

# Лекция 11. Химия и окружающая среда

Источники загрязнения окружающей среды; естественные и техногенные радионуклиды;  
радиоэкология; экологическое нормирование – предельно допустимые концентрации; экологический мониторинг окружающей среды;  
методы аналитической химии, используемые в мониторинге.

# Ионизирующее излучение и окружающая среда

Важнейшие природные и техногенные радионуклиды, обуславливающие радиационный фон на поверхности Земли

| Природные радионуклиды   |  | Техногенные радионуклиды   |
|--|--|--|
| терригенные  | космогенные  |  |
| $^{40}\text{K}$ , $^{210}\text{Po}$ , $^{222}\text{Rn}$ , $^{226}\text{Ra}$ ,<br>$^{232}\text{Th}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{238}\text{U}$ и др. | $^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{32}\text{P}$ и др. | $^3\text{H}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{85}\text{Kr}$ , $^{131}\text{I}$ ,<br>$^{137}\text{Cs}$ , $^{144}\text{Ce}$ , $^{239}\text{Pu}$ и др. |

**Материнские ядра:  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ; продукты их радиоактивного распада образуют радиоактивные ряды**

# Переход радиоактивных изотопов из почвы и горных пород в атмосферу, воды океана, организм животных



# Ионизирующее излучение и окружающая среда

- При работе ядерных реакторов образуются не существующие в природе радионуклиды более 40 элементов Периодической системы. Даже при безаварийной работе реакторов в окружающую среду поступают радиоактивный газ криптон (радионуклид  **$^{85}\text{Kr}$** ), а также небольшие количества  **$^{131}\text{I}$** , трития и некоторых других радионуклидов.
- Если попавший в окружающую среду  **$^{239}\text{Pu}$**  прочно фиксируется почвами и практически не переходит в пищевые цепи, то такие радионуклиды, как  **$^{137}\text{Cs}$** ,  **$^{131}\text{I}$**  и особенно  **$^{90}\text{Sr}$** , по различным пищевым цепям могут оказаться в организме человека. Так как некоторые радионуклиды способны концентрироваться в определенных органах человека (например,  $^{90}\text{Sr}$  в костях, а  $^{131}\text{I}$  в щитовидной железе), то их накопление в этих органах может привести к тяжелым заболеваниям (например, раку щитовидной железы).

# Активность радионуклида

- Содержание радионуклида в объекте характеризуют через его активность. Единица активности — 1 беккерель (1 Бк), 1 Бк отвечает одному распаду в 1 с. Ранее единицей активности было 1 кюри (1 Ки),  $1 \text{ Ки} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Бк}$ . Сведения о средней активности 40К в воде, почве и некоторых продуктах питания приведены ниже:

# Сведения о средней активности $^{40}\text{K}$ в воде почве и некоторых продуктах питания

|                               | Бк/л или Бк/кг |
|-------------------------------|----------------|
| Вода питьевая                 | 0,1–0,3        |
| Морская вода                  | 6–12           |
| Почвы Нечерноземья            | 350–450        |
| Пшеница                       | 90–110         |
| Молоко                        | 35–45          |
| Корнеплоды и клубни картофеля | 100–150        |
| Фрукты                        | 50–100         |
| Овощи                         | 40–240         |
| Мясо                          | 80–120         |
| Рыба                          | 90–110         |

# Составляющие средней годовой дозы излучения человека



Согласно принятым в нашей стране нормам, предельно-допустимая доза излучения для жителей России равна не более 5 мЗв за год. Отметим, что годовая доза, отвечающая среднему по нашей стране естественному фону ионизирующего излучения, составляет чуть менее 1 мЗв.

# РАДИАЦИОННЫЕ АВАРИИ

- *К особенно тяжелым последствиям с точки зрения распространения техногенных радионуклидов по поверхности Земли приводят аварии, которые происходили на ядерных реакторах (например, авария на Чернобыльской АЭС в 1986 году), или аварии в местах хранения радиоактивных отходов (Кыштым, 1957 год).  
Всего в атмосферу тогда попало около 300 различных радионуклидов, в том числе **90Sr**, **137Cs**, **131I**, **95Zr**, **140Ba**.*

Все перешедшие в окружающую среду сравнительно короткоживущие радионуклиды (**131I**, **95Zr**, **140Ba**) уже полностью распались.

Основные количества долгоживущих радионуклидов **90Sr** и **137Cs** оказались в донных отложениях. **137Cs** подвержен миграции по поверхности Земли значительно слабее, чем **90Sr**, (из-за образования растворимого в воде гидрокарбоната  $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ ).

