

Химия окружающей среды

ХИМИЯ ↔ ЭКОЛОГИЯ

наука о веществах, их строении и превращениях, описывает состав и свойства компонентов природы на атомно-молекулярном уровне

наука о закономерностях взаимосвязей и взаимодействий организмов и их систем друг с другом и со средой обитания.



Химия ОС - наука о процессах, определяющих химический состав и свойства объектов ОС.

Предметом ХОС являются основные физико-химические процессы, протекающие с участием абиотических компонентов биосферы в естественных процессах и их изменения, связанные с влиянием антропогенных факторов.

Направления исследования:

- 1 Изучение процессов, протекающих в различных объектах ОС с учётом антропогенных факторов.
2. Разработка рекомендаций по снижению уровня химического загрязнения ОС наиболее опасными веществами
3. Совершенствование технологических процессов переработки сырья, способов обращения с отходами, очистки газовых выбросов и сточных вод.
4. Прогнозирование поведения химических загрязнителей в ОС под влиянием антропогенных факторов.
5. Разработка способов управления состоянием загрязнения объектов природной среды.

Задачи ХОС от решения которых зависит сохранение среды обитания:

• Оценка воздействия на ОС загрязняющих веществ.

2 аспекта: с одной стороны проблема токсичности поступающих в ОС ЗВ, с др. – миграция и транспортировка веществ под воздействием природных факторов.

Роль ХОС заключается в оценке скорости трансформации ЗВ в зависимости от факторов ОС. Кинетические параметры могут затем использоваться в матем. моделях для прогнозирования поведения ЗВ в объектах ОС.

• Максимальное изменение уровня нагрузки антропогенных воздействий за счёт

а) изменения существующих технологических процессов, направленные на снижение энерго- и ресурсёмкости производств, сведения к минимуму образующихся отходов;

б) за счёт разработки способов эффективной очистки отходов, ресурсов, выбросов.

Основными природными факторами, обуславливающими изменения в ОС являются:

I астрономические:

- периодические изменения активности Солнца, а значит и количества тепла
- периодические изменения расстояния от Земли до Солнца.

II геофизические

- периодическое возникновение сильной задымленности атмосферы (вулканы, лесные пожары, торфяники...)
- период. изменение газового состава атмосферы (грозы...)
- изменение площади океана, вызванное процессами в недрах земли.

III геохимические

- переносимые ветром пыли и морские бризы поставляют большое количество твёрдых в-в в атмосферу, кроме того морские брызги являются источником соли (NaCl), участвующей в различных физ-хим процессах;
- вулканическая деятельность
- реакции с радиоактивными элементами и др.

IV биологические

- жизнедеятельность леса (фотосинтез..)
- генерация газов микроорганизмами.

Земля

масса $6 \cdot 10^{21}$ т

состоит из 88 различных химических элементов.

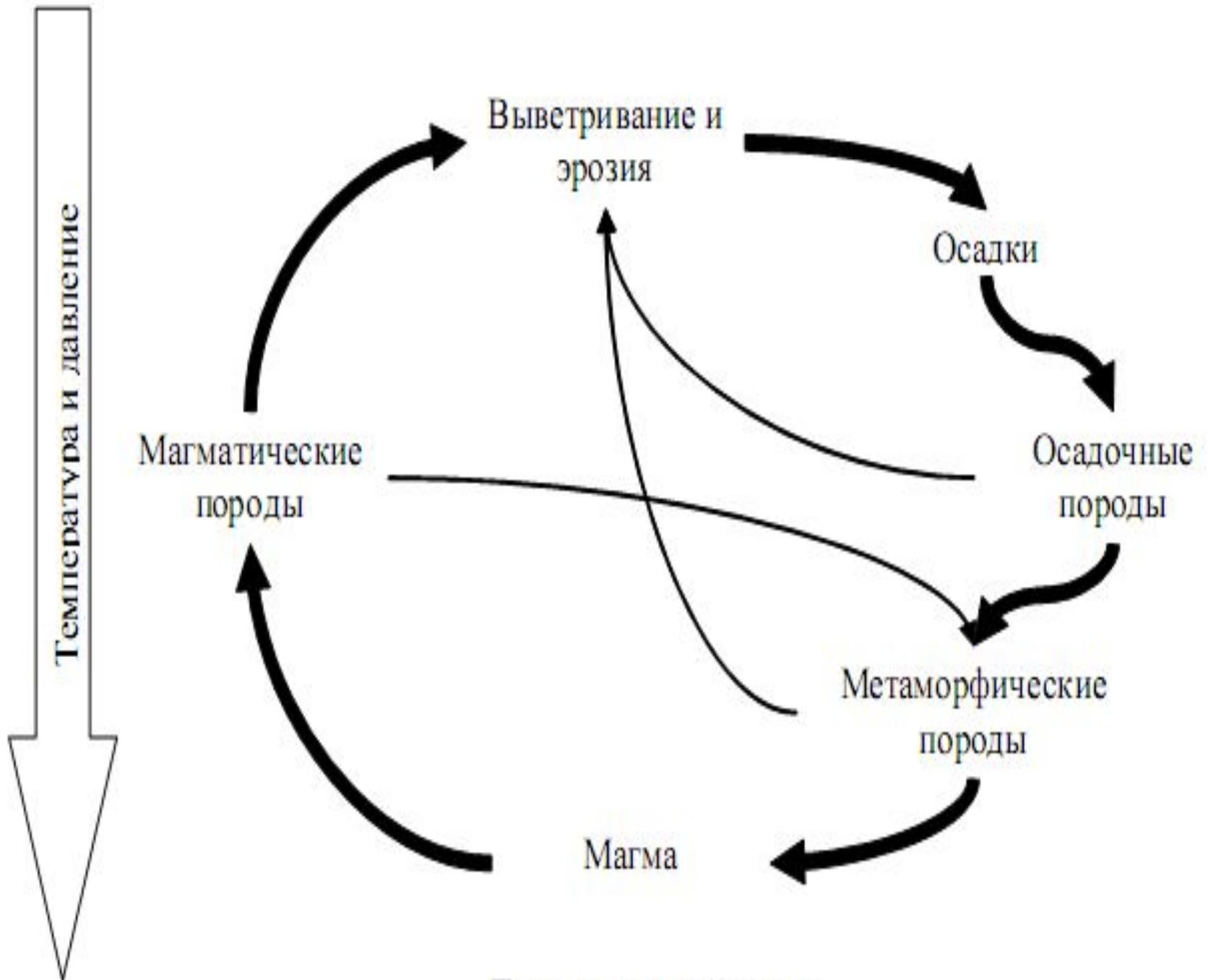
составные части: ядро, мантия, кора, океаны, атмосфера и биосфера

Относительные размеры резервуаров Земли (Андруз и др., 1999, с. 26)

Мантия	$4 \cdot 10^{21}$ т
Ядро	$1,9 \cdot 10^{21}$ т
Кора	$24 \cdot 10^{18}$ т
Гидросфера	$2,4 \cdot 10^{18}$ т
Атмосфера	$5 \cdot 10^{15}$ т

10 самых распространенных химических элементов (% по массе)

