



МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

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

**Загрязнение тяжёлыми металлами почв и снегового покрова
на территории города Челябинск**

**Выпускная квалификационная работа по направлению
44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)**

Направленность программы бакалавриата

«Биология. Химия»

Форма обучения очная

Проверка на объем заимствований:

69,11 % авторского текста

Выполнила:

Студентка группы ОФ-501/068-5-1
Иноземцева Елизавета Витальевна

Работа рецензирована к защите
рекомендована/не рекомендована

«28» 05 2021 г.

Зав. кафедрой Химии, экологии
и методики обучения химии
(название кафедры)

Ср Сутягин А.А.

Научный руководитель:

Кандидат химических наук, доцент,
заведующий кафедрой

Ср Сутягин Андрей Александрович

Челябинск

2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПУТИ ПОСТУПЛЕНИЯ В ПОЧВУ И СНЕГОВОЙ ПОКРОВ.....	7
1.1 Пути поступления и экологическая опасность тяжёлых металлов.....	7
1.2 Особенности экологического мониторинга почвенного покрова...	13
1.3 Особенности экологического мониторинга снегового покрова....	16
1.4 Приоритетные загрязнители окружающей среды города Челябинска.....	19
Выводы по первой главе.....	23
ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ И СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ.....	25
2.1 Отбор и подготовка проб почвы.....	25
2.2 Отбор и подготовка проб снега.....	27
2.3 Комплексонометрический анализ проб воды для определения тяжёлых металлов.....	28
2.4 Фотометрический анализ.....	31
Выводы по второй главе.....	33
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ И СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ РАЙОНОВ Г. ЧЕЛЯБИНСКА.....	35
3.1 Количественное содержание тяжёлых металлов в почвах исследуемых территорий.....	35
3.2 Количественное содержание тяжёлых металлов в снеговом покрове исследуемых территорий.....	37
Выводы по третьей главе.....	39

ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ.....	40
4.1 Значение проектной деятельности по химии для обучающегося...	40
4.2 Сопровождение проектной деятельности обучающегося.....	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	50
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 Приготовление кислотной вытяжки.....	57
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Определение меди с диэтилдитиокарбаматом натрия.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 Определение кобальта при помощи нитрозо-R-соли.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 Определение общего железа с использованием сульфосалициловой кислоты.....	64

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Среди многочисленных проблем, с которыми сталкивается современное общество, охрана окружающей среды занимает лидирующие позиции. По данным Департамента экономики и социальных вопросов ООН [21] по состоянию на 1 июля 2019 г. около 56 % жителей планеты располагаются в городах, и этот процент продолжает увеличиваться. Города являются очагом массового скопления людей, индустрии и поэтому обладают высоким уровнем загрязнения окружающей среды. В них наблюдается скопление отходов, превышающих допустимую норму в связи с деятельностью человека, например, выбросы, сбросы, осаждение жидких и твёрдых частиц. Почва выступает в качестве важнейшего аккумулятора, накапливающего все вредные вещества, в том числе, поступающие в атмосферу.

Несмотря на увеличение жёсткости мер для контроля над состоянием окружающей среды, выбросы в городах продолжают увеличиваться, что указывает на необходимость и важность систематических исследований загрязнения на городских территориях. В геохимическом мониторинге и оценке экологического состояния городской среды особую роль играет исследование тяжёлых металлов, занимающих одно из ключевых мест в списке загрязнителей [36].

Тяжёлые металлы токсичны, активны и способны к биоаккумуляции. Они опасны для всего живого на Земле. Большинство из них сохраняют свою биологическую активность в течение длительного времени. Кроме того, они способны перемещаться по пищевой цепочке от почвы (одного из основных аккумуляторов загрязняющих веществ) к организму человека через продукты питания. Поэтому определение количественного содержания тяжёлых металлов в почвенном компоненте окружающей среды является актуальной задачей экологического мониторинга.

Состав снега служит косвенным индикатором загрязнения приземных слоёв атмосферы, выдаёт сведения о территориальном распространении химических веществ и интенсивности воздействия источника выброса за определённый период времени: один снегопад или весь снежный сезон. Снег, обладая высокими сорбционными свойствами, захватывает во время снегопада большую часть продуктов антропогенной деятельности из атмосферы и откладывает их на поверхности. Также в снежном покрове аккумулируется пыль, оседающая в промежутке между снегопадами.

Ежегодные динамические наблюдения за составом почвенного и снегового покровов на одной и той же местности определяют тенденции в изменении качества природной среды, первоочередно атмосферного воздуха, выделяют новые центры загрязнения, в данный момент времени не имеющие особого значения в нарушении химического состава. Это определяет важность и необходимость оценки загрязнения почвы и снегового покрова как естественного аккумулятора химических элементов.

На территории города Челябинска, характеризующегося высоким уровнем загрязнения тяжёлыми металлами, расположено множество промышленных предприятий, оказывающих существенное негативное влияние на экологическую ситуацию в городе. Поэтому изучение химического состава почвы и снегового покрова – важная задача для экологически неблагополучного города.

Предметом исследования является содержание тяжёлых металлов в почве и снеговом покрове некоторых районов города Челябинск.

Объектом исследования является процесс влияния загрязнения почвы и снегового покрова городской территории тяжёлыми металлами на окружающую среду.

Цель исследования – определить содержание некоторых тяжёлых металлов, содержащихся в почве и снеговом покрове на территории города Челябинск.

Цель исследования была реализована через ряд **задач**:

- 1) проанализировать перечень литературных источников, посвящённых изучению тяжёлых металлов и их влиянию на состояние окружающей среды;
- 2) осуществить отбор и подготовку проб почвы и снега к анализу в некоторых районах города Челябинска (Центральный, Metallургический, Калининский);
- 3) провести количественное определение содержания тяжёлых металлов (медь, цинк, железо, кобальт) в почве и в снеговом покрове г. Челябинска;
- 4) разработать и осуществить сопровождение проектной деятельности обучающегося, связанной с изучением объектов окружающей среды.

Проведённые исследования могут быть использованы природоохранными органами для оценки состояния экологической среды города Челябинска, а также для принятия мер по её улучшению. Результаты также могут быть использованы в учебном процессе при проведении занятий для студентов экологических специальностей.

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованных источников и приложений.

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПУТИ ПОСТУПЛЕНИЯ В ПОЧВУ И СНЕГОВОЙ ПОКРОВ

1.1 Пути поступления и экологическая опасность тяжёлых металлов

В данный момент времени есть пара точек зрения на то, какие элементы относятся к тяжёлым металлам. Согласно одной из классификаций, к ним принято относить элементы с атомной массой 50 и более и плотностью ≥ 5 г/см³, то есть больше, чем у железа. Всего насчитывается 43 таких элемента, 10 из которых наряду с металлическими свойствами обладают свойствами неметаллов. По другой классификации в список тяжёлых металлов входят элементы с атомной массой 40 и более.

Тяжёлые металлы обладают следующими общими свойствами:

- атомная масса не ниже 40, плотность выше 5 г/см³;
- высокая биохимическая активность;
- высокая кумулятивная и миграционная способность в определенных формах;
- высокая токсичность и экотоксичность;
- трудность выведения из организма и окружающей среды.

Наиболее опасными для окружающей среды являются такие тяжёлые металлы, как ртуть, свинец, кадмий, хром, марганец, никель, кобальт, ванадий, медь, железо, цинк и сурьма [24].

Многие названные металлы – d-элементы. Наличие вакансий в электронных оболочках d-элементов определяет лёгкость их включения в комплексы, в том числе с биолигандами, в следствие чего такие металлы, как медь, кобальт, никель, ванадий, хром, марганец, железо и цинк входят в состав протетических групп ферментов и некоторых белков. В составе комплексных соединений с биомолекулами они принимают участие в переносе кислорода, алкильных групп и многих других важных процессах и реакциях. Впрочем, индивидуальная потребность организма в тяжёлых металлах невысока (тяжёлые металлы – микроэлементы), и чрезмерное

потребление данных компонентов из окружающей среды приводит к токсическим эффектам.

Особенно опасны металлы, не входящие в состав биомолекул (ртуть, кадмий и свинец), которые образуют особенно прочные соединения с концевыми тиогруппами белков. Попадание большого количества ртути в организм высших животных, в том числе человека, приводит к серьёзным нарушениям в ЦНС (крайним проявлением является болезнь Минамата). Соединения свинца обладают нейротоксическим действием. Кадмий нарушает метаболизм кальция, а в тяжёлых случаях наступает болезнь итаи-итаи.

Попадая в окружающую среду, тяжёлые металлы накапливаются в почве, попадают в поверхностные воды, аккумулируются в гидробионтах и могут попадать в организм человека через пищевые цепи вместе с продуктами питания.

К масштабным антропогенным источникам поступления тяжёлых металлов в атмосферу относятся:

- автотранспорт,
- горнодобывающие предприятия,
- предприятия тепло- и электроэнергетики,
- предприятия чёрной и цветной металлургии,
- химические комбинаты,
- цементные заводы.

