, например со штормами в зимнее время.

Содержание водяного пара также может измениться при изменении температуры. Таким образом, конечным результатом изменения концентрации CO₂ в атмосфере могут стать сложные климатические процессы, связанные с изменением, как температуры, так и процессов образования осадков.

Ранее предполагалось, что окислы азота, выбрасываемые транспортной авиацией, являются основной причиной разрушения озонового слоя. Однако количественные измерения показали, что этот источник ничтожен по сравнению с естественными. Из продуктов человеческой деятельности наиболее опасными для озонового слоя являются фреоны и подобные им вещества. Они искусственного происхождения и широко применяются в холодильных установках, различных аэрозольных установках.

Озон составляет очень небольшую долю в атмосфере менее одной миллионной доли и по объёму, и по массе. Основная его часть концентрируется в стратосфере до 90%. Остальные 10% сосредоточены в нижних слоях атмосферы. Здесь озон уже является очень опасным загрязнителем воздуха. Он действует на дыхательные пути, раздражает глаза, нарушает рост растительности и т.д. концентрация его в воздухе, используемом для дыхания, не должна превышать 150-200 мкг/м³.

Озон образуется в результате электрических разрядов, но гораздо более важными являются фотохимические реакции с участием веществ-посредников (окислы азота или углеводороды). В больших городах в результате промышленных и автомобильных выбросов, которые взаимодействуют друг с другом с другими газами, образуются сложные химические соединения, возникает фотохимический смог, имеющий высокую концентрацию озона.

В связи с тем, что экологическая роль озонового слоя в глобальном масштабе велика, многие страны приступили к немедленным практическим действиям. Уже в 1978г. США, Канада и Скандинавские страны запретили применение фреонов в аэрозольных баллончиках там, где в этом нет необходимости.

3 Процессы превращения вредных выбросов в атмосфере

Вредные выбросы и природные вещества в атмосфере подвергаются сложным процессам превращения, взаимодействия, вымывания и т.д. Эти процессы различны для взвешенных частиц и газообразных примесей. Время нахождения («жизни») взвешенных частиц в атмосфере зависит от их физико-химических свойств, метеорологических параметров и некоторых других факторов, в первую очередь от высоты выброса частиц в атмосферу и их размеров.

Основными путями вывода аэрозолей из атмосферы (самоочищения) являются осаждение частиц под воздействием сил тяжести, осаждение их на растения и водоемы, а также вымывание дождем.

Частицы размером более 10 мкм относительно быстро опускаются на землю под воздействием сил тяжести. Частицы с поперечником от 4 до 10 мкм поднимаются с дымом на высоту более 1 км и могут перемещаться потоком воздуха на сотни километров. Частицы от 1 до 4 мкм очень медленно осаждаются, достигая земной поверхности в течение года. Частицы менее 1 мкм распространяются подобно молекулам газа.

Примерная скорость осаждения частиц в неподвижном воздухе в зависимости от размера составляет:

Радиус частиц, мкм	0,1	1	10	100
Скорость осаждения, см/с	8×10^{-6}	4×10^{-2}	0,3	25

Вопрос о времени жизни и превращениях газообразных загрязнителей атмосферы изучен еще недостаточно. Например, диоксид серы сохраняется в атмосфере, по данным разных исследователей от нескольких часов до нескольких дней.

Диоксид серы в атмосфере постепенно окисляется до триоксида серы, который взаимодействуя с влагой воздуха, образует серную кислоту. На скорость процесса окисления влияет солнечный свет и мельчайшие частицы пыли, каталитически ускоряющие процесс окисления. Также на процесс окисления влияет влажность воздуха, с

увеличением влажности воздуха процесс окисления сернистого ангидрида ускоряется.

Установлено, что в атмосфере происходит реакция фотодиссоциации диоксида азота NO_2 на NO и O , при этом поглощается излучение ультрафиолетовой области солнечного спектра, которое играет преобладающую роль в атмосферных фотохимических процессах. Энергия, необходимая для разрыва связи между азотом и кислородом, составляет около 300 кДж/моль.

Следствием диссоциации NO является большое количество вторичных реакций. Совместное окисление углеводородов и оксидов азота приводит к образованию соединений, которые в результате дальнейших реакций образуют вещества пероксиацилнитраты (ПАН), обладающие сильным токсичным действием. Вещества группы ПАН можно обнаружить в загрязненном городском воздухе во время токсичного тумана (смога).

Среди вторичных фотохимических реакций важное значение имеет взаимодействие молекулярного кислорода и оксида азота NO с атомарным кислородом, в результате чего образуется озон O_3 и диоксид азота. Как показывают исследования, в результате происходит постепенное доокисление монооксида азота до диоксида азота по мере удаления дымового факела от дымовой трубы. На выходе из дымовой трубы 85-90% всех оксидов азота представляет NO . Итоговое преобразование NO в NO_2 приводит к усилению отрицательного воздействия продуктов сгорания на природу и живые организмы, так как последний более токсичен.

Установлено, что основной причиной фотохимических превращений в приземном слое атмосферы городов является высокая степень загрязнения воздуха органическими веществами (преимущественно нефтяного происхождения) и оксидами азота.

Суммарная концентрация окислителей, называемых еще оксидантами, образующихся в атмосферном воздухе в результате фотохимических превращений, в ряде случаев может быть использована как гигиенический показатель интенсивности протекания реакций.

Концентрации оксидантов подвержены большим колебаниям, но наблюдается определенная закономерность. Как правило, вслед за низкими ночными концентрациями наблюдается их значительное увеличение в утренние часы. Максимум наступает в полдень с уси-

лением воздействия солнечных лучей. Снижение концентраций происходит с заходом солнца.

При высоких концентрациях NO и NO₂ они частично окисляются под воздействием солнечной радиации до высшего оксида азота N₂O₅, который, взаимодействуя с влагой воздуха, образует азотную кислоту.

Соединения ванадия, аэрозоли бенз(а)пирена, распространяясь в атмосфере вместе с пылью, дождем или снегом, оседают на почву или водоемы.