Вселенная	Земля	Земная кора	Океан	Атмосфера	Биосфера
H – 77	Fe – 35	O – 46,6	O – 85,8	N – 75,5	O – 53
He – 21	O – 29	Si – 29,5	H – 11	O – 23,2	C – 39
O – 0,8	Si – 14	Al – 8,2	Cl – 1,94	Ar – 1,3	H – 6,6
C – 0,3	Mg – 14	Fe – 5,0	Na – 1,05	C – $9,3 \cdot 10^{-3}$	N – 0,5
Ne – 0,2	S – 2,9	Ca – 3,6	Mg – 0,13	Ne – $1,3 \cdot 10^{-3}$	Ca – 0,4
Fe – 0,1	Ni – 2,4	Na – 2,8	S – 0,09	Kr – $0,45 \cdot 10^{-3}$	K – 0,2
Si – 0,07	Ca – 2,1	K – 2,6	Ca – 0,041	He – $72 \cdot 10^{-6}$	Si – 0,1
N – 0,06	Al – 1,8	Mg – 2,1	K – 0,039	Xe – $40 \cdot 10^{-6}$	P – 0,1
Mg – 0,06	Na – 0,3	Ti – 0,57	Br – 0,007	H – $23 \cdot 10^{-6}$	Mg – 0,1
S – 0,04	P – 0,2	H – 0,22	C – 0,003	S – $70 \cdot 10^{-9}$	S – 0,07



Геологический цикл

Разрез Земли

Слой	Глубина, км	Состав	Плотность, г см ⁻³
Кора		Силикаты	
	40		2,90
Верхняя мантия		Оливины и пироксены	3,30
	200		
		Плотные Mg и Si силикаты	
	700		4,30
Нижняя мантия		Плотные оксиды MgO, SiO ₂	
	2900		5,50
Внешнее ядро		Расплавленные металлы Fe+Ni+Si	10,0
	5150		12,3
Внутреннее ядро		Твердые металлы	13,3
	6371		13,6

Биогеохимические циклы - перемещения и превращения веществ и элементов в природе под действием биологических и геологических факторов, сопровождающиеся перераспределением энергии, поступающей от Солнца.

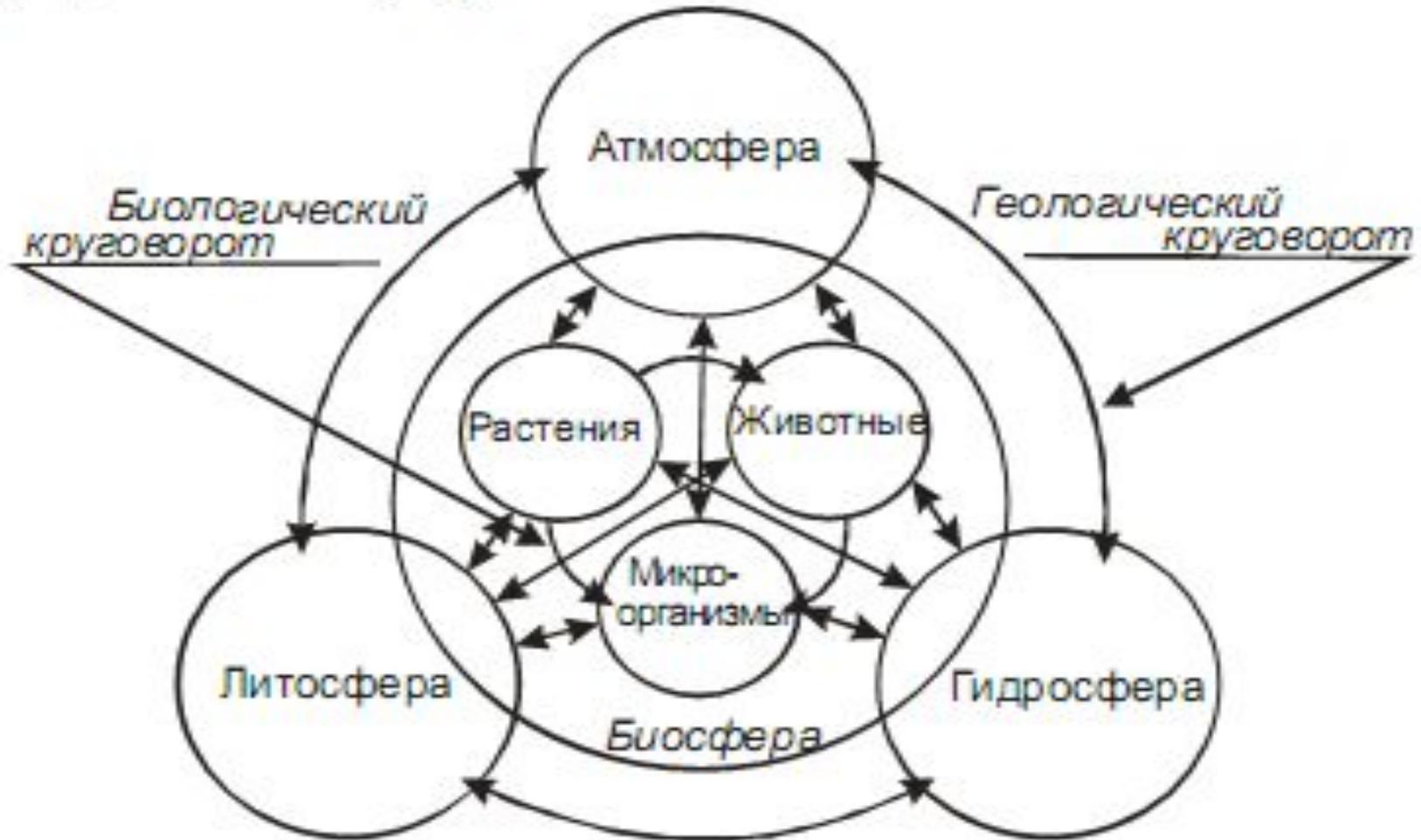
Существование биогеохимических циклов создает возможность для саморегуляции системы, что придает экосистеме устойчивость – постоянство процентного состава различных элементов в ней (**гомеостаз**).

Большой или геологический (абиотический) круговорот веществ, в основе которого лежит процесс переноса минеральных соединений из одного места в другое в масштабах планеты.

В основе **малого или биологического (биотического) круговорота** веществ в природе лежат процессы синтеза и разрушения органических соединений.

Биогеохимические циклы элементов

– это перемещения и превращения элементов через косную и органическую природу при активном участии



*Схема круговорота веществ в природе
(биогеохимических циклов элементов)*

Фонды биогеохимических циклов:

1) **резервный** – большая масса медленно движущихся веществ, содержащих данный элемент, в основном в составе абиотического компонента;

2) **обменный (подвижный)** – меньший фонд, но более активный. Для него характерен быстрый обмен между организмами и их непосредственным окружением. Цикл представлен пищевой цепью и связан с резервным фондом.

Типы биогеохимических циклов элементов:

- циклы газообразных веществ (I)
- цикл осадочных веществ (II).

Деление основано на проявлении склонности химических элементов образовывать газообразные соединения (С, О, N, S) и не газообразные вещества (P, Са, Fe) в условиях Земли.

ЦИКЛ

КИСЛОРОДА

Кислород в природе находится:

- В атмосфере в свободном (молекулярном и атомарном) виде, в виде озона, оксидов, кислородсодержащих анионов, растворенных в атмосферных осадках (например, CO_3^{2-}).
- На суше в биомассе, в неживом веществе.
- В воде – в Мировом океане – в составе воды, в растворенном виде (O_2), в виде растворенных оксидов и кислородсодержащих анионов.
- В геосфере в гранитном слое и осадочной оболочке в виде оксидов и кислородсодержащих анионов.