Поэтому в настоящее время наибольшую опасность представляет попадание с пищевыми продуктами в организм человека именно **90Sr**.



*Изучением распределения радионуклидов по поверхности Земли и выявлением связи этого распределения с воздействием ионизирующего излучения на живые организмы занимается **радиоэкология** — наука, развившаяся в последние десятилетия на стыке биологии, физики и радиохимии.*

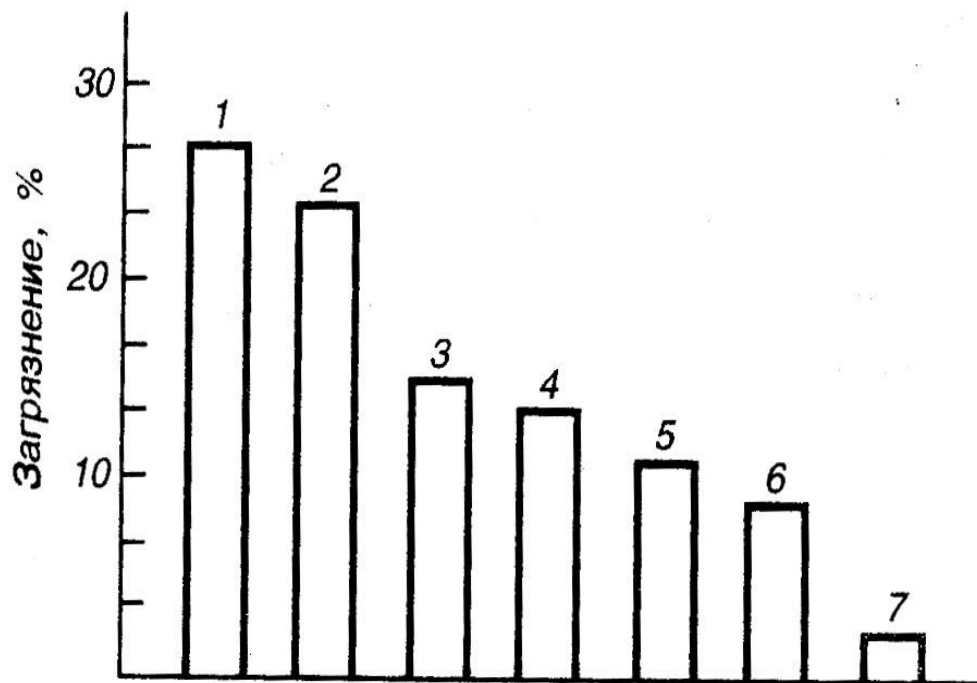
В настоящее время вклад техногенных радионуклидов в среднюю эффективную дозу составляет несколько процентов от общей дозы; он значительно меньше, чем вклад только от природного  $^{222}\text{Rn}$ .

# Экологический мониторинг

- Экология — наука о закономерностях взаимосвязей и взаимодействия организмов и их систем друг с другом и со средой обитания.
- Экологическая химия изучает процессы, определяющие химический состав и свойства объектов окружающей среды.
- Экологический мониторинг — система наблюдений и контроля за изменениями в составе и функциях различных экологических систем.

В экологическом мониторинге активно используют различные химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа.

Цель мониторинга: определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах.



Доли загрязнений атмосферы различными отраслями техники в России:

1 — теплоэнергетика; 2 — черная металлургия; 3 — нефтедобыча и нефтепереработка; 4 — автотранспорт; 5 — цветная металлургия; 6 — промышленность строительных материалов; 7 — химическая промышленность

# Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ (ПДК)

- определенные нормы концентрации загрязняющих веществ, не вызывающие нежелательных последствий в природной среде.

*ПДК установлены для различных объектов — воды (питьевая вода, вода водоемов рыбохозяйственного значения, сточные воды), воздуха (среднесуточная концентрация, воздух рабочей зоны, максимально допустимая разовая ПДК), почв.*

# Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ (ПДК)

Перечень и количество выбрасываемых в окружающую среду загрязняющих веществ включают около 400 тыс. наименований.

Прежде всего наблюдению должны подлежать вещества, выброс которых носит массовый характер, и, следовательно, загрязнение ими осуществляется повсеместно.