Соединения тяжёлых металлов попадают в водные экосистемы из почвы в результате химического и микробиологического выщелачивания минералов, с паводковыми и дождевыми водами, а также при осаждении в атмосфере частиц пыли и аэрозолей, принимающих участие в воздушном переносе. Антропогенная деятельность вносит особый вклад в загрязнение вод тяжёлыми металлами. Как и в случае с атмосферой, антропогенными источниками соединений тяжёлых металлов для водных объектов могут быть предприятия энергетики, горно-обогатительные комбинаты,

химические заводы и сельскохозяйственные предприятия. При интенсивном сельском хозяйстве, особенно в условиях монокультуры, требуется использовать большое количество химических средств защиты растений, содержащих соединения тяжёлых металлов. Например, протравливание зерна перед посевом осуществляют фунгицидами, содержащими ртуть. Медь в виде хорошо растворимых сульфатов также имеется в составе фунгицидов (купросил, купроксат, бордосская жидкость и др.) и используется как альгицид [24].

В почву тяжёлые металлы поступают в больших количествах в форме оксидов из атмосферных аэрозолей. Под действием почвенной влаги и углекислого газа они постепенно переходят в гидроксиды и карбонаты, а под действием почвенных кислот могут переходить в водорастворимые формы обменных катионов.

По степени экологической опасности тяжёлые металлы, попадающие в почву различными путями, делятся на следующие классы [43]:

- 1) высокоопасные: кадмий, ртуть, свинец, цинк;
- 2) умеренноопасные: кобальт, молибден, медь, никель, сурьма;
- 3) малоопасные: вольфрам, марганец, ванадий, стронций, барий.

Основой разделения на классы опасности выступает степень возможного негативного воздействия химических веществ на почву, растения, животных и человека. По ГОСТу 17.4.1.02-83 [15] вещества делятся на классы опасности по санитарно-гигиеническому принципу: токсичность, устойчивость в почве и растениях, ПДК, миграция, воздействие на пищевую продукцию сельского хозяйства. Класс опасности химических веществ устанавливают минимум по трём критериям, представленным в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика классов опасности химических веществ

Показатель	Единица измерения	Норма для классов опасности		
		I	II	III
Токсичность ЛД ₅₀	мг/кг	< 200	200-1000	> 1000
Персистентность в почве	месяц	> 12	6-12	< 6
ПДК в почве	мг/кг	<0,2	0,2-0,5	>0,5
Миграция	-	мигрирует	слабо мигрирует	не мигрирует
Персистентность в растениях	месяц	> 3	1-3	< 1
Влияние на пищевую ценность сельскохозяйственной продукции	-	сильное	умеренное	нет

При попадании в организм цинк малотоксичен для человека и теплокровных животных. При содержании в питьевой воде 11,2-26,6 мг/дм³ он практически не оказывает вредного воздействия на здоровье. Минимальная летальная доза для теплокровных животных: для хлорида цинка – 100 мг/кг; для сульфата цинка – 750 мг/кг массы тела. Есть данные о воздействии цинка на организм как мутагена [51].

Основным источником попадания цинка в окружающую среду являются выбросы цинковых заводов (60 %), при производстве чугуна, стали и сплавов (13 %), в результате сжигания отходов (17 %) и древесины (6 %) [46].

Железо попадает в окружающую среду в больших количествах. Локальные техногенные аномалии – зоны металлургических предприятий, твёрдые выбросы содержат $22 \cdot 10^3$ - $3 \cdot 10^3$ мг/кг железа. В прилегающую к ним почву поступает около 31-42 мг/кг железа. Это оказывает влияние на процесс почвообразования и на загрязнение растительной продукции, выращиваемой на этой территории.

При контакте человека с железом и его соединениями проявляется токсическое действие металла, оказывающего раздражающее воздействие на верхние дыхательные пути. Соединения двухвалентного железа

обладают общетоксическим действием, в то время как соединения трёхвалентного железа менее токсичны, но действуют на желудочно-кишечный тракт. Аэрозоли железа и его оксидов (при внушительном времени воздействия) проникают в лёгкие и вызывают сидероз [8].

Повышенное содержание соединений меди очень токсично для человеческого организма. Одна из причин повышения концентрации – чрезмерное поступление меди в организм (вдыхание паров и пыли медных соединений в производственных условиях, бытовые отравления растворами соединений меди, употребление медной посуды).

Основными источниками меди являются сжигание топлива (22 %), производство чугуна, стали, ферросплавов (11 %) и др. Кроме того, медь может попадать в окружающую среду из-за коррозии медных трубопроводов и других конструкций, используемых в водоснабжении [46].

Основное применение кобальта в промышленности – легирование стали. Его наличие увеличивает их стойкость и термостойкость. Кобальт представляет общеизвестную опасность – включён в перечень промышленных ядов и отнесён ко второму классу опасности. Токсичность кобальта хорошо изучена: при его поступлении в организм может возникать как острое, так и хроническое отравление этим элементом.

Поступление тяжёлых металлов в организм происходит, как правило, по следующей схеме: почва – растение – животное – человек [8]. Их распределение по поверхности почвенного покрова определяется факторами, которые зависят от особенностей источников загрязнения, метеорологических условий, геохимических факторов. Элементы, загрязняющие почву, скапливаются в основном в верхнем слое (0-10 см). Тяжёлые металлы, попадая из почвы в растения, без каких-либо сложностей проникают в трофическую цепь и накапливаются в растительных и животных организмах.

Главный путь поступления тяжёлых металлов из почвенного слоя в растения – это абсорбция корнями. Она включает перемещение ионов в клетку по градиенту их концентрации (пассивный/неметаболический путь) и поглощение клеткой против градиента концентрации (активный/метаболический путь). Поглощение тяжёлых металлов корнями происходит из-за физико-химической абсорбции и неметаболического связывания ионов металлов с участками оболочки клетки.

Из атмосферного воздуха тяжёлые металлы в составе аэрозолей, аэрозольных выбросов и пыли попадают на растение, удерживаются в виде поверхностных отложений и частично попадают в него. Механизм поглощения ионов тяжёлых металлов растениями состоит из проникновения через кутикулу (неметаболический путь, рассматривается как основной путь поступления элементов в растение) или переноса ионов через мембраны и протопласт клеток (метаболический путь, накопление веществ против градиента концентрации).

Ионы металлов, поступая в растение через кутикулу и устьица на листьях, перемещаются в корни и другие органы. Поглощение растениями тяжёлых металлов зависит от концентрации металла в воздухе (выбросы, аэрозоли, пыль), его физико-химических свойств, а также анатомо-морфологических особенностей растений, например, чем сильнее опушённость листа, тем сильнее поступают в них металлы из атмосферы.

Аэрозольные выбросы тяжёлых металлов распространяются на расстояние до 25 км, оседают по мере удаления на почвы, приводят к физиологическим нарушениям, в том числе на генетическом уровне, так как участвуют в метаболическом цикле. Тогда, когда поступление тяжёлых металлов полностью остановлено, необходимо достаточное количество времени, чтобы удалить их из экосистемы до безопасного уровня. Период полураспада тяжёлых металлов в организме человека колеблется от нескольких дней до нескольких месяцев.

1.2 Особенности экологического мониторинга почвенного покрова

Почва – индикатор длительных природных процессов, а её состояние является результатом длительного воздействия разнообразных загрязняющих веществ. Выбросы в атмосферу от промышленных предприятий и автотранспорта, орошение земель загрязнённой водой, нарушение технических требований по добыче, переработке и использованию нефтепродуктов, многочисленные аварии на нефтепроводах, несбалансированное использование минеральных удобрений и пестицидов приводят к загрязнению почвы. Ухудшается её физическое состояние, снижается плодородие, становится невозможным выполнять экологические функции [41].

Общество всё чаще использует информацию о состоянии окружающей природной среды в своей деятельности. Эта информация необходима людям в повседневной жизни, хозяйстве, строительстве и при чрезвычайных ситуациях, чтобы информировать их о надвигающихся опасных природных явлениях. Однако изменения состояния окружающей среды также происходят и под влиянием биосферных процессов, связанных с антропогенной деятельностью. Определение вклада изменений деятельности человека представляет конкретную задачу.

В соответствии с уже установленным стандартным определением, экологический мониторинг – это информационная система для наблюдения, оценки и прогнозирования изменений условий окружающей среды, созданная для выделения антропогенных компонентов этих изменений на фоне природных процессов.

Сама система мониторинга не содержит каких-либо действий по управлению качеством окружающей среды, но следует учитывать, что она является источником информации, необходимой для принятия экологически важных решений. Термин «контроль», который часто используется в российской литературе для описания аналитического

определения конкретных параметров (например, контроль состава атмосферы, контроль качества воды в водохранилищах), следует использовать только в отношении деятельности, связанной с принятием активных мер регулирования.

Помимо химического загрязнения почвы, процесс радиоактивного заражения, эрозии, усадки, осушения, изменений, вызванных воздействием орошения, и многих других последствий чрезмерного роста человеческого вида на всей планете очень проблематичен. Поэтому актуальность своевременного и эффективного мониторинга состояния окружающей среды и почвенного покрова становится всё более нарастающей. Результатом этого должен стать надёжный прогноз, включённый в социальные проекты и программы хозяйственной деятельности человека.

