

Лекция

Химия гидросферы (химия загрязнения вод)

План лекции:

- 1) Гидросфера как природная система
- 2) Источники загрязнения гидросферы
- 3) Виды загрязнения природных вод
- 4) Загрязнение поверхностных и подземных вод
- 5) Реакционная способность водных масс
- 6) Превращение химических веществ в водной среде.
- 7) Поведение газов в водных объектах окружающей среды
- 8) Гигиеническое нормирование химических веществ в водной среде
- 9) Дegrадация водных экосистем

1) Гидросфера как природная система.

а) **Гидросфера** – это прерывистая водная оболочка земли, которая представляет собой совокупность океанов, морей, континентальных вод (включая подземные), ледяных покровов и водяного пара.

б) **Гидросфера** – это составная часть биосферы, непрерывная оболочка системы «вода – пар» состоящая из соленой воды (моря и океаны), пресной воды (реки, озера, водохранилища), твердой воды (снежные покровы и ледники), а так же пронизанной водой и парами воды литосферы и атмосферы.

Как и все составляющие оболочки Земли, гидросфера имеет определенные значения.

Важнейшее свойство гидросферы – единство всех видов природных вод (мирового океана, вод суши, водяного пара в атмосфере, подземных вод), которые осуществляется в процессе круговорота воды в природе.

Роль гидросферы:

1) вода выступает в качестве одного из количественных факторов. Теплоемкость H_2O 3,3 тыс. раз $>$, чем теплоемкость воздуха. Поглощая огромное количество тепловой энергии и медленно его отдавая, вода служит регулятором климатических процессов.

2) Место обитания

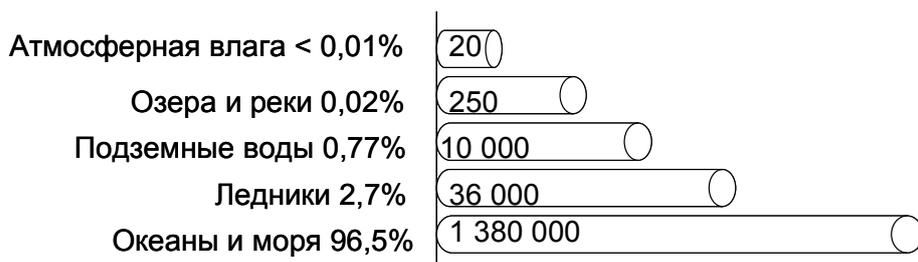
3) Незаменимость (металлы – заменимы пластмассами, природные белки получают синтетически, воздух искусственной смесь газов)

Геолог академик Карпинский А. П. писал, что *нет более драгоценного ископаемого, без которого жить нельзя; вот ввиду этого не только что для специальных геологоразведочных целей, а специально для жизни, для земледелия, для всего вода есть самое главное ископаемое.*

Для того чтобы показать роль гидросферы относительно других оболочек земли, приведем балансовые оценки их массы (2)

- Литосфера – $5,98 \cdot 10^{27}$
 - Гидросфера – $1,4 \cdot 10^{24}$
 - Атмосфера – $5,2 \cdot 10^{21}$
 - Биосфера – $1,5 \cdot 10^{17}$
- Гидросфера и атмосфера составляют по массе незначительную часть планеты, но их роль в развитии жизни на Земле и деятельность человека велика.

Распределение мировых запасов воды.



96,5% всего объема гидросферы составляет моря и океаны. Однако для жизнедеятельности человека необходима пресная вода. Их доля в общей массе гидросферы невелика (< 0,4% реально доступная; 0,8% - доступная пресная вода)

Распределение запасов пресной воды у поверхности земли

Полярные льды и горные ледянки – 75%

Грунтовые воды на глубинах, м. 750 – 11%

750-4000 – 13,57%

Озера – 0,3%

Почва – 0,06%

Атмосфера – 0,04%

Реки – 0,03%

Наибольшему антропогенному воздействию подвергаются пресные поверхности воды суши. И хотя их доля в общей массе гидросферы невелика (< 0,4% как уже говорилось), высокая активность водообмена многократно увеличивает их запасы.

Под активностью водообмена понимается скорость возобновления отдельных водных ресурсов, которые выражается числом лет (или суток), необходимых для полного возобновления этих ресурсов, для различных компонентов гидросферы активность водообмена меняется в весьма широких пределах.

