ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

В. В. КУЗНЕЦОВ

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

CHEMICAL BASIS OF ECOLOGICAL MONITORING

V. V. KUZNETSOV

Ecological monitoring is a control system of anthropogenic contamination of the environment. Natural ecological systems closely interact with one another. This predetermines the complexity and the necessity of considering the different natural and chemical factors during the monitoring of the environment using classical and modern analytical chemical methods.

Экологический мониторинг – система контроля антропогенных загрязнений окружающей среды. Природные экологические системы тесно взаимодействуют друг с другом. Это предопределяет сложность и необходимость учета различных природных и химических факторов при контроле качества окружающей среды методами классической и современной аналитической химии.

ВВЕДЕНИЕ

Экология, загрязнение окружающей среды, экологический мониторинг, экологическая химия – часто встречающиеся в наше время слова и сочетания, выражающие всеобщую озабоченность состоянием природной среды. Первопричина возникновения проблемы – обнаружение в экологических системах, прежде всего в биосфере, интенсивных и тревожных изменений, вызванных деятельностью человека, антропогенных изменений. Из большого числа вредных факторов отметим выброс в биосферу химически чуждых природе веществ, физически активных частиц, пыли, аэрозолей, повышение температуры биосферы, энергетическое загрязнение, физическое и биологическое воздействие на нее. Для оценки степени негативных изменений осуществляют экологический мониторинг – систему наблюдений и контроля за изменениями в составе и функциях различных экологических систем [1].

Экологический мониторинг – это серьезная и сложная проблема. Уровни его организации различны. Он может осуществляться в глобальном, национальном, региональном или локальном масштабах. Существует фоновый и импактный (уровень сильного локального загрязнения) мониторинг. В то же время изучение и контроль состояния окружающей среды включают исследование таких природных ресурсов, как разнообразные воды, атмосферный воздух, почвы, совокупность этих систем с точки зрения определения в них загрязняющих химических веществ, нарушающих сложившееся экологическое равновесие в природе. Здесь четко просматривается химическая сущность обсуждаемой проблемы: с этой точки зрения можно говорить и о химическом мониторинге. Без химического анализа здесь не обойтись. Поэтому в экологическом мониторинге активно используют различные химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Речь идет о неком глобальном химико-аналитическом исследовании с помощью различных методов аналитической химии – науки о методах анализа [2].

Результаты аналитических определений и измерений рассматривают уже в рамках экологического мониторинга. Это дает информацию о загрязнении биосферы различными несвойственными природе

© Кузнецов В.В., 1999

загрязняющими веществами, которые собирательно называют ксенобиотиками. Данные экологического мониторинга используют для всестороннего анализа состояния окружающей среды и определения стратегии управления им, для регулирования ее качества, для определения так называемых допустимых экологических нагрузок на природные системы. Степень ответственности здесь очень велика, поскольку указанные факторы, и в первую очередь химические, способны вызвать геофизические и геохимические изменения: возможное изменение климата, закисление природных вод кислотными дождями, загрязнение Мирового океана и нарушение баланса углекислоты в нем, нарушение озонового слоя. Можно определить различие между науками, вплотную занимающимися экологическими проблемами. Так, 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 [3]. Химическую экологию интересует химическое взаимодействие между живой и неживой природой [4].

Таким образом, основой экологического мониторинга является совокупность различных химических наук, каждая из которых нуждается в результатах химического анализа, поскольку химическое загрязнение – основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на природу. Целью аналитической химии становится определение концентрации загрязняющих веществ в различных природных объектах. Ими являются природные и сточные воды различного состава, донные отложения, атмосферные осадки, воздух, почвы, биологические объекты.

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ

Регулирование качества природной среды основано на определении экологически допустимого воздействия на нее, когда самоочищение природы еще способно работать. Определенными нормами такого щадящего воздействия являются установленные медиками-токсикологами предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ (ПДК), не вызывающие нежелательных последствий в природной среде [5]. ПДК достаточно малы. Они установлены для различных объектов – воды (питьевая вода, вода водоемов рыбохозяйственного значения, сточные воды), воздуха (среднесуточная концентрация, воздух рабочей зоны, максимально допустимая разовая ПДК), почв.

