

Лекція 5



ХІМІЧНЕ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ЙОГО НОРМУВАННЯ. ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

Проф. Булигін С.Ю.

План



- 1. Важкі метали першого класу небезпеки
- 2. Інші важкі метали
- 3. Забруднення ґрунтів пестицидами.
Хлорорганічні пестициди
- 4. Фосфорорганічні пестициди.
Ртутьорганічні сполуки
- 5. Похідні карбамінової кислоти.
Міграція пестицидів у ґрунтовому профілі

Забруднення ґрунтів важкими металами



- До важких металів відносять більше 40 хімічних елементів, маса атомів яких перевищує 50 атомних одиниць. Метали-токсиканти, потрапляючи в ґрунт, вступають в різні хімічні реакції, адсорбуються глинистими мінералами, органічною речовиною, оксидами.
- Акумуляція їх спостерігається переважно в гумусово-аккумулятивний горизонті, але частина може переноситися течією води в нижчележачу товщу ґрунту і накопичуватися в ілювіальних горизонтах.
- У ґрунтах елювіальний ряду метали-токсиканти можуть виноситися за межі ґрунтового профілю в ґрунтові води.

ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ

ПРОМИСЛОВІСТЬ

- ♦ гірничовидобувна
- ♦ металургійна
- ♦ хімічна
- ♦ нафтохімічна

ЕНЕРГЕТИКА



ТРАНСПОРТ

СІЛЬСЬКЕ ГОСПОДАРСТВО

- ♦ добрива
- ♦ пестициди
- ♦ зрошення, осушення
- ♦ стічні води
- ♦ тваринництво

ВІЙСЬКОВІ ДІЇ, ВІЙНА

ОСНОВНІ ЗАБРУДНЮВАЧІ

- ♦ Важкі метали
- ♦ Пестициди
- ♦ Нафта і нафтопродукти
- ♦ Радіоактивні елементи
- ♦ Нітрати

Характеристика техногенного забруднення ґрунтів рухомими формами важких металів із викидів в атмосферу різних підприємств

Підприємства	Техногенні зони забруднення, км									
	0-1,5		1,5-3,0		3-5		5-10		10-15(20-30)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Алчевський металургійний комбінат	66	III	21	II	10	I	-	-	-	-
З-д «Укрцинк»	418	IV	265	IV	8	I	8,4	I	-	I
Луганська ТЕС	67	III	32	III	5	III	16	II	6	I
Авдіївський коксохімічний комбінат	67	III	63	III	62	III	53	III	45	III
Торецьк, вугільні шахти	37	III	63	III	-	-	-	-	-	-
Зміївська ТЕС	27,6	II	22,2	II	27,2	II	24,9	II	19,9	II
Балакліївський ЦШК	14,4	I	15,7	II	15,7	II	19,7	II	22,6	II

1 – сумарний показник забруднення ґрунту **Z_c**;

2 – категорія забруднення **Z** (I – допустима, II – помірно небезпечна;

III – небезпечна; IV – надзвичайно небезпечна)

Перевищення ГДК важких металів у рослинах в зоні впливу різних промислових підприємств

Підприємства	Культури	Зони, км	Pb	Cd	Cr	Ni
Алчевський МК	зернові	0-1,5	38	45	104	11,6
		1,5-3,0	15	3,0	23	3,4
Завод «Укрцинк»	зернові	1,5-3,0	10,5	5,0	12,5	6,0
Авдіївський КХК	зернові	1,5-3,0	8	9	7,5	2
		5-10	7	10	8,5	4
Луганська ТЕС	зернові	3-5	56	15	34	9
Зміївська ТЕС	зернові	0-1,5	4	5	9,5	3,5
		3-5	3	18	13,5	3
		10-15(20-30)	1	15	15	4
Балакліївський ЦШК	зернові	0-1,5	13	17,5	26	7
		5-10	11	21	17	4,5
		10-15(20-30)	9	14,5	14,5	4
Вугільні шахти	зернові	0-1,5	20	12	9	4,2
		1,5-3,0	22	12,5	7,5	2,8
ГДК			0,5	0,1	0,5	1,0

Гранично-допустимий валовий вміст у ґрунті важких металів (згідно чинного СанПіН 2.2.7.029-99)