Контрольные вопросы.

1. Дайте понятие загрязнения окружающей среды.
2. Проанализируйте поступление в атмосферу компонентов естественного и промышленного происхождения.
3. Рассмотрите основные загрязнители атмосферы.
4. Проведите сравнительную характеристику основных выбросов различных транспортных средств, как источников загрязнения.
5. Рассмотрите процессы трансформации в воздушной среде основных загрязнителей атмосферы.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра охраны труда и окружающей среды



МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ, ГРУНТОВЫХ И ЛИЗИМЕТРИЧЕСКИХ ВОДАХ, В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

методические указания к проведению практической работы
по дисциплине «Миграция и трансформация
загрязняющих веществ в окружающей среде»
для студентов направления подготовки
20.04.01 Техносферная безопасность

Курск 2021

УДК 371.64/.69

Составители: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент *Г.П. Тимофеев.*

Миграция химических загрязняющих веществ в природных, грунтовых и лизиметрических водах, в почвенных растворах: методические указания к проведению практической работы по дисциплине «Миграция и трансформация загрязняющих веществ в окружающей среде»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова. Курск, 2021. 15 с.

Излагаются основные закономерности миграции токсичных веществ в биогеоценозах, а также особенности миграции химических загрязняющих веществ в объектах гидросферы.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 0,87. Уч.-изд.л. 0,79. Тираж 30 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Цель работы:

изучение теоретико-методологических основ миграции токсичных веществ в природных, грунтовых и лизиметрических водах, в почвенных растворах.

1 Миграция химических загрязняющих веществ в биогеоценозе

Миграция химических загрязняющих веществ (ХЗВ) в биогеоценозе как наиболее геохимически активном блоке геосистемы тесно связана с их поведением в сопряженных с почвой природных водах.

В процессах миграции химических загрязняющих веществ особое место занимает комплексообразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и переносу в растворенном состоянии. Путем прямых наблюдений с мечеными соединениями установлено, что миграционная способность железа в форме, связанной с различными органическими компонентами почвенных растворов, на 1—2 порядка и более превосходит миграционную способность ионных форм железа.

Образование металлорганических комплексов иногда имеет положительное биологическое значение, инактивируя избыточные количества активных ионов тяжелых металлов или благоприятствуя растворению труднодоступных, но биологически важных элементов.

На растворимость соединений тяжелых металлов большое влияние оказывает концентрация их в растворе. При очень низкой концентрации микроэлементы не выпадают в осадок при соответствующем изменении реакции среды и при добавлении осадителей. Этот фактор играет важную роль в случае металлов, образующих труднорастворимые соединения при величинах pH и E_A , характерных для природных вод. Миграционная способность микроэлементов в форме комплексных соединений не безгранична: она лимитируется устойчивостью самого соединения, возможностью конкуренции со стороны другого элемента, дающего более стойкий комплекс, выпадением в осадок самой комплексной соли.

Растворимые комплексы с органическими соединениями образует большинство металлов. К ним, прежде всего, необходимо отнести комплексы, образуемые гуминовыми веществами и другими орга-

ническими кислотами с двух- и трехвалентными металлами. Роль гуминовых веществ в переносе металлов в растворенном состоянии велика. От 50 до 75 % марганца, никеля, кобальта переносят в составе органических соединений речные воды.

В настоящее время установлено:

- что низкомолекулярные соединения неспецифической природы играют небольшую роль в переносе ХЗВ, хотя их набор довольно широк — щавелевая, фумаровая, лимонная и другие кислоты, танины, сахара, аминокислоты и пр.;

- органические соединения типа фульвокислот образуют комплексы с поливалентными катионами;

- более высокомолекулярные фракции способны связывать больше поливалентных катионов.

В работах многих исследователей показана важная роль гумусового горизонта как физико-химического барьера для поллютантов, а также как арены изменения форм миграции. Специфику геохимических процессов в гумусовом горизонте почв обуславливают процессы превращения органических соединений, поэтому можно ожидать значительной роли последних в закреплении или, наоборот, в дальнейшей миграции ХЗВ.

В почвенных растворах и вытяжках обнаружены аминокислоты и кислоты жирного ряда, оксикислоты, полифенолы, фульвокислоты, т. е. весь набор органических соединений, свойственный многим типам природных вод. Все эти вещества содержат функциональные группы, которые участвуют в координационных связях и образовании комплексных и внутрикомплексных соединений. Таким образом, ведущая роль водорастворимых органических веществ в миграции ХЗВ выявлена многими исследователями.

Взаимодействие гумусовых веществ с ионами металлов и другими ХЗВ включает физические (адсорбция, пептизация, коагуляция) и химические (ионный обмен, солеобразование, образование комплексных соединений) процессы. Адсорбция катионов на гуминовых кислотах может быть в некоторых случаях описана уравнением Ленгмюра. Устойчивость образующихся комплексов зависит от ряда факторов и в первую очередь от рН и ионной силы.

Эти же условия определяют связывание тяжелых металлов почвой в целом и ее компонентами. Увеличение рН от 4 до 5,5 ведет к

возрастанию сорбции цинка на гидрооксидах железа и алюминия. При рН 7,5 растворимость цинка увеличивается из-за образования комплексов с органическим веществом. Таким образом, с изменением рН меняется роль почвенных компонентов в сорбции тяжелых металлов. Медь (II) образует комплексы в более широком интервале рН. Добавление меди к почвенному раствору, содержащему цинк, ведет при рН 5 к снижению сорбции последнего, что является примером взаимного влияния ионов тяжелых металлов.

Кислые почвы поглощают тяжелые металлы из растворов в меньшей степени, чем нейтральные или содержащие карбонаты. В то же время в таких почвах значительное количество меди связывается в комплексные соединения. Кислые почвы имеют меньшее число активных центров, занятых протонами, и ионами алюминия, что снижает возможность адсорбции Cd^{2+} и Ca^{+2} . Карбонатные, богатые кальцием почвы могут в большей степени сорбировать тяжелые металлы. Ион кадмия при этом образует малоустойчивые комплексы. В результате Ca^{2+} более подвижен в почвенном профиле по сравнению с Cd^{2+} .

