



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО – УРАЛЬСКИЙ ГУМАНИТАРНО – ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

Мхи как накопители тяжёлых металлов

Выпускная квалификационная работа
по направлению 05.03.06 – Экология и природопользование
Направленность программы бакалавриата
«Природопользование»

Проверка на объём заимствований:

68,53 % авторского текста

Работа рекомендована к защите

« 07 » июль 2018 г.

зав. кафедрой Химии, экологии
и методики обучения химии

С Сутягин А.А.

Выполнила:

Студентка группы ОФ-401/058-4-1

Хафизова Юлия Рафаилевна

Ю. Хафизова

Научный руководитель:

к. х. н., доцент

С
Александрович

Сутягин

Андрей

Челябинск

2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕГО ОСОБЕННОСТИ.....	5
1.1. Особенности загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами.....	5
1.2. Пути поступления тяжёлых металлов в растения.....	8
1.3. Мхи как биоиндикаторы загрязнения тяжёлыми металлами.....	11
1.4. Влияние тяжёлых металлов на биологические системы.....	14
Заключение по первой главе.....	23
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	24
2.1 Отбор проб и пробоподготовка к анализу.....	24
2.2. Методы исследования количественного содержания некоторых тяжёлых металлов.....	25
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....	31
3.1. Основные источники поступления тяжёлых металлов на исследуемых территориях.....	31
3.2. Основные особенности производства нефтяной и газовой промышленности.....	35
3.3. Количественное определение содержания меди, цинка, свинца и кобальта во мхах исследуемых территорий.....	37
Заклучение по третьей главе.....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	45
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	49

ВВЕДЕНИЕ

Урбанизированные территории и промышленные предприятия оказывают антропогенную нагрузку в виде загрязнений на все компоненты окружающей среды. Хозяйственная деятельность человека приносит как новые чуждые для неё вещества, так и увеличивает первоначальные содержания веществ, т.е. естественные кларки химических элементов.

Кроме природных веществ в окружающую среду попадают вещества антропогенного происхождения. Например, источником загрязнения воздушного бассейна являются автотранспорт, теплоэнергетика, различные виды промышленности (горно-добывающая, металлургическая, нефтеперерабатывающая, нефтехимическая, химическая, силикатная). При попадании в окружающую среду происходит преобразование поступающих в нее веществ с образованием безвредных соединений (детоксикация), либо еще более токсичных компонентов (вторичное загрязнение среды).

Загрязнение тяжёлыми металлами является одним из видов химического загрязнения атмосферного воздуха. Эти металлы могут поступать с выбросами предприятий, автомобильными выхлопами и т.д. и переносятся воздушными массами в виде аэрозолей на большие расстояния. Из воздушной среды они могут выводиться путем различных процессов, среди которых большую роль играют процессы сорбции биологическими системами.

Среди природных объектов, отличающихся высокой поглотительной способностью к атмосферным поллютантам являются мхи. Они практически не поглощают поллютанты из почвы, вследствие чего их можно рассматривать как биоиндикаторы состояния атмосферы. Исследование мхов на наличие в них содержания тяжёлых металлов является методом биоиндикации окружающей среды, которое в условиях

техногенной нагрузки от промышленных предприятий и урбанизированных территорий позволяет решать задачи экологического мониторинга окружающей среды.

Целью данной работы является изучение содержания некоторых тяжёлых металлов во мхах, произрастающих на территории города Ноябрьска (ЯНАО) и на территории Центрального и Metallургического районов города Челябинска.

Для достижения цели определен ряд задач.

1. Провести литературный анализ особенностей загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами и путей их поступления в растения.

2. Провести количественный анализ содержания тяжёлых металлов (медь, кобальт, свинец, цинк) в отобранных образцах мхов.

3. Сравнить показатели содержания тяжёлых металлов для мхов различных участков.

Объект исследования: мхи, произрастающие на территории парков Гагарина и Тищенко на территории города Челябинск и в пригородной зоне города Ноябрьск (Ямало-Ненецкий автономный округ).

Предмет исследования: содержание тяжёлых металлов во мхах.

Для реализации поставленных задач использованы следующие методы:

1. Фотометрический метод анализа в варианте градуировочного графика.

2. Титриметрический метод анализа в варианте комплексонометрии.

3. Сравнительный анализ.

ГЛАВА 1. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

1.1. Особенности загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами

Загрязнение окружающей среды можно классифицировать по следующим признакам и источникам:

- биологическое – его источником являются живые организмы, бактерии, вирусы;
- физическое – загрязнение с изменением характеристик окружающей среды (световое, электромагнитное, шумовое, радиационное, электромагнитное);
- химическое – поступление ксенобиотиков, которые не свойственны среде, выброс веществ в концентрациях, меняющих естественный кларк содержания в окружающей среде;
- механическое – загрязнение окружающей среды отходами человеческой деятельности при производстве и потреблении продукции.

Загрязнение тяжёлыми металлами относится к химическому загрязнению окружающей среды, которое приобретает все большую интенсивность воздействия, так как темпы хозяйственной деятельности человека только возрастают. В то же время, тяжелые металлы входят в цепь превращений, характеризующих взаимосвязь между различными видами загрязнений. Так, попадающий в среду мусор является первоначально источником механического загрязнения среды. В процессе его разложения тяжёлые металлы могут высвободиться из отходов производства и потребления, что может вызвать химическое загрязнение среды. Протекающие процессы химического взаимодействия могут приводить к физическим процессам: выделению или поглощению тепла, изменению механического состава почв. Воздействуя на биоту, тяжёлые

металлы могут приводить к изменению биологического статуса системы, что вызывает биологическое загрязнение среды. В результате, любой из видов загрязнения может быть обусловлен поступлением в среду тяжёлых металлов.

Тяжёлые металлы могут накапливаться в почве, растениях, в организмах животных и человека, поступать в водные источники, в том числе и в питьевые. Источники из поступления крайне разнообразны, но все их можно разделить на две группы по происхождению: природные и антропогенные.

К природным источникам поступления тяжёлых металлов относят естественные процессы, такие как выветривание горных пород и минералов, эрозионные процессы, вулканическая активность.

Среди антропогенных источников поступления тяжёлых металлов особо выделяются процессы сжигания топлива, в частности угля в энергетической отрасли, металлургическая отрасль (как чёрная, так и цветная). Более половины всех тяжёлых металлов, поступающих в атмосферы, относится к транспортной сфере. К другим отраслям, вносящим свой вклад в загрязнение среды, относятся горнодобывающая и горноперерабатывающая промышленность, машиностроение, предприятия химической отрасли, силикатное производство, целлюлозно-бумажная промышленность.

Часть металлов поступает в окружающую среду от твёрдых отвалов и терриконов, а также в жидкой форме из отстойников. Но наибольший вклад вносят аэрозольные выбросы, несущие твёрдые частицы, распылённые в газовой фазе или распылённые на каплях воды. Техногенные выбросы, поступающие в природную среду распыляются в виде тонких аэрозолей, которые переносятся воздушными массами атмосферы на значительные расстояния, вызывая глобальное загрязнение тяжёлыми металлами.

Аэрозольное загрязнение является наиболее мощным по своей интенсивности. Аэрозольный перенос веществ в атмосфере формирует потоки веществ, которые в свою очередь формирует уровни загрязнения окружающей среды: локальный, региональный, глобальный.

Загрязняющие вещества в атмосфере, перемещаемые под влиянием техногенных факторов переносятся более активно в сравнении с влиянием естественных условий. Техногенная пыль содержит ртуть, цинк, олово, кадмий, мышьяк в концентрациях, превышающих природные уровни на порядки. В итоге изменяется природное соотношение элементов в атмосфере, а также формируются пылевые потоки, в которых наблюдается преобладание техногенных элементов над литогенными на несколько порядков.

Тяжёлые металлы могут накапливаться в почве, наиболее сильное накопление происходит в верхнем гумусовом горизонте. Особенностью тяжёлых металлов в том, что они очень медленно удаляются из окружающей среды. Удаление происходит при выщелачивании, потреблении элементов растениями, эрозионных процессах и дефляции (разрушение горных пород и почв под действием эоловых процессов).

Тяжёлые металлы характеризуются крайне низкой скоростью удаления из окружающей среды, которую можно численно выразить в виде периода полуудаления (удаления половины количества от начальной величины поступления). Периоды полуудаления для некоторых элементов: цинк – 70-510 лет; кадмий – 13-110 лет; медь – 310 – 1500 лет; свинец – 740-5900 лет.

Одной из отраслей, вносящих свой вклад в загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами, является нефтегазовая отрасль. Само по себе загрязнение нефтью и нефтепродуктами представляет такую же экологическую проблему как и загрязнение тяжёлыми металлами, в результате масштабности загрязнения. Поступление нефти и её производных продуктов в окружающую природную среду происходит в

таких процессах как транспортирование нефти по трубопроводам и с помощью наземных транспортных судов, аварии при перевозках, операции на нефтяных терминалах. Хозяйственно-бытовые, промышленные, городские стоки содержат в себе отходы, загрязнённые нефтепродуктами. Свой вклад в загрязнение почв нефтепродуктами вносит железнодорожный транспорт, подвагонное оборудование которого обладает замазученностью, а также автомобильный транспорт выхлопы которого имеют продукты неполного сгорания углеводородов. Основными источниками загрязнения атмосферы являются факелы, сжигающие газ.

Нефть и нефтепродукты содержат в себе тяжёлые металлы и являются источником поступления данных элементов в окружающую среду. Sn, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, V, Hg, Zn, Cr, Cu, Pb и другие элементы обнаруживаются в озоленной нефти. Такие элементы как Ni, V, Zn в составе нефти являются результатом разложения живых организмов ранних геологических эпох. В составе тяжёлой нефти Ni и V обладают кондициями, которые достаточны для промышленного извлечения.

1.2. Пути поступления тяжёлых металлов в растения

Питательные растворы, почвы служат основным источником поступления микроэлементов в растения. Главенствующим фактором, который определяет биологическую доступность почв является связь микроэлементов с её компонентами.

Поступление загрязняющих веществ в органы растений характеризуется достаточной сложностью, при этом можно выделить ряд важнейших факторов, регулирующих поступление поллютантов:

- характер и количественное содержание загрязняющего вещества,
- морфологические особенности растений,
- физиологические особенности растений,
- возраст растений,
- условия окружающей среды.

Поглощение тяжёлых металлов наземными растениями происходят двумя путями: через корневую систему и через поверхность листовых пластинок.