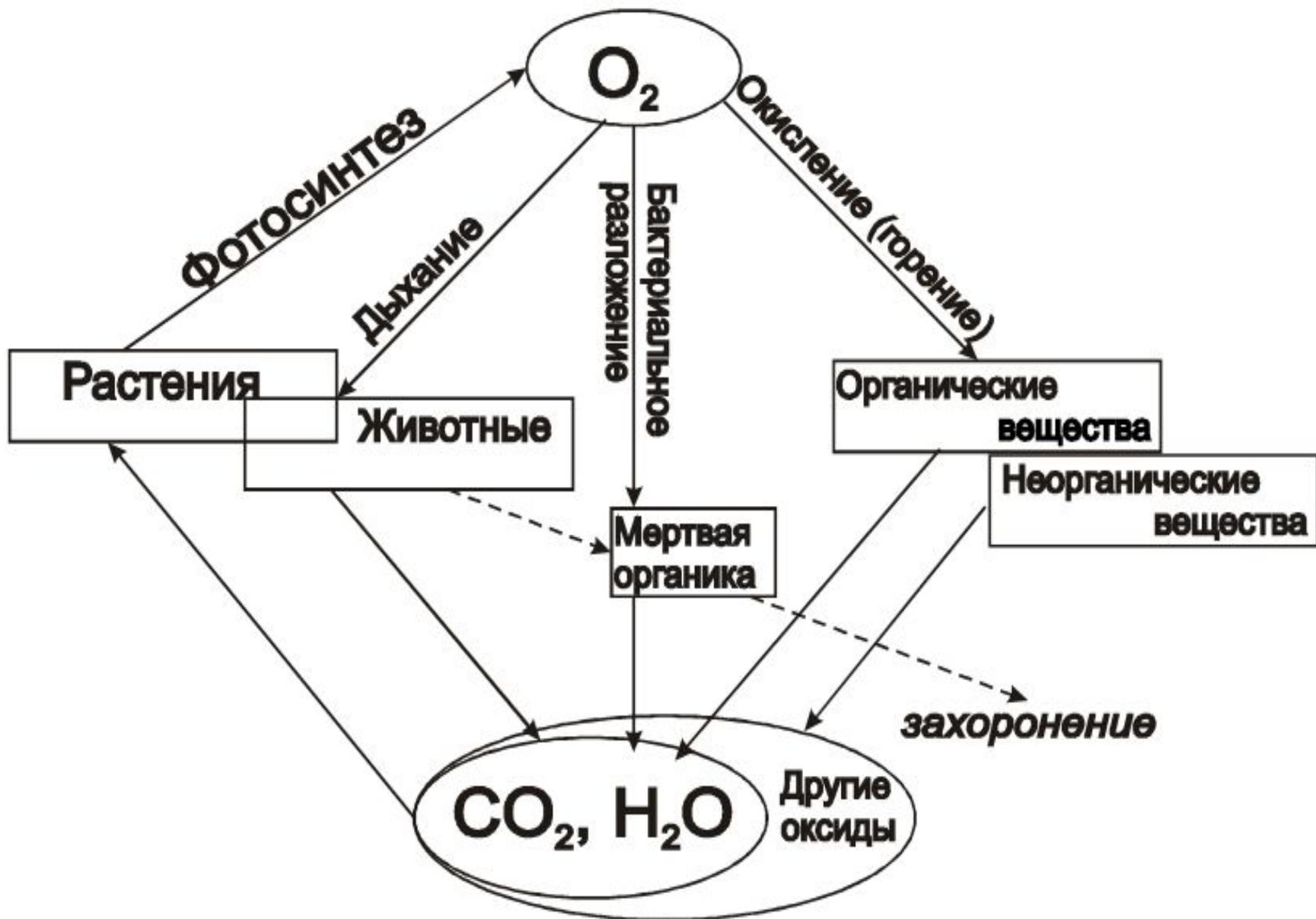
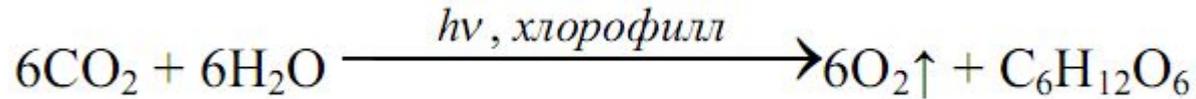


Схема образования и потребления молекулярного кислорода в биосфере

Лишь 25 % синтезируемого кислорода выделяется растительностью суши, а остальное количество – фотосинтезирующими организмами Мирового океана.

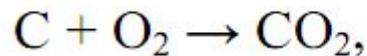


Дыхание растений, животных, человека, выполнение микроорганизмами окислительных реакций расходует свободный кислород.

Уравнение клеточного дыхания:



Реакция окисления неорганических веществ, напр $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$,



Процесс
горения:



Ежегодное потребление кислорода составляет более 210-230 млрд т (из них 2,6 млрд т в год на дыхание человечества, а 50 млрд т в год на промышленные, бытовые нужды и транспорт), тогда как вся фитосфера ежегодно продуцирует около 240 млрд т этого газа.

ЦИКЛ

УГЛЕРОДА

Особенности углерода – способность образовывать одинарные, кратные связи, соединяться в цепи и циклы; основа органических соединений разнообразных по строению и свойствам.

В природе:

- В атмосфере преимущественно в виде CO_2 , CO , растворенном виде в атмосферных осадках HCO^{3-} .
- На суше преимущественно в виде живого органического вещества и органического вещества почв, карбонатов, гидрокарбонатов.
- В воде – в Мировом океане – содержится «органический» углерод – в живых организмах, и «карбонатный» углерод – CO_2 , H_2CO_3 , HCO^{3-} , CO_2^{3-} .
- В геосфере в виде ископаемого топлива (органический С), в кристаллических и вулканических породах (неорганический С, виде карбонатов, карбидов), сорбированного CO_2 , осадочных

Биологический круговорот

углерода

Фотосинт

Клеточное

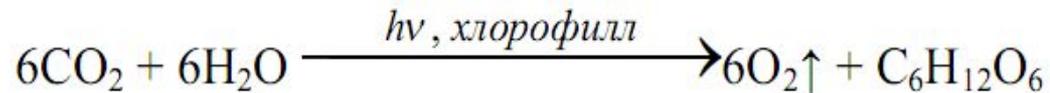
дыхание

В процессе фотосинтеза

из углекислого газа

и воды образуются органические вещества (прежде всего углеводы), а электромагнитная энергия Солнца переходит в энергию химических связей этих соединений.

Ежегодный прирост биомассы в результате фотосинтеза составляет около 200 млрд т.



Клеточное дыхание – противоположный фотосинтезу процесс, в котором расщепляются углеводы, и извлекается из них энергия, которая переводится в форму АТФ и далее используется на различные энергетические нужды клетки.