Елементи	ГДК, мг/кг грунту	Показники шкідливості			
		трансло- каційний	водно- міграційний	повітряно- міграційний	загально- санітарний
Валовий вміст					
Марганець	1500	3500	1500	-	1500
Ванадій	150	170	350	-	150
Ванадій+марганець	100+1000	150+1500	200+2000	-	100+1000
Миш'як	2,0	2,0	15	-	10
Ртуть	2,1	2,1	33,3	2,5	5,0
Свинець	32	35	260	-	32
Свинець+ртуть	20+1	20+1	30+2	-	30+2
Сурма	4.5	4,5	4,5	-	50
Рухомі форми					
Мідь	3,0	3,5	72,0	-	3,0
Нікель	4,0	6,7	14,0	-	4,0
Цинк	23,0	23,0	200,0	-	37,0
Кобальт	5,0	25,0	>1000,0	-	5,0
Хром	6,0	-	-	-	6,0

Стандарти деяких країн на граничнодопустимий вміст домішок хімічних елементів у мінеральних добривах

Елементи	Граничний вміст елементів у добривах, мг/кг			
	Китай	Канада	Австралія	Японія
Миш'як	50	75	-	50
Кадмій	8	20	10-300	8
Кобальт	-	150	-	-
Ртуть	5	5	5	5
Молібден	-	20	-	-
Нікель	-	180	-	-
Свинець	100	500	100-2000	100
Селен	-	14	-	-
Цинк	-	1850	-	-
Хром	500	-	-	500



Глобальне техногенне поступання Zn, Ag, As, Mo в десятки, а Hg, Pb в сотні разів перевищує їх поступання з природних джерел.

Класи небезпеки хімічних речовин

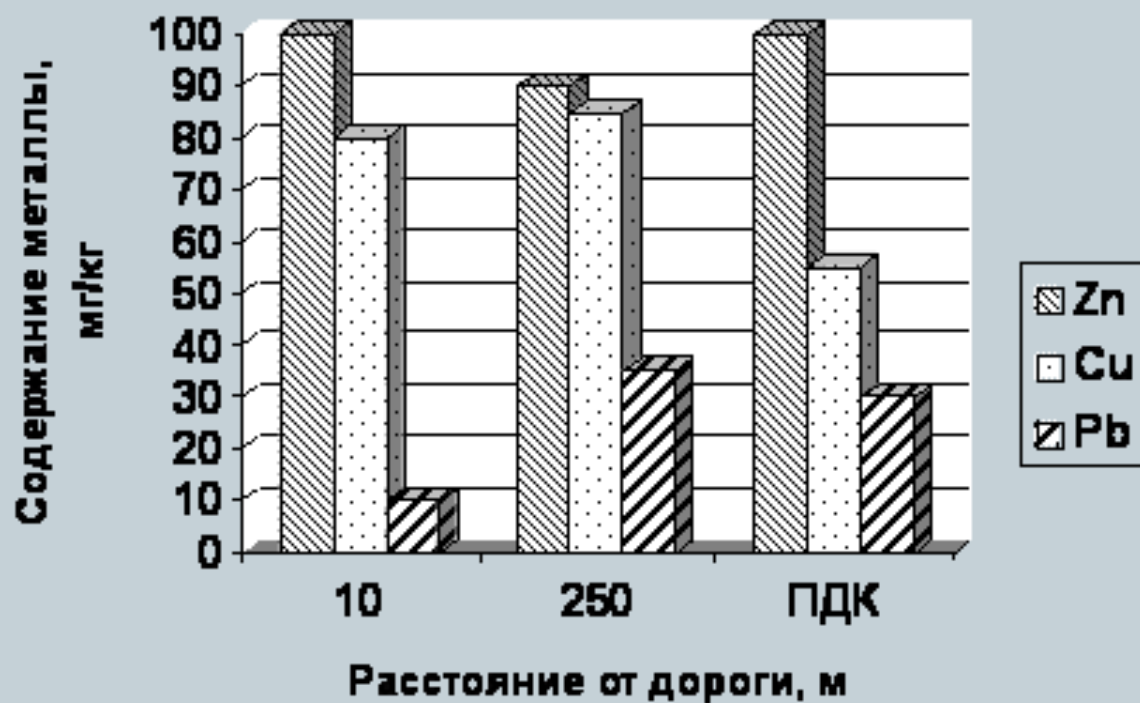
- Вітчизняними та зарубіжними фахівцями розроблений перелік найбільш небезпечних хімічних речовин. Одним з показників, які використовуються при визначенні класу небезпеки забруднюючих речовин, є токсичність їх для живих організмів. В даний час встановлено, що з підвищеним вмістом в навколишньому середовищі може бути пов'язаний цілий ряд патологічних процесів: канцерогенних, тератогенних, ембіотропних, алергічних та інших.