*Это, например,  $SO_2$ , CO, пыль - для городского воздуха;*

*нефтепродукты, поверхностно-активные вещества - для природных вод;*

*пестициды - для почв.*

***Обязательно следует контролировать и самые токсичные вещества, отличающиеся наиболее низкими ПДК.***

# Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ

- Большинство нормируемых загрязняющих веществ для **воздуха** имеет ПДК в пределах 0,005—0,1 мг/м<sup>3</sup>: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, неорганические соединения мышьяка, Cr(6+), органические вещества: ацетофенон, стирол и др. Для небольшого перечня веществ ПДК еще меньше: Hg - 0,0003 мг/м<sup>3</sup>, Pb и его соединения - 0,0007, карбонилникель - 0,0005, бенз[α]пирен - 0,000 001 мг/м<sup>3</sup>.
- Основное количество нормируемых загрязняющих веществ для **воды** водоемов имеют ПДК 0,1-1 мг/л. Для многих токсичных веществ (например, неорганические соединения Se, Hg) установлена ПДК 0,001—0,003 мг/л. Небольшое число веществ - соединения Be, диэтилртуть, тетраэтилолово имеют ПДК 0,0001-0,0002 мг/л. Для особенно опасных токсичных веществ, таких, как растворимые соли H<sub>2</sub>S, активный хлор, бенз[α]пирен, N-нитрозоамины, диоксины, в качестве норматива установлено полное отсутствие их в воде.

**ПДК наиболее распространенных  
органических и неорганических токсикантов в воздухе и в  
водах  
(мг/л):**

| <i>Органические соединения</i> | <i>ПДК</i> | <i>Неорганические соединения</i> | <i>ПДК</i> |
|--------------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| о-хлорфенол                    | 0,0001     | Hg(2+)                           | 0,02       |
| фенол                          | 0,001      | Pb(2+)                           | 0,1        |
| крезолы                        | 0,001      | Cd(2+)                           | 0,3        |
| гваякол                        | 0,01       | Sn(2+)                           | 0,6        |
| бензол                         | 0,01       | Mn(2+)                           | 0,8        |
| толуол                         | 0,01       | Zn(2+)                           | 1,2        |
| нитробензол                    | 0,01       | Cu(2+)                           | 1,5        |
| нафтолы                        | 0,1        | Ni(2+)                           | 1,6        |

**Химические вещества, подлежащие определению в природных средах в биосферных заповедниках**

| Измеряемые примеси                       | Среда     |                    |                                |       |       |
|--|-----------|--------------------|--------------------------------|-------|-------|
|  | атмосфера | атмосферные осадки | поверхностные и подземные воды | почва | биота |
| Взвешенные частицы <sup>1</sup>          | +         |                    |                                |       |       |
| Диоксид серы                             | +         |                    |                                |       |       |
| Озон                                     | +         |                    |                                |       |       |
| Оксид углерода                           | +         |                    |                                |       |       |
| Оксиды азота                             | +         |                    |                                |       |       |
| Углеводороды                             | +         |                    |                                |       |       |
| Бенз[а]пирен                             | +         | +                  | +                              | +     | +     |
| Хлорорганические соединения <sup>2</sup> | +         | +                  | +                              | +     | +     |
| Тяжелые металлы <sup>3</sup>             | +         | +                  |                                |       |       |
| Диоксид углерода                         | +         |                    | +                              | +     | +     |
| Фреоны                                   | +         |                    |                                |       |       |
| Биогенные элементы <sup>4</sup>          | +         | +                  | +                              | +     | +     |
| Анионы и катионы <sup>5</sup>            |           | +                  | +                              |       |       |
| Радионуклиды                             |           | +                  |                                |       |       |

<sup>1</sup> Аэрозоли. <sup>2</sup> ДДТ, полихлорированные бифенилы. <sup>3</sup> Ртуть, свинец, кадмий, мышьяк. <sup>4</sup> Азот, фосфор. <sup>5</sup> Сульфаты, хлориды, аммоний, нитраты, нитриты, кальций, магний, натрий, калий, тяжелые металлы, ионы водорода (рН)