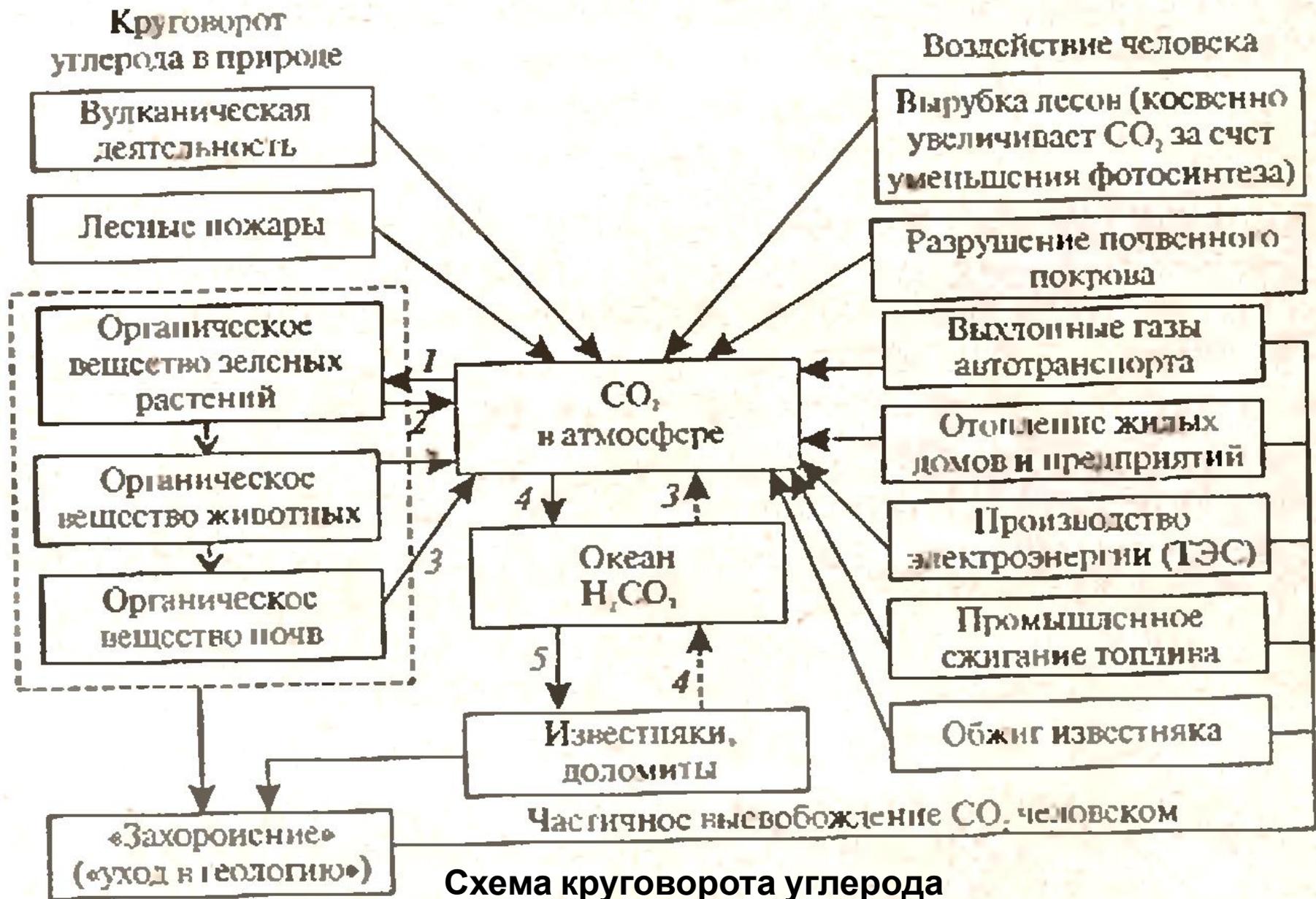


Глобальный круговорот

углерода В глобальном круговороте углерода

происходит:

- растворение углекислого газа в Мировом океане и атмосферных осадках (над океаном ($0,33 \text{ мг/л HCO}^{-3}$) и над сушей (10 мг/л HCO^{-3}));
- водный сток углеродсодержащих веществ с суши в Мировой океан в виде HCO^{-3} и органического вещества;
- связывание углерода в виде карбонатов кальция (и магния) биохимически в живых организмах и химически с кальцием речных стоков.



1-фотосинтез, 2- дыхание, 3 – разложение, 4- растворение, 5 - осаждение

Содержание CO_2 в различных резервуарах:

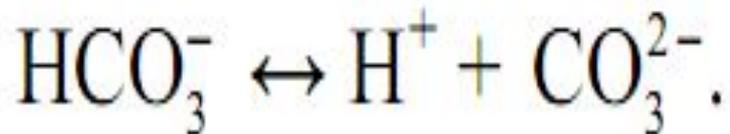
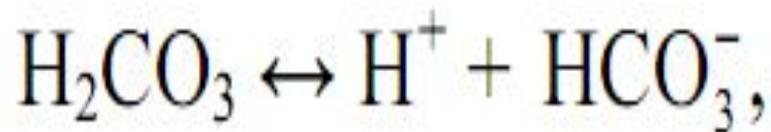
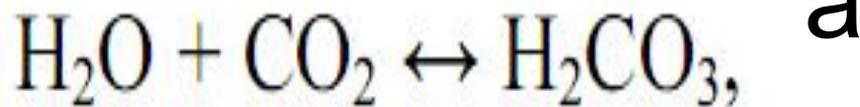
атмосфера / суша / океан / геосфера = 1 / 3 / 50 /

10

Содержание углерода в Мировом океане в разных формах

Содержание углерода	«Органический» углерод	Растворенный CO_2	«Карбонатный» углерод
Хим. форма	$(\text{CH}_2\text{O})_n$	CO_2	HCO_3^-
Концентрация	1,5 мг/л растворенного 0,02 мг/л взвешенного	0,75 мл/л	143 мг/л HCO_3^-
Содержание	$2,1 \cdot 10^{12}$ т $\text{C}_{\text{орг}}$	$141 \cdot 10^{12}$ т	$38,6 \cdot 10^{12}$ т $\text{C}_{\text{к}}$ $196 \cdot 10^{12}$ т HCO_3^-

– при растворении углекислого газа в воде образуется слабая угольная кислота, которая диссоциирует ступенчато и образуется карбонат-гидрокарб