Специфика исследуемой почвы определяется её местоположением и функцией в биосфере. Почвенный покров является конечным приёмником большинства техногенных химических веществ, поступающих в биосферу. Почвы – основные аккумуляторы, сорбенты и разрушители токсичных веществ, обладают высокой абсорбционной способностью. Почвенный покров является геохимическим барьером для движения загрязняющих веществ и защищает прилегающую окружающую среду от человеческого воздействия. Но возможности почвы как буферной системы ограничены. Накопление токсичных веществ и продуктов трансформации в почве приводит к изменению химического, физического и биологического состояния, деградации и, в конечном итоге, разрушению. Эти негативные изменения могут сопровождаться токсическим воздействием почвы на другие компоненты экосистемы – биоту, поверхностные и грунтовые воды, припочвенные слои атмосферы [18].

Организация мониторинга почвы является более сложной задачей, чем мониторинг водной и воздушной среды, по следующим причинам:

- 1) почва – сложный объект изучения, представляет биокосное тело, так как живёт по законам и живой природы, и минерального царства;

2) почва – многофазная гетерогенная полидисперсная термодинамическая открытая система, в которой химические взаимодействия проходят с участием твёрдых фаз, почвенных растворов, почвенного воздуха, корней растений, живых организмов. Физические процессы в ней (перенос влаги и испарение) имеют длительный эффект;

3) химические элементы, вредные для почвы: ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, фтор и селен являются естественными составляющими горных пород и почв. Они попадают в почву из природных и антропогенных источников, а наблюдения по мониторингу могут оценивать лишь влияние антропогенных компонентов;

4) всяческие химические соединения не естественного происхождения практически на постоянной основе попадают в почву;

5) естественные пространственные и временные вариации содержания химических соединений в почве велики, зачастую определяет трудности в определении степени превышения исходного уровня содержания химических веществ в почве [34].

Не решены многие методологические проблемы мониторинга почв. Понятия «фон» и «фоновое содержимое» окончательно не определены. Нередко данное состояние биосферы сравнивается с её прошлым состоянием с использованием косвенных методов: ретроспективная экстраполяция современных данных, сравнение с информацией из предыдущих публикаций, определение содержания загрязняющих веществ в захороненных средах и химических образцах музейных образцов с использованием изотопного анализа. Перечисленные методы имеют свои недостатки. Наиболее эффективным представляется для оценки локального загрязнения сравнивать загрязнённые почвы с незагрязнёнными аналогичными, а при фоновом мониторинге оценивать изменение во времени фоновых почв.

Миграция тяжёлых металлов в почвах зависит от щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий, определяющих

разнообразии почвенно-геохимических обстановок. Важную составляющую играют геохимические барьеры: в одних случаях они усиливают устойчивость почв к загрязнению тяжёлыми металлами, а в других ослабляют (в силу способности к консервации). На каждом из геохимических барьеров задерживается определённая группа химических элементов, обладающая сходными геохимическими свойствами.

Тяжёлые металлы в почвенных покровах находятся в различных формах: в кристаллической решётке минералов в виде изоморфной подмеси, в солевой и окисленной форме, в составе разных органических веществ, в ионообменном состоянии и в растворимой форме в почвенном растворе. Тяжёлые металлы, поступая из почвы в растения, а потом и в организмы животных и человека, постепенно накапливаются. Наиболее токсичны ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, отравление ими влечёт серьёзные проблемы. Менее токсичны цинк и медь, но загрязнение ими почв уменьшает микробиологическую деятельность и снижает биологическую продуктивность [49].

1.3 Особенности экологического мониторинга снегового покрова

Вещества, поступающие в атмосферу, скапливаются в снеговом покрове, в результате чего последний можно рассматривать в качестве удобного индикатора состояния атмосферного воздуха, атмосферных осадков, а также для прогнозирования возможного последующего загрязнения почвы. О.П. Негрбов в своей работе определил свойства, позволяющие использовать снеговой покров в качестве индикатора состояния окружающей среды [35]:

- 1) простота методов при высокой точности – при образовании и выпадении снега в результате процессов сухого и влажного вымывания происходит концентрирование, и концентрация загрязняющих веществ в пробе оказывается обычно в 2-3 раза выше, чем в атмосферном воздухе;

2) простота отбора проб – послойный отбор проб снегового покрова позволяет получить динамику загрязнения за зимний сезон, а всего лишь одна проба по всей толщине снегового покрова даёт представительные данные о загрязнении в период от образования устойчивого снегового покрова до момента отбора пробы;

3) определение количественного содержания – снеговой покров позволяет решить проблему количественного определения суммарных параметров загрязнения (сухих и влажных выпадений);

4) величина осадков – снеговой покров даёт действительную величину сухих и влажных выпадений в холодный сезон.

Снеговой покров особенно важен при изучении процессов длительного загрязнения (месяц, период, год), так как являясь естественным накопителем, он даёт представление о фактическом количестве сухих и влажных осадков в холодное время года. Основными источниками загрязнения снегового покрова города являются противообледенительные агенты, выбросы транспортных средств, промышленности и энергетики [42].

В зависимости от источника загрязнения, меняется и состав снегового покрова. Другими словами, чем ближе источник загрязнения, тем больше вредных примесей содержит образец.

Снеговой покров показывает разнообразные временные характеристики загрязнения. Содержание тяжёлых металлов в нём является результатом загрязнения атмосферного воздуха, суммируя колебания уровней загрязнения, связанные с воздействием технологического процесса, эффективностью улавливания пыли и газа, а также воздействием метеорологических и других факторов [29].

Воздействие антропогенного источника на окружающую среду наиболее велико по выбросам в атмосферу и может быть суммарно определено по составу снега для зимнего времени на значительной части территории России.

В зависимости от условий образования и существования, снеговой покров представляет собой сложную гетерогенную систему, включающую в себя воду в твёрдом состоянии в качестве основного компонента (содержание обычно более 99 %) и твёрдую фракцию, представленную аэрозольными частицами [28]. Основными носителями информации о составе образцов снега являются аэрозольные частицы, которые можно использовать для определения источников аэрозольных выбросов.

Химический состав снега определяется за счёт притока различных химических элементов с выпадающими атмосферными осадками, поглощения снеговым покровом газов из нижних слоёв атмосферы, водорастворимых аэрозолей и взаимодействий твёрдых частиц пыли, скопившихся в период образования снежного покрова [31]. При этом, если количество выпадающего со снегом твёрдого осадка характеризует запылённость территории, то фильтрат талого снега отражает степень загрязнения воздуха элементами в растворимой форме.

Снеговой покров – один из наиболее информативных объектов для выявления техногенного загрязнения атмосферы. Это связано с продолжительностью его существования и способностью накапливать и сохранять поллютанты, поступающие из нижних слоёв атмосферы на подстилающую поверхность. По мнению А. В. Воронцовой [10, 11], необходимость исследований снежного покрова также связана с тем, что атмосферные осадки не только отражают состояние атмосферы, но и являются составной частью баланса поверхностных вод и влияют на состояние почвы, растительности, грунтовых вод.

В отличие от атмосферного воздуха, снеговой покров является более объективным, стабильным и репрезентативным объектом анализа, поскольку до весеннего снеготаяния загрязняющие вещества оказываются законсервированными в нём и накапливаются с последующим снегопадом [5].

Определение состояния атмосферного воздуха путём анализа химического состава снегового покрова имеет преимущества перед другими методами. Например, зондирование состава атмосферного воздуха проводится в ограниченные временные интервалы, а методы биоиндикации не всегда применимы на всех территориях по причине отсутствия биоиндикаторов. Результаты исследований снега позволяют проводить территориальное зонирование по степени загрязнения и могут служить объяснением крупномасштабных процессов и явлений, происходящих в окружающей среде [35].

1.4 Приоритетные загрязнители окружающей среды города Челябинска

Город Челябинск – столица Южного Урала, административный центр, в котором проживает треть населения Челябинской области. Челябинск является одним из крупнейших в России промышленных, транспортных, научно-образовательных, культурных и управленческих центров с развитой инфраструктурой и выгодным географическим положением на пересечении транспортных путей. Численность постоянного населения города на 1 января 2020 г. составила 1 196 680 человек [47]. На территории города расположено более 100 крупных и малых промышленных предприятий, характеризующихся высокой интенсивностью промышленного производства и оборота сырья.

Предприятия металлургической промышленности города Челябинска представлены следующими производственными объектами:

- ПАО «Челябинский цинковый завод» – производство цинка и сплавов на его основе (с добавками никеля, алюминия, сурьмы), кадмия и индия;
- ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» – производитель ферросплавов – ферросилиция, феррохрома, ферросиликохрома, силикокальция, силикомарганца, ферромарганца;

– ПАО «Челябинский металлургический комбинат» – производит кокс, чугун, сталь.

Основные загрязняющие вещества, выбрасываемые в атмосферу от предприятий металлургической отрасли – сернистые, доменные и коксовые газы, вальцовочный шлак, окалина, мельчайшие частицы пыли, различные масла, мартеновские шлаки (кислые и щелочные) [52]. Спектр металлов-загрязнителей: марганец, цинк, кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, медь, никель.