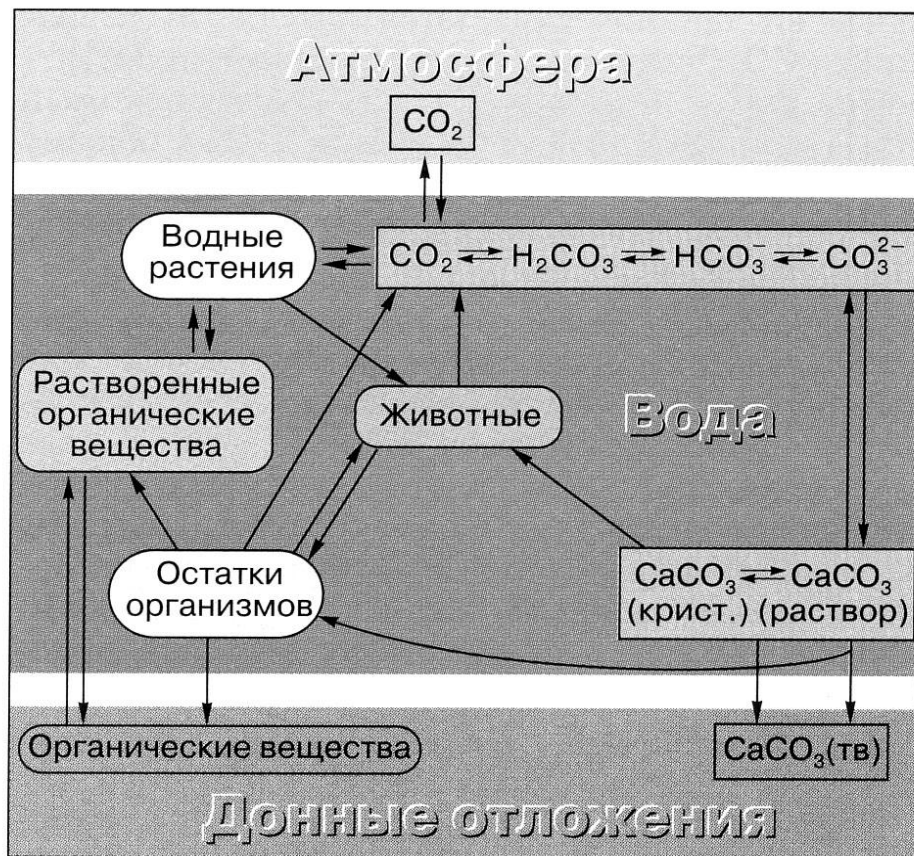


# Аналитическая химия

**– наука о методах определения качественного и количественного состава веществ и материалов.**

- В данном случае речь идет об определении концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах: природных и сточных водах различного состава, донных отложениях, атмосферных осадках, воздухе, почвах, биологических объектах.
- Принципиально важно, чтобы нижний предел обнаружения загрязняющих веществ аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК. В связи с чрезвычайно большим количеством выполняемых анализов все большее значение приобретают автоматические и дистанционные методы анализа.

# Химические процессы в водах Мирового океана



Существует совокупность взаимодействий между находящимися в воде ионами и молекулами, атмосферным углекислым газом и твердым карбонатом кальция.

Это приводит к образованию буферной системы с  $\text{pH } 8,0\text{—}8,4$ .

# Специфические характеристики общей загрязненности вод

- *Важнейшие из них - ХПК и БПК.*
- ***ХПК (COD - Chemical Oxygen Demand)** — мера общей загрязненности воды содержащимися в ней органическими и неорганическими восстановителями, реагирующими с сильным окислителем. Вычислив отношение ХПК к общему органическому углероду, получают показатель загрязненности сточных вод органическими веществами.*
- ***БПК (BOD - Biochemical Oxygen Demand)** - количество кислорода, требующееся для окисления находящихся в воде органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов.*

# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

- **спектроскопические методы анализа,**
- **электрохимические методы анализа,**
- **хроматографические методы анализа.**

# Электрохимические методы анализа

- **Потенциометрический метод** базируется на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности (концентрации) ионов. Измерительная ячейка состоит из измерительного электрода и электрода сравнения, который не чувствителен к определяемому веществу.
- **Полярографический метод** основан на измерении тока в зависимости от напряжения ячейки. Полярографическая кривая (полярограмма) имеет несколько изломов (волн) – в зависимости от числа разряжающихся в ячейке ионов. По значению потенциала полуволны определяется вид ионов, а по величине предельного тока – их концентрация. Таким образом, полярографический метод позволяет определять концентрацию нескольких ионов в растворе.
- **Кондуктометрические методы** основаны на пропорциональности электропроводности разбавленных растворов концентрации электролита. Эти методы используются для определения общего содержания примесей в воде высокой чистоты.

# Хроматографические методы

**-основаны на многократно повторяющихся процессах адсорбции и десорбции; позволяют разделять и анализировать сложные смеси компонентов.**

**Высокоэффективную жидкостную хроматографию** применяют при анализе смесей многих загрязняющих веществ, прежде всего нелетучих. Используя высокочувствительные детекторы: спектрофотометрические, флуориметрические, электрохимические, можно определять очень малые количества веществ.

При анализе смесей сложного состава особенно эффективно сочетание хроматографии с инфракрасной спектрометрией и особенно с масс-спектрометрией..

**Ионная хроматография** удобна при анализе катионного и анионного составов вод.