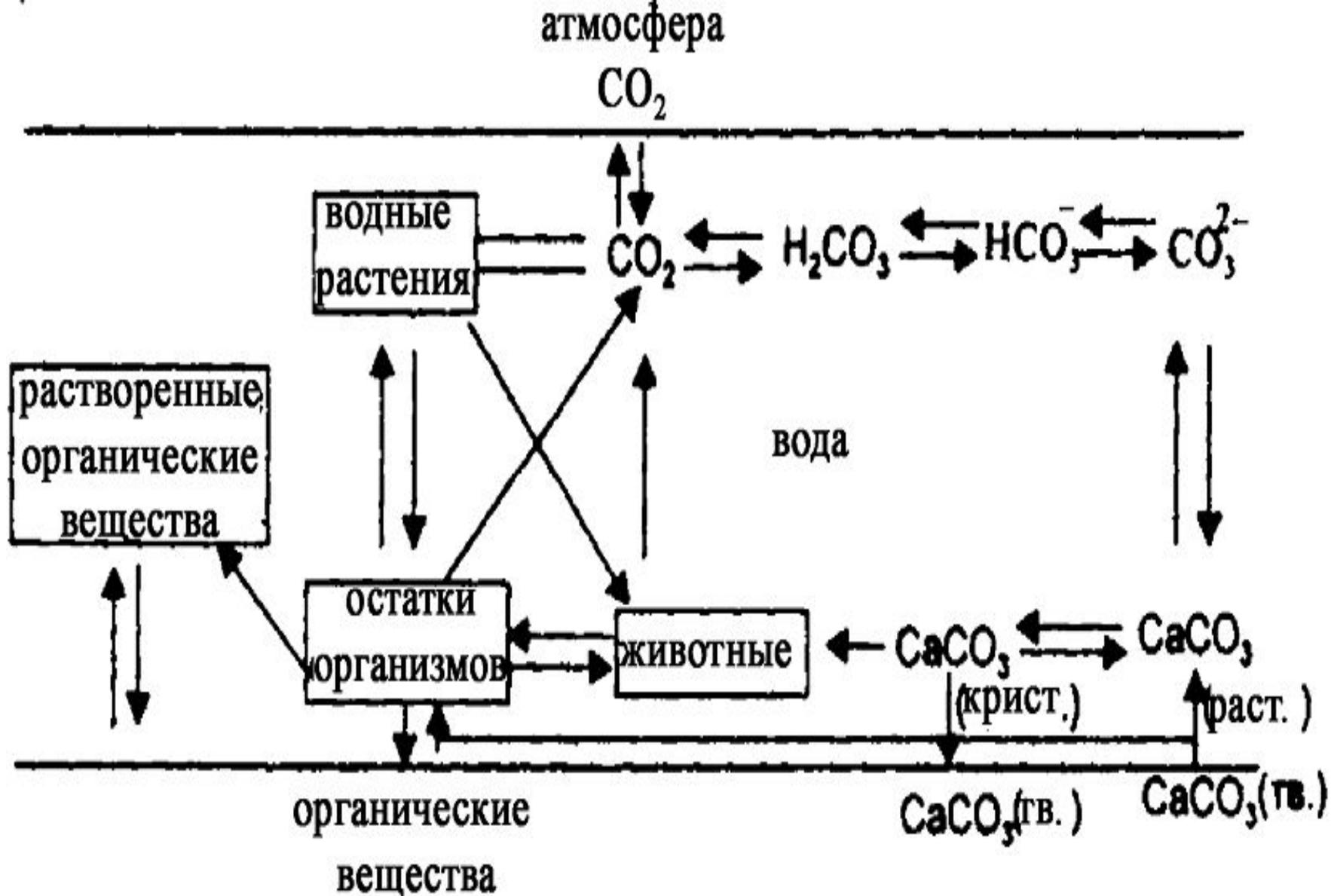


Схема превращения соединений углерода в океане

ЦИКЛ

АЗОТА

- В атмосфере в молекулярном виде, в виде оксидов, в составе сложных анионов – РЕЗЕРВНЫЙ ФОНД
- На суше в живом веществе по разным оценкам 0,6–3 % сухой биомассы в составе белков и нуклеиновых кислот.
- В воде – в Мировом океане – в растворенном виде, в составе ионов NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- ,
- В живых организмах, в мертвом органическом веществе.
- В геосфере в гранитном слое и осадочной оболочке в виде солей NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- .

Азот – важнейший компонент белков и нуклеиновых кислот, но растения не могут брать его непосредственно из атмосферы, т.к. способны усваивать лишь связанный с кислородом или водородом азот, то есть переведенный в **ионы аммония** или **нитрат-ионы**.

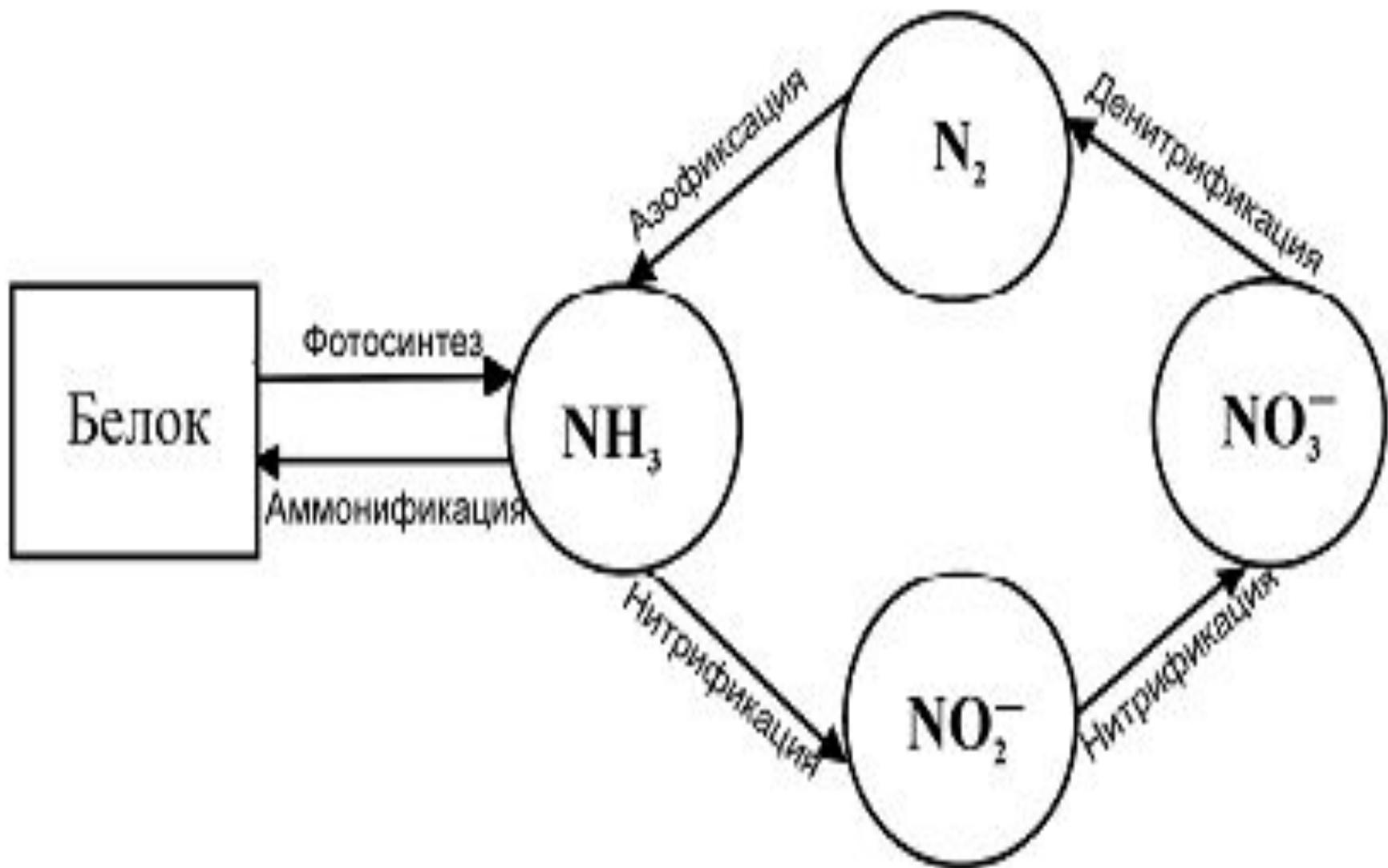
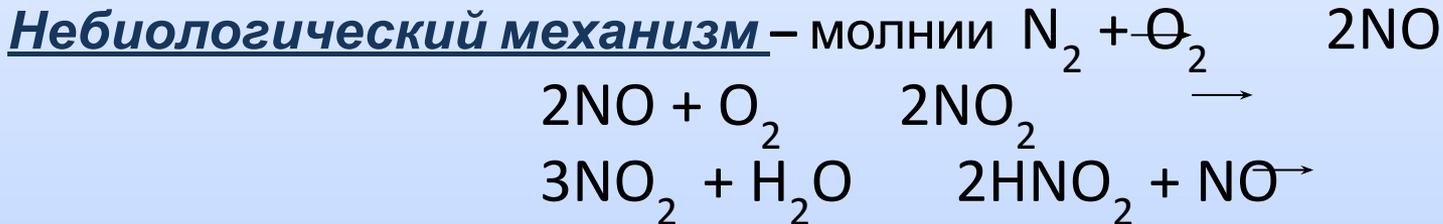


Схема превращений азота в биотическом круговороте

Фотосинтез – процесс образования растениями кислорода и органических соединений из углекислого газа и воды под действием солнечного излучения требует питательных веществ, в их числе и азота, для жизнедеятельности растений.