Поглощение тяжёлых металлов через корневую систему понимает под собой пассивное поступление ионов в клетку по градиенту концентрации и активный перенос элементов против градиентов концентрации. Соотношение активного и пассивного механизмов поступления тяжёлых металлов во многом зависит от их концентрации в почве, а также от видовых особенностей анатомического строения корня. При низком содержании тяжёлые металлы поглощаются растениями активно посредством метаболических механизмов. При больших количествах тяжёлых металлов их поступление осуществляется пассивно путем диффузии в свободное пространство корня [1].

Поглощение тяжёлых металлов из почвы растениями происходит в форме ионов или хелатных комплексов. Первые этапы поглощения тяжёлых металлов корнем носят неселективный характер. Поглощение осуществляется путем физико-химической адсорбции клеточной стенкой и апопластом. С участием обменной адсорбции корнями растений поглощаются кадмий, цинк, медь, ртуть и ряд других металлов. Последующие этапы поглощения характеризуются затратой энергии и избирательным поглощением элементов с участием ионных каналов и переносчиков [1].

Растения поглощают тяжёлые металлы избирательно и специфично. Они легко поглощают такие элементы как кадмий, бром, цезий, а барий, титан, селен, свинец напротив слабо.

Почвы и её характеристики оказывают существенное влияние на поглонительную способность растения. Так, важнейшую роль в миграции играет гранулометрический состав почв. В глиняных почвах металлы попадают в алюмосиликатную матрицу и фиксируются в ней, осложняя переход вещества в растение. Песчаные и супесчаные почвы представляют

собой «сито», которое легко пропускает металлы в нижние слои, где они становятся недоступными для корневой системы.

Способность перевода металла в растения обусловлена ёмкостью катионного обмена почвы, который обусловлен структурой почвенно-поглощающего комплекса. При его насыщении катионами металлы начинают легче переходить в растение. Ёмкость обмена связана с общим химическим составом, который обуславливает конкуренцию ионов за связывание с ППК. Кроме того, органическое вещество почв, также может регулировать миграцию металлов. Так, в гумусированных почвах на поступление металлов в растения оказывает влияние фракционный состав. Гуминовые кислоты обеспечивают связывание тяжёлых металлов, образуя малорастворимые гуматы. Наличие же фульвокислот может приводить к возрастанию миграционной способности и переходу металлов в растение. Большое влияние оказывает кислотность почвы. Так, в кислой среде образуются подвижные формы металлов (водорастворимые соли), в то время, как в щелочной среде образуются нерастворимые гидроксиды с пониженной миграционной способностью и затрудненным переходом в растения.

На поступление металлов в растения влияют такие понятия как антагонизм и синергизм между ионами поступающих элементов. Например, свинец является антагонистом таких элементов как цинк, марганец, железо и подавляет их дальнейший транспорт. Элементами антагонистами являются марганец, кальций, цинк, кадмий, железо и медь.

Скорость поглощения и транспорта тяжёлых металлов у растений имеет видовую специфику, а также зависит от элемента. Например, цинк и кадмий поглощаются и транспортируются одинаковыми путями, однако подвижность цинка выше, чем у кадмия [1].

Часть токсичных элементов проникает в организм растения через листья из атмосферы. На поверхность листа загрязнители поступают в виде твёрдых или аэрозольных частиц. В зависимости от размеров и

состава они могут смываться на землю, растворяться и поглощаться клетками листа, поступать через устьица во внутреннюю среду, иногда закупоривая устьица, менять оптические свойства листа за счёт покрывания его слоем пыли, взаимодействовать между собой, иногда меняя активность.

Процесс поступления загрязнителей через лист начинается с сорбции загрязнителей поверхностью листа, которая представляет собой физический процесс, обусловленный градиентом концентраций. При высокой концентрации металла в воздухе он начинает активно сорбироваться на поверхности. Кроме того, процесс сорбции зависит от размера листовой пластины: увеличение пластины приводит к возрастанию сорбции за счёт возрастания площади соприкосновения.

Второй стадией является диффузия металла через устьица или межклетники. В данном случае процесс интенсифицируется при возрастании удельной поверхности, т.е. возрастания объёма пор и толщины листовой кутикулы. После проникновения металла внутрь листа происходит его растворение и транспорт в виде раствора в соединительную ткань и сосуды. Далее по градиенту концентраций происходит накопление тяжёлых металлов в тканях и их включение в растительный метаболизм.

1.3. Мхи как биоиндикаторы загрязнения тяжёлыми металлами

Биоиндикация является методом оценки качества и состояния природной среды по состоянию биоты. Одним из видов биоиндикации является фитоиндикация. Преимуществами этого метода являются низкая стоимость, возможность дать характеристику состояния окружающей среды за краткий промежуток времени (экспрессивность), высокая степень получения информации. Флористические и геоботанические индикаторы из всех уровней фитоиндикации наиболее доступные, удобные и чутко реагирующие на изменения среды.

В качестве биоиндикаторов для биоиндикационных исследований применяют такие растения как:

- Лишайники – лишеноиндикация
- Водоросли – альгоиндикация
- Цветковые
- Голосеменные
- Мхи – бриоиндикация

К мхам относятся низкие (высотой до 10–20 см) растения, состоящие из одного или нескольких стебельков со спирально расположенными на них листьями. Корней мхи не имеют: у некоторых из них корни заменяются волосковидными многоклеточными образованиями, так называемыми ризоидами. На болотах встречаются мхи двух порядков: зеленые (бурые) и сфагновые (белые торфяные) мхи. В порядок зелёных мхов входит несколько семейств, название одного из них часто относят ко всему семейству зелёных мхов, называя их гипновыми мхами. Все сфагновые мхи принадлежат к одному семейству, объединяющему один только род *Sphagnum*. Сфагновые мхи выступают в качестве «контролёра» чистоты атмосферного воздуха [2].

Бриоиндикация применяется достаточно редко в сравнении с другими видами фитоиндикации. Мхи получают влагу и аккумулируют вещества из атмосферного воздуха, так как не имеют корневой системы, таким образом исключается возможность поступления веществ и влаги другими путями. Поглощая вещества в основном атмосферным путем, мохообразные являются аккумулятивными биоиндикаторами, которые поглощают поллютанты из атмосферного воздуха.

По таким параметрам как содержание тяжёлых металлов в определенных видах мха, произрастающего на данной местности, можно сказать о том, каков уровень загрязнения данной территории и об их источниках поступления.

Разные виды мхов обладают неодинаковой чувствительностью к загрязняющим веществам. Мхи с гидрофитной структурой и высокой способностью к влагонасыщению аккумулируют значительно больше металлов по сравнению с мхами ксерофитной структуры. Однако высокая влагообеспеченность гидрофитных мхов обуславливает меньшую степень повреждаемости. При иссушении у ксерофитных мхов происходит отделение клеточной мембраны от клеточной стенки и появляющиеся воздушные пространства образуют барьер на пути поступления загрязнителей. Недостаток воды приводит к большей повреждаемости при иссушении мхов. Различие в чувствительности мхов к загрязняющим веществам проявляется на разных стадиях развития. Так, молодые мхи выдерживают большую концентрацию токсичных веществ, чем старые [1].

Мхи наряду с лишайниками широко используются в биоиндикации загрязнения окружающей среды. Мхи проявляют сходные с лишайниками экологические и физиологические свойства. Как и лишайники, мхи отличаются высокой активностью катионного обмена в талломах, что приводит к повышенной аккумуляции и депонированию загрязнителей в теле мхов. Мхи чутко реагируют на изменение экологических условий, содержания токсичных веществ и элементов в окружающей среде. Для оценки степени загрязнения воздуха широко применяется метод химического анализа мхов. Сопоставление химического состава мхов на загрязненных территориях и естественных участках позволяет установить уровни загрязнения и выявить зональность загрязнения.

Мхи обладают уникальным свойством накапливать загрязнители не только в живом, но и в высушенном состоянии. Эта способность положена в основу метода «моховых мешочков». На исследуемых участках размещают сухие мхи, находящиеся в мешочках и затем регистрируют уровень накопления загрязнителей в них. Особенно эффективен этот метод в местах с чрезвычайно высоким уровнем загрязнения, где живые мхи отсутствуют. Прекрасным индикационным показателем является

проективное покрытие мхов, которое чётко отражает уровень токсического воздействия. Успешно применяется метод трансплантации мхов из естественных условий в антропогенные экосистемы [1].

Экологические ряды по аккумулярующей способности зелёных мхов к тяжёлым металлам следующие:

- *Amblystegium serpens* Mn > Zn > Cu;
- *Orthotrichum speciosum* Zn > Cu > Mn;
- *Orthotrichum obtusifolium* Fe > Zn > Cu > Mn;
- *Pyralisia polyantha* Fe > Zn > Cu > Mn;
- *Bryum argenteum* Sr > Zn > Mn;
- *Dicranum scoparium* Sr > Fe > Mn > Cu;
- *Abietinella abietina* Sr > Fe > Mn > Cu.

Зеленые мхи, в отличие от сосудистых растений, не накапливают свинец, мышьяк, так же, как и сосудистые растения не аккумулируют никель, титан, ванадий, хром. При этом отмечается сопряженная аккумуляция всеми тяжёлых металлов в парах: железо – марганец, цинк – медь. Индикаторные (чувствительные) виды;

- по отношению к стронцию все эпигейные виды *Bryum argenteum*, *Dicranum scoparium*, *Abietinella abietina*;
- по отношению к цинку – *Bryum argenteum*;
- по отношению к марганцу – *Amblystegium serpens*, *Bryum argenteum*, *Abietinella abietina*;
- по отношению к железу – *Orthotrichum obtusifolium* и *Abietinella abietina*.

1.4. Влияние тяжёлых металлов на биологические системы

В последние годы все сильнее подтверждается биологическая роль большинства металлов. Исследованиями установлено, что влияние металлов разнообразно и зависит от содержания в окружающей среде и степени нуждаемости в них живых организмов. Фитотоксичное действие

тяжёлых металлов проявляется, как правило, при высоком уровне техногенного загрязнения ими почв и во многом зависит от свойств и особенностей поведения металла. Но в природе ионы металлов редко встречаются изолированно друг от друга, поэтому разнообразные комбинативные сочетания и концентрации металлов приводят к изменениям свойств отдельных элементов в результате их синергического или антагонистического воздействия на живые организмы [12]. Например, смесь цинка и меди в пять раз токсичнее, чем сумма их токсичности, что обусловлено синергизмом при совместном влиянии [7, 11, 15]. Таким образом, влияние тяжёлых металлов на живые организмы весьма разнообразно. Это обусловлено химическими особенностями металлов, отношением к ним организмов и условиями окружающей среды. Приведём краткую характеристику влияния рассмотренных в работе тяжёлых металлов на живые организмы [9, 16, 18].