Высокое содержание металлов, приходящееся на единицу органического вещества, в ряде случаев можно объяснить образованием многоядерных комплексов или наличием адсорбированных комплексов, в которых имеется неэквивалентное взаимодействие между органическими лигандами и ионами металлов.

При высоком содержании гумуса интенсивно образуются органо-металлические комплексы в коллоидной и растворимой формах, что обуславливает высокую степень их подвижности. При интенсивно промывном режиме и низких значениях рН соединения тяжелых металлов растворяются и переходят в ионную форму. На территориях, где преобладают почвы с высокой степенью засоления, можно ожидать образования труднорастворимых соединений, содержащих тяжелые металлы. При рН 6 кадмий присутствует в двухвалентной форме и полностью растворяется в водной фазе при условии, что она не содержит таких связывающих анионов, как фосфат или сульфид.

Образование $\text{Cd}(\text{OH})_2$ начинается при рН 9, достигая максимума при рН 11. Образование $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{O}$ начинается при рН > 9 . При рН 6—10 преобладает $\text{Pb}(\text{OH})^+$. При рН 8,5 и концентрации хлорид-иона более $10^{0,4}$ моль/л преобладают комплексы CdCl_3 , CdCl_4 , PbCl_4^{2-} . В

почвенном растворе обнаружено незначительное (< 10 мкг/л) содержание комплексов Cd^{2+} с органическими компонентами, а также хлоридными и сульфатными лигандами (CdCl_2 , CdCl_3 , CdCl_4 , CdSO_4). Все эти комплексы либо заряжены отрицательно, либо нейтральны, причем ион Cd^{2+} обнаруживается весьма редко. Отмечена возможность присутствия меди в гуминовых кислотах и фульвокислотах в форме комплекса медь-порфиринового типа.

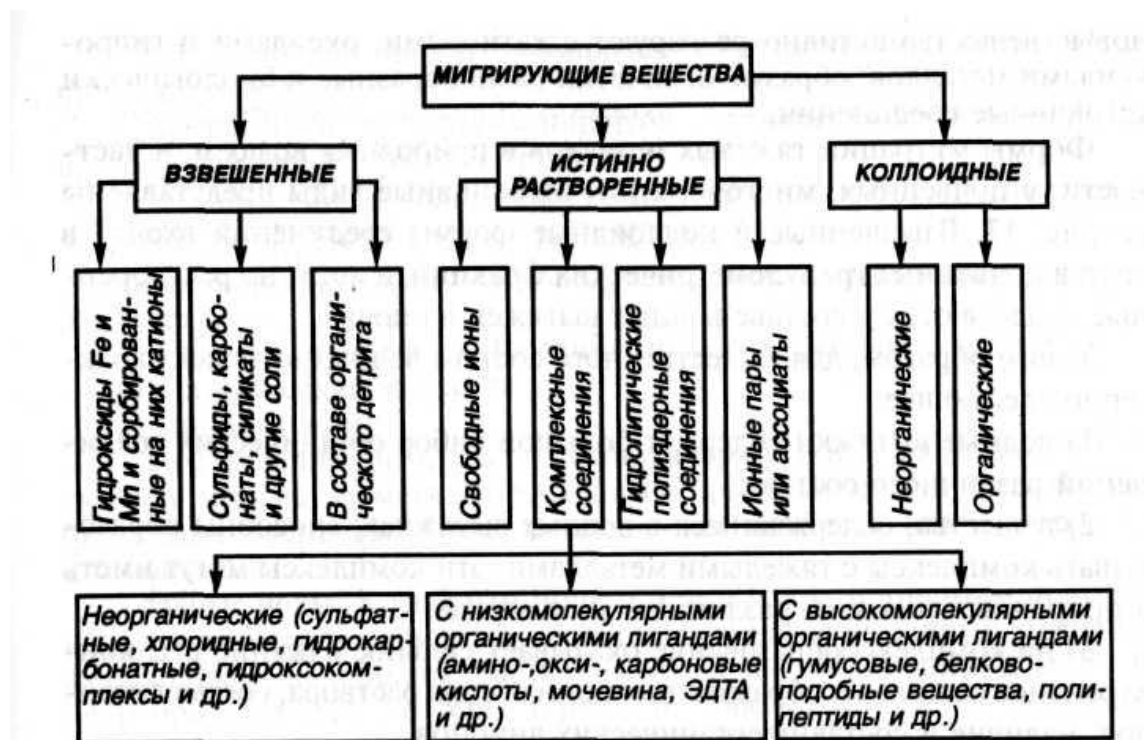


Рис. 1. Формы миграции тяжелых металлов в природных и почвенных водах

Гуминовые вещества активно реагируют с катионами, оксидами и гидроксидами металлов, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения.

Формы миграции тяжелых металлов в природных водах и, в частности, в почвенных, многообразны, их основные виды представлены на рис. 1. Взвешенные и коллоидные формы соединений входят в состав почвенных гранулометрических фракций, а истинно растворенные извлекаются в составе водных вытяжек из почв.

Таким образом, для вещественного состава водных вытяжек характерно следующее:

1) водные вытяжки содержат большой набор органических соединений различного состава;

2) вещества, содержащиеся в водных вытяжках, способны образовывать комплексы с тяжелыми металлами; эти комплексы могут иметь

в природных условиях различный знак заряда;

3) на комплексообразование оказывает сильное влияние рН, конкурентное комплексообразование, ионная сила раствора, состав лигандов, наличие и состав неорганических анионов.