Предприятия машиностроительного комплекса в городе Челябинск:

– АО «Челябинский радиозавод «Полёт» – выпуск радиотехнических средств для нужд военной и гражданской авиации;

– ООО «Теплоприбор-Сенсор» – приборостроительная компания;

– ООО «Челябинский тракторный завод – Уралтрак» – производство колёсной и гусеничной дорожно-строительной техники;

– ООО НПП «Челябинский инструментальный завод» – производство измерительного инструмента;

– ФГУП «Завод «Прибор» – производство приборов контроля давления для космической техники и военно-морского флота;

– ФГУП «Челябинский автоматно-механический завод» – производство оборонной продукции.

На предприятиях современных машиностроительных комплексов при производстве продукции используются технологические процессы, в которых образуются отходы с высоким уровнем загрязнения, такие как опилки, стружка и пыль, которые впоследствии попадают в окружающую среду. В результате сварочного процесса образуются пары сварочных аэрозолей, оксидов цинка и железа, марганец, медь, кремний, фториды и оксиды азота, хром (VI), ртуть, свинец, кадмий, висмут, никель, которые попадают в атмосферный воздух. В составе лаков и красок, используемых в технологических процессах, содержится около 40 вредных соединений

(свинец, дихлорэтан, гексаметилендиамин, эпихлоргидрин, трикрезилфосфат и другие) [38].

Негативная роль в загрязнении атмосферного воздуха города Челябинска обусловлена неудачным расположением ряда промышленных предприятий по отношению к жилым массивам. ЧЭМК, например, находится практически в центре города. Его выбросы влияют на качество воздуха в Центральном, Советском, Калининском и Тракторозаводском районах. Это результат того, что во время войны промышленное производство страны было экстренно эвакуировано на Южный Урал [52].

Челябинск, как мегаполис, характеризуется интенсивной транспортной нагрузкой. В настоящее время автомобили являются одним из основных источников загрязнения воздуха в городе. При работе двигателя автомобиля на холостом ходу (пробки, светофоры) выброс загрязняющих веществ резко возрастает. Основным источником загрязнения атмосферного воздуха – неполное и неравномерное сгорание топлива. В настоящее время известно более 200 веществ, входящих в состав выхлопных газов автомобилей [27].

В составе выхлопных газов разных видов топлива могут быть такие вредные элементы, как оксиды азота и углерода, диоксиды азота и серы, сернистый ангидрид, бензопирен, альдегиды, ароматические углеводороды, некоторое количество сажи, разные соединения свинца, взвешенные частицы. Частицы выхлопных газов представляют собой сложную смесь, которая зависит от работы двигателя, состава топлива, смазочного масла, средства очистки выхлопных газов. Многие элементы, такие как ванадий, хром, марганец, железо, никель, медь, цинк, кадмий, свинец широко распространены в твёрдых компонентах выхлопных газов и поэтому являются важным источником токсичных веществ [53].

Основной источник получения энергии как для производственной сферы, так и для нужд города в Челябинске – работа тепловых электростанций. При сжигании угля на ТЭЦ выделяются диоксид азота,

оксид азота, оксид углерода, бензапирен, диоксид серы, неорганическая пыль и сажа. В неорганическую пыль могут входить соединения тяжёлых металлов (свинца, мышьяка, ванадия, хрома, цинка).

Интенсивная производственная деятельность и транспортная среда приводят к возникновению на территории города острейшей экологической проблемы – загрязнение атмосферного воздуха (рисунок 1) [22].

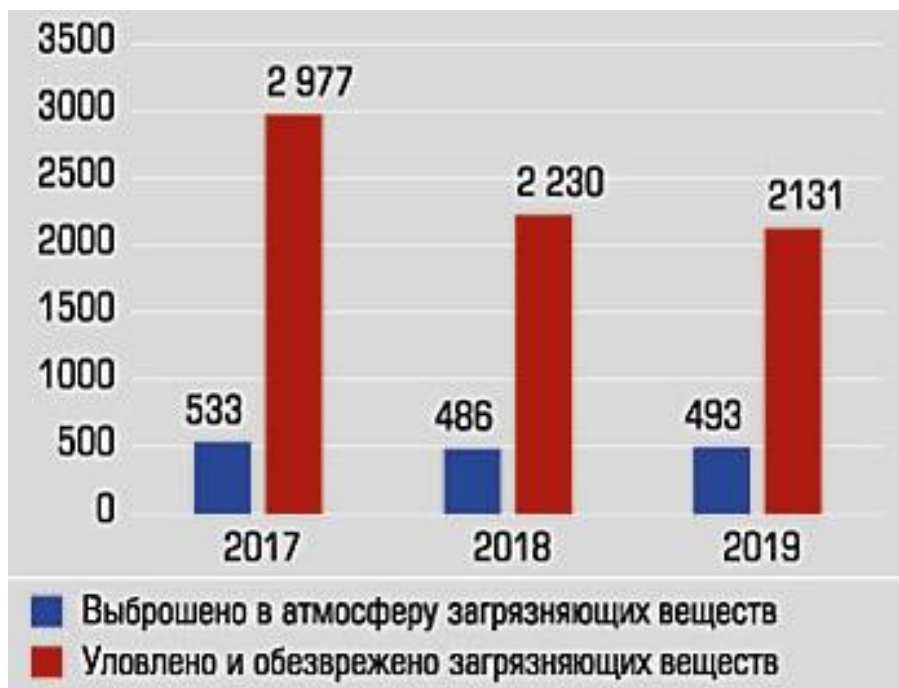


Рисунок 1 – Выбросы и улавливание в Челябинской области загрязняющих веществ, отходящих от стационарных источников, тыс. тонн

Выбросы промышленных предприятий являются приоритетными загрязнителями в городе Челябинск, динамика их объёмов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Основные источники загрязнения атмосферного воздуха в Челябинске

Предприятие	Объём валовых выбросов (тыс. тонн/год)		
	2017	2018	2019
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
ПАО «ЧМК»	-	67,836	65,103
ООО «Челябинский завод по производству коксохимической продукции»	-	14,899	14,621

Продолжение таблицы 2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Челябинская ТЭЦ-2 ПАО «Фортум»	-	15,1	12,201
ООО «Группа «Магnezит»	15,859	9,01	9,729
АО «Челябинский электрометаллургический комбинат»	7,721	7,771	7,814

По данным отчётов Министерства экологии Челябинской области за 2019 г. [40], поступает большое количество заявлений и жалоб от граждан и организаций города Челябинска с просьбой обратить внимание на экологическое состояние некоторых точек города, например:

– ОАО «Научно-исследовательский Институт Metallургии» – проверка на предмет соблюдения воздухоохранного законодательства в период НМУ (неблагоприятных метеорологических условий) II степени. Выявленные нарушения: несоблюдение правил эксплуатации установок очистки газов;

– ООО ПКФ «Уральская стальная компания» – проверка на предмет соблюдения воздухоохранного законодательства в период НМУ II степени. Выявленные нарушения: отсутствие воздухоохранных мероприятий в период НМУ.

Многие жалобы касаются организации несанкционированных парковок, свалок, выбросов вредных веществ в атмосферу, которые в данный момент времени находятся на рассмотрении и проходят проверки.

Выводы по первой главе

Тяжёлые металлы – это металлы с атомной массой свыше 40-50. Наиболее опасными являются ртуть, свинец, кадмий, хром, марганец, никель, кобальт, ванадий, медь, железо, цинк, сурьма, так как образуют прочные соединения в организме человека. В почву и снеговой покров они

попадают в основном из антропогенных источников (автотранспорт, заводы и предприятия).

Экологический мониторинг почв – важная составляющая для оценки окружающей среды. Почва служит конечной точкой многих техногенных химических веществ, попадающих в биосферу. Тяжёлые металлы антропогенного происхождения поступают в почву практически постоянно.

Химические вещества, попадающие в атмосферу, накапливаются и в снеговом покрове, следовательно, он является информативным индикатором загрязнения среды и почвы. Влияние антропогенных источников наиболее масштабно.

Челябинск – промышленный город с населением около 3 млн. человек. Уровень загрязнения в нём определяется влиянием выбросов предприятий чёрной и цветной металлургии, энергетики, машиностроения, стройиндустрии и автотранспорта, в следствии которых в атмосферу поступают газы, тяжёлые металлы и твёрдые частицы. Основные загрязнители – ПАО «ЧМК», ОАО «ЧЭМК», ПАО «ЧЦЗ» и автомобильный транспорт. Приоритетными загрязнителями являются выбросы промышленных предприятий – пары сварочных аэрозолей, оксидов цинка и железа, марганец, медь, кремний, фториды и оксиды азота, хром шестивалентный, ртуть, свинец, кадмий, висмут, никель.

ГЛАВА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ И СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ

2.1 Отбор и подготовка проб почвы

Определение содержания тяжёлых металлов в почве проводилось в трёх точках города Челябинск:

- Центральный район (Челябинский городской бор);
- Metallургический район (ПАО «Челябинский цинковый завод»);
- Калининский район (Ленинградский мост).