Медь - один из важнейших незаменимых элементов, необходимых для живых организмов. В растениях она активно участвует в процессах фотосинтеза, дыхания, восстановления и фиксации азота. Медь входит в состав ряда ферментов – оксидаз (цитохромоксидазы, церулоплазмина, супероксидадисмутазы, уратоксидазы), участвуя в биохимических процессах, осуществляющих реакции окисления субстратов молекулярным кислородом. Данные по токсичности элемента для растений немногочисленны. В настоящее время основной проблемой считается недостаток меди в почвах или её дисбаланс с кобальтом. Основные признаки дефицита меди для растений – замедление и прекращение формирования репродуктивных органов, появление щуплого зерна, пустозернистых колосьев, снижение устойчивости к неблагоприятным факторам внешней среды. Наиболее чувствительные к ее недостатку пшеница, овёс, ячмень, люцерна, столовая свекла, лук и подсолнечник [18]. В организме взрослого человека половина от общего количества меди содержится в мышцах и костях, 10% – в печени. Основные процессы

всасывания этого элемента происходят в желудке и тонкой кишке. Её усвоение и обмен тесно связаны с содержанием в пище других макро- и микроэлементов и органических соединений. Существует физиологический антагонизм меди с молибденом и сульфатной серой, с марганцем, цинком, свинцом, стронцием, кадмием, кальцием, серебром. Избыток этих элементов, наряду с низким содержанием меди в кормах и продуктах питания, может обусловить дефицит последней в организмах человека и животных, что приводит к анемии, снижению интенсивности роста, потере живой массы, а при острой нехватке металла (менее 2-3 мг в сутки) возможно возникновение ревматического артрита и эндемического зоба. Чрезмерное поглощение меди человеком приводит к болезни Вильсона, при которой избыток элемента откладывается в мозговой ткани, коже, печени, поджелудочной железе и миокарде [11].

Особый интерес к такому металлу, как цинк, связан с его ролью в нуклеиновом обмене, процессах транскрипции, стабилизации нуклеиновых кислот, белков, компонентов биологических мембран, а также в обмене витамина А. Цинк присутствует во всех нуклеотидилтрансферазах, а его открытие в обратных транскриптазах позволило установить тесную взаимосвязь с процессами канцерогенеза. Элемент необходим для стабилизации структуры ДНК, РНК, рибосом, играет важную роль в процессе трансляции и незаменим на ключевых этапах экспрессии гена. Цинк обнаружен в составе более 200 ферментов, включая гидролазы, трансферазы, оксидоредуктазы, лиазы, лигазы и изомеразы [31]. Уникальность цинка заключается в том, что ни один элемент не входит в состав такого количества ферментов и не выполняет таких разнообразных физиологических функций [9]. Повышенные концентрации цинка оказывают токсическое влияние на живые организмы. У человека они вызывают тошноту, рвоту, дыхательную недостаточность, фиброз легких, является канцерогеном [11]. Избыток цинка в растениях возникает в зонах промышленного загрязнения почв, а также при неправильном применении

цинксодержащих удобрений. Большинство видов растений обладают высокой толерантностью к его избытку в почвах. При очень высоком содержании металла в почвах симптомом цинкового токсикоза является хлороз молодых листьев. При избыточном его поступлении в растения снижается усвоение меди и железа, проявляются симптомы их недостаточности. В организмах животных и человека цинк оказывает влияние на деление и дыхание клеток, развитие скелета, формирование мозга и поведенческих рефлексов, заживление ран, воспроизводительную функцию, иммунный ответ, взаимодействует с инсулином. При дефиците элемента возникает ряд кожных заболеваний. Токсичность цинка для животных и человека невелика, т.к. при избыточном поступлении он не кумулируется. В литературе имеются сообщения о токсическом влиянии этого металла: у животных снижается прирост живой массы, появляется депрессия в поведении, возможны аборт [7, 11]. В целом же наибольшую проблему для растений, животных и человека в большинстве случаев представляет дефицит цинка, нежели его токсичные количества.

Кобальт используют в сталелитейной промышленности, в производстве полимеров. При попадании внутрь больших количеств он отрицательно влияет на содержание гемоглобина в крови и может вызвать заболевания крови. Предполагают, что кобальт вызывает базедову болезнь. Этот элемент относится к I классу опасности ввиду его чрезвычайно высокой реакционной способности [11]. Свободный кобальт не имеет доказанной биологической роли, но он входит в состав витамина B12 – кобаламина, который принимает участие в ферментативных реакциях по переносу водорода и метильной группы между веществами, является кофактором ферментов. При дефиците кобальта может возникать, анемия, расстройство ЦНС, мышечные расстройства, депрессии в пожилом и замедленное развитие в детском возрасте. Избыток кобальта может вызвать нарушение кроветворения, поражение органов дыхания, расстройства ЦНС, нарушение обоняния.

Также можно рассмотреть краткую характеристику влияния ещё нескольких тяжёлых металлов, анализы которых не проводились:

Растительность вблизи заводов вторичной переработки свинца может быть загрязнена мышьяком, являющимся примесью к свинцовым минералам, используемым при производстве аккумуляторов. Повышение содержания данного элемента в почве приводит к сбрасыванию игл и гибели тонких корней хвойных, замедлению роста растения и не способствует развитию микоризы.

Наличие в окружающей среде кадмия вызывает проблемы не только с растительностью, но и с медициной, так как он вызывает сердечно-сосудистые болезни и гипертонию. Источниками данного металла в атмосфере являются металлургическая промышленность и автомобильный транспорт. Во всех промышленных процессах, в которых используется «технический» цинк, имеется и кадмий, так как оба этих элемента присутствуют в сырье. Концентрация кадмия в растительности вдоль дорог уменьшается по мере увеличения расстояния от дороги, поскольку более крупные частицы выпадают ближе к дороге. Вследствие широкого применения фосфатных удобрений и пестицидов кадмий может стать основным загрязняющим окружающую среду веществом. Аэрозольные частицы, содержащие кадмий, осаждаются пылью и атмосферными осадками. На их распределение сильно влияет ветер. Отложившийся на почве или растительности кадмий попадает в пищевую цепь, абсорбируясь корнями или листьями. Симптомы поражения кадмием включают замедление роста растения и хлорозы. Снижается фотосинтез и скорость транспирации, хотя опрыскивание кадмием побегов дуба болотного не вызывало появления видимых симптомов на листьях или корнях при концентрации кадмия в растворе 100 млн^{-1} , что привело к содержанию кадмия в листе 200 млн^{-1} , а в побегах 50 млн^{-1} . Повреждение растения кадмием зависит от его воздействия на корни, так как кадмий предположительно мешает поглощению некоторых основных элементов.

Влияние хрома на растительность мало исследовалась, хотя установлены уровни токсичности в питательных растворах и замечено его некоторое поражающее действие.

Средние показатели содержания никеля в растениях составляют 0,05-5 мг/кг сухой массы (в травах – 0,1-1,7, клевере – 1,2-2,7, овощах – 0,2-4, зерновых – в среднем 0,5 мг/кг). Обычным признаком токсичности никеля является хлороз, который связан с недостатком железа в растениях при токсичных концентрациях никеля в окружающей среде. Резко снижается абсорбция других питательных веществ, тормозится рост растений, нарушается метаболизм. Фитотоксичные концентрации никеля для растений изменяются в широких пределах. Для большинства видов они составляют 10-100 мг/кг сухой массы. Однако есть растения, толерантные к никелю и накапливающие его в больших количествах – некоторые бобовые, капустные и др. – до 6,5 тыс. мг/кг сухой массы листьев. Никель является незаменимым компонентом фермента уреазы, который отвечает за гидролиз мочевины.

Внекорневые обработки никелем повышают активность уреазы и предотвращают накопление мочевины. Особенно четко стимулирующий эффект никеля сказывается на эффективности процессов фиксации азота, поэтому бобовые особенно нуждаются в этом элементе. Новые данные получены о защитных функциях никеля – он может оказывать фунгицидный эффект непосредственно воздействуя на патогены при внесении в почву или стимулируя защитные механизмы растений.

Сурьма не считается жизненно необходимым металлом, но известно, что её растворимые формы активно извлекаются растениями из почвы. Так, содержание сурьмы в тканях деревьев и кустарников, которые растут в районах рудной минерализации, составляет 7–50 мг/кг сухой массы, при этом её среднее содержание в наземных частях растений оценивается в 0,06 мг/кг сухой массы.

По своему поведению в растительном организме сурьма подобна мышьяку: она взаимодействует с тиоловыми группами белков и, возможно, участвует в некоторых ферментативных реакциях как конкурент жизненно важных метаболитов.

В съедобных растениях концентрация сурьмы колеблется в пределах 0,02–4,30 мкг/кг сырой массы, причем самые высокие уровни характерны для капусты, а самые низкие – для яблок.

Содержание сурьмы в зерне кукурузы и клубнях картофеля не превышает 2 мкг/кг сухой массы, а в травах достигает 29 мкг/кг.

Концентрация сурьмы в корневой системе ячменя и льна равняется соответственно 122 и 167 мкг/кг сухой массы, что значительно выше содержания в листьях, где она составляет 10 и 27 мкг/кг сухой массы. В корневой системе некоторых растений, растущих на торфяных почвах, содержание сурьмы в несколько раз ниже, тогда как в листьях оно близко к показателям, приведенным выше.

Данные о фитотоксичности сурьмы отсутствуют; однако в растениях, которые растут на почвах, загрязненных промышленными выбросами или осадком сточных вод, её содержание может быть очень высоким.

Среднее содержание висмута в высших растениях не превышает 0,02 мг/кг сухой массы, а в съедобных частях растений составляет 0,06 мг/кг сухой массы.

При поступлении в растительный организм висмут распределяется следующим образом: максимальное накопление свойственно корням, стебли содержат существенно меньшие количества, в листьях содержание вновь возрастает и уменьшается в цветках и плодах.