- В основу вітчизняної класифікації крім показників токсичності (вони розраховуються по летальній дозі для живих організмів) покладено також показники стійкості хімічних речовин в ґрунті, в рослинах, в воді, вплив їх на харчову цінність сільськогосподарських продуктів і здатність мігрувати в ландшафті. Згідно вітчизняної класифікації:

- до високо небезпечним забруднюючих речовин відносять As, Cd, Hg, Se, Pb, F, Zn, бенз (a) пірен,
- до помірно небезпечних - B, Cu, Ni, Mo, Co, Sb, Cr,
- до малонебезпечних - Ba, Mn, V, W, Sr.

Згідно з Програмою СКОПА до найбільш небезпечних елементів віднесені Cd, Pb, Hg, As. Програма США по навколишньому середовищу передбачає контроль в водах Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn, Hg, Ni, Ag, в повітрі - As, Be, Cd, F, Pb, Hg, Ці ж елементи контролюються і в ґрунті.

Валовий вміст тяжких металів в ґрунтах придорожніх територій



Екстракція тяжких металів із ґрунту



- Найчастіше в якості екстрагентів застосовують розбавлені розчини ацетатно-амонійного буфера при різних значеннях рН. Використовують цей екстрагент і з додаванням комплексообразователів (0,02 М ЕДТА), а також суміш комплексообразователів, наприклад, 0,005 М розчин ДТПА + 0,1 М ТЕАБ.
- Застосовуються також екстрагенти, запропоновані Я.В. Пейве і Г.Я. Рінькісом для некарбонатних ґрунтів.
- В основі рекомендацій по використанню тих чи інших індивідуальних або групових реагентів лежать уявлення про міцність закріплення забруднюючих речовин ґрунтами.
- Передбачається, що в витяжки переходять ті сполуки, які неміцно утримуються твердими фазами ґрунту. Вони представляють потенційний запас в ґрунтах рухомих сполук, доступних рослинам і ґрунтовим водам. Доказом справедливості такого припущення служить висока кореляція між вмістом екстрагуються форм хімічних елементів і кількістю їх в рослинах, вирощених на цих же ґрунтах.

Гранично допустимі концентрації хімічних речовин в ґрунтах (мг/кг)



Елемент	Кларк ґрунту (Виноградов, 1962)	ГДК	Показник шкідливості			
			загальносанітарний	транслокаційний	Міграційний водний	Міграційний повітряний
Загальний вміст						
Mn	800	1500	1500	3500	1500	
V	100	120	150	170	350	
Pb	10	32	30	35	260	
Hg	0,01	2,1	5,0	2,1	33	2,5
Рухомі зєднання (екстракція в ацетатно-амонійному буфері)						
F	200	2		2		
Cu	20	3	3	3,5	72	
Ni	40	4	4	4	14	
Zn	50	23	37	93	200	
Co	8	5	5	25	1000	
Cr	200	6	6			

ПЕСТИЦИДИ



- токсичні речовини, їх сполуки або суміші речовин хімічного чи біологічного походження, призначені для знищення, регуляції та припинення розвитку шкідливих організмів, внаслідок діяльності яких вражаються рослини, тварини і люди.

ГРУПИ ПЕСТИЦИДІВ

(Ретьман С.В.)



Всього зареєстровано близько 200 діючих речовин

Гранично допустимі кількості залишкових пестицидів в ґрунті, мг



Пестицид	ГДК
ДДТ і його метаболіти	0,1
ГХЦГ (сума ізомерів)	0,1
2,4 – Д (амінна сіль)	0,25

Види пестицидів



- *Хлорорганічні пестициди* – найбільш стійкі, токсичні та колись дуже поширені препарати з надвисокими і вираженими кумулятивними властивостями, високою і помірною стійкістю у довкіллі. Введення хлору в органічну сполуку надають їй біологічну активність, яка проявляється у блокуванні важливих біологічних процесів в мікроорганізмах, рослинах та тваринах, тому вони використовуються для боротьби з шкідливими або небажаними мікроорганізмами, рослинами та тваринами.
- *Фосфорорганічні пестициди* являють собою складні ефіри: фосфорної кислоти – діметилдіхлорвінілфосфат (ДДВФ); тіофосфорної – метафос, метіл- нітрофос; дітіофосфорної – карбофос, рогор. Перевагою фосфорорганічних пестицидів є їх відносно мала хімічна і біологічна стійкість. Велика частина їх розкладається в рослинах, ґрунті, воді протягом одного місяця, але окремі інсектициди та акарициди можуть зберігатися протягом року.
- *Ртутьорганічні сполуки*. Найбільш несприятливими властивостями з гігієнічної точки зору володіють *ртутьорганічні сполуки* - гранозан і меркуран. Вони відносяться до сильнодіючих сполук за токсичністю, довгостроково зберігаються у довкіллі та мають яскраво виражені кумулятивні властивості. Потрапляючи в організм людини, вони депонуються в печінці, нирках, головному мозку.