По данным М. И. Львовича (1986г.)

- для мирового океана она составляет – 3000 лет;
- для подземных вод – 5000 лет
- для полярных ледников – 8500 лет (самая мало подвижная форма воды)
- вода рек сменяется каждые 12 суток, что умножает их ресурсы
- вода озер обновляется каждые 10 лет
- самая большая активность водообмена запасам влаги в атмосфере, которая обновляется каждые 8 – 10 дней (36 – 38 раз в год)

Потребляемым природным ресурсом является не вода вообще, а именно чистая вода.

Большая часть потребляемой природной воды возвращается в водоемы, но уже загрязненной, непригодной для дальнейшего использования.

2) источники загрязнения гидросферы.

- 1) сточные воды промышленных предприятий, шахтные и шламовые воды (Cl^- , SO_4^{2-} , соединения Т. М.) возвращает 90%
- 2) сточные воды коммунального хозяйства (органические вещества, микроэлементы, взвешенные частицы, песок) 85%
- 3) сельскохозяйственные стоки (и канализационные воды животноводства) 25%

- 4) дождевые и талые воды
- 5) водный транспорт

3) Виды загрязнения природных вод

Источник поставляет окружающую среду примесями, вызывая ее загрязнение. Что такое загрязнение?

Загрязнение бывает: физическим, химическим, биологическим

Физическое загрязнение связано с изменением водной среды и определяется тепловыми, механическими и радиоактивными примесями

Биологическое загрязнение заключается в изменении свойств водной среды в результате увеличения количества несвойственных ей микроорганизмов, растений и животных (бактерии, грибы, простейшие, черви) привнесенных извне.

Химическое загрязнение представляет собой изменение естественных химических свойств воды за счет увеличения содержания в ней вредных примесей.

По происхождению примесей химические загрязнения бывают:

- неорганические
- органические

Основными неорганическими загрязнителями (минералами) вод являются разнообразные химические соединения, токсичные для обитателей водной среды. Это соединения As, Pb, Cd, Hg, Cr, Cu, F, и др. Т. М. поглощаются фитопланктоном, а затем по пищевым цепям передаются более высокоорганизованным организмам (ракообразные, моллюски, рыбы) К токсичным примесям следует отнести такие Cl_2 , роданиды, цианиды, сульфиды (для ракообразных, моллюсков, рыб, но не токсичны для планктона)

К опасным загрязнителям водной среды следует отнести неорганические кислоты и основания, обуславливающие широкий диапазон рН промышленных стоков (1,0 – 11,0) и способных изменять рН водной среды до значения ниже рН=5 и выше рН=8, тогда как рыбы могут существовать в воде с рН=5 – 8.

Много загрязнителей попадает в гидросферу из атмосферы (соединения Pb, углеводороды, соединения Hg, пестициды)

Среди основных источников загрязнения гидросферы минеральными веществами и биологическими элементами следует отнести предприятия промышленности и с/х $\approx 1/3$ внесенных минеральных удобрений вымываются из почв и выносятся в реки. Соединения N и P вызывают чрезмерное разрастание водной растительности, особенно пресных водоемов, и как следствие уменьшение содержания O_2 в воде, «цветение водоемов», гибель рыб и ухудшение качества воды. Применение пестицидов и больших доз минеральных удобрений дополнительно увеличивают минерализацию и загрязнение возвратных вод.

Среди вносимых растворимых веществ большое значения имеют органические остатки. Сточные воды, содержащие суспензии органического

происхождения или растительное органическое вещество, пагубно влияет на состояние водоемов. Осаждаясь суспензии, заиливают дно и задерживают развитие или полностью прекращают жизнедеятельность донных микроорганизмов, участвующих, а процессе самоочищения вод. При гниении донных остатков могут образовываться вредные соединения и отравляющие вещества (H_2S). Наличие суспензий затрудняют проникание в глубь воды, и замедляет процессы фотосинтеза.

Одним из санитарных показателей является содержание O_2 . вредное действие оказывают все загрязнения, которые способствуют снижению кислорода в природных водах.

ПАВ – жиры, масла, смазочные материалы – образуют на поверхности воды пленку, которая препятствует газообмену между водой и атмосферой, а на поверхности растений так же затрудняют дыхание, фотосинтез.