Считается, что висмут относительно легко усваивается корневой системой растений, но не задерживается в ней, передвигается по стеблю, не накапливаясь в проводящих тканях, и движется к листьям, где происходит фотосинтез. Существуют отдельные указания на участие

висмута в регуляции фотосинтеза, однако окончательно этот факт не доказан. Некоторые данные есть и относительно антибактериального действия висмута в растениях.

Содержание олова в растениях колеблется в широких пределах, наибольшее количество содержится в семенах подсолнечника и гороха.

Растения неодинаково абсорбируют олово. Например, брусника и черника, собранные в лесу, расположенном даже в 25 км от автострад с большим движением, содержат около 40 мг олова на 1 кг ягод (норма – 2 мг/кг).

Листья, пожелтевшие не в сезон, говорят о накоплении в них олова и о вытеснении магния, так как потеря магния растениями вызывает хлороз.

В овощах концентрация олова невелика и обычно равна 1 мкг/г и ниже.

Ртуть в растительных организмах содержится около 0,000001%. Минимальное ее количество (0,01–0,02 мг/кг) накапливается в растениях, произрастающих на почвах с низкими концентрациями ртути (до 0,10 мг/кг), но по мере повышения концентрации в почве содержание ртути в надземных и корневых органах растений увеличивается до 0,018–3,0 мг/кг. В почвах большая часть ртути депонируется гуминовыми кислотами и гумином. Увеличение содержания гуминовых кислот в почве снижает количество ртути, усваиваемой растениями, за счёт образования ртутьорганических комплексов. Под воздействием микроорганизмов такие комплексы могут разрушаться с образованием металлической ртути, которая, испаряясь, вновь поступает в атмосферу.

Ризомы водорослей могут поглощать ртуть из загрязненного донного грунта и служат ее источником для многих эпифитных организмов. У высших растений тонкие корни в большей степени, чем крупные, накапливают ртуть и играют роль барьера. Ртуть, поступающая из атмосферы в виде паров, сорбируется и прочно удерживается высшими

споровыми (мхи) и хвойными растениями. Ртуть вызывает ингибирование клеточного дыхания, понижение ферментативной активности и др.

Органические соединения ртути используются в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, пестицидов. Для рекультивации земель, загрязненных ртутью, используют растения – концентраторы селена. Они способствуют «вытягиванию» ртути из более глубоких в верхние горизонты почвы и затем превращают ее в малорастворимый селенид ртути, не участвующий в биохимических процессах.

Содержание молибдена в растениях колеблется от 0,00001 до 0,001% (в пересчете на сухое вещество). Он накапливается преимущественно в молодых растущих органах (особенно богаты им семена растений), входит в состав ферментов, под действием которых происходит восстановление в клетках нитратного азота, играет большую роль в азотном обмене и синтезе белковых веществ, способствует усвоению азота, растворенного в воде, участвует в синтезе нуклеиновых кислот. Под влиянием молибдена в растениях увеличивается содержание углеводов, каротина и аскорбиновой кислоты, белковых веществ, хлорофилла и повышается интенсивность фотосинтеза.

При недостатке молибдена в растениях накапливается большое количество нитратов, образуются пятна на старых и средних по возрасту листьях, а их края закручиваются вверх, мелкие жилки теряют зелёную окраску, между жилками образуются ярко-жёлтые пятна. Молибден особенно важен для бобовых растений, т.к. концентрируется в клубеньках бобовых, способствуя их образованию.

Большие дозы молибдена весьма токсичны для растений. Избыток молибдена вызывает у томатов пятнистость, а у цветной капусты – нитевидность листьев.

Сверхконцентраторами молибдена являются: багульник болотный, горец птичий, плоды жостера слабительного, крапива двудомная, мята перечная.

Заключение по первой главе

Основными источниками поступления тяжёлых металлов в окружающую среду являются производственные предприятия различных отраслей промышленной деятельности человека, а также автомобильный транспорт.

Поступая в окружающую среду, тяжёлые металлы сохраняются в ней длительное время, активно аккумулируются биологическими системами и включаются в их метаболизм. Интенсивность поглощения обусловлена факторами внешней среды, структурой и составом почв, на которых произрастают растения и видовым составом растений.

Мхи являются активными накопителями тяжёлых металлов, при этом они могут выступать в качестве биоиндикаторов состояния атмосферного воздуха (метод бриоиндикации), так как основное поступление металлов обусловлено атмосферными потоками вещества и его абсорбцией из атмосферного воздуха при отсутствии корневого поглощения.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Отбор проб и пробоподготовка к анализу

Для выполнения количественного анализа содержания тяжёлых металлов во мхах были отобраны образцы мха на территории города Ноябрьск Ямало-Ненецкого автономного округа и в центральном и металлургическом районах города Челябинска. Отбор проб проводился в августе-сентябре 2017 года.

Для отбора проб были выбраны 3 точки на территории города Ноябрьска (Ямало-Ненецкий автономный округ) и на территории города Челябинска:

- проба № 1 – территория города Ноябрьска, выбранный участок отбора расположен возле дороги. (Приложение № 1);
- проба № 2 – территория центрального парка культуры и отдыха имени Ю. А. Гагарина в Центральном районе города Челябинска. (Приложение № 2);
- проба № 3 – территории парка культуры и отдыха имени О.И. Тищенко в Металлургическом районе города Челябинска. (Приложение № 3) .

Проба № 1 отбиралась с участка сфагнового болота, которое расположено возле участка дороги.

Проба № 2 отбиралась в парковой зоне, с поверхности выхода горной породы (гранита).

Проба № 3 отбиралась в парковой зоне с поверхности коры произрастающих на данной территории деревьев.

Отобранные пробы собирались в пакеты, затем просушивались при комнатной температуре. Целью высушивания мха является удаление влаги и достижение постоянного состава, который необходим для выполнения расчётов содержания исследуемых элементов на массу высушенного мха.

Для приготовления вытяжки брали 2 грамма мха, который измельчали. Целью измельчения мха является придание необходимой степени дисперсности для полного перевода металла в аналитическую форму, удобную для извлечения из пробы и дальнейшего количественного определения. Измельчение проводили механическим путём перетиранием в ступках.

Для обеспечения полноты извлечения металлов из мха образцы подвергали предварительному озолению в фарфоровых чашах для выпаривания. Целью данной операции является удаление из пробы мха органического вещества, которое не только придает окраску вытяжке, но и мешает экстракции за счёт абсорбции металла на органической фракции. Для озоления проводили мокрое сжигание: измельченную навеску пробы обрабатывали концентрированной азотной кислотой и нагревали до испарения кислоты и удаления выделяющихся оксидов азота. Образующуюся чёрную массу выдерживали в муфельной печи при температуре 450-5000С до осветления окраски полученной смеси.

Полученную при озолении мха массу подвергали растворению в 10 мл соляной кислоты концентрацией 0,1 Н, которую затем отфильтровывали и переливали в коническую колбу ёмкостью 50 мл, доводили полученный раствор дистиллированной водой до точного объёма, затем переливали полученный раствор 50 мл в коническую колбу на 100 мл и доводили до риски дистиллированной водой. Из полученных почвенных вытяжек проводили определение тяжёлых металлов.

2.2. Методы исследования количественного содержания некоторых тяжёлых металлов

Отобранные образцы мха, прошедшие пробоподготовку, использовались для анализа содержания тяжёлых металлов, анализировались такие тяжёлые металлы как медь, кобальт, цинк, свинец.

Определение цинка и свинца проводили с помощью титриметрического метода анализа. Метод основан на точном измерении

объёма раствора с известной концентрацией реактива, который требуется для реакции с раствором анализируемого компонента до появления аналитического сигнала.

Реакции, применяемые в титриметрическом анализе, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) реакция должна протекать количественно и необратимо;
- 2) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных процессов;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакции (аналитический сигнал).

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

В основе расчётов в титриметрическом анализе лежит закон эквивалентов, описываемый в данном случае уравнением:

$$C_1V_1 = C_2V_2,$$

где C_1 и C_2 – концентрации раствора титранта и определяемого компонента; V_1 – объём раствора титранта, затраченный на титрование до аналитического сигнала; V_2 – объём анализируемой пробы.

Для того чтобы определить конец реакции, который протекает между титрантом и исследуемым компонентом в анализируемом растворе (точка эквивалентности), для её определения необходимо небольшими порциями добавлять титрант к раствору определяемого вещества. Экспериментально конец титрования считают тогда, когда происходит изменение цвета индикатора или какого – либо свойства раствора (рН, оптической плотности или образуется осадок) [32].

Для определения цинка в растворе может быть использован титриметрический метод анализа в варианте комплексонометрии, основанный на образовании окрашенного комплексного соединения цинка с трилоном Б (комплексон I). Измерение проводится в щелочной среде (рН

8) в присутствии индикатора хромогена чёрного в смеси с хлоридом натрия.

Для определения свинца комплексометрическое титрование с трилоном Б проводится в кислой среде (рН 5,5-6) в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

Для анализа цинка отбиралось 10 мл раствора вытяжки в коническую колбу вместимостью 250 мл, 5 мл аммонийного буферного раствора, на кончике шпателя 20-30 мг индикаторной смеси (смесь эриохромового черного Т с хлоридом натрия в соотношении 1:100), титровали раствором 0,05 М трилона Б до изменения окраски раствора из красно-фиолетовой в синюю от одной лишней капли титранта. Титрование повторяли три раза, по полученным данным находили средний объём титранта и проводили расчёт массы цинка по закону эквивалентов.

Для анализа свинца отбиралось 10 мл раствора вытяжки в коническую колбу вместимостью 250 мл, 5 мл ацетатного буферного раствора, несколько капель индикатора ксиленолового оранжевого, титровали раствором 0,05 М трилона Б до изменения окраски раствора из красной в жёлтую от одной капли титранта. Титрование повторяли три раза, по полученным данным находили средний объём титранта и проводили расчёт массы свинца по закону эквивалентов.

Определение количественного содержания меди и кобальта проводили фотометрическим методом.

Фотометрической реакцией называют химическую реакцию с участием определяемого элемента, которая приводит к количественному переходу элемента в соединение, обладающими хромофорными свойствами (цветоносные свойства). Соединение используется для определения фотометрической концентрации элемента в растворе.

Для определения количественного содержания меди и кобальта использовался фотометрический метод анализа, основанный на изменении

оптической плотности раствора в зависимости от концентрации исследуемого компонента по уравнению Бугера – Ламберта – Бера:

$$D = \epsilon l c,$$

где D – оптическая плотность раствора; ϵ – удельный коэффициент поглощения, характеризующий природу вещества; l – толщина оптического слоя, через который проходит свет заданной интенсивности; c – концентрация раствора исследуемого компонента.