Перечень и количество выбрасываемых в окружающую среду загрязняющих веществ чрезвычайно велики, по некоторым оценкам, до 400 тыс. наименований, включая радионуклиды. Прежде всего наблюдению должны подлежать вещества, выброс которых носит массовый характер, и, следовательно, загрязнение ими повсеместно. Это, например, диоксид серы, монооксид углерода, пыль, что характерно для городского воздуха; нефтепродукты, поверхностно-активные вещества для природных вод; пестициды для почв. Обязательно следует контролировать и самые токсичные вещества, отличающиеся наиболее низкими ПДК. Это позволяет сформировать список приоритетных загрязняющих веществ, которые следует определять в первую очередь.

Например, большинство нормируемых загрязняющих веществ для воздуха имеют ПДК в пределах 0,005–0,1 мг/м^3. В них попадают пентаоксид ванадия, неорганические соединения мышьяка (исключая мышьяковистый водород), шестивалентный хром, некоторые органические вещества: ацетофенон, стирол и др. Для небольшого перечня веществ ПДК еще меньше: металлическая ртуть 0,0003 мг/м^3, свинец и его соединения 0,0007, карбонилникель 0,0005, бенз[а]пирен 0,000 001 мг/м^3. Основное количество нормируемых загрязняющих веществ для воды водоемов имеют ПДК 0,1–1 мг/л. Для многих токсичных веществ установлена ПДК 0,001–0,003 мг/л. Это неорганические соединения селена, ртути, органические соединения – изомерные дихлорбензолы, тиофос. Небольшое число веществ – соединения бериллия, диэтилртуть, тетраэтилолово имеют ПДК в пределах 0,0001–0,0002 мг/л. Для особенно опасных токсичных веществ, таких, как растворимые соли сероводородной кислоты, активный хлор, бенз[а]пирен, N-нитрозоамины, диоксины (например, чрезвычайно токсичный 2,3,7,8-тетрахлордибензо-4-диоксин), в качестве норматива установлено полное отсутствие их в воде. В водоемах рыбохозяйственного значения в воде не допускается наличие еще и ДДТ и других пестицидов.

Отсюда следуют два вывода. Первый состоит в том, что для оценки опасности загрязнения следует иметь некий образец для сравнения. Эту функцию выполняют исследования, проводимые в биосферных заповедниках. Сводка об определяемых в них загрязняющих веществах представлена в табл. 1. Второй вывод относится к аналитической химии: необходимо применять мощные, информативные и чувствительные методы анализа, чтобы контролировать концентрации, меньшие ПДК. В самом деле, что означает нормативное “отсутствие компонента”? Может быть, его концентрация настолько мала, что его традиционным способом не удается определить, но сделать это все равно нужно. Действительно, охрана окружающей среды – вызов аналитической химии [2].

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Высокоэффективные методы контроля состояния окружающей среды исключительно важны для диагностики токсикантов. Принципиально важно, чтобы предел обнаружения загрязняющих веществ

Таблица 1. Химические вещества, подлежащие определению в природных средах в биосферных заповедниках [1]

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)

аналитическими методами был не ниже 0,5 ПДК. Кроме того, например, при определении основных компонентов атмосферного воздуха – кислорода, диоксида углерода, озона – требуется высокая точность. Многокомпонентность объектов окружающей среды предопределяет большие сложности в качественном обнаружении и количественном определении загрязняющих веществ. Ключевая роль принадлежит химическим, физическим и физико-химическим методам аналитической химии. В связи с чрезвычайно большим количеством выполняемых анализов все большее значение приобретают автоматические и дистанционные методы анализа.