Бытовые отходы – находясь в водной среде ; они могут стать средой для патогенных микроорганизмов. И может стать причиной желудочно-кишечных заболеваний человека (холера, дизентерия), а также бытовые отходы требуют для своего окисления (разложения) большое количество кислорода. Вода, загрязненная органическими соединениями становится непригодной для питья и жизни живых органических организмов.

Нефть и нефтепродукты. Уменьшают газообмен, испарение воды, гибель птиц (от хронического загрязнения больше, чем от катастрофического разлива)

Синтетические ПАВ (СПАВ), или детеринты. В настоящее время наиболее распространены. Они очень трудно ассимилируются средой и очень токсичны для гидробионтов. У рыб вызывает жаберные кровотечения и удушье, у теплокровных животных нарушаются функции мембран, усиливая тем самым токсическое и канцерогенное влияние других токсикантов водной среды.

Пестициды – поступают с дождем и талыми стоками. Влияние на биологическую продуктивность, т.к. оказывает мутационное кумулятивное действие на водные организмы.

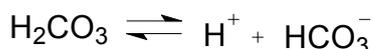
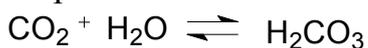
4) Загрязнение поверхностных и подземных вод.

Континентальные воды очень важны для человека, т.к. является источниками питьевой. Все воды планеты представляют собой растворы разного состава и различной консистенции. Среди растворенных в воде веществе можно выделить 5 групп:

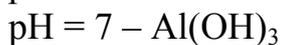
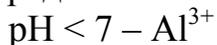
- 1) главные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)
- 2) биогенные элементы (C, H, N, P, Si, Fe, Mn)
- 3) растворимые в воде газы (O_2 , N_2 , CO_2 , C_xH_y)
- 4) микроэлементы
- 5) органические вещества

Важной химической характеристикой подводных вод является:

1) водородный показатель (рН). Выделение CO_2 в результате дыхания и разложения вызывает понижение рН в природных водах



Определяет нахождение элемента в разных формах:



с другой стороны поглощение CO_2 при фотосинтезе ведет к росту рН среды.

2) Существенной характеристикой является прозрачность воды – это глубина, на которой не виден белый диск $R = 15\text{см}$

3) Важной характеристикой является жесткость воды. Вода с жесткостью 4 ммоль/л – мягкая, 4 – 8 средняя (ПДК = 7 ммоль/л), 8 – 12 жесткая, и более 12 – очень жесткая.

В химическом составе пресных вод можно выделить 3 особенности:

1) в растворенном состоянии в химическом составе преобладают ионы 4х металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+

2) концентрации ионов в растворе низкие

3) ионный состав в пресной воде принципиально отличается от континентальной коры, за исключением Na^+ , Cl^-

Химия загрязнения подземных вод мало отличается от химии поверхностных вод. Однако, процессы разложения, протекающие в течении дней и неделями подводных водах, могут занимать десятилетия в подземных водах с низкими скоростями потока и слабой микробиологической активностью. Это ограничивает возможность природной отчистки посредством вымывания или биологического потребления.

5) *Реакционная способность водных масс.*

Поступающее любое загрязняющее вещество будет находится либо в растворенном виде, либо в виде взвеси. В некотором случае они переводятся в эти формы в результате взаимодействия с гидросферой. Дальнейшая судьба загрязнений зависит в значительной степени от его реакционной способности и доступности реакционных центров физического, химического и биологического происхождения.

При сечении водных масс вертикаль плоскостью можно выделить ряд мест повышенной реакционной способности: поверхностная пленка, основные водные массы и осадки.

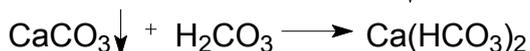
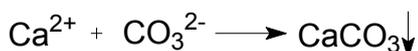
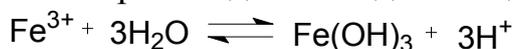
Поверхностная пленка – это особая область, простирающаяся на глубину 200 – 500 мкм. Все равновесные процессы массообмена между водой и воздухом протекают именно в этой области.

Для верхнего слоя, толщиной 200 мкм характерно очень высокое содержание загрязняющих веществ всех видов. Химизм реакций в этом переходном слое сложен и мало изучен.