Для проведения анализа строились градуировочные графики зависимости оптической плотности раствора исследуемого компонента от его концентрации. Для этого готовили рабочие растворы с заданной концентрацией меди и кобальта, к которым прибавлялся раствор окрашивающего реагента и измеряли оптическую плотность растворов при одинаковой длине волны света и толщине оптического слоя. Затем в аналогичных условиях обрабатывалась исследуемая проба, измерялась оптическая плотность и по графику определялось содержание исследуемого компонента [32].

Для определения меди использовали карбоматный метод, основанный на взаимодействии диэтилдитиокарбомата натрия с катионами меди с образованием комплексных соединений жёлтого цвета. Для устранения мешающего влияния железа и жёсткости воды добавляют раствор тартрата калия – натрия (сегнетовой соли). Предел обнаружения 0,02 мг/л. Диапазон измеряемых количеств меди в пробе 1-30 мкг.

Для построения графика готовили рабочий раствор сульфата меди с содержанием меди 1 мкг/мл. Для его приготовления использовали стандартный раствор меди его разбавлением в 100 раз. Отбирали 0-1-2-5-10-20-30 мл рабочего раствора, разбавляли дистиллированной водой до 50 мл, подкисляли 1-2 каплями соляной кислоты, прибавляли 1 мл сегнетовой соли, 5 мл NH_3 , 1 мл крахмала и 5 мл диэтилдитиокарбомата натрия. Измеряли оптическую плотность в кюветах 3 см при длине волны, 430 нм.

По полученным результатам строили градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации меди.

Для определения меди в вытяжке из мха её помещают в мерную колбу на 50 мл и обрабатывают также, как при построении градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность раствора в тех же условиях, по графику определяют значение концентрации и проводят пересчёт по формуле на массу мха в вытяжке.

Определение кобальта проводили при помощи нитрозо-R-соли, образующей с кобальтом соединение, окрашенное в красный цвет. Данным методом можно обнаружить 1 мкг кобальта в присутствии 100 мкг меди и 1000 мкг железа. При большем содержании меди и железа необходимо их предварительно удалять. Чувствительность метода составляет 0,5 мкг/ 25 мл объема [32].

Для построения градуировочного графика готовят рабочий раствор разбавлением основного дистиллированной водой в 10 раз (в 1 мл содержится 10 мкг кобальта). В мерные колбы объемом 25 мл вносят 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,5; 0,6; 0,9; 1,5; 2,0; 3,0; 4,5 мл рабочего раствора; 2 мл раствора нитрозо-R-соли, 1,5 мл раствора ацетата натрия. К смеси прибавляют 0,3 мл соляной кислоты, 1-2 капли азотной кислоты и кипятят раствор одну минуту. Прибавляют 1 мл азотной кислоты и продолжают кипячение еще одну минуту. Колбу с раствором охлаждают под краном, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при 500-530 нм и толщине оптического слоя 3 см. По полученным результатам строят градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации кобальта.

Для определения кобальта в кислотной вытяжке озоленного мха её помещают в мерную колбу на 25мл и обрабатывают также, как при построении градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность

раствора в тех же условиях, по графику определяют значение концентрации и проводят пересчет на 0,2 грамма мха.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ

3.1. Основные источники поступления тяжёлых металлов на исследуемых территориях

Челябинск – один из крупнейших промышленных городов России. Промышленность представлена металлургическим, машиностроительным, химическими предприятиями, производство электроники и измерительной техники.

Важнейшими предприятиями – загрязнителями города Челябинск являются Челябинский металлургический комбинат (ОАО «ЧМК»), Челябинский цинковый завод, ТЭЦ – 2 и 3.

Челябинский металлургический комбинат (ОАО «ЧМК») – крупнейшее в России предприятие полного металлургического цикла. Перечень применения продукции: подшипниковые и трубопрокатные заводы, тяжёлое химическое, энергетическое, автомобильное и сельскохозяйственное машиностроение, строительство, атомная энергетика, медицинское оборудование. В качестве основной продукции ЧМК производит широкий профильный сортамент (совокупность сортов, видов и размеров каких – либо однородных изделий). Предприятие чёрной металлургии. Коксохимическое производство, выбрасывающее вредные вещества второго класса опасности (медь, бор, кобальт, никель, молибден, сурьма, хром) [25].

Цинковый завод – предприятие цветной металлургии, который является одним из крупнейших производителей цинка в России, производство высокочистого цинка марки Special High Grade благодаря введению автоматизированного комплекса электролиза цинка. Сырьевой комплекс цинкового завода представлен Акжальским свинцово –

цинковым месторождением, которое расположено в республике Казахстан в Карагандинской области.

Технологический цикл производства металлического цинка: добыча – обогащение – выпуск готовой продукции в виде рафинированного цинка и сплавов на его основе. Продукция ЧЭЦЗ используется в следующих отраслях промышленности (в химической промышленности, при оцинковании стального листа для металлоконструкций и автомобилестроения, машиностроении). Загрязняющими веществами данного производства при выбросах являются оксид углерода и серная кислота [27]. Кроме этого в атмосферу выбрасывается металлургическая пыль, содержащая цинк и тяжёлые металлы, сопутствующие цинковым рудам (кобальт, медь, кадмий).

ТЭЦ – 2 – для производства энергии (тепловой и электрической) основным топливом служит бурый уголь, также энергетические котлы могут работать на природном газе. Вещества, образующиеся при сжигании топлива на ТЭЦ – 2: диоксид азота, серы, оксид углерода, зола от сжигания углей. Используемый для сжигания уголь обогащен практически всем спектром тяжёлых металлов, выбрасываемых в атмосферу в виде аэрозольных выбросов.

Одним из ведущих загрязнителей атмосферы крупных городов является автомобильный транспорт. Ежегодно один легковой автомобиль поглощает 4 тонны молекулярного кислорода, при этом выделяя в атмосферу 0,8 тонн оксида углерода, до 40 килограмм оксидов азота, до 200 килограмм углеводородов, а также сажу, тетраэтилсвинец, альдегиды. В выхлопных газах содержатся вещества, способствующие развитию раковых заболеваний (например, бензапирен). Негативное влияние транспорта на окружающую среду заключается в том, что для его работы нужно топливо, которое является токсичным. Нерациональное использование веществ также загрязняет природную среду. Работа

транспорта обуславливается шумом, вибрациями, электромагнитным излучением, тепловым загрязнением среды обитания.

Уровень загрязнения атмосферного воздуха в городе Челябинск на данный момент остается высоким, испытывая негативное воздействие под влиянием выбросов предприятий чёрной и цветной металлургии, энергетики, машиностроения, строительной индустрии и автотранспорта [9, 10].

В городе Челябинск состояние атмосферного воздуха соответствует очень высокому уровню загрязнения.

Критический уровень загрязнения атмосферного воздуха наблюдается в периоды неблагоприятных метеорологических условий, которые способствуют скоплению вредных примесей в приземном слое, в районах, подверженных влиянию крупных промышленных предприятий.

Автомобильный транспорт является одним из самых крупных загрязнителей окружающей среды города Челябинск. Воздействие автомобильного транспорта многообразно и проявляется в загрязнении атмосферного воздуха и почвы токсичными веществами отработавших газов транспортных двигателей [17].

Транспортная ситуация с каждым годом усложняется, так как темпы роста численности автотранспорта опережают темпы развития уличной дорожной сети города.

Общая протяженность сети автомобильных дорог на территории города Челябинска составляет 1291 км, в том числе улиц с усовершенствованным покрытием, рассчитанных на движение современных транспортных средств 772 км (60 %) [24].

По данным Министерства экологии Челябинской области в 2016 году продолжилось снижение объёмов выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников. За отчётный год организациями, действующими на территории Челябинской области, было выброшено в атмосферу 597,484 тыс. тонн загрязняющих веществ, что составило 15,4 %

от общего количества загрязняющих веществ, отходящих от всех стационарных источников или 95,3 % к уровню прошлого года [20].

Количество объектов, осуществляющих выбросы загрязняющих веществ на территории Челябинской области, составило 551 единицу. Количество объектов, имеющих установленные нормативы предельно допустимых выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух составляет 397 единиц [20].

На очистные сооружения поступило 3392,15 тыс. тонн загрязняющих веществ (76,4 % от общего количества загрязняющих веществ, отходящих от всех стационарных источников выделения), из них было уловлено и обезврежено 3 284,083 тыс. тонн (84,6 % от поступивших на очистные сооружения) [20].

По видам экономической деятельности, наносящим наибольший вред окружающей среде, выделяются обрабатывающие производства. Выбросы загрязняющих атмосферный воздух веществ по этим организациям в 2016 году составили 2 211,9 тыс. тонн (56,9 % от выбросов по всем видам экономической деятельности); в организациях, осуществляющих производство и распределение электроэнергии, газа и воды, выбросы в атмосферу составили 1579,1 тыс. тонн (40,7 %), при добыче полезных ископаемых – 46,95 тыс. тонн (1,2 %); выбросы транспорта и связи – 27,458 тыс. тонн (0,7 %); выбросы от сельского и лесного хозяйства – 7,34 тыс. тонн (0,18 %). На долю хозяйствующих субъектов с другими видами экономической деятельности, действующих на территории Челябинской области, приходится 4,59 тыс. тонн загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу (0,12 %) [20].

В целом по Челябинской области снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников в 2016 году (597,484 тыс. тонн) в сравнении с 2015 годом (626,889 тыс. тонн) на 4,7 % произошло за счёт выполнения природоохранных мероприятий промышленными предприятиями, в том числе: ОАО «ММК», филиал

«Южноуральская ГРЭС» АО «Интер РАО – Электрогенерация», ЗАО «Карабашмедь», филиал ПАО «ОГК-2» – Троицкая ГРЭС, ПАО «Челябинский цинковый завод» [20].

Наибольший вклад в загрязнение атмосферы вносили: бенз(а)пирен, формальдегид, диоксид азота. Среднегодовая концентрация бенз(а)пирена превысила предельно допустимый уровень в целом по городу в 2,3 раза, что ниже, чем в 2015 году (3 ПДКсс) – в 1,3 раза. Среднегодовая концентрация формальдегида в 2016 году, по сравнению с 2015 годом, снизилась в 1,3 раза и составила 0,9 ПДКсс. Среднегодовая концентрация диоксида азота в 2016 году составила 1 ПДКсс, тогда как в 2015 году этот показатель фиксировался на уровне 0,7 ПДКсс, то есть также наблюдалось снижение в 1,4 раза [20].