Карта отбора проб представлена на рисунке 2 [26]:

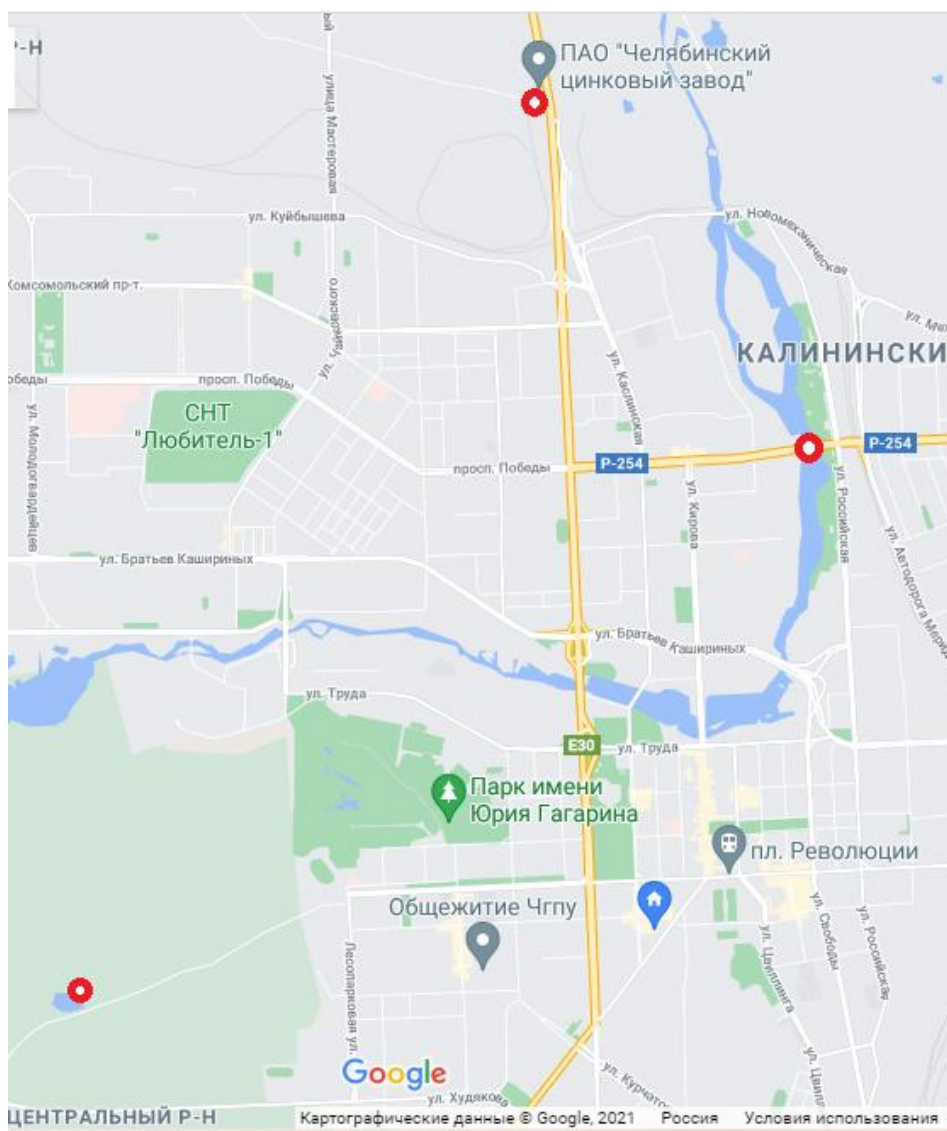


Рисунок 2 – Карта отбора проб почвы и снегового покрова

Пробы в первой точке отбирались в Челябинском городском бору вблизи Шершнёвского (Студенческого) карьера. Выбор данной точки обусловлен тем, что эта зона наименее подвержена техногенному воздействию и условно считается экологически чистой. Вторая точка – территория около проходного пункта цинкового завода, который выступает в качестве активного промышленного источника эмиссии в окружающую среду тяжелых металлов. Третья точка – проспект Победы, 147. Выбор точки обусловлен высокой автотранспортной нагрузкой со стороны проспекта Победы. Таким образом, первая точка может выступать в качестве объекта сравнения, в то время как вторая и третья точки отбора могут оказывать негативное воздействие на экологическую обстановку данных районов за счёт выбросов предприятий, неправильного хранения отходов или их утилизации, а также активно развитой транспортной сферы.

Территория Центрального района была выделена для исследования, так как данный район относится к числу одного из трёх благоприятных для проживания районов по результатам опроса жителей города Челябинск [50].

Отбор проб почвы проводился в середине октября 2020 г. Отбор проводился при отсутствии дождливой погоды и высокой степени увлажнения почв. Данный временной интервал связан с его максимальным приближением к периоду выпадения снега, что позволяет выполнять сравнение загрязнения почв с загрязнением атмосферного воздуха.

Точечные пробы отбирались на пробной площадке методом конверта. Отбор проводился из нескольких почвенных слоёв до глубины 20-25 см. Количество точечных проб составляет 5 проб, что соответствует ГОСТ 17.4.3.01-83 [16]. Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися поллютантами – тяжёлыми металлами – точечные пробы отбирались послойно с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая.

Точечные пробы отбирались пластиковым шпателем из прикопок, стенки которых были предварительно зачищены им для предотвращения постороннего попадания металла. Объединённую пробу составляли путём смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Для химического анализа объединённую пробу составляли не менее, чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединённой пробы составляла 1 кг.

Отобранные пробы упаковывались в пластиковый контейнер и плотно закрывались для исключения возможности постороннего загрязнения почв.

Пробы почвы для химического анализа высушивали до воздушно-сухого состояния по ГОСТ 5180-75 [17]. Воздушно-сухие пробы хранили в стеклянной таре. При пробоподготовке почвы в лаборатории толкли пестиком, рассыпали на бумаге. Из пробы удалялись включения – корни растений, насекомых, камни, стекло и др. Почву растирали в ступке пестиком и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Перед проведением анализа приготавливали кислотную вытяжку почвы (приложение 1).

2.2 Отбор и подготовка проб снега

Все работы по отбору и подготовке проб снега проводились в тех же точках и по тому же принципу выбора, что и при отборе проб почвы. Отбор проводился с учётом методических рекомендаций, приводимых в работах В.Н. Василенко [5].

Отбор проб проводился в период максимального влагозапаса, что соответствует концу февраля-началу марта 2021 г.

В каждом пункте образцы снега отбирались в трёхкратной повторности в вершинах равностороннего треугольника со стороной 10 м в соответствии с методикой отбора [39]. Пробы брались со всей глубины

залегания снегового покрова за исключением пятисантиметрового слоя над почвой для исключения загрязнения проб литогенной составляющей.

Образцы снега герметично упаковывались в полиэтиленовые пакеты, снабжались маркерной биркой и в минимально короткие сроки доставлялись в лабораторию.

При пробоподготовке снег вытапливали при комнатной температуре, процесс таяния снега происходил около суток. Пробы снегового покрова переводили в талую воду в ёмкостях из химически стойкого полимерного материала. Из снеготалой воды пинцетом были удалены крупные включения, вода отфильтровывалась на беззольном фильтре типа «синяя» лента, затем сливалась с помощью полиэтиленовой трубки, не касаясь дна и стенок тары, в чистые пластиковые стаканы. Объём отобранной снеготалой воды составил 100 мл.

2.3 Комплексометрический анализ проб воды для определения тяжёлых металлов

Комплексометрия – это метод титриметрического анализа, основанный на реакциях образования комплексных соединений ионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и другими комплексонами. Большинство ионов металлов быстро и количественно взаимодействуют с комплексонами с образованием малодиссоциированных соединений.

В качестве титрантов – комплексонов могут выступать производные аминополикарбонновых кислот, из которых простейшей можно считать аминодиуксусную кислоту (рисунок 3):

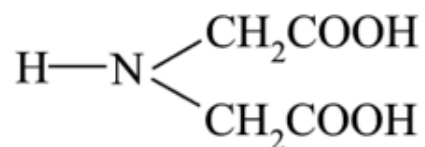


Рисунок 3 – Формула аминодиуксусной кислоты

Наиболее распространены следующие комплексоны (рисунки 4, 5): нитрилотриуксусная кислота (комплексон I); этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК, комплексон II):

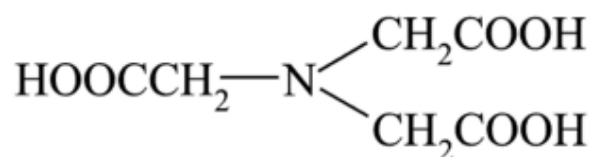


Рисунок 4 – Формула нитрилотриуксусной кислоты

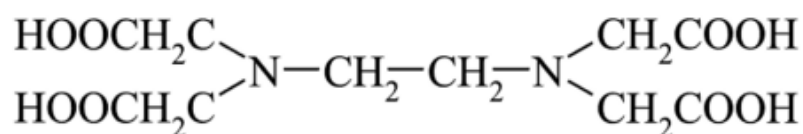


Рисунок 5 – Формула этилендиаминтетрауксусной кислоты

В практике технического и агрохимического анализа широко применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, или комплексон III, или ЭДТА, или трилон Б (рисунок 6):