Примером является аналитическая химия природных и сточных вод. Так, актуальность определения pH вод Мирового океана иллюстрирует схема на рис. 1. Видно, что существует совокупность сложных процессов между находящимися в воде ионами и молекулами, атмосферным углекислым газом и твердым карбонатом кальция. Это приводит к образованию буферной системы с pH 8,0–8,4. Отклонение от этого естественно-оптимального значения pH может привести к крайне нежелательным последствиям, если учесть, что фитопланктон океана производит почти половину всего атмосферного

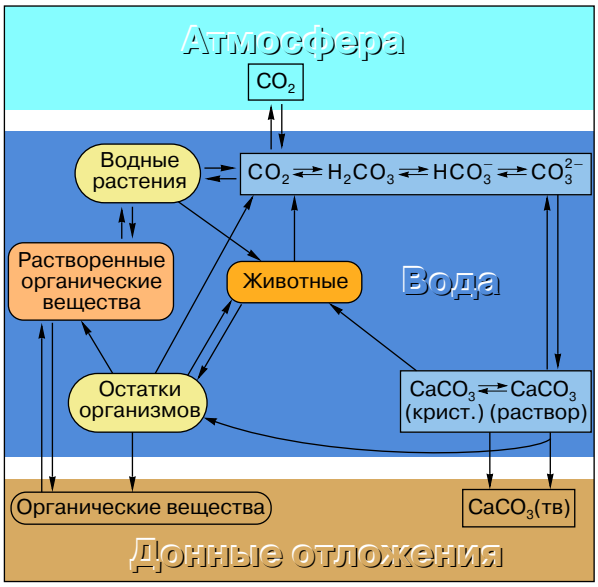

Рис. 1. Схема обмена углерода между его соединениями в океане [4]

кислорода [4]. Подчеркнем наличие и других показателей качества океанической воды: концентрация катионов и анионов (см. табл. 1), содержание биогенных элементов, входящих в состав организмов, растворенных газов, микроэлементов, органических веществ.

Глубоким содержанием наполнен перечень обобщенных показателей при мониторинге вод, характеризующих их общую загрязненность. Ими являются химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК), общий органический углерод, растворенный органический углерод, общий азот, адсорбирующиеся органические галогениды, экстрагирующиеся органические галогениды.

Рассмотрим 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. Ее обычно выражают в молях эквивалента кислорода, израсходованного на реакцию окисления примесей избытком бихромата:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Остаток бихромата оттитровывают стандартным раствором соли Fe(II):

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Поскольку ХПК не характеризует все органические загрязнители, окисляемые до углекислоты и воды, проводят еще определение общего органического углерода. Для этого в пробе в жестких условиях

окисляют органические загрязнители. Выделяющийся CO_2 поглощают раствором щелочи. Оттитровав остаток щелочи кислотой, находят искомый показатель. Вычислив отношение ХПК к общему органическому углероду, получают показатель загрязненности сточных вод органическими веществами.

БПК (BOD – Biochemical Oxygen Demand) – это количество кислорода, требующееся для окисления находящихся в воде органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов. Для его определения отбирают две одинаковые пробы воды. В первой сразу же определяют содержание растворенного кислорода. К пробе добавляют раствор соли Mn(II) и аммиак, в результате чего образуется окислитель – гидратированная форма двуокиси марганца:

$$O_2 + 2Mn(OH)_2 \longrightarrow 2MnO_{2\,aq} + 2H_2O$$

Далее вводят избыток иодида калия и выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата:

$$MnO_{2\,aq} + 4H^+ + I^- \longrightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O,$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Вторую пробу закрывают и оставляют на 2, 3, 5, 10 или 15 суток. Далее, действуя описанным выше способом, находят остаток кислорода. Разность между первым и вторым определениями дает ХПК. О других показателях можно прочитать в [3, 4].

Приведенные примеры иллюстрируют применение в экологическом мониторинге классических химических методов анализа. Особенно велика роль современных методов аналитической химии, часто называемых инструментальными [2, 6]. Лишь современные методы анализа, среди них спектроскопические, электрохимические, хроматографические и др. (среди них отметим масс-спектрометрию), позволяют достигать необходимых низких пределов обнаружения, высоких чувствительности и избирательности определений. Ввиду важности этой проблемы многие фирмы насыщают рынок приборами простыми и сложными, специально приспособленными для решения задач мониторинга различных объектов.

ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Специфика объектов окружающей среды как объектов химического анализа заставляет подчеркнуть их изменяющийся состав, многокомпонентность и многофазность. Известным примером может быть ключевая роль оксидов азота в образовании фотохимического смога, усиливающегося под влиянием озона и углеводородов [3]. Множество протекающих в природной среде химических, биохимических и биогеохимических процессов предопределяет чрезвычайную сложность химико-аналитических исследований. Это необходимо учитывать при анализе жидких сред: растворов (они могут быть истинными, коллоидными, насыщенными), суспензий, эмульсий, летучих и нелетучих твердых веществ, газов; при определении различных неорганических и органических веществ, исследовании живого вещества. Принципиально важны пробоотбор, сохранение и консервация проб и пробоподготовка, необходимая для переведения всех компонентов пробы в форму, удобную для проведения анализа. Для этого используют все способы, применяемые в химическом анализе: измельчение твердых образцов, растворение, обработку различными химическими реактивами, нагревание, один из наиболее современных приемов – микроволновое и ультразвуковое облучение – все для полного извлечения определяемых компонентов. Например, при учете всех форм нахождения металлов в водах можно определить растворимые металлы (в фильтрате пробы, подкисленном азотной кислотой), суспендированные металлы (после кислотного озоления – "мокрого сожжения" кислотами-окислителями осадка на фильтре), общие металлы (после мокрого сожжения всей пробы), экстрагирующиеся металлы (анализ фильтрата после обработки пробы смесью азотной и соляной кислот). Необходимо учитывать также способность ионов тяжелых металлов к гидролизу и гидролитической полимеризации и лигандный состав природных вод – наличие гуминовых кислот и, следовательно, формы существования в них металлов.

Сложность почв как объекта анализа определяется их гетерогенным и многофазным характером. Минеральная основа, органические и биологические компоненты: гумусовые веществ, почвенные раствор и воздух – вот объекты анализа в этом случае. К ним следует прибавить еще и оказывающие наиболее сильный загрязняющий эффект минеральные удобрения, пестициды и продукты их превращений.

При определении следов веществ чувствительности применяемых инструментальных аналитических методов иногда бывает недостаточно. В этом случае применяют различные способы аналитического концентрирования: экстракцию органическими растворителями, не смешивающимися с водой, сорбционное концентрирование, дистилляцию, соосаждение, использование криогенных ловушек. Например, органические загрязнители, как правило, присутствуют в питьевой воде в очень малых количествах порядка ppb (part per billion – часть на миллиард, 0,000 001 мг/л). Для выполнения определений их необходимо сконцентрировать. Летучие органические вещества извлекают из вод потоком инертного газа и улавливают твердыми адсорбентами. Далее нагреванием осуществляют их термическую десорбцию и переносят сконцентрированные компоненты из ловушки в газовый хроматограф.

Нелетучие органические вещества экстрагируют органическими растворителями. Экстракты анализируют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экстракцию веществами, находящимися в сверхкритическом состоянии (например, диоксидом углерода), упрощающую приготовление концентрата, используют при извлечении полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, диоксинов из твердых образцов, например почв.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Для решения этой задачи используют инструментальные методы современной аналитической химии [2, 6], основанные на измерении различных физических свойств определяемых веществ или продуктов их химических превращений (аналитических реакций) с помощью физических и физико-химических приборов. Результат измерения, несущий химико-аналитическую информацию, часто называют аналитическим сигналом.

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий. Это могут быть (в порядке уменьшения энергии) гамма-кванты, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое и видимое, инфракрасное, микроволновое и радиоволновое излучение. Сигналом может быть испускание или поглощение излучения. Важнейшими для экологического мониторинга, по-видимому, являются нейтронно-активационный, рентгеноспектральный, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрический и флуориметрический методы, инфракрасная спектрометрия [2–4].

Ценную информацию в анализе вод предоставляют электрохимические методы анализа: потенциометрия, полярографические и кулонометрические методы. В качестве примера на рис. 2 приведена популярная диаграмма Eh–pH (окислительно-восстановительный потенциал) как результат потенциометрических измерений. Как видно из рис. 2, эти параметры для различных вод неодинаковы. Eh и pH контролируются такими важнейшими факторами, как фотосинтез дыхания и разложения, окислительно-восстановительные реакции с участием серы, железа и углерода, рассмотренный ранее баланс между растворенной углекислотой и карбонатом кальция в природных водах и другие факторы химической экологии гидросферы.