2 Миграция химических загрязняющих веществ в объектах гидросферы

По химическому составу природные воды чрезвычайно разнообразны. Различия обусловлены не только качественным составом и общей концентрацией растворенных веществ, но и соотношением компонентов и различных форм их нахождения в воде. Растворенные газы находятся в природных водах в виде молекул и частично гидратированных соединений, минеральные и органические вещества встречаются в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Сложность химического состава природных вод обусловлена и тем, что один и тот же элемент может находиться в воде в разных формах в зависимости от степени растворимости его соединений, валентного состояния, способности и комплексообразованию и других химических свойств. Так, железо в зависимости от рН и окислительно-восстановительного потенциала встречается в природных водах в двух- и трехвалентном состоянии. Для каждого из валентных состояний характерны гидрологические моно- и полиядерные формы:

для Fe(III) - это $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{5+}$; $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+}$;

для Fe(II) - $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$; $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{2+}$;

Железо образует прочные комплексы с органическими веществами природных вод.

Принято совокупность компонентов, входящих в состав природных вод, условно делить на пять групп:

- 1) главные ионы, или макрокомпоненты, к которым относятся ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ;
- 2) растворенные газы (кислород, азот, диоксид углерода, сероводород и др.);
- 3) биогенные элементы (соединения азота, фосфора, кремния);
- 4) органические вещества.
- 5) микроэлементы.

Такое деление химического состава природных вод условно, поскольку многие элементы необходимы организмам, как упомянутые биогенные элементы. Ниже рассмотрены наиболее важные группы компонентов.

Главные ионы. К главным ионам, или макрокомпонентам природных вод относятся элементы, характеризующиеся высокими значениями кларков и хорошей растворимостью их соединений в воде. В некоторых случаях (это характерно для морских и океанических вод) к группе главных ионов относятся также Br^- и HS^- .

Макроэлементы в природные воды поступают при выщелачивании горных пород и почв, а также в результате производственной деятельности человека. Растворение горных пород значительно возрастает под воздействием кислых вод, особенно болотных с высоким содержанием органических веществ. При этом переход катионов из породы в раствор обусловлен не только обменными реакциями, но и комплексообразованием.

Почвы сильно влияют на химический состав фильтрующихся вод: повышается минерализация маломинерализованных атмосферных осадков, изменяется ионный состав воды, возрастает способность растворов растворять минералы. При взаимодействии природных вод с почвами катионы поглощающего комплекса почв обмениваются на эквивалентное количество других катионов, содержащихся в воде.

Хорошая растворимость многих природных соединений макрокомпонентов обуславливает их миграцию преимущественно в ионной форме. Простые ионы, как правило, свойственны маломинерали-

зованным водам. Так, в миллимолярном растворе гидрокарбоната кальция лишь около 3,65 % ионов Ca и HCO_3^- связано в ионные пары, а остальные находятся в виде простых ионов. Комплексообразование для макрокомпонентов природных вод сравнительно мало характерно, поскольку все они — слабые комплексообразователи.

Биогенные элементы. В группу биогенных элементов кроме азота, фосфора и кремния часто включают железо и серу, поскольку они необходимы живым организмам, а их содержание в некоторых случаях достигает нескольких миллиграммов на 1 л воды.

Выделение биогенных элементов в отдельную группу до некоторой степени условно, поскольку множество других элементов также необходимо для нормального функционирования организмов. Содержание их колеблется в очень широких пределах: от следов, часто не улавливаемых существующими методами определения, до единиц и десятков миллиграммов на 1 л. В наименьших количествах в природных водах встречается фосфор, содержание которого редко превышает 0,5 мг/л. Наибольшие уровни концентрации характерны для кремния, они достигают иногда 15 мг/л. Азот и железо занимают промежуточное положение, причем в морских и океанических водах они содержатся в меньших количествах, чем в речных.

Наиболее важные источники поступления биогенных элементов в природные воды разделяют на две большие группы: внешние и внутренние:

1) внешние источники обеспечивают поступление биогенных веществ в водоемы с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными источниками водами;

2) внутренние источники обеспечивают накопление биогенных элементов в результате процессов, протекающих в самих водоемах; значительная роль в этом принадлежит первичной продукции органического вещества: поступлению из залитого ложа водохранилищ в первые годы их существования, минерализации древесной, луговой и высшей водной растительности и отмершего планктона, а также донным отложениям.

Азот. В природных водах азот находится в виде ряда неорганических и разнообразных органических соединений. К неорганическим формам этого элемента относятся аммоний, нитриты и нитраты — все

хорошо растворимые. Белковоподобные соединения, полипептиды, гумусовые вещества, аминокислоты, амины, мочевины — далеко не полный перечень азотсодержащих органических веществ, которые присутствуют в воде во взвешенном состоянии (остатки организмов), в виде коллоидных и истинных растворов. Между неорганическими и органическими соединениями азота постоянно осуществляются взаимные переходы. Повышение содержания нитратов и нитритов в воде свидетельствует о загрязнении воды. В чистых водах нитрит-ионы аналитически не обнаруживаются.

Фосфор. Фосфор встречается в природных водах в форме органических и неорганических соединений, мигрируя в виде истинных коллоидных растворов и во взвешенном состоянии. Неорганический фосфор представлен соединениями ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ; соотношение различных ортофосфатов зависит от pH воды. При pH в диапазоне от 2 до 8 подавляющая часть неорганического фосфора существует в виде $H_2PO_4^-$. При pH от 8 до 11—12 преобладает HPO_4^{2-} .

Значительная часть поступающих в водоем фосфат-ионов сорбируются взвешенными в воде частицами, ибо фосфат-ионы образуют малорастворимые соединения с ионами железа, кальция, алюминия, вследствие чего их миграционная способность уменьшается. Повышается она вследствие процессов комплексообразования (например, смешанно-лигандного), в которых большую роль играют гумусовые вещества.

Органические соединения фосфора представлены нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами, фосфорилированными сахарами, фосфолипидами.

Кремний — один из наиболее распространенных элементов. Формы соединений, в которых он встречается в природных водах, довольно многообразны и зависят от минерализации, состава воды и pH среды. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой и поликремниевых кислот. Содержание кремния уменьшается в природных водах при потреблении его водными организмами (например, диатомовыми водорослями), переходе кремниевой кислоты при определенных условиях в гель, при сорбции и дегидратации.