Основные водные массы. Можно выделить несколько типов вод в зависимости от их глубины и зональности. Зональность обуславливается изменением температуры воды от глубины

Выделяют следующие слои:

- Поверхностные массы. Сюда проникает свет солнца, для этого слоя характерна наибольшая биологическая активность, обусловленная протеканием фотосинтеза и получением питательных веществ.
- Промежуточные или глубинные водные массы. Проникновение света и теплого излучения минимальны, и свойства слоя в значительной мере зависят от специфических условий перемещения водных масс в различных районах.
- Природные водные массы. Это слои, в которых реакции переноса приобретают дополнительное значение. Здесь перенос происходит из воды к осадку и обратно.



Если вертикальная диффузия в столбе воды затруднена, возможны существенные изменения в концентрации примесей между природными водными массами и столбом воды, лежащим более высоких столбах.

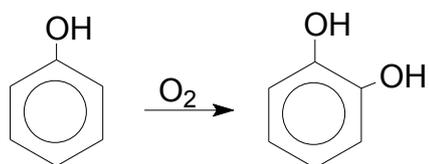
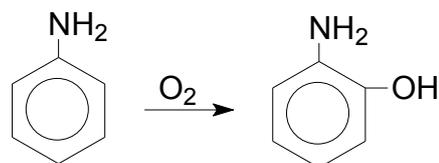
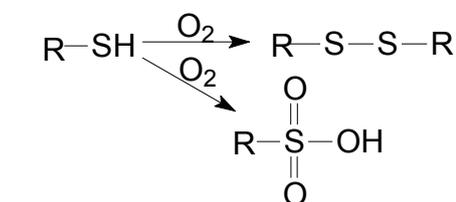
- Осадок. Все нерастворимые и частично растворимые вещества, в конечном счете, оказываются в данном осадке, где и собираются все загрязнения. При уменьшении или увеличении pH среды и окислительно-восстановительных характеристики среды соединения могут либо растворяться, либо выпадать в осадок. Биологическая активность данного населения может способствовать преобразованию загрязнений; при этом могут проявляться свойства, отличающие от тех, которые характеризовали первоначально введенные загрязнения.

Судьба загрязняющих веществ в природных водах складывается по-разному. Т.М, попав в водоем, распределяются различными формами, после чего могут выноситься течением, захватываться донными отложениями или поглощаться водными организмами

Нефтепродукты практически не смешиваются с водой и растекаются по поверхности тонкой пленкой, которая может уноситься течением и оседать на дно, а также нефтепродукты адсорбируются на взвешенных частицах и оседают на дно, нефтепродукты могут усваиваться некоторыми микроорганизмами.

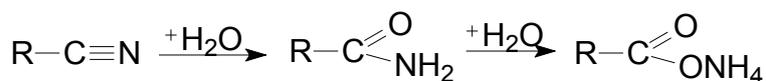
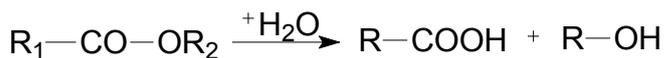
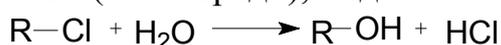
ПАВ – адсорбируются на взвешенных частицах, оседают на дно (могут разрушаться микроорганизмами)

Удобрения поглощаются живыми организмами, резко увеличивая их биомассу → оседают на дно. Большинство органических веществ (в том числе ядохимикаты) либо гидролизуются, либо окисляются кислородом. Окислению подвергаются вещества, содержащие серу в низких степенях окисления, двойная связь, ароматические кольца с донорными заместителями (-OH, -NH₂)



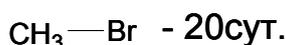
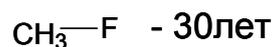
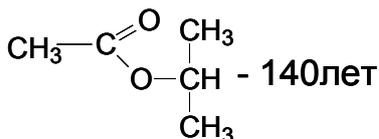
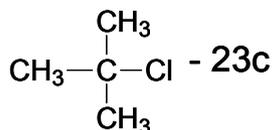
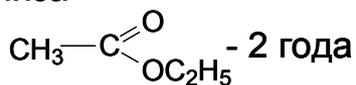
пирокатехин

Галогеносодержащие вещества органические вещества окисляются гораздо медленнее. Гидролизу подвергаются соединения, имеющие полярные связи (в 1 очередь), медленнее эфирные связи и еще медленнее (C - N)



pH = 7

T_{1/2} гидролиза



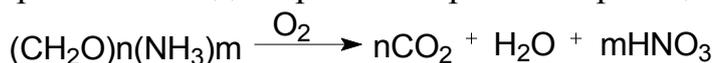
Однако следует отметить, что разложение некоторых веществ ускоряют живые организмы.