Исключительно мощное средство контроля загрязнения различных объектов окружающей среды – хроматографические методы, позволяющие анализировать сложные смеси компонентов. Наибольшее значение приобрели тонкослойная, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная и ионная хроматография [3]. Будучи несложной по технике выполнения, тонкослойная хроматография хороша при определении пестицидов и других органических соединений-загрязнителей. Газожидкостная хроматография эффективна при анализе многокомпонентных смесей летучих органических веществ. Применение различных детекторов, например малоизбирательного детектора по теплопроводности – катарометра и избирательных – пламенно-ионизационного, электронного захвата, атомно-эмиссионного, позволяет достигать высокой чувствительности при определении высокотоксичных соединений. 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. В последнем случае роль детектора играет подключенный к хроматографу масс-спектрометр. Обычно

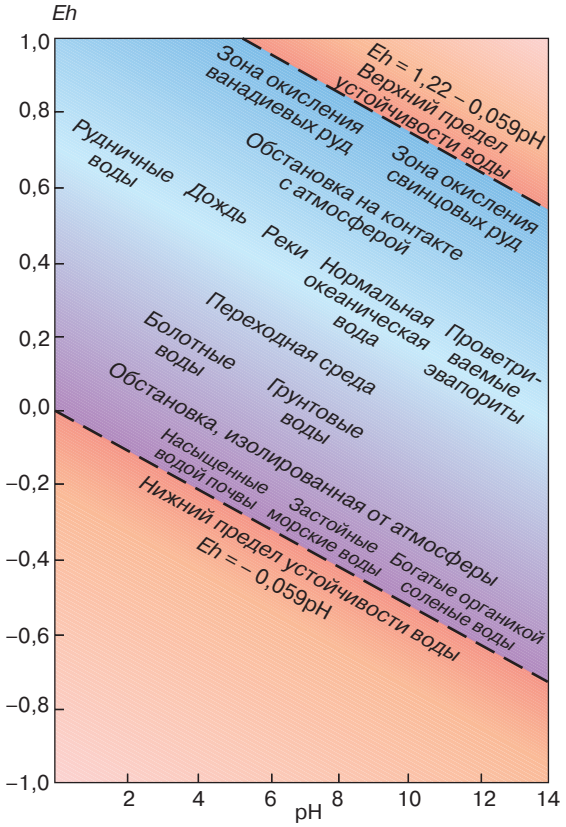

Рис. 2. Распределение природных обстановок в различных водах по соотношению Eh–pH [4]

приборы такого типа оснащены мощным компьютером. Так определяют пестициды, полихлорированные бифенилы, диоксины, нитрозоамины и другие токсичные вещества. Ионная хроматография удобна при анализе катионного и анионного составов вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая информация о качестве окружающей среды очень важна. Однако даже все аналитические методы не в состоянии охватить функциональное разнообразие загрязняющих веществ. Не дают они и прямой информации об их биологической опасности. Это задача биологических методов. Результаты наблюдений за изменениями состояния биосферы используют для оценок и прогноза. Эта грандиозная и одна из серьезнейших проблем предопределяет высокую требовательность к правильности результатов химико-аналитического исследования природной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Израэль Ю.А.* Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеоиздат, 1984. 560 с.

2. *Золотов Ю.А.* Окружающая среда – вызов аналитической химии // Вестн. РАН. 1997. Т. 67, № 11. С. 1040–1041.

3. *Скурлатов Ю.И.*, *Дука Г.Г.*, *Мизити А.* Введение в экологическую химию. М.: Высш. шк., 1994. 398 с.

4. *Богдановский Г.А.* Химическая экология. М.: Изд-во МГУ, 1994. 237 с.

5. *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.

6. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 1996. Кн. 2: Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. 462 с.

* * *

Владимир Витальевич Кузнецов, доктор химических наук, профессор, декан отдела бакалавриата и магистратуры, действительный член Международной академии наук высшей школы. Область научных интересов – проточно-инжекционный анализ, мембранные оптические сенсоры, внешнесферные ассоциаты, хемометрика, химико-аналитическое образование. Автор свыше 200 научных публикаций, соавтор монографии и двух учебников по аналитической химии.