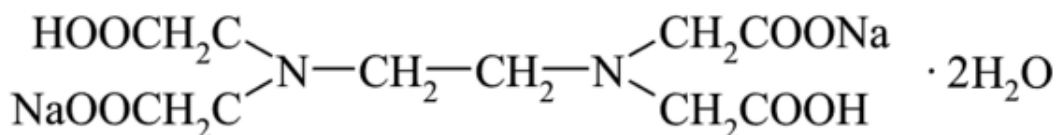
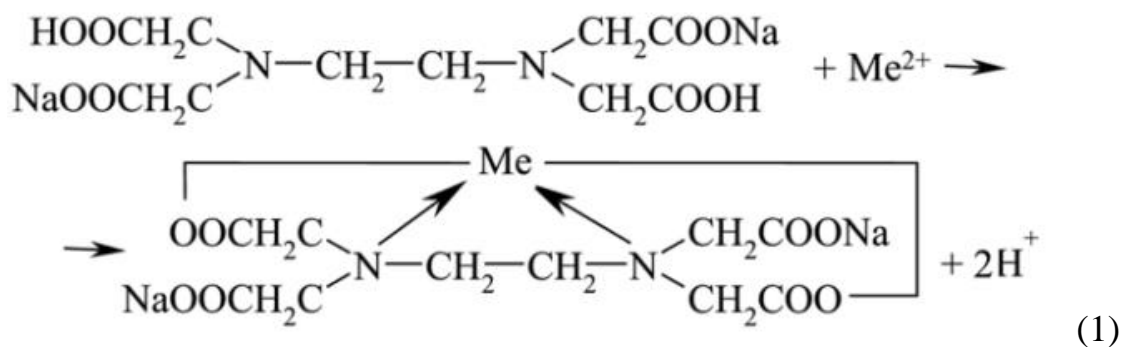


Рисунок 6 – Формула трилона Б

Комплексон III наряду с карбоксильными группами содержит третичные аминогруппы, за счет которых это соединение может выступать в качестве комплексообразующего агента при связывании катионов металлов координационными связями. Образующиеся устойчивые внутрикомплексные соединения хорошо растворимы в воде.

Образование внутрикомплексного соединения с двухзарядным катионом металла происходит путём замещения атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия связывающегося катиона с атомами азота аминогрупп за счёт координационной связи (уравнение 1):



С помощью данного метода можно определить почти все катионы и многие анионы, связывающиеся с индикатором в соответствии с уравнениями 2-3:



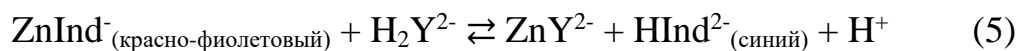
При проведении комплексонометрических измерений необходимо соблюдать определённые условия, наиболее важным из которых является водородный показатель раствора (рН). Растворы при рН < 3 образуют нестабильные малоустойчивые комплексы. В кислой среде методом комплексонометрического титрования определяются трёх- и четырёхзарядные ионы металлов, в щелочной – двухзарядные. Повышение рН увеличивает устойчивость образованных комплексов, но в растворах с рН > 10 образуются нестабильные оксокомплексы или гидроксиды металлов. Поэтому титрование проводят в присутствии соответствующего буфера, чтобы поддерживать рН на определённом уровне [12].

Анализ содержания цинка производился в снеготалой воде и вытяжке из почвы при помощи комплексонометрического титрования комплексоном III (трилоном Б).

В промежутке рН=9-10 хромоген чёрный, применяющийся для определения ионов цинка, находится в растворе в виде формы HInd^{2-} и имеет синюю окраску, а его комплекс с ионом цинка в тех же условиях окрашен в красно-фиолетовый цвет (уравнение 4):



При титровании с хромогеном чёрным раствором ЭДТА вблизи точки эквивалентности комплексы $ZnInd^+$ разрушаются, образуются более прочные комплексные соединения цинка с трилоном Б, а высвободившийся индикатор $HInd^{2-}$ окрашивает раствор в синий цвет (уравнение 5):



2.4 Фотометрический анализ

Фотометрический анализ, представляющий собой метод количественного определения веществ, использовался для обнаружения содержания меди, кобальта и железа в почве и снеговом покрове. Этот метод можно использовать для определения концентрации вещества в растворе, если вещество имеет собственную окраску или приобретает её путём воздействия соответствующих химических реагентов.

Суть фотометрического анализа заключается в определении уменьшения интенсивности монохроматического светового потока после прохождения через слой окрашенного раствора определенной толщины и концентрации растворённого вещества. В этом случае интенсивность поглощения света прямо пропорциональна толщине оптического слоя и концентрации раствора (формула (1)):

$$D = \epsilon l C, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность, нм;

ϵ – молярный коэффициент поглощения исследуемого раствора;

l – толщина слоя, см;

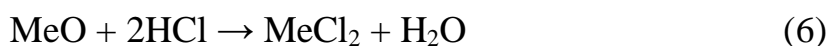
C – концентрация исследуемого раствора, мг/мл.

Оптическая плотность раствора измеряется с помощью фотоэлектроколориметра (ФЭК). Принцип действия ФЭК заключается в том, что поток света, проходящий через кювету с раствором, попадает на фотоэлемент, преобразуя энергию света в электрическую энергию, измеряемую микроамперметром.

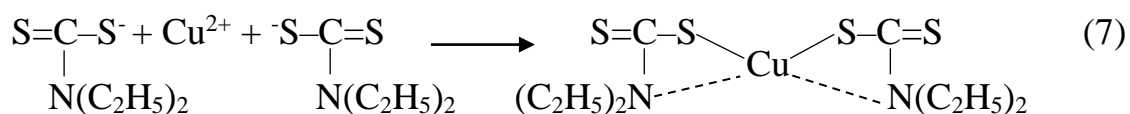
Одна из основных задач фотометрического метода – построение градуировочного графика по результатам исследования рабочего стандартного раствора вещества с использованием точно заданных концентраций определяемого компонента. На основе полученных данных отображается график координат оптической плотности и содержания анализируемого вещества.

Для построения градуировочного графика готовят серию стандартных растворов, включающих диапазон концентраций анализируемого вещества в соответствии с методикой [13].

В ходе исследования подготавливались почвенная зола и снеготалая вода с анализируемого участка земли. Озоление почвы проводилось путём сжигания из неё концентрированной азотной кислотой органического вещества, которое может сорбировать на себе металлы и препятствовать их переходу в вытяжку. При озолении почвы металлы переходят в оксиды, нерастворимые в воде, поэтому металл из золы переводят в растворимую форму с помощью кислотной вытяжки (уравнение 6):



Определение меди (приложение 2) в почве и снеговом покрове производили с помощью диэтилдитиокарбамата натрия в слабо-аммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди жёлто-коричневого цвета по уравнению (7):

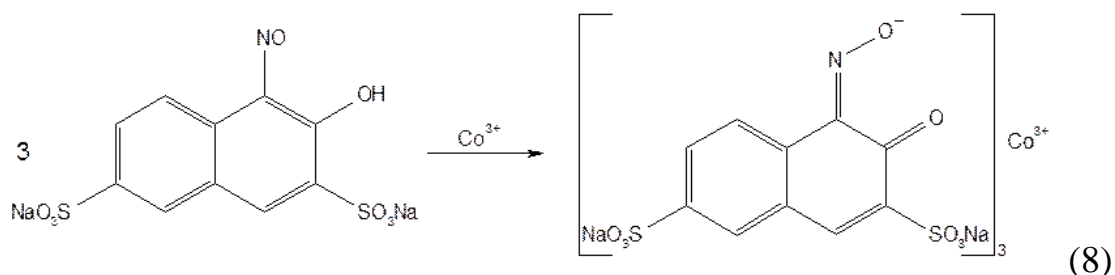


Мешающее влияние железа и жёсткости воды устранялось добавлением сегнетовой соли. Предел обнаружения – 0,02 мг/л.

Содержание меди находили по калибровочному графику (приложение 2, рисунок 2.1).

Определение кобальта (приложение 3) в почве и снеговом покрове производили с использованием нитрозо-R-соли (динатриевая соль 1-

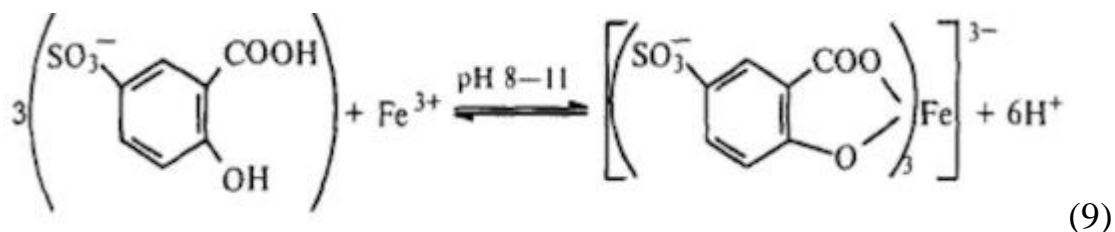
нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) с образованием комплексного соединения красного цвета по уравнению (8):



Мешающие ионы – никель, железо (II), образующие с нитрозо-R-солью коричнево-жёлтое и зелёное соединение соответственно, устраняли кипячением с разбавленной азотной кислотой. Чувствительность метода – 0,5 мкг кобальта в 25 мл раствора.