Железо — неперенный компонент поверхностных вод. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала, железо

проявляет характерные для него степени окисления 2+ и 3+. Соединения трехвалентного железа наиболее распространены, двухвалентное железо обнаруживается в водах с низкими окислительными потенциалами. Кроме растворенного ионного железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) в природных водах присутствуют, как отмечалось выше, гидроксокомплексы, коллоидные неорганические и органические формы. Значительная часть железа мигрирует в поверхностных водах в форме взвешенных частиц. В природных водах многие соединения железа малоустойчивы, поскольку подвергаются гидролизу с последующим осаждением гидроксидов. Важным фактором в стабилизации двух- и трехвалентного железа в растворенном виде являются органические вещества природных вод, которые образуют с железом прочные комплексы.

Формы миграции железа в почвенно-грунтовых водах меняются посезонно: в период весеннего половодья при большом количестве взвешенного материала преобладают взвешенные формы, в межень большую роль в переносе железа играет органическое вещество.

Органические вещества — одна из самых сложных по качественному составу групп соединений, содержащихся в природных водах, она включает органические кислоты, фенолы, гумусовые вещества, азотсодержащие соединения, углеводы и т. д.

Природные воды содержат органические вещества в сравнительно невысоких концентрациях. Средняя концентрация органического углерода в речных и озерных водах редко превышает 20 мг/л. В морских и океанических водах содержание $C_{\text{орг}}$ еще более низкое. Содержание белковоподобных веществ, свободных аминокислот и аминов колеблется в пределах 20—340, 2—25 и 6—200 мкг азота на 1 л соответственно.

Концентрация органических кислот и сложных эфиров редко превышает пределы 40—200 и 50—100 мкг/л. Содержание углеводов несколько выше и нередко достигает единиц миллиграммов в 1 л. Значительную часть органического вещества природных вод составляют гумусовые вещества: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Особенно богаты гуминовыми веществами воды северных районов страны, где концентрация их часто составляет единицы и десятки миллиграммов на 1 л. В морских и океанических водах среднее содержание гумусовых веществ ниже и редко превышает 3 мг/л.



Рис. 2. Органические вещества природных вод

По происхождению органические вещества природных вод делят на две большие группы (рис. 2):

1) продукты биохимического распада остатков организмов, населяющих водоем (главным образом планктон), — это вещества *автохтонного происхождения*;

2) органические вещества, поступающие в водоемы извне с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами — *аллохтонные вещества*. Особое место в этой группе занимают гумусовые вещества почв, торфяников, лесных подстилок и других видов природных образований, включающих остатки растений. Нередко в водах рек с болотным питанием гумусовые вещества доминируют среди других соединений.

Органические вещества природных вод могут находиться в состоянии истинных растворов, коллоидов и взвешенных грубых частиц (суспензий). Коллоидная форма миграции наиболее характерна для природных вод зоны гипергенеза, богатых высокомолекулярными

гумусовыми веществами. Однако часть окрашенных органических соединений — фульвокислоты и некоторые формы гуминовых кислот — могут быть в состоянии истинных растворов.

Для природных вод характерна миграция органического вещества в виде взвесей, например детрита, состоящего из мельчайших органических и неорганических остатков, образующихся при распаде погибших организмов. Несмотря на относительно невысокое содержание органических соединений, они играют важную роль в физико-химических и биохимических процессах, протекающих в природных водах и в значительной степени определяющих особенности химического состава вод и биологическую продуктивность водоемов.

Особое место среди этих явлений занимает комплексообразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и переносу в растворенном состоянии. Образование органо-металлических комплексов имеет положительное биологическое значение, инактивируя избыточные количества ионов тяжелых металлов или благоприятствуя растворению труднодоступных, но биологически важных элементов. Благодаря наличию в составе макромолекул гумусовых веществ большого набора функциональных групп вполне закономерна возможность связывания ими в комплексы ионов различных металлов.

Микроэлементы представляют собой самую большую по численности группу в составе природных вод. Как правило, к микроэлементам относятся компоненты или с высоким кларком, но низкой растворимостью природных соединений, или с небольшим кларком, но сравнительно хорошей растворимостью солей.

Микроэлементы условно делят на несколько подгрупп:

- 1) типичные катионы (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba и др.);
- 2) ионы тяжелых металлов (Сн, Rb и др.);
- 3) амфотерные комплексообразователи (Cr, Mo, V, W);
- 4) типичные анионы (Br, F, I);
- 5) радиоактивные элементы.

По физиологическому действию относят к микроэлементам не те элементы, содержание которых мало, а элементы, играющие роль активаторов и инициаторов биохимических процессов, а потому необходимые организмам в микроколичествах.

Содержание микроэлементов в природных водах обычно невысоко в пределах от единиц до десятков, реже сотен микрограммов на 1 л, а содержание многих микроэлементов часто недоступно определению обычными химическими или физико-химическими методами. Особенно это характерно для морских и океанических вод.

Микроэлементы в природные воды могут поступать извне и накапливаться за счет внутриводоемных процессов. В последние годы во многих странах антропогенный фактор в формировании химического состава природных вод становится доминирующим и тенденция загрязнения их микроэлементами (особенно тяжелыми металлами) значительно усиливается.

Формы миграции. Имеющиеся сведения о формах миграции микроэлементов в природных водах свидетельствуют о весьма сложном их состоянии. Миграционная подвижность зависит от химических свойств элементов, а также от сложной совокупности реакций взаимодействия органических и неорганических компонентов природных вод, механического и минералогического составов взвешенных веществ.

Для речных вод наиболее характерна миграция микроэлементов во взвешенном состоянии. Они мигрируют в составе как обломочного материала, где входят в кристаллическую решетку минералов, так и в составе глинистых минералов. Взвеси гидроксидов железа и марганца адсорбируют из воды и химически связывают многие редкие и рассеянные элементы. К довольно сложному минеральному комплексу следует добавить органические вещества, переносимые со взвесью и удерживающие микроэлементы.