Азификсация – превращение азота в азотные соединения, в усваиваемые растениями форму (NO_3^-)



Биологическая фиксация азота – процесс связывания атмосферного азота некоторыми свободноживущими и симбиотическими бактериями-азификсаторами. (свободноживущие бактерии, например, рода *Azotobacter*, клубеньковые бактерии бобовых растений, например, род *Rhizobium*; сине-зеленые водоросли *Anabena*, *Nostok*, многие водные и почвенные бактерии, примитивные грибы (актиномицеты) в клубеньках ольхи и других деревьев (всего около 160 видов)).

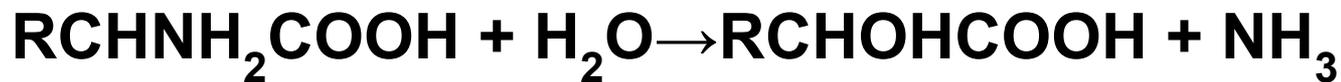
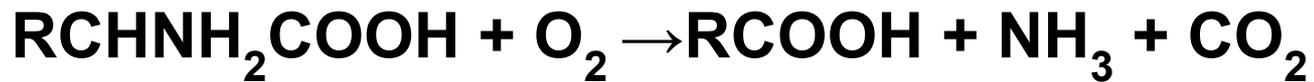
Аммонификация – процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 , NH_4^+ .

Стадии распада белков:

I. Расщепление белков до аминокислот микроорганизмами, вырабатывающими ферменты протеазы

белки → пептоны → полипептиды → аминокислоты

II. Разложение аминокислот бактериями, актиномицетами, грибами как в аэробных, так и в анаэробных условиях



Аммонификация – первая стадия минерализации азотосодержащих органических соединений.

Образуются также сероводород H_2S , индол $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, скатол $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$, этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ и др.

В результате белкового обмена в организмах животных выделяется **мочевина** $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, которая тоже служит источником NH_3 :



Нитрификация – окисление аммиака до нитратов и нитритов при участии нитрифицирующих бактерий. Этот процесс протекает в два

этапа:

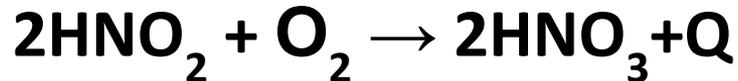
1.



(аммиак \rightarrow гидроксиламин \rightarrow гипонитриты \rightarrow нитриты)
при участии бактерий *Nitrosomonas*



2. При участии бактерий
Nitrobacter



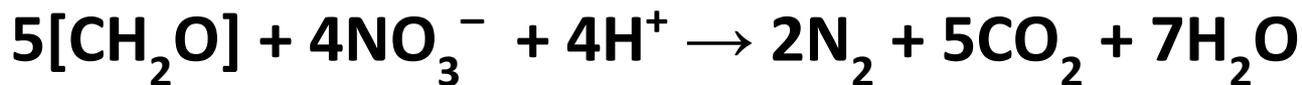
Денитрификация – процесс восстановления нитрат-ионов до молекулярного азота, осуществляемый почвенными анаэробными бактериями-денитрофикаторами (например, род *Pseudomonas* или *Micrococcus*)



Безазотистые органические вещества окисляются за счет нитратов и нитритов, которые при этом восстанавливаются до газообразного азота, вновь поступающего в атмосферу



или



Основные потоки азота в **глобальном круговороте** можно представить следующим образом:

– Обмен азотом между атмосферой и почвой осуществляется в результате азотфиксации и денитрификации, выпадения азотосодержащих атмосферных осадков и поступления с вулканическими газами.

– В водоемы соединения азота поступают с суши – с поверхностным и дренажным стоком с городских и сельских территорий; с подземными водами; с городскими и промышленными стоками; со сточными водами сельскохозяйственных производств; из атмосферы – с кислотными осадками.

