

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}K , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U и др.	^3H , ^{14}C , ^{32}P и др.	^3H , ^{90}Sr , ^{85}Kr , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{239}Pu и др.

Материнские ядра: ^{40}K , ^{232}Th , ^{238}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}Kr**), а также небольшие количества **^{131}I** , трития и некоторых других радионуклидов.
- Если попавший в окружающую среду **^{239}Pu** прочно фиксируется почвами и практически не переходит в пищевые цепи, то такие радионуклиды, как **^{137}Cs** , **^{131}I** и особенно **^{90}Sr** , по различным пищевым цепям могут оказаться в организме человека. Так как некоторые радионуклиды способны концентрироваться в определенных органах человека (например, ^{90}Sr в костях, а ^{131}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 ⁴⁰K 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 **^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{131}I , ^{95}Zr , ^{140}Ba** .

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

Основные количества долгоживущих радионуклидов **^{90}Sr и ^{137}Cs** оказались в донных отложениях. **^{137}Cs** подвержен миграции по поверхности Земли значительно слабее, чем **^{90}Sr** , (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 **^{90}Sr** .

*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.*

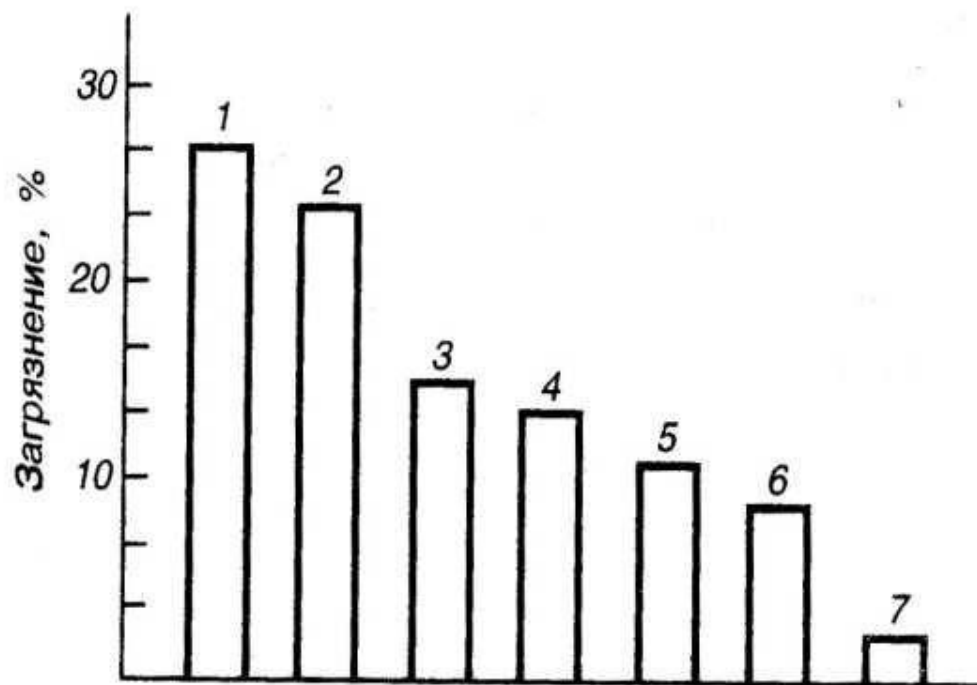
В настоящее время вклад техногенных радионуклидов в среднюю эффективную дозу составляет несколько процентов от общей дозы; он значительно меньше, чем вклад только от природного ^{222}Rn .

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/м³: V₂O₅, неорганические соединения мышьяка, Cr(6+), органические вещества: ацетофенон, стирол и др. Для небольшого перечня веществ ПДК еще меньше: Hg - 0,0003 мг/м³, Pb и его соединения - 0,0007, карбонилникель - 0,0005, бенз[α]пирен - 0,000 001 мг/м³.
- 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 H₂S, 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 ¹	+				
Диоксид серы	+				
Озон	+				
Оксид углерода	+				
Оксиды азота	+				
Углеводороды	+				
Бенз[а]пирен	+	+	+	+	+
Хлорорганические соединения ²	+	+	+	+	+
Тяжелые металлы ³	+	+			
Диоксид углерода	+		+	+	+
Фреоны	+				
Биогенные элементы ⁴	+	+	+	+	+
Анионы и катионы ⁵		+	+		
Радионуклиды		+			

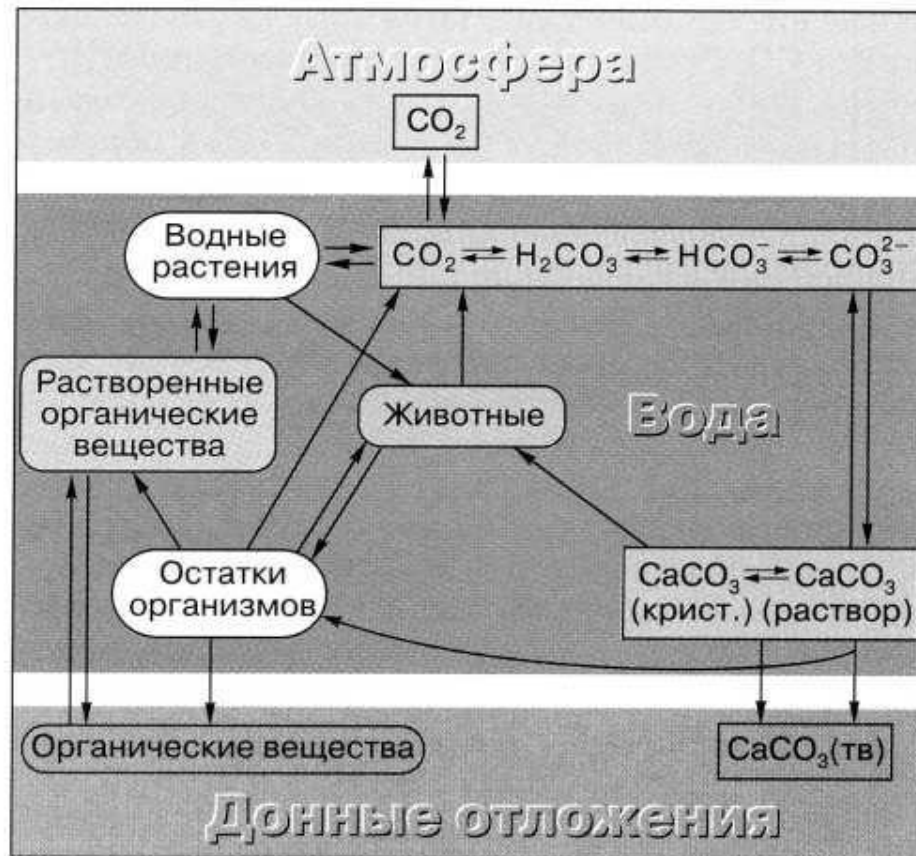
¹ Аэрозоли. ² ДДТ, полихлорированные бифенилы. ³ Ртуть, свинец, кадмий, мышьяк. ⁴ Азот, фосфор. ⁵ Сульфаты, хлориды, аммоний, нитраты, нитриты, кальций, магний, натрий, калий, тяжелые металлы, ионы водорода (pH)

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 спектроскопией и особенно с масс-спектрометрией..

Ионная хроматография удобна при анализе катионного и анионного составов вод.