Максимальные из среднесуточных концентрации тяжёлых металлов, превысившие нормативные значения, достигали: свинца – 1,3 ПДКсс (район пр. Победы, ПНЗ № 23, июнь), это выше, чем аналогичный показатель в 2015 году в 1,2 раза, марганца – 1,5 ПДКсс (район ул. Российской, ПНЗ-27, апрель) [20].

По результатам мониторинга загрязнения атмосферного воздуха в г. Челябинске в 2016 году уровень загрязнения атмосферного воздуха по городу в целом по Индексу загрязнения атмосферного воздуха оценивается как «высокий» [20].

3.2. Основные особенности производства нефтяной и газовой промышленности

Нефтяная и газовая отрасли являются ведущими на территории Западной Сибири. На её территории расположен г. Ноябрьск, важной характеристикой этого города является высокий промышленный потенциал. Добыча углеводородного сырья является главным сектором экономики как региона, так и конкретно данного населённого пункта.

В городе Ноябрьск Ямало-Ненецкого автономного округа расположены предприятия нефтяного и газового промысла такие как:

- Акционерное общество «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз»
- ОАО «Варьеганнефть»
- НафтаГаз
- Weatherford
- Каскад-Сибсервис
- Газпром добыча Ноябрьск
- Schlumberger
- ГазпромТрансГаз Сургут
- Schoeller-Bleckmann
- СибурТюменьГаз
- Halliburton
- Римера

Крупным градообразующим предприятием является Акционерное общество «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз» осуществляет деятельность по добыче нефти и газа в Ямало-Ненецком и Ханты-Мансийском автономных округах. С момента создания предприятия добыто более 850 млн. тонн углеводородов в нефтяном эквиваленте.

Компания АО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз» разрабатывает 13 месторождений: Холмогорское, Карамовское, Пограничное, Спорышевское, Средне-Итурское, Западно-Ноябрьское, Вынгапуровское, Новогоднее, Ярайнерское, Холмистое, Чатылькинское, Воргенское, Равнинное. Основная часть месторождений находится на Ямале.

На территории данного города занимаются добычей, первичной переработкой, транспортировкой нефти и природного газа.

Объекты газодобывающего и нефтедобывающего комплекса являются лидерами во многих регионах Российской Федерации. При эксплуатации скважин и подготовке работы нефтепроводящих нефтепроводов в окружающую среду попадают высокоактивные

пластовые воды, попутный нефтяной газ вырывается наружу и сжигается в факелах, так как промышленные предприятия не улавливают его, на почвы и в грунтовые воды попадают химические реагенты, которые используются для интенсификации извлечения углеводородного сырья.

Также важно отметить, что при разработке и эксплуатации газовых и нефтяных скважин происходит нарушение земель, учитывая, что на территории Западно-Сибирской равнины находятся малопродуктивные почвы, которые легко разрушаются и долго восстанавливаются после антропогенного воздействия.

Эксплуатация скважин часто сопровождается разливами нефти, содержание тяжёлых металлов зависит от площади и количества разлива нефти, а также её состава.

Смолы и асфальтены, которые входят в состав нефти содержат основную часть её микроэлементов. Нефтяное загрязнение способно со временем исчезать под действием микробиологических процессов, а металлы и радионуклиды могут включаться в биогеохимические циклы, встраиваться в растения, по трофическим цепям попадать в организм человека и животных.

3.3. Количественное определение содержания меди, цинка, свинца и кобальта во мхах исследуемых территорий

Анализируя комплексный доклад Министерства экологии Челябинской области, можно сказать, что тяжёлые металлы выступают в качестве приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха. В связи с этим, нами проведен анализ количественного содержания некоторых тяжелых металлов: меди, кобальта, цинка, свинца во мхах, находящихся на территории объектов, подверженных техногенному воздействию и с активной транспортной средой.

В таблице 1 приведены значения результатов, полученных при определении количественного содержания меди во мхах карбаматным методом по градуировочному графику.

Таблица 1

Содержание меди в исследуемых образцах мхов

№ пробы	№1	№2	№3
Содержание меди, мг/г мха	0,085	0,11	0,075

Результаты определения показывают, что наибольшие содержания меди наблюдаются в точке 2 – территория Парк культуры и отдыха имени Ю.А. Гагарина. Возможно превышение содержания меди в данном случае связано с атмосферным приносом вещества от техногенных источников.

В таблице 2 приведены полученные по градуировочному графику результаты определения количественного содержания кобальта в исследуемых видах мхов.

Таблица 2

Содержание кобальта в исследуемых образцах мхов

№ пробы	№1	№2	№3
Содержание кобальта, мг/г мха	0,001	0,00002	0,00005

Результаты показывают, что наибольшим содержанием кобальта характеризуется точка 1 – город Ноябрьск (Ямало-Ненецкий автономный округ). Данный результат можно объяснить тем, что точка отбора находится недалеко от автомобильной дороги, которая может служить источником поступления тяжёлых металлов. В качестве другого источника поступления металла могут выступать предприятия нефтяной и газовой промышленности, которая в свою очередь является источником многих

загрязняющих атмосферу веществ в том числе тяжёлых металлов и радионуклидов.

В таблице 3 приведены результаты титриметрического анализа содержания свинца.

Таблица 3

Содержание свинца в исследуемых образцах мхов

№ пробы	№1	№2	№3
Содержание свинца, мг/г мха	0,1	0,1	0,1

Во всех пробах содержание этого металла оказалось постоянным. Поступление этого металла может быть обусловлено ранним воздействием автомобильного транспорта. В настоящее время содержание свинца в окружающей среде понизилось, что связано с запретом на использование свинецсодержащего бензина. В то же время, этот металл, аккумулируясь мхами, может сохраняться в них длительное время. В связи с этим, достаточно большое содержание данного металла в исследуемых образцах мхов может быть связано с предыдущим воздействием.

В таблице 4 приведено содержание цинка в исследуемых образцах. Оно практически одинаково для всех образцов, но имеет наибольшие значения в точке 1.

Таблица 4

Содержание цинка в исследуемых образцах мхов

№ пробы	№1	№2	№3
Содержание цинка, мг/г мха	0,7	0,6	0,5

Данный результат можно объяснить тем, что точка отбора находится недалеко от автомобильной дороги, которая может служить источником поступления тяжёлых металлов, также в городе имеется нефтяная и

газовая промышленность, которая в свою очередь является источником многих загрязняющих атмосферу веществ, в том числе тяжёлых металлов и радионуклидов. Источником поступления цинка в отобранных пробах № 2 и № 3 можно объяснить размещением на территории города Челябинска промышленных предприятий цветной и чёрной металлургии в том числе «Челябинский цинковый завод».

На рис. 1-3 приведен сравнительный анализ содержания четырёх определяемых металлов в образцах отдельных участков, на которых производился отбор проб.

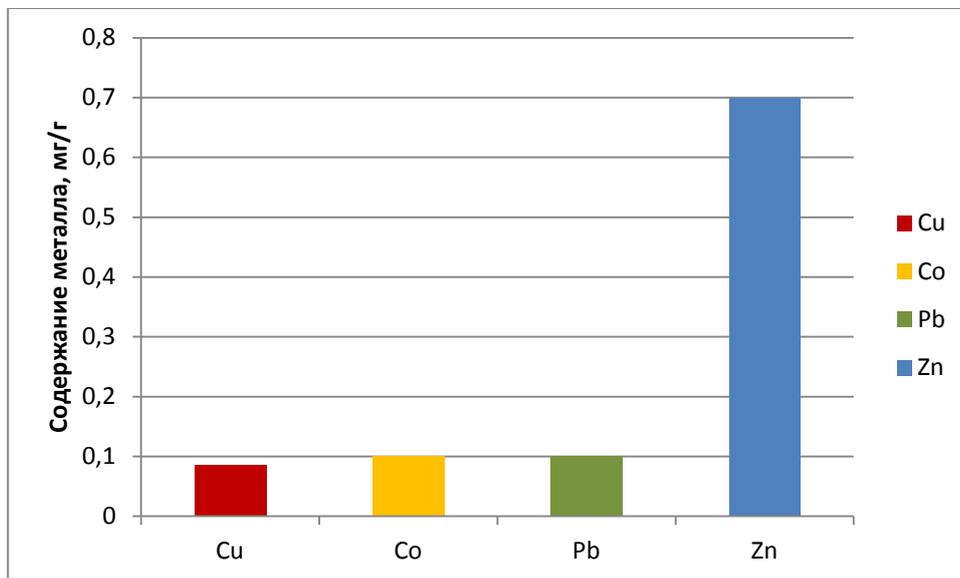


Рис. 1 Содержание металлов в образце мха точки № 1 (содержание кобальта = $n \cdot 10^{-2}$)

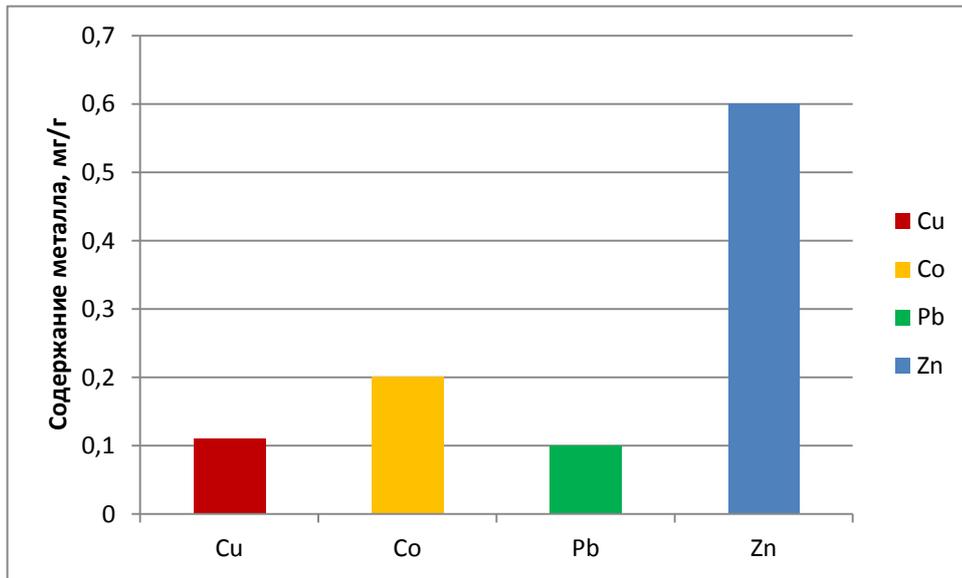


Рис. 2 Содержание металлов в образце мха точки №2 (содержание кобальта = $n \cdot 10^{-4}$)