Содержание взвешенной формы микроэлемента зависит от общего количества взвеси в речной воде. Миграция во взвешенной форме является основной для свинца, кобальта, олова, серебра. Другие металлы по увеличению доли растворенных форм располагаются ориентировочно в следующем порядке: ванадий, марганец, никель, цинк, медь. В наибольших количествах микроэлементы во взвешенном состоянии переносятся водами южных рек. В северных реках могут преобладать растворенные формы микроэлементов. В водах озер и водохранилищ, в отличие от речных, роль взвесей в миграции микроэлементов резко снижена, поскольку при замедленных скоростях

потоков взвешенные частицы осаждаются и элементы накапливаются в донных отложениях.

Для микроэлементов характерна также миграция в коллоидной форме и в форме высокомолекулярных комплексных соединений, как правило, растворимых.

Особые трудности возникают при изучении соединений элемента в различных степенях окисления, поскольку отсутствуют надежные методы их разделения. Пока лишь для немногих элементов имеются сведения о существовании их в природных водах в различных степенях окисления (Сг, Мп, V). Для некоторых элементов выяснены условия превращения одних форм в другие. Важнейшими условиями являются рН и окислительно-восстановительный потенциал природных вод, а также присутствие органических соединений.

Контрольные вопросы.

1. Назовите основные особенности миграции химических загрязнений в биогеоценозе
2. Рассмотрите формы миграции тяжелых металлов в природных и почвенных водах
3. Дайте классификацию компонентов, входящих в состав природных вод
4. Рассмотрите процессы миграции и трансформации главных ионов природных вод
5. Рассмотрите процессы миграции и трансформации биогенных элементов в объектах гидросферы
6. Рассмотрите процессы миграции и трансформации органических веществ и микроэлементов в природных и сточных водах

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра охраны труда и окружающей среды



МИГРАЦИЯ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕННОМ ПРОФИЛЕ

методические указания к проведению практической работы
по дисциплине «Миграция и трансформация
загрязняющих веществ в окружающей среде»
для студентов направления подготовки
20.04.01 Техносферная безопасность

Курск 2021

УДК 371.64/.69

Составители: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент *Г.П. Тимофеев.*

Миграция и трансформация химических элементов в почвенном профиле: методические указания к проведению практической работы по дисциплине «Миграция и трансформация загрязняющих веществ в окружающей среде» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: И.О. Кирильчук, А.В. Иорданова. Курск, 2021. 10 с.

Излагаются основные закономерности миграции и трансформации загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, рассматриваются экологические последствия промышленного загрязнения биоценозов.

Методические указания предназначены для студентов направления подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 0,58. Уч.-изд.л. 0,52. Тираж 30 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Цель работы:

изучение теоретико-методологических основ миграции и трансформации химических элементов в почвенном профиле.

1 Химический экологический фактор

Почва — открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки вещества и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, с поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Почвы регулируют процессы миграции веществ в ландшафтах, проявляя буферность в отношении загрязняющих веществ; кислые почвы могут нейтрализовать щелочные соединения, карбонатные — нейтрализовать кислые выпадения.

Значительная часть элементов, поступающих на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем горизонте почвы. Состав и количество удерживаемых элементов зависят от содержания и состава гумуса, кислотности и окислительно-восстановительных условий, сорбционной способности, интенсивности биологического поглощения. Остальные элементы проникают внутрь почвенной толщи при нисходящем токе почвенной влаги, а также механическим путем за счет деятельности почвенной фауны.

В пределах почвенного профиля техногенный поток веществ встречает ряд почвенно-геохимических барьеров. К ним относятся карбонатные, гипсовые, солонцовые, глеевые, иллювиальные горизонты (иллювиально-железисто-гумусовые, иллювиальные кольматированные). Наличие барьерных функций в иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв, или в глеевых горизонтах торфяно-глеевых почв подтверждается накоплением различных микроэлементов в условиях нормального геохимического фона в незагрязненных ландшафтах. Так, для иллювиальных горизонтов характерно накопление Cu , Ni , V , а для глеевых — также Cr и V .

Часть высокотоксичных элементов может переходить в труднодоступные для растений соединения, другие элементы, мобильные в данной почвенно-геохимической обстановке, могут мигрировать в почвенной толще, представляя потенциальную опасность для биоты. Часть элементов может выноситься за пределы почвенного профиля, хотя в почвах с водозастойным режимом такие биогеохимически ак-

тивные, легкодоступные вещества могут представлять наибольшую опасность.

Подвижность элементов в значительной степени зависит от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий в почвах. В кислых почвах с преимущественно окислительными условиями (подзолистые с хорошим дренажом) такие элементы, как Hg и Cd образуют легкоподвижные соединения, но большая группа элементов в этих условиях слабоподвижна (Pb, As, Se). В кислых глеевых почвах (тундрово-глеевые, глеево-подзолистые) подвижность большинства элементов уменьшается. Если в составе загрязняющих веществ присутствуют соединения серы, то малоподвижные сульфиды могут образовываться в восстановительных условиях.

В нейтральных почвах подвижны соединения цинка, ванадия, мышьяка, селена, которые могут выщелачиваться при сезонном промывании почв. Накоплению ряда элементов в неподвижных и слабоподвижных соединениях способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с полуторными оксидами, образование слаборастворимых органоминеральных комплексов. Присутствие в составе илистой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных полуторных оксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные барьеры.

Накопление подвижных, особо опасных для биоты соединений элементов зависит от водного и воздушного режимов почв: аккумуляция их, наименьшая в водопроницаемых почвах промывного режима, увеличивается в почвах с непромывным режимом и максимальна в почвах с выпотным режимом. При испарительной концентрации и щелочной реакции могут накапливаться селен, мышьяк, ванадий в легкодоступной форме, а в условиях восстановительной среды — ртуть в виде метилированных соединений.

Тяжелые металлы и другие потенциально токсичные элементы обладают разной подвижностью в зависимости от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий в почвах.