Содержание кобальта находили по калибровочному графику (приложение 3, рисунок 3.2).

Определение железа в почве и снеговом покрове (приложение 4) производили с использованием сульфосалициловой кислоты в слабоаммиачном растворе при pH=8-10 с образованием трисульфосалицилата железа желтоватого цвета по уравнению (9):



Данный метод можно использовать в присутствии фосфатов, ацетатов, боратов; медь, алюминий, кобальт, цинк не мешают определению железа.

Содержание общего железа находили по калибровочному графику. (приложение 4, рисунок 4.1).

Выводы по второй главе

Отбор проб был произведён в соответствии со всеми правилами проведения и хранения для наиболее точного результата исследования в

трёх районах города Челябинск (Центральный, Metallургический, Калининский).

Центральный район был выбран в качестве контроля по отношению к двум другим районам, так как он входит в тройку экологически благоприятных районов города Челябинск. Metallургический район был выбран в связи с тем, что на его территории располагаются промышленные предприятия. Калининский район был выбран потому, что на расположенном в нём Ленинградском мосту ежедневно проходит большой поток автотранспорта.

Для количественного определения тяжёлых металлов (меди, кобальта, железа и цинка) в почве и снеговом покрове были выбраны комплексонометрический и фотометрический анализы. Данные методы выбраны по той причине, что они являются надёжными, простыми в исполнении, точными и быстрыми по времени.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ И СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ РАЙОНОВ Г. ЧЕЛЯБИНСКА

3.1 Количественное содержание тяжёлых металлов в почвах исследуемых территорий

На первом этапе аналитических работ нами проведено определение количественного содержания в подготовленных образцах почв города Челябинск тяжелых металлов меди, кобальта, железа и цинка.

Результаты исследований содержания тяжёлых металлов в почвенном покрове районов города Челябинска представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты исследований содержания тяжёлых металлов в отобранных образцах почв районов города Челябинска

Место отбора пробы	Количественное содержание, мг/кг			
	Cu	Co	Fe	Zn
Точка 1	8,87	10,24	92,64	13,81
Точка 2	38,02	11,10	126,78	29,06
Точка 3	25,12	10,46	124,29	18,21

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) тяжёлых металлов в почве [14] представлены в таблице 4.

Таблица 4 – ПДК и класс опасности тяжёлых металлов в почве

Показатель	Cu	Co	Fe	Zn
ПДК, мг/кг	55	20	1000	55
Класс опасности	2	2	3	1

По результатам исследований содержание меди в почвах не превышает нормативы. Наибольшее содержание меди выявлено в Metallургическом районе. Это может быть связано с наличием промышленных предприятий на территории района. Железная руда, используемая в производстве чугуна на ОАО «ЧМК», содержит медь в качестве попутного элемента. Выбросы аэрозолей распространяются на

довольно большие расстояния от источника загрязнения и оседают по мере удаления на почвы. Также на данную точку могут оказывать влияние выбросы цинкового завода, так как тяжелые аэрозольные частицы, на которых сорбированы тяжелые металлы, могут оседать в ближней зоне влияния предприятия.

Содержание кобальта примерно одинаково во всех трёх точках и не превышает предельно-допустимую норму. Обнаружение кобальта на выбранных территориях может быть связано с геохимическими особенностями Урала, большим потоком автотранспорта или с наличием в городе теплоэлектростанций. Также немалый вклад вносят деятельность АО «Челябинский радиозавод «Полёт» и ПАО «Челябинский цинковый завод».

Наличие общего железа, выявленного в почве по результатам анализа, не превышает ПДК и не несёт вредного воздействия на окружающую среду. Больше всего его присутствует в Металлургическом районе. Предположительно это связано с деятельностью промышленных предприятий. Главные из них – ОАО «ЧМК» и ОАО «ЧЭМК». Выбросы аэрозолей этих предприятий содержат оксиды железа, которые в дальнейшем оседают на почвах.

Наибольшее содержание цинка выявлено в почвах Металлургического района. Это можно объяснить наличием на территории ПАО «Челябинского цинкового завода». В то же время, ни для одного из образцов исследуемых почв не выявлено превышение ПДК по цинку.

Таким образом, наибольшая степень загрязнения всеми исследуемыми металлами выявлена для почв, расположенных на территории Металлургического района. Данное загрязнение может быть объяснено деятельностью предприятий металлургической отрасли и интенсивным развитием автотранспорта.

3.2 Количественное содержание тяжёлых металлов в снеговом покрове исследуемых территорий

На втором этапе аналитических исследований выполнен анализ количественного содержания тяжелых металлов в пробах талого снега. В снеговом покрове исследуемых точек определялось содержание тяжёлых металлов: медь, кобальт, общее железо и цинк. Точки отбора проб снега совпадали с точками отбора проб почв.

Результаты исследований содержания тяжёлых металлов в снеговом покрове районов города Челябинска представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты исследований содержания тяжёлых металлов в снеговом покрове районов города Челябинска

Место отбора пробы	Количественное содержание, мг/л			
	Cu	Co	Fe	Zn
Точка 1	2,71	0,32	0,38	1,04
Точка 2	5,63	0,41	0,56	2,31
Точка 3	3,12	0,38	0,47	1,25

Предельно-допустимые концентрации тяжёлых металлов в сточных водах городской канализации [44] представлены в таблице 6. Данное сравнение ПДК выбрано по причине того, что снеговая вода при таянии попадает через ливневые системы в коллекторы городской канализации.

Таблица 6 – ПДК и класс опасности тяжёлых металлов в сточных водах

	Cu	Co	Fe	Zn
ПДК, мг/л	1	0,1	0,3	1
Класс опасности	2	2	3	1

Результаты анализа показывают, что на указанных участках все исследуемые показатели превышают ПДК.

Наибольшей степенью загрязнения, также, как и при анализе почв, характеризуется территория Metallургического района. Наименьшая степень загрязнения характерна для территории Центрального района.

Среди причин высокого содержания тяжёлых металлов в снеговом покрове города Челябинска можно выделить:

- высокий уровень загрязнения от транспортных средств вследствие увеличения количества автотранспорта и перегрузки основных магистралей города;
- загрязнение воздуха неочищенными выбросами от промышленных и иных предприятий и организаций;
- несоблюдение норм, которые предписывают при неблагоприятных метеоусловиях понижать уровень выбросов.

Наиболее загрязнённой тяжёлыми металлами является проба снега, отобранная в Metallургическом районе города Челябинска. Причины этого могут заключаться в том, что на территории района сконцентрировано почти 30 % промышленного потенциала города: промышленность района представлена металлургическими, машиностроительными, металлообрабатывающими предприятиями, а также приборостроительными заводами и производствами пищевой, химической и лёгкой промышленности. Крупнейшими промышленными предприятиями являются: ПАО «Мечел», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ОАО «Челябинский электродный завод», ОАО «Уралавтоприцеп», «Теплоприбор», ЗАО «Мечелстрой».

На основании проведённого анализа можно сделать вывод, что содержание тяжёлых металлов в снеговом покрове города Челябинска значительно превышает ПДК, что свидетельствует о крайне неблагоприятной экологической обстановке в городе. На территории всех районов наблюдается процесс загрязнения, находящийся на разных стадиях. Из трёх районов исследования более высокая антропогенная нагрузка оказывается на Metallургический район, а Центральный можно выделить как самый чистый.

Сравнивая результаты исследований по содержанию тяжёлых металлов по точкам (с. 35, 37 таблицы 3, 5), можно заметить, что

изменения в почвах и снеговом покрове совпадают: наибольшие концентрации металлов наблюдаются у цинкового завода, средние – у Ленинградского моста, минимальные – у городского бора, который выбран как экологически чистая точка.

Выводы по третьей главе

При выполнении анализа по определению тяжёлых металлов в почвах некоторых районов г. Челябинска можно сделать вывод о том, что превышения допустимых норм тяжёлых металлов (меди, кобальта, общего железа и цинка) не выявлено. Наибольшее содержание тяжёлых металлов выявлено на территории Metallургического района в связи с деятельностью предприятий: ОАО «ЧМК» и ПАО «Челябинский цинковый завод», наименьшее содержание в Центральном районе.

При выполнении анализа по определению тяжёлых металлов в снеговом покрове можно сделать вывод: все исследуемые вещества превышают предельно-допустимую концентрацию. Это связано с высокой сорбционной способностью снега, который «впитывает» в себя загрязняющие соединения из почвы и атмосферного воздуха.

Наибольшее содержание тяжёлых металлов выявлено на территории Metallургического района, наименьшее содержание – на территории Центрального района.