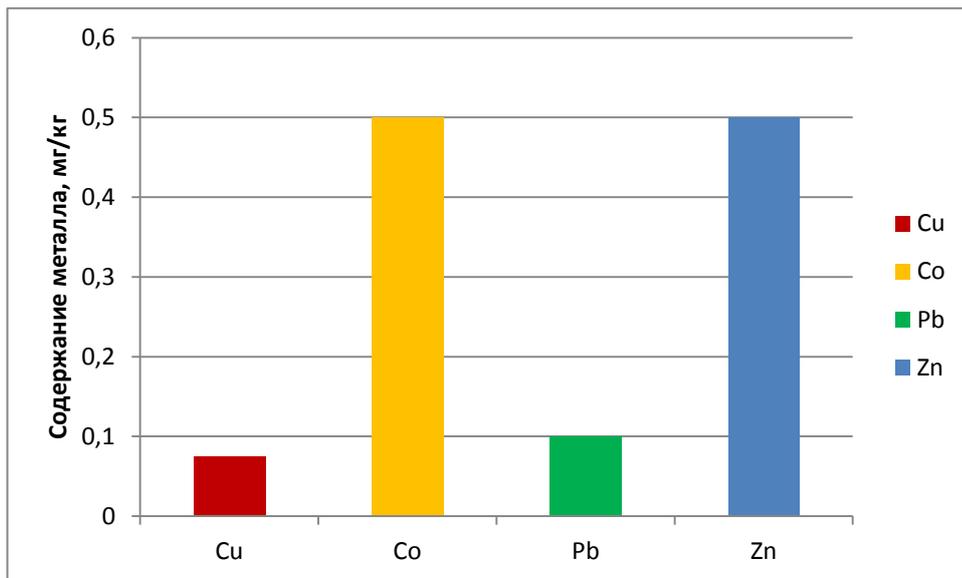


Рис. 3 Содержание металлов в образце мха точки №3 (содержание кобальта = $n \cdot 10^{-4}$).

Анализ содержания металлов показывает, что металлом, характеризующимся наибольшим накоплением в образцах мхов на всех исследованных участках является цинк, при этом его содержание для всех трёх точек практически одинаково. Возможно, что данный металл постоянно вносится в окружающую среду от техногенных источников.

Вторым по содержанию металлов в исследуемых образцах является свинец. Одинаковое содержание этого элемента во всех образцах может свидетельствовать о предыдущем воздействии, возможно, от автотранспорта, которое привело к накоплению металла и его сохранению.

Наименьшим содержанием характеризуется кобальт, что свидетельствует о малом поступлении этого металла из атмосферы.

Заключение по третьей главе

На основании полученных данных можно сказать, что основными источниками поступления тяжёлых металлов является промышленные предприятия. В городе Челябинске источниками поступления являются Челябинский металлургический завод, Челябинский цинковый завод, Челябинский Электрометаллургический завод, ТЭС № 2 и № 3.

В городе Ноябрьск Ямало-Ненецкого автономного округа источниками поступления тяжёлых металлов являются предприятия нефтяной и газовой отрасли. Данные предприятия несут угрозу загрязнения всех компонентов окружающей среды: природных вод, почвенного покрова, атмосферного воздуха, растений, которые по цепям питания могут передать аккумулированные элементы из внешней среды. Возможно загрязнение воздуха жилых и общественных зданий, продуктов питания.

Самые высокие содержания тяжёлых металлов в результате аналитических исследований получились при определении таких элементов как свинец, медь и цинк. Наибольшим содержанием характеризуется цинк, наименьшим – кобальт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы проведен анализ литературного материала, посвященного вопросам источников и путей поступления тяжёлых металлов в объекты окружающей среды, в том числе, в почвы и растения. Рассмотрено влияние тяжёлых металлов на биологические системы, а также возможности использования мхов в качестве биоиндикаторов экологического состояния атмосферы.

Отобраны образцы проб мхов с трёх участков территории города Челябинск и города Ноябрьск Ямало-Ненецкого автономного округа. С помощью методов комплексонометрического титрования и фотометрического анализа проведен анализ содержания в отобранных образцах почв содержания тяжёлых металлов (медь, кобальт, свинец, цинк), проведено сравнение содержания во мхах, отобранных с различных точек, а также различных металлов во мхах одной точки.

ВЫВОДЫ

1. Основным путём попадания тяжёлых металлов во мхи является абсорбция из атмосферы, по причине чего мхи могут быть использованы как биоиндикаторы экологического состояния атмосферного воздуха.

2. Все образцы мхов различных территорий характеризуются близкими значениями содержания исследуемых тяжёлых металлов. Пробы мхов территории города Ноябрьск характеризуются наиболее высоким из трёх проб содержанием кобальта.

3. Наибольшим содержанием в образцах мхов на всех исследованных участках характеризуется цинк, при этом его содержание для всех трёх точек практически одинаково. Возможно, что данный металл постоянно вносится в окружающую среду от техногенных источников. Наименьшим содержанием характеризуется кобальт.

4. Достаточно высокое и одинаковое во всех точках содержание свинца может свидетельствовать о предыдущем воздействии автотранспорта, которое привело к накоплению металла и его сохранению.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Устойчивость растений к химическому загрязнению [Текст] / сост. Р.В. Кайгородов. – Пермь: Перм. гос. ун-т. – 2010.– 151 с.
2. Межибор, А.М. «Зелёные контролёры» загрязнения воздуха [Текст] / А.М. Межибор // Молодой ученый. – 2015. – №12. – С. 103-108.
3. Давыдова, С.Л. Тяжелые металлы как суперэкоотоксиканты XXI века [Текст] / С.Л. Давыдов. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.
4. Дончева, А.В. Прогнозирование изменения природы горно-металлургическим производством [Текст] / А.В. Дончева, В.Н. Калущков. – Вестн. Моск. ун-та Сер. География – 1976. – № 5. – С. 10-13.
5. Другов, Ю.С. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство [Текст]/ Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 469 с.
6. Есенжолова, А.Ж. Биоиндикационный потенциал листьев древесных и кустарниковых растений г. Темиртау [Текст] / А.Ж. Есенжолова, М.С. Панин. // Вестник Томского гос. ун-та. Биология. – 2012. – №3.(19). – С.160-168.
7. Иванова, Р.Р. Оценка состояния окружающей среды по содержанию тяжелых металлов в почве и растительности города [Текст] / Р.Р. Иванова. // Научный журнал КубГАУ. – 2012. – № 81(07). – С. 1-10.
8. Зокиров, Р.С. Оценка аккумулирующей способности древесных растений в отношении тяжелых металлов в примагистральных зонах г. Худжанда [Электронный ресурс] / Р.С. Зокиров, О.А. Неверова. // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7230>, свободный. – Загл. с экрана.
9. Илькун, Г.М. Загрязнители атмосферы и растения [Текст] / Г.М. Илькун. – Киев: Наукова думка, 1978. – 246с.

10. Калинин, Б.Д. Экологический контроль тяжёлых металлов в объектах окружающей среды [Текст] / Б.Д. Калинин // Экология и природопользование. – 2001. – № 5. – С. 32-34.

11. Коношина, С.Н. Накопление ионов тяжелых металлов в листовом опаде различных видов древесных растений на урбанизированных территориях [Текст] / С.Н. Коношина, Н.Л. Хилкова // Вестник ОрелГАУ. – 2015. – № 2(53). – С. 29-35

12. Копылова, Л.В. Содержание тяжелых металлов в почвах и растениях урбанизированных территорий (Восточное Забайкалье) [Текст] / Л.В. Копылова. – Чита: ЗабГУ, 2013. – 153 с.

13. Корягина, Н.В. Экологический мониторинг урбанизированных территорий [Текст] / Н.В. Корягина, А.Н. Поршакова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 127с.

14. Котов, Ю.С. Эколого-токсикологическая оценка урбанизированных и сопредельных территорий [Текст] / Ю.С. Котов. – Казань: Казанский университет, 1990. – 146с.

15. Кретович, В. Л. Биохимия растений [Текст] / В.Л. Кретович. – М.: Высшая школа, 1980. – 445 с.

16. Медведев, С.С. Физиология растений [Текст] / С.С. Медведев. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2004. – 336 с.

17. Насибулина, Б.М. Региональные экологические проблемы урбанизированных территорий в условиях техногенного воздействия [Текст] / Б. М. Насибулина. – Астрахань : Астраханский университет, 2008. – 137 с.

18. Новиков, А.В. Исследование воздействия антропогенного загрязнения среды с помощью растительных тест-объектов [Текст] / А.В. Новиков, М.Ф. Козак, Ю.С. Чуйков, Е.В. Щепетова, Ю.Дубровин, Г. Екимова, А. Матвеева. // Астраханский вестник экологического образования. – 2008. – № 1-2. – С.24-31.

19. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосфера при химическом загрязнении: Учебное пособие для химико-технологических и

биологически специализированных ВУЗов [Текст] / Д.С. Орлова. – М.: Высшая школа, 2002. – 334с.

20. Сайт Министерства экологии Челябинской области [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.minesco174.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

21. Сайт Онлайн карты Google Maps [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.google.ru/maps>, свободный. – Загл. с экрана.

22. Сайт Челябинский обзор [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ob-zor.ru/news/ekonomist-sergey-gordeev-zayavil-cto-ekologicheskie-riski-stroitelstva-gok-ryadom-s-gorodom-s>, свободный. – Загл. с экрана.

23. Сайт ОАО «ЧМК» (Мечел) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mechel.ru/sector/steel/cmк>, свободный. – Загл. с экрана.

24. Сайт ОАО «ЧЭМК» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemk.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

25. Сайт ОАО «ЧЭЦЗ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.zinc.ru/>, свободный. – Загл. с экрана.

26. Скачкова, С.А. Эколога-экономические аспекты повышения качества среды урбанизированных территорий [Текст] / С.А. Скачкова. – Волгоград: ВГУ, 2002. – 150с.

27. Строгонова, М.Н. Городские почвы: генезис, классификация, функции. Почва, город, экология [Текст] / М.Н. Строгонова, А.Д. Мягкова. – М.: Мир, 1997. – 188с.