В кислых почвах с преобладанием окислительных условий (почвы подзолистого ряда, хорошо дренированные) такие тяжелые металлы, как Cd и Hg, образуют легкоподвижные формы. Напротив, Pb, As, Se образуют малоподвижные соединения, способные накапливаться в гумусовых и иллювиальных горизонтах и негативно влиять на состоя-

ние почвенной биоты. Если в составе загрязняющих веществ присутствует сера, в восстановительных условиях создается вторичная сероводородная среда и многие металлы образуют нерастворимые или слаборастворимые сульфиды.

В заболоченных почвах Mo, V, As, Se присутствуют в малоподвижных формах. Значительная часть элементов в кислых заболоченных почвах присутствует в относительно подвижных и опасных для живого вещества формах; таковы соединения Pb, Cr, Ni, Co, Sn, Zn, Cd и Hg.

В слабокислых и нейтральных почвах с хорошей аэрацией (дерново-подзолистые, серые, лесные, дерново-карбонатные) образуются труднорастворимые соединения свинца, особенно при известковании. В нейтральных почвах подвижны соединения Zn, V, As, Se, а Cd и Hg могут задерживаться в гумусовом и иллювиальных горизонтах. По мере уменьшения кислотности опасность загрязнения почв перечисленными элементами увеличивается.

В слабокислых и нейтральных глеевых почвах (дерново-глеевых и перегнойно-глеевых южной части таежной зоны и зоны широколиственных лесов) значительная часть микроэлементов образует слабоподвижные соединения (As, Se, Cr). Свинец в этих условиях менее опасен, так как малоподвижен и практически недоступен растениям и другим живым организмам. Накопление слабоподвижных соединений элементов, присутствующих в малых количествах, свойственно нейтральным почвам с высоким содержанием гумуса, черноземам и лугово-черно-земным почвам. Этому накоплению способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, осаждение с гидроксидами железа и марганца, которые обычно присутствуют в почвах, и образование слаборастворимых минеральных комплексов.

Присутствие в составе илистой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных гидроксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные свойства барьеров. Различна судьба попадающих на поверхность почв органических загрязнителей — нефтепродуктов, пестицидов. Скорость их разложения также обусловлена окислительно-восстановительными условиями, гидротермическим режимом, активностью микроорганизмов и рядом других условий.

Центральное положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ хорошо иллюстрирует рис. 1.

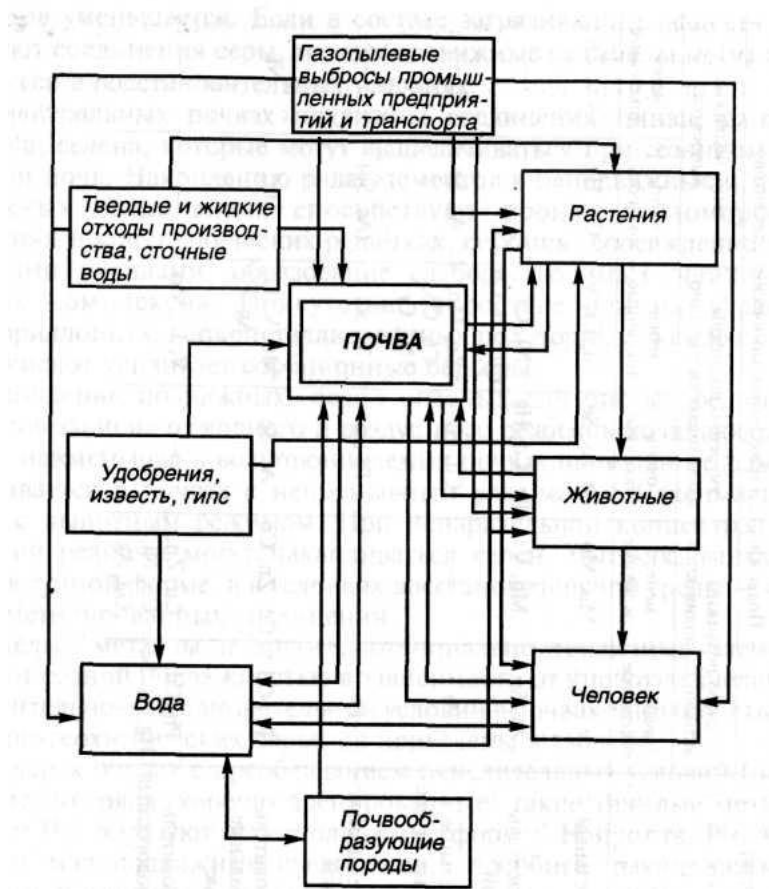


Рис. 1. Центральное положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ

2 Экологические последствия промышленного загрязнения биоценозов

Важная роль почвы в сохранении структуры биосферы требует прежде всего организации контроля за состоянием почвенного покрова. Экотоксикологические исследования воздействия предприятий цветной металлургии на почвенный и растительный покров за последние годы позволили оценить изменения природной среды вблизи источников загрязнения, изучить степень неблагоприятного воздействия на почвенную биоту и наметить пути преодоления опасных токсикологических ситуаций.

Воздействие выбросов предприятий на компоненты биосферы оказывается весьма различным в аридных и гумидных зонах, хотя существуют и некоторые общие закономерности, независимо от почвенного типа и природно-климатической обстановки. Несмотря на всю сложность движения воздушных масс в различных почвенно-климатических регионах, потоки газопылевых выбросов и их выпадение на поверхность почвы соответствуют в целом розе ветров в нижних слоях атмосферы с учетом особенностей рельефа и характера поверхности. Количество поллютантов убывает в степенной зависимости с расстоянием от источника выбросов. Вблизи импактного (точечного) источника загрязнения выделяют обычно от трех до пяти зон с повышенным (по сравнению с фоновым) в десятки и сотни раз уровнем содержания тяжелых металлов. На расстоянии 0,5—0,75 км от предприятий выделяется так называемая охранный зона, где содержание тяжелых металлов не контролируется. Аналогичные зоны загрязнения выделяют и для растительного покрова.