б) Превращение химических веществ в бескислородных условиях.

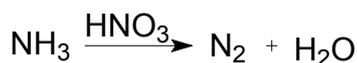
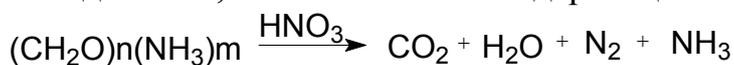
Одной из целей химии окружающей среды – это изучение поведения химических веществ в объектах окружающей среды.

В водных системах растворенный кислород распределен в зависимости от различных факторов (температура, соленость, биологическая активность). Когда поглощение кислорода превышает его пополнение, создаются условия, при которых водная система становится истощенной и в ней возникают особые «бескислородные» условия. Помимо возникшей проблемы дыхания эти условия приведут к заметным химическим изменениям.

При нормальных условиях вещества окисляются кислородом, растворенным в воде. При этом протекает реакция.

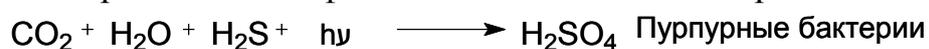


Однако в бескислородных условиях в реакцию окисления вступают другие соединения, в частности азотсодержащие.



При этом одновременно с исчезновением кислорода происходит денитрификация, сопровождающаяся удалением питательных нитратных соединений.

После того, как весь кислород и нитраты израсходованы, в нормальный кислородный цикл фотосинтеза включается сера.



или



В этих условиях потребность в кислороде удовлетворяется за счет восстановления SO_4^{2-} (ионов)

Суммарно реакция имеет вид:



В качестве конечного продукта образуется сероводород.

Появление новых химических примесей вызывает изменение в системе, в частности, понижение окислительно-восстановительного потенциала. Это приводит к общему снижению степени окисления металлов, переходу их в нижнее устойчивое положение. Так, железо переходит в состояние Fe^{3+} . В совокупности с гидролизом ионов S^{2-} , это сильно влияет на растворимость различных металлов.

7) Поведение газов в водных объектах окружающей среды.

Все газы, содержащиеся в атмосфере, частично присутствуют в растворенном состоянии в гидросфере. Между атмосферой и поверхностным

слоем воды через поверхностную пленку осуществляется газообмен, причем благодаря диффузии и перемешиванию газы равномерно распределяются в объеме воды. Кроме того, процессы фотосинтеза и дыхания организмов сопровождаются образованием и поглощением кислорода и углекислого газа. В воде может также присутствовать H_2S , но только в строго локализованных районах, где содержание кислорода мало, а потребность в нем удовлетворяется в процессе восстановления ионов SO_4^{2-} .

В большинстве исследований, посвященных растворимости, равновесию и реакциям в природных системах, основное внимание уделяется поведению: кислорода (O_2), углекислому газу (CO_2), азоту (N_2)

- **Кислород**

Содержание кислорода в поверхностном слое воды зависит, главным образом, от обмена газом между водой и воздухом. Однако на большой глубине, этот обмен зависит от расхода кислорода на биологические процессы и пополнение его запасов при смешивании с водой, более богатой кислородом. Подача кислорода в истощенную водную систему *не* может быть моментально возобновлена. Когда потребление кислорода превышает восстановление его запасов, возникает более или менее устойчивое состояние истощения, что оказывает заметное влияние на существование живых организмов.

Когда концентрация кислорода сильно снижается ($< 2\text{млн}^{-1}$), некоторые бактерии начинают получать необходимый им кислород за счет восстановления сульфат-ионов. В этом случае водная масса рассматривается как бескислородная система, и для нее характерны другие химические процессы.

- **Углекислый газ**

Система углекислый газ – карбонат является одной из наиболее сложных и важных для гидросферы. Они участвуют в обмене воздух – поверхностные слои воды, влияют на химию водной системы, биологическую структуру организмов. От этой системы зависит рН среды.