28. Трифонова, Т.А. Оценка экологической компоненты в кадастре земель урбанизированных территорий [Текст] / Т.А. Трифонова, А.Н. Краснощеков // Arcwiew. – 2008. – № 4. – С. 1718.

29. Трифонова, Т.А. Эколога-геохимический анализ загрязнения ландшафтов [Текст] / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкина, Н.В. Селиванова. – Владимир: ООО «Владимир Полиграф», 2007. – 170с

30. Федорец, Н.Г. Методика исследования почв урбанизированных территорий [Текст] / Н.Г. Федорец, М.В. Медведев. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – 84 с.

31. Федоров, А.А. Экологическое состояние почв как одно из направлений аллелопатических исследований [Текст] / А.А. Федоров, И.Ш. Малогулова // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 8. – С. 32-33.

32. Челябинская область. Атлас / под ред. проф. В.В. Латышина. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – Челябинск: АБРИС, 2012. – 32 с.

33. Шаврак, Е.И. Природный каркас урбанизированных территорий и его роль в обеспечении экологической устойчивости урбоэкосистем [Текст] / Е.И. Шаврак, С.А. Богоровская. – Новочеркасск: НВГУ, 2011. – 179 с.

34. Ясовеев, М.Г. Экология урбанизированных территорий: учеб. пособие [Текст] / М.Г. Ясовеев, Н.Л. Стреха, Д.А. Пацыкайлик. – Минск: Новое знание: ИНФРА-М, 2015. – 292 с.

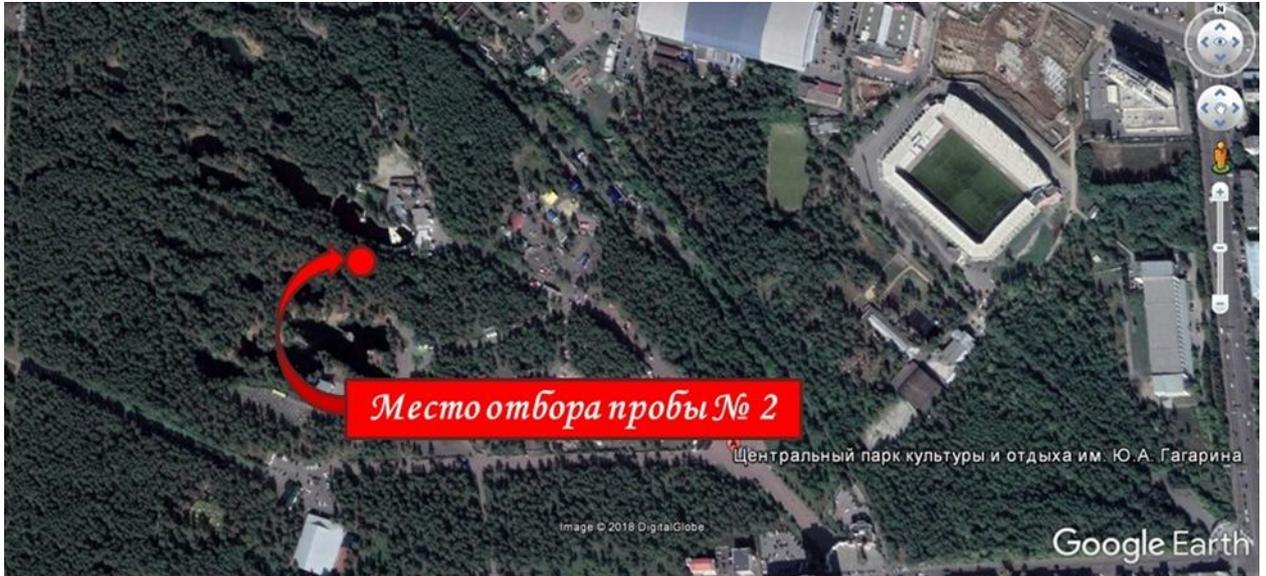
ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

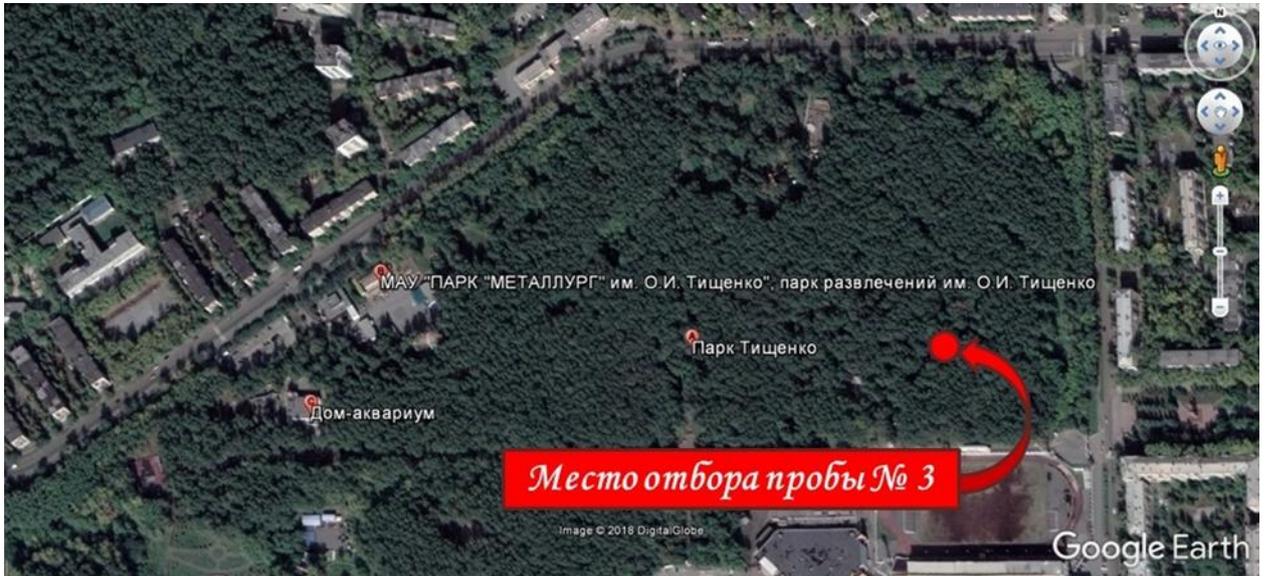
Карта отбора проб
(Google Earth,2018)



Приложение 2
Карта отбора проб
(Google Earth,2018)

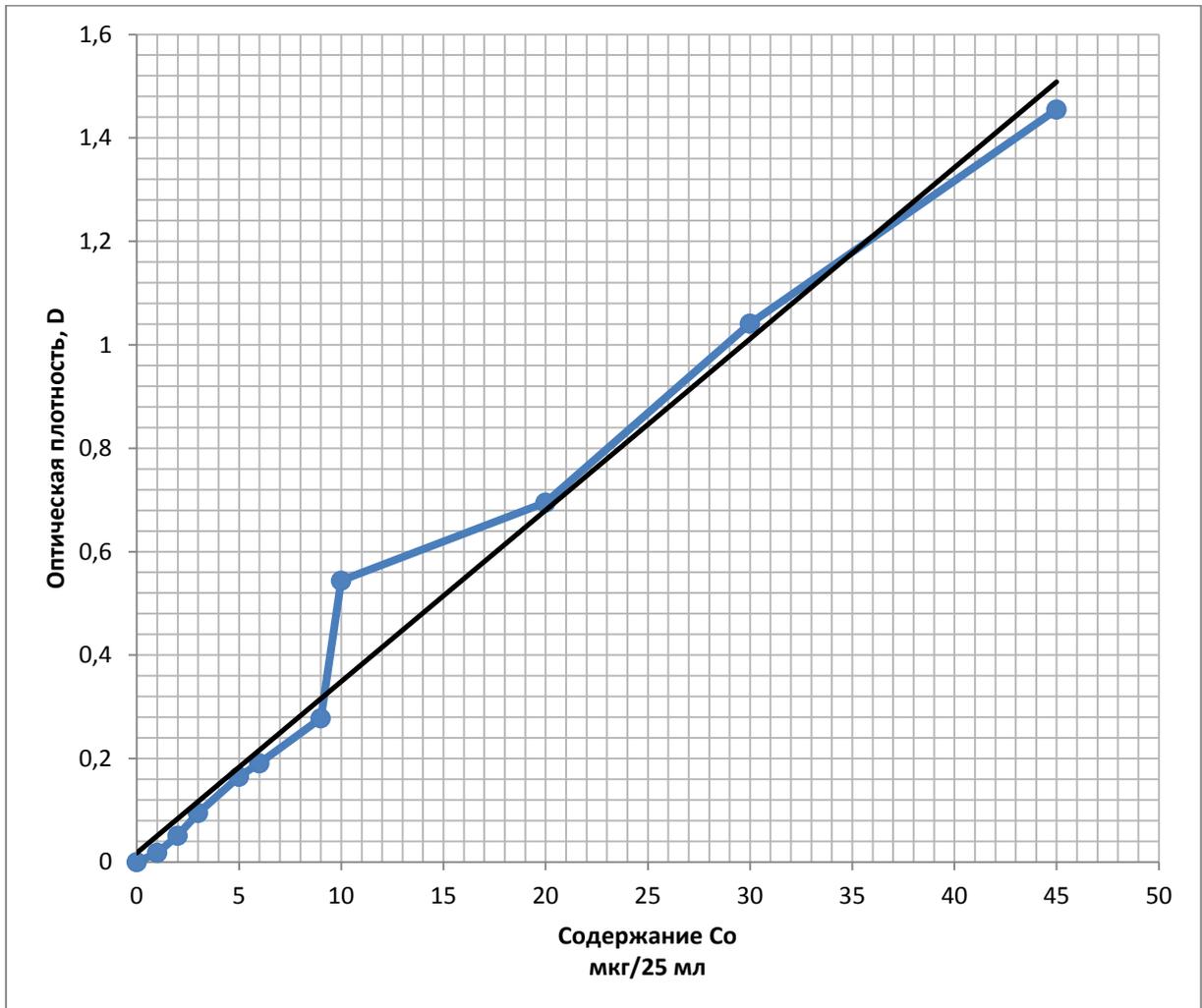


Приложение 3
Карта отбора проб
(Google Earth,2018)



Приложение 4

График зависимости оптической плотности раствора от содержания кобальта



Приложение 5

График зависимости оптической плотности раствора от содержания меди