Зоны высокой степени загрязнения почв, их размеры и протяженность тесно связаны с векторами розы ветров. Рельеф, городские постройки изменяют направление и скорость движения приземного слоя воздуха. Долины рек, вытянутые депрессии служат коридорами, по которым устремляются потоки воздуха, тогда как повышения рельефа могут служить препятствием и приводить к инверсии воздушного потока. Штили и туманы могут способствовать выпадениям осадков вблизи источника поллютантов на небольшой территории.

Площадь воздействия промышленных предприятий может достигать 1000 км² для высокобуферных экосистем, возрастая в несколько раз в случае малобуферных, «расшатанных» экосистем, например в тундровой подзоне.

При недостаточной очистке сбросов в реки поступает большой набор поллютантов непосредственно от импактного источника. Кроме того, загрязняющие вещества могут поступать в виде взвесей и в растворимых формах. Как показано на примере промышленных районов, в которых применяется орошение полей водами с повышенным содержанием тяжелых металлов, содержание токсикантов в верхних пахотных горизонтах может достигать значительных величин на расстоянии до 20 км от источника.

В экстрааридной зоне значительная буферность почв способствует некоторому смягчению негативного воздействия, но лишь до известного предела. Почва служит мощным барьером для потока поллютантов, что обусловлено высокой почвенной емкостью поглощения. Расчеты показывают, что черноземы способны только в пахотном горизонте прочно фиксировать до 100—150 т свинца, подзолистые — до 25—35 т/га. Почва способна с течением времени активно трансформировать поступающие в нее соединения. В этих реакциях принимают участие минеральные и органические компоненты, возможна также трансформация биологическим путем. При этом водорастворимые соединения переходят в ионообменные, труднорастворимые (оксиды, гидроксиды, соли с низким произведением растворимости), органическое вещество образует с ионами тяжелых металлов комплексные соединения. Взаимодействие с почвой происходит по типу реакций сорбции, осаждения — растворения, комплексообразования, образования простых солей. Скорость процесса трансформации зависит от реакции среды, содержания тонкодисперсных частиц, количества гумуса.

Для экологических исследований последствий загрязнения почв тяжелыми металлами существенное значение приобретают концентрация и формы нахождения тяжелых металлов в почвенном растворе, так как подвижность тяжелых металлов тесно связана с составом жидкой фазы. Низкая растворимость оксидов и гидроксидов тяжелых металлов наблюдается в почвах с нейтральной или щелочной реакцией. Мобильность тяжелых металлов наиболее высока при сильноокислой реакции почвенного раствора, поэтому токсическое влияние тяжелых металлов в сильноокислых таежно-лесных ландшафтах может быть более существенным по сравнению с почвами нейтральных или щелочных ландшафтов.

В общем виде, учитывая растворимость соединений различных тяжелых металлов, можно расположить их по токсичности в зависимости от степени кислотности в следующий убывающий ряд: кадмий > никель > цинк > марганец > медь > свинец > ртуть.

На токсичность влияют состав и свойства почвы, от которых зависит прочность фиксации поступающих в нее соединений тяжелых металлов. Помимо перечисленных факторов на токсичность ока-

зывает влияние совместное действие элементов: в каких соотношениях и в какой форме они поступают в почву.

Накопление поллютантов в гумусовом горизонте в условиях кислой среды в два раза и более превышает таковое в материнской породе; в присутствии определенного количества органических и неорганических лигандов тяжелые металлы трансформируются в более подвижные, миграционно-способные соединения, которые поступают в нижележащие слои, в почвенно-грунтовые воды и за пределы данного техногенного ландшафта, усиливая неблагоприятное экологическое воздействие. Негативное влияние тяжелых металлов существенно осложняется из-за присутствия оксидов серы в составе газопылевых выбросов.

В почвах, особенно расположенных в трансэлювиальных ландшафтах, развиваются процессы сноса верхних гумусовых и нижележащих горизонтов в результате водной эрозии, что приводит в конечном итоге к образованию техногенной пустыни. В низкобуферных ландшафтах тундровых и дерново-подзолистых почв неблагоприятные экологические последствия химического загрязнения прослеживаются визуально: это проявляется в поражении древесного и кустарникового ярусов, частичном или полном отсутствии травяного покрова, смене отдельных растительных видов, развитии эрозионных процессов, образовании территорий техногенного происхождения.

Влияние предприятий, расположенных в высокобуферных ландшафтах аридного или семиаридного климата (черноземы, каштановые почвы, сероземы), во многих случаях визуально не прослеживается. Несмотря на высокое содержание тяжелых металлов в почвах и растениях таких ландшафтов, даже вблизи источника выбросов существенных внешних изменений не происходит и ландшафт визуально не производит впечатления техногенно нарушенного. В условиях нейтральной или щелочной реакции почвенного раствора, присутствия значительного количества гумусовых соединений, преобладания фракций тяжелого механического состава с большой удельной поверхностью тяжелые металлы находятся в неактивной, малодоступной форме и накапливаются преимущественно в верхней части почвенного профиля. Конечно, если объем выбросов в атмосферу не уменьшается со временем, то неизбежно буферные свойства почвы по отно-

шению к загрязняющим веществам будут исчерпаны и начнут происходить необратимые нарушения.

Подводя общие итоги, можно выделить следующие основные этапы в реакции почв на техногенное воздействие, в эволюции их от естественного состояния до техногенно нарушенного:

1) накопление химических загрязняющих веществ до критического уровня;

2) значительное изменение физических и химических свойств почв — сдвиги в неблагоприятную сторону значений рН, емкости катионного обмена, потеря почвенной структуры;

3) неблагоприятное воздействие почвенных условий на растительный покров, угнетение почвенной биоты и высших растений;

4) развитие процессов эрозии, дефляции;

5) полное разрушение почвенных горизонтов, деградация почв;

6) образование техногенной пустыни.

Контрольные вопросы.

1. Рассмотрите положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ

2. Проанализируйте зоны загрязнения и уровень содержания тяжелых металлов в почве.

3. Выявите особенности миграции в почвенном профиле основных поллютантов.

4. Рассмотрите процессы трансформации в почве тяжелых металлов

5. Назовите основные этапы в реакции почв на техногенное воздействие