Критерії для визначення розмірів санітарно-захисної зони



межі річного надходження
радіоактивних речовин через
органи дихання і травлення



ДК₆
радіоактивних
речовин в
атмосфері і воді



ГД зовнішнього
випромінювання
для категорії Б

Види пестицидів



- *Хлорорганічні пестициди* – найбільш стійкі, токсичні та колись дуже поширені препарати з надвисокими і вираженими кумулятивними властивостями, високою і помірною стійкістю у довкіллі. Введення хлору в органічну сполуку надають їй біологічну активність, яка проявляється у блокуванні важливих біологічних процесів в мікроорганізмах, рослинах та тваринах, тому вони використовуються для боротьби з шкідливими або небажаними мікроорганізмами, рослинами та тваринами.
- *Фосфорорганічні пестициди* являють собою складні ефіри: фосфорної кислоти – діметилдіхлорвінілфосфат (ДДВФ); тіофосфорної – метафос, метіл- нітрофос; дітіофосфорної – карбофос, рогор. Перевагою фосфорорганічних пестицидів є їх відносно мала хімічна і біологічна стійкість. Велика частина їх розкладається в рослинах, ґрунті, воді протягом одного місяця, але окремі інсектициди та акарициди можуть зберігатися протягом року.
- *Ртутьорганічні сполуки*. Найбільш несприятливими властивостями з гігієнічної точки зору володіють *ртутьорганічні сполуки* - гранозан і меркуран. Вони відносяться до сильнодіючих сполук за токсичністю, довгостроково зберігаються у довкіллі та мають яскраво виражені кумулятивні властивості. Потрапляючи в організм людини, вони депонуються в печінці, нирках, головному мозку.

Види пестицидів



➤ Похідні *карбамінової кислоти* займають значне місце серед сучасних пестицидів через те, що вони є високоефективними інсектицидами, фунгіцидами, гербіцидами. До препаратів цієї групи відносяться такі карбамати.

➤ *Стійкі органічні забрудники-ксенобіотики*

Деякі хімікати одержали назву “стійкі органічні забрудники” (СОЗ, persistent organic pollutants, POP) (UNEP, 2010). Ці сполуки або синтезовані штучно, або є побічними продуктами виробництва, а тому біологи називають їх *ксенобіотиками* – (хено - чужий, лат.), тобто сполуками, що є чужими для біоти (для довкілля).

На міжнародному рівні (Стокгольмська конференція, 2001) визнається необхідність прийняття негайних глобальних заходів у зв'язку з наступними 12 СОЗ (“Брудна дюжина” речовин):

- *пестициди* – алдрін, хлордан, ДДТ (існує обмежене виробництво та використовується тільки як засіб боротьби с малярією), діелдрин, ендрин, гептахлор, мірекс, токсафен;
- *промислові хімікати* – гексахлорбензин (також застосовується як пестицид)** , ПХД (поліхлордифеніл);
- *випадкові побічні продукти* – діоксини, фурани.

Література

Друковані джерела:

1. Сохнич А.Я. Моніторинг земель. Навч. Пос. \ Львів. Держ. Агро університет, Львів, 1997. – 131 с.
2. Основи моніторингу та дистанційного зондування: Посібник \ Ю.В. Роганін, Ю.В. Думін, О.М. Зленко, А.В. Корецький, О.І. Суходубов, за ред. Ю.В. Роганіна. – Харків, 2001. – 73 с.
3. Сохнич А.Я., Шворак А.М., Кисіль Л.В. Моніторинг земель в системі управління земельними ресурсами. //Використання, оцінка та впорядкування земель: Пр. / ЛДСГІ. – Львів, 1995. – С. 41-47.:
4. Бібліотека он-лайн. Моніторинг довкілля в Україні. 19/03/2009.
<http://readbookz.com/book/113/2883.html>
5. НАУ правові системи. Система моніторингу ґрунтів на землях сільськогосподарського призначення . 19/03/2009. <http://zakon.nau.ua/doc/?uid=1078.15030.0>