рН = 7 – CO_2

рН < 7 – HCO_3^-

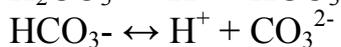
рН > 7 – CO_3^{2-}

Она непосредственно влияет на биологический цикл организмов, в которых углерод используется в процессах, гибели и разложения. Распределение CO_2 неравномерно и частично зависит от биологической активности в данном районе. Подобно кислороду, содержание углекислого газа в поверхностных слоях воды является функцией его содержания в атмосфере и парциального давления. Однако схемы распределения углекислого газа и кислорода сильно отличаются друг от друга. Так поверхностные воды Тихого океана заметно ненасыщены, а Индийского вблизи экватора пересыщены. Распределение же общего углерода в зависимости от глубины более единообразно, т.к. наблюдается единая тенденция к повышению содержания углерода по мере увеличения глубины вследствие оседания продуктов распада погибших организмов из

биологически более богатого слоя воды. В растворе с малым рН CO_2 теоретически образует H_2CO_3



Которая диссоциирует в 2 стадии:



Видно, что распределение CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} в растворе зависит от его рН.

8) Гигиеническое нормирование химических веществ в водной среде.

Особенности нормирования химических веществ в водной среде обусловлены несколькими факторами:

- 1) с гигиенических позиций оценивая уровень загрязнения воды, предназначенный для хоз-питьевого и культурно-бытового назначения.
- 2) Нормативы качества воды распространяются не на весь водный объект, а только на пункты водопотребления населения.
- 3) Так как вода используется для питья, приготовления пищи, личной гигиены, для хоз-бытовых и рекреационных целей, поэтому при нормировании учитывается как непосредственное влияние химических загрязнителей на организм (санитарно-токсикологический показатель вредности), так и их влияние на органолептические свойства воды и процессы самоочищения воды водоемов (органолептические и общесанитарные показатели вредности)
- 4) Для всех водных объектов, используемых населением устанавливается гигиенические нормативы (ПЛК, ОДУ – ориентированный дополнительный уровень)

К особенностям гигиенического нормирования химических веществ в водной среде относятся необходимость исследования стабильности химических соединений, процессов их трансформации. При этом проводится оценка влияния на водный объект и организм млекопитающих не только исходных веществ, но и продуктов их деструкции и трансформации. В качестве ПДК принимается наименьшая концентрация. Из пороговый уровень, установленных по разным критериям вредного действия. Опасность водных загрязнений оценивается по комплексу показателей, причем для соединений I и II класса риск развития неблагоприятных эффектов у человека в случае превышение ПДК наиболее значителен.

9) Дегградация водных систем.

В соответствии с основными положениями «критериев оценки экологических обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия» экологическая обстановка классифицируется по возрастанию степени экологического неблагополучия следующим образом:

- относительно удовлетворительная
- напряженная
- критическая
- кризисная (или зона чрезвычайной экологической ситуации)
- катастрофическая (зона экологического бедствия)

Заключение о степени санитарно-эпидемиологического неблагополучия может быть сделано на основе значений основных показателей в течении не менее 1 года. При этом отклонение от нормы должно наблюдаться по нескольким критериям.

Критерии санитарно-гигиенической оценки опасности загрязнения питьевой воды.

Показатели	Параметры		
	Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Отн. Удовлет.
I класс опасности (Pb, Hg)	> 3	2 – 3	ПДК
II класс опасности (Al, Pb, Cd, Mo)	> 10	5 – 10	ПДК
III и IV класс	> 15	10 – 15	ПДК
pH	< 4	4 – 5,2	6,5 – 8,5
Органолептические характеристики	5	3 – 4	0 – 2

Сформировавшиеся зоны чрезвычайной экологической ситуации и экологического бедствия выявляются по химическим и биологическим показателям. В качестве основных показателей оценки состояния подводных вод выбраны токсичные, приоритетные загрязняющие вещества, в том числе обладающие кумулятивными свойствами накапливая в органах и тканях гидробионтов.

Запах, вкус	> 4	3 – 4	2
pH	5,0 – 5,6	5,7 – 6,5	74 >
NO ₃ -	> 20	> 10	1
минерализация	3 – 5	2 – 3	ПДК
ПХЗ – 10	> 100	50 – 100	10
КДА	> 10 ⁴	10 ³ – 10 ⁴	10
Кн	> 10 ⁵	10 ⁴ – 10 ⁵	10