– Количество азота, попадающего в донные осадки и выходящего из

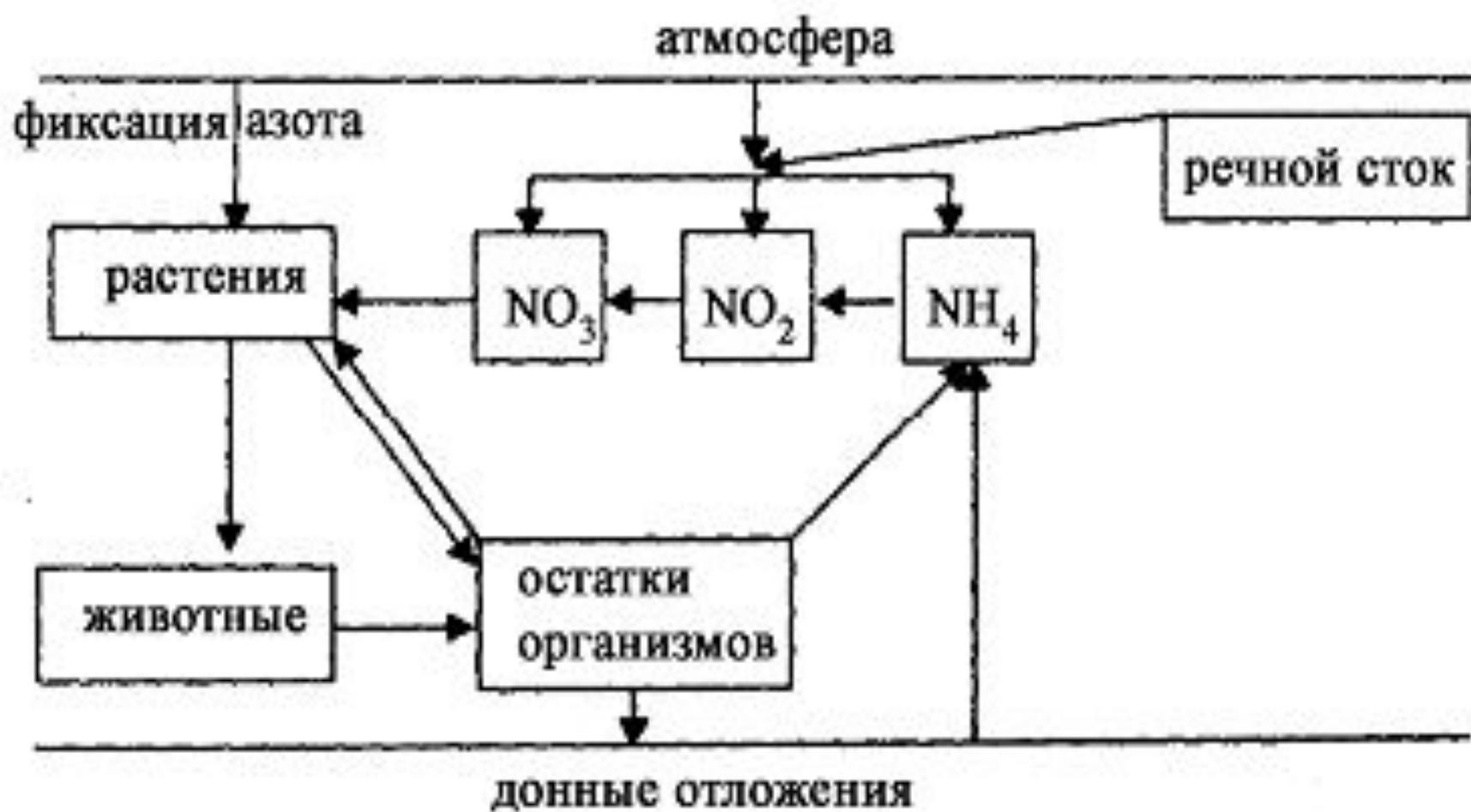
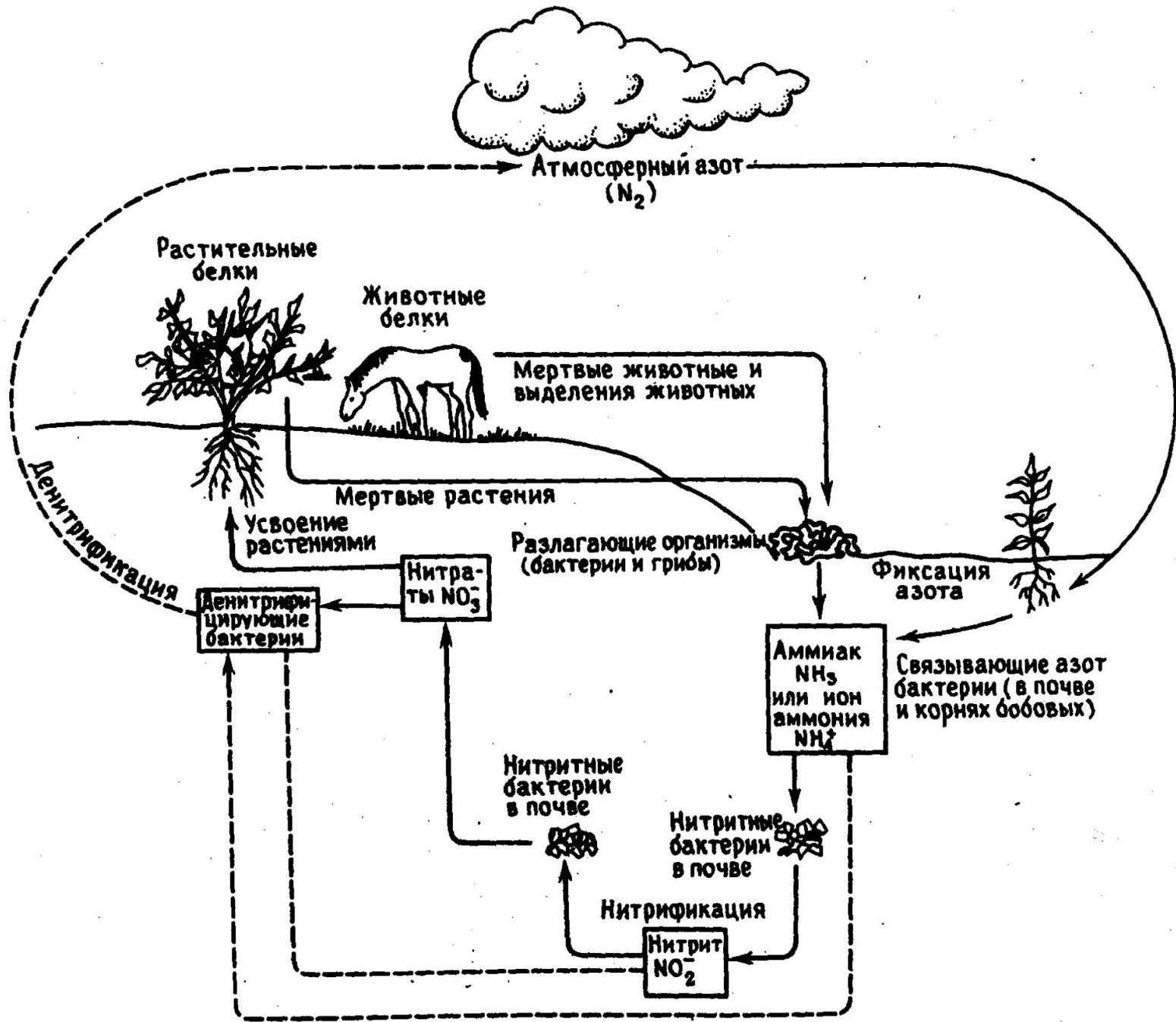


Схема превращений соединений азота в Океане



ЦИКЛ

Сера в природе находится

СЕРЫ

- *В атмосфере* в виде оксидов, сероводорода, растворенного SO_4^{2-} в атмосферных осадках, летучих органических производных серы.
- *На суше* в биомассе $8,5 \cdot 10^9$ т S в составе серосодержащих белковых веществ, в неживом веществе – 0,5 % сухой биомассы.
- *В воде* – в мировом океане – в растворенном виде (в виде сульфатов) $1,2 \cdot 10^{15}$ т S, в фотосинтетиках океана $0,07 \cdot 10^9$ т S, в консументах океана $0,05 \cdot 10^9$ т S.
- *В геосфере* в гранитном слое ($8,5 \cdot 10^{15}$ т S) и осадочной оболочке ($9,3 \cdot 10^{15}$ т S) в виде сульфидов и сульфатов, причем сульфидов больше, чем сульфатов (0,064 и 0,04 %, соответственно, в гранитном слое).

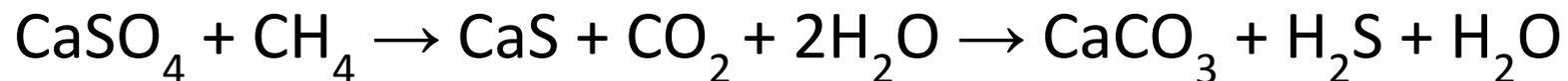
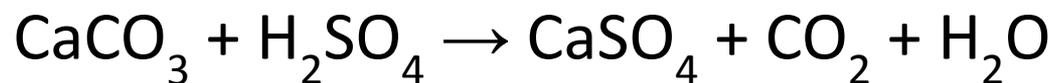
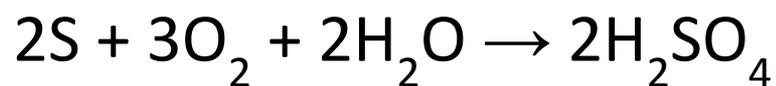
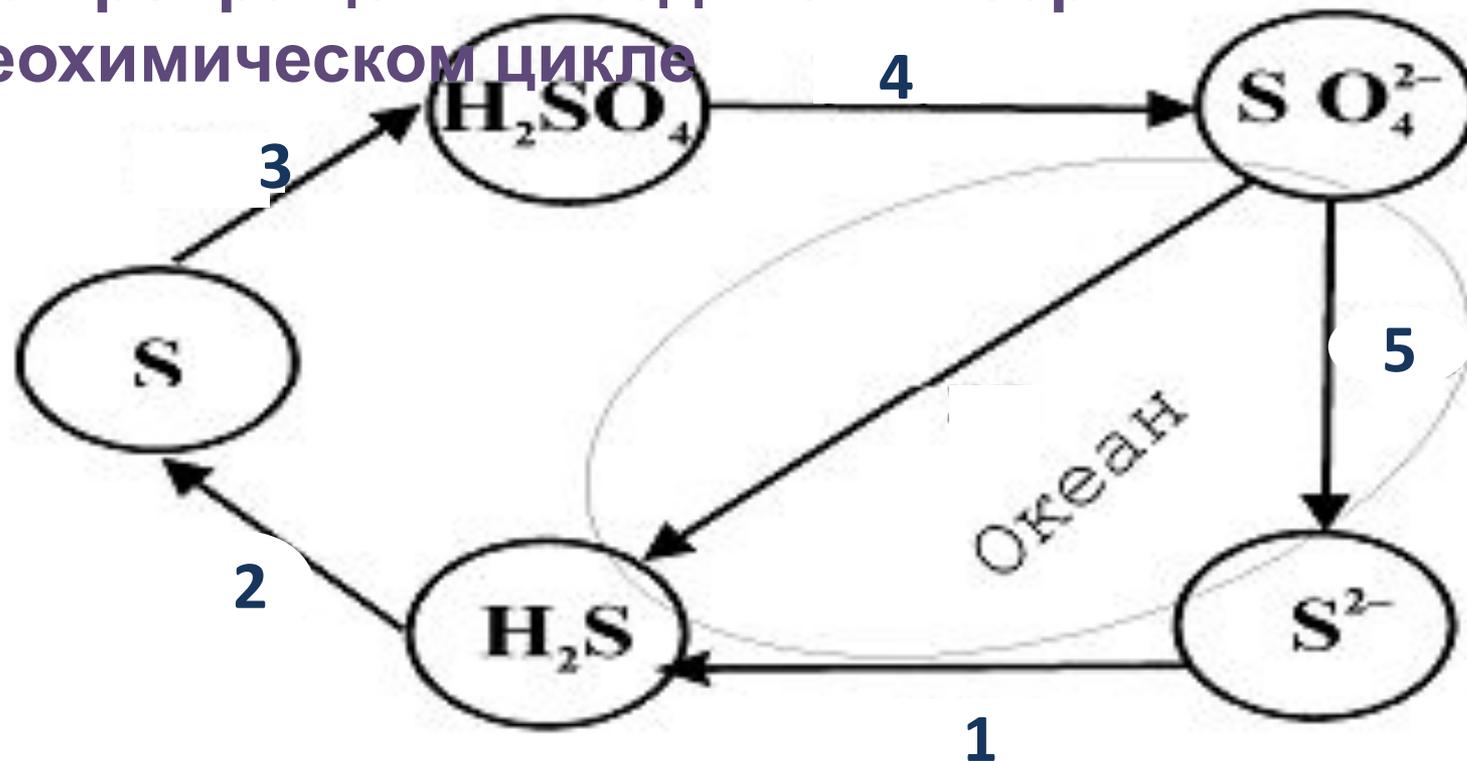
Основные черты биогеохимического круговорота серы:

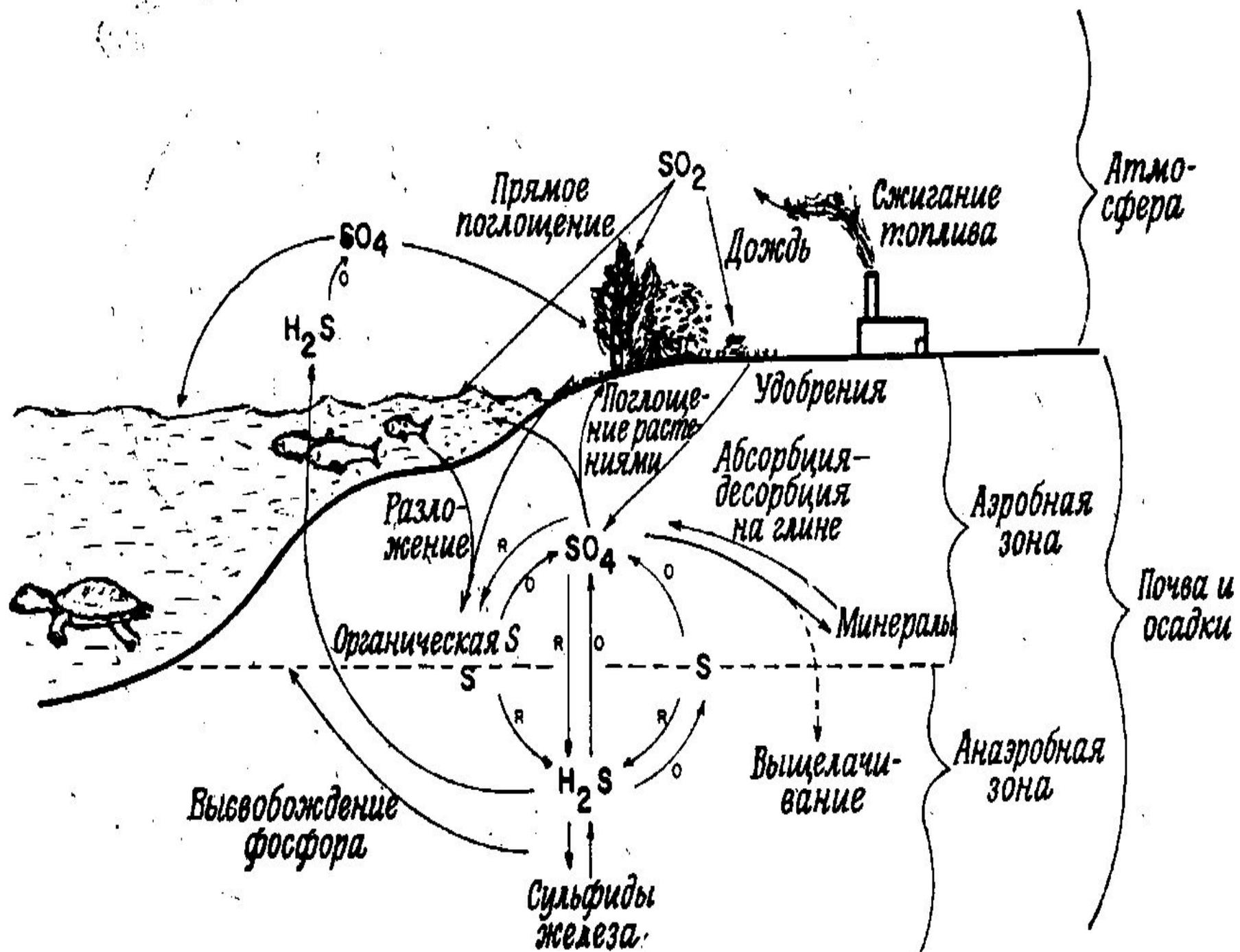
1) обширный **резервный фонд** в почве и **отложениях** и меньший – в атмосфере;

2) ключевая роль в быстро обмениваемом фонде принадлежит специализированным микроорганизмам;

3) взаимодействие геохимических и метеорологических процессов (дождь, эрозия, осадкообразование, выщелачивание) с сугубо биологическими процессами (продукция и разложение).

Схема превращений соединений серы в биогеохимическом цикле





ЦИКЛ

ФОСФОРА

В биосфере фосфор находится:

– В атмосфере – практически нет.

– На суше в биомассе $5 \cdot 10^9$ т, в неживом веществе $4,7 \cdot 10^9$ т в виде АТФ, АДФ, фосфатов, гидрофосфатов и др.

– В воде – в мировом океане – в биомассе фотосинтетиков ($0,03-0,04 \cdot 10^9$ т) и в других органических соединениях в виде АТФ, АДФ, растворенные ионы – PO_3^{4-} , HPO_2^{4-} , и др. ($15 \cdot 10^9$ т).

– В геосфере в гранитном слое и осадочной оболочке (6,33, не менее чем в **190 минералах**: фторапатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гидроксилапатит – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, фосфорит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с примесями, др.).

РЕЗЕРВНЫЙ ФОНД – горные породы

Из первичных наиболее распространены *апатиты*, часто встречающиеся среди пород магматического происхождения. Эти минералы образовались в момент становления земной коры.

Вторичные минералы - *фосфориты* залегают среди пород осадочного происхождения, образовавшихся в результате