ГЛАВА 4. МЕТОДИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОБУЧАЮЩЕГОСЯ

4.1 Значение проектной деятельности по химии для обучающегося

В данный период времени в образовании происходит переход от «знаниевой» парадигмы к «компетентностной». На передний план вступает овладение универсальными учебными действиями (УУД). Их можно разделить на следующие блоки:

1. Личностные действия:
 - осознание роли веществ;
 - рассмотрение химических процессов;
 - использование химических знаний в быту;
 - объяснять мир с точки зрения химии;
 - изучать основы когнитивных методов, характерных для естественных наук, и их роль в природном познании;
 - осуществлять химические эксперименты, описывать их результаты;
 - способность оценивать поведение человека с точки зрения химической безопасности в отношении человека и природы.
2. Регулятивные действия (включая саморегуляцию):
 - самостоятельно выявлять и формулировать проблему и определять цели образовательной деятельности;
 - предлагать варианты решения проблемы, конечный результат, самостоятельно достигать поставленной цели;
 - составлять план решения проблемы;
 - работать по плану, сверяя свои действия с целью;
 - усовершенствовать критерии оценивания, разработанные самостоятельно в беседах с учителем;

- выявлять и формулировать учебную проблему под руководством учителя;
- устанавливать цель деятельности на основе поднятой проблемы и указать несколько способов её достижения;
- самостоятельно проанализировать условия достижения цели с учётом выбранных учителем руководящих принципов действий в новом учебном материале;
- планировать ресурсы для достижения цели;
- рассказывать о трудностях, с которыми столкнулся в процессе решения проблемы, и предлагать способы их преодоления/предотвращения в будущем.

3. Познавательные действия:

- анализировать, сравнивать, классифицировать и обобщать факты и явления;
- выполнять сравнение, классификацию и самостоятельно выбирать основания и критерии для данных логических операций;
- строить логическое рассуждение, включая построение причинно-следственных связей;
- создавать схематические модели, которые подчёркивают основные характеристики объекта;
- составлять тезисы, разные типы планов;
- преобразовывать информацию из одного типа в другой;
- устанавливать взаимосвязь событий, явлений, процессов, описанных в тексте;
- участвовать в проектно- исследовательской деятельности;
- проводить наблюдения и эксперименты под руководством учителя;
- выбирать наиболее эффективные способы решения проблемы исходя из конкретных условий.

4. Коммуникативные действия:

- соблюдать нормы публичных высказываний и правила в монологе и дискуссии;
- формулировать своё мнение и позицию, аргументировать их;
- устанавливать и сравнивать различные точки зрения, прежде чем принимать решения и делать выбор;
- утверждать и защищать свою позицию так, чтобы не настроить оппонентов враждебно;
- осуществлять взаимный контроль и оказывать взаимную поддержку, необходимую для сотрудничества;
- организовывать и планировать образовательное сотрудничество с учителем;
- учитывать различные мнения и интересы, обосновывать личную позицию.

Самостоятельная деятельность обучающихся заключается в том, что она формирует активную, самостоятельную и ведущую позицию, развивают общеобразовательные, исследовательские, рефлексивные навыки и умения, формируют компетенции, которые напрямую связаны с опытом применения на практике. Приоритетное внимание уделяется развитию познавательных интересов учащихся и воплощению принципов, связывающих обучение с жизнью.

Цели проектной деятельности:

- 1) образование у обучающихся практических навыков по предмету;
- 2) переход от традиционных форм обучения к сотрудничеству и партнёрству между учителем и обучающимся;
- 3) совместный поиск обучающимися и учителями новых многокомпонентных знаний, способность использовать эти знания для создания собственного интеллектуального продукта, востребованного сообществом;

4) формирование базовых компетенций, необходимых всем членам современного общества, воспитание активного ответственного гражданина и творческого созидателя.

Задачи проектной деятельности:

1) укрепление репутации участников проектной деятельности, воспитание сознательного и ответственного отношения к занятиям в проектно-образовательной области;

2) интеграция, совершенствование и дальнейшее творческое развитие существующей системы проектной деятельности школы;

3) поиски новых направлений и форм креативного проектирования;

4) расширение сферы практического использования проектных работ обучающихся;

5) увеличение количества тематических исследований в проектной деятельности [1].

4.2 Сопровождение проектной деятельности обучающегося

Во время производственной педагогической практики, проходящей в период с 16 ноября 2020 года по 19 декабря 2020 года, был выполнен исследовательский проект на тему: «Исследование снегового покрова в окрестностях Челябинского цинкового завода» с ученицей 10 «В» класса МБОУ «СОШ №121 г. Челябинска» Валерией Б. В данной работе было изучено распространение ионов цинка по «розе ветров».

Работа над проектом проходила в несколько этапов:

Первый этап – подготовительный.

На данном этапе определяется тема проекта: «Исследование снегового покрова в окрестностях Челябинского цинкового завода». Выбор темы осуществляется обучающимся из вариаций, представленных учителем, по результатам беседы по наводящим вопросам:

– какая область знаний наиболее интересна;

- какой школьный предмет наиболее интересен;
- какую проблему хотелось бы поднять для выполнения проекта;
- что должно быть рассмотрено, чтобы показать значимость проблемы проекта.

Далее, исходя от консультаций с учителем по выбранной тематике, ставится цель – определение содержания цинка в снеговом покрове и его кислотность в окрестностях Челябинского цинкового завода.

Цель достигается через выполнение ряда задач:

- проведение обзора литературы по изучению Челябинского цинкового завода;
- осуществление отбора и подготовки проб снега к анализу в окрестностях Челябинского цинкового завода;
- проведение количественного определения содержания цинка в снеговом покрове и его кислотности в окрестностях Челябинского цинкового завода.

К проекту предлагается гипотеза: следует предположить, что в снеговом покрове в окрестностях Челябинского цинкового завода будут найдены следы цинка и концентрация их с увеличением расстояния от завода будет уменьшаться; кислотность снегового покрова с увеличением расстояния от завода будет уменьшаться.

В подготовительном этапе происходит ознакомление со смыслом и структурой проектного подхода через личностные УУД (обучающийся отражает личное видение проблемы и раскрывает своё отношение к изучаемому материалу) с помощью учителя. Помимо этого, учитель помогает определиться с темой и целью, корректирует рабочий процесс через регулятивные УУД.

Второй этап – поисковый.

На данном этапе происходит поиск методов, позволяющих достичь поставленной цели. Она реализуется через знакомство с литературными источниками. В проекте для раскрытия темы были использованы такие

вопросы, как история развития и характеристика производства Челябинского цинкового завода, а также правила отбора, хранения, подготовки проб и их анализ.

В поисковом этапе происходит взаимодействие обучающегося с учителем как с консультантом через ряд регулятивных и познавательных УУД.

Во время консультаций учитель предлагает обучающемуся литературу, рекомендованную для выполнения работы, корректирует работу, информирует по теоретическим вопросам, помогает составить план эксперимента исходя из возможностей лаборатории (наличие реактивов и оборудования).

Третий этап – исследовательский.

Проведение эксперимента и получение количественных результатов, позволяющих судить об изучаемом процессе (познавательные и коммуникативные УУД). Обучающийся приступает к выполнению работы только после одобрения учителем методики эксперимента. На данном этапе в образцах снега было определено содержание цинка и кислотность опытной пробы.

Именно для решения этого этапа обучающийся должен спланировать свою деятельность, подобрать необходимое оборудование и реактивы согласно выбранным методикам, спланировать примерное время выполнения эксперимента. На данном этапе роль учителя – обеспечение обучающегося необходимыми материалами, наблюдение за выполнением плана и соблюдением правил выполнения эксперимента, при необходимости – помощь в корректировке плана. Ведущей деятельностью учителя становится создание благоприятной образовательной обстановки для овладения обучающимся практическими навыками при работе в химической лаборатории [33].

Четвёртый этап – обобщающий.

На консультациях с учителем проводится анализ результатов исследования, обсуждаются ошибки и отклонения в случае несовпадения результатов с ожиданиями (коммуникативные УУД). На данном этапе полученные ученицей результаты не отклонены от ожидаемых и гипотеза, поставленная в начале исследования подтверждается.

На основе анализа исследования с помощью учителя формулируются выводы по работе: концентрация цинка в снеговом покрове и его кислотность уменьшаются по мере удаления от завода, что соответствует розе ветров в северном направлении города Челябинск. Нормы ПДК не превышены. Роль учителя – коррекционная и консультационная (указывает на допущенные ошибки, помогает их исправить, отвечает на вопросы).

Последний этап – подготовка презентации проекта, отражающей полученные результаты, позволяющей продемонстрировать собственные результаты и личностный рост ученицы (коммуникативные УУД). Задача учителя в данном случае – корректировать процесс и консультировать обучающегося для повышения качества предоставления материала.

В марте 2021 г. работа была представлена в городской научно-практической конференции «Человек на Земле».

План индивидуальной работы по выполнению проектной деятельности обучающегося представлен в таблице 7.

Таблица 7 – План индивидуальной работы по выполнению проектной деятельности обучающегося

Срок	Вид деятельности	Деятельность обучающегося	Форма работы
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1 неделя 16-21.11.20	Выбор темы проекта, поиск литературных источников по данной тематике, определение целей, задач, постановка гипотез.	Выбор темы проекта: «Исследование снегового покрова в окрестностях Челябинского цинкового завода» определение цели, постановка задач и гипотез.	Индивидуальная, Консультации учителя

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4
2 неделя 23-28.11.20	Отбор методов исследования на основе литературных источников, разработка плана эксперимента.	Анализ литературных источников по истории развития и характеристике производства Челябинского цинкового завода, правила отбора, хранения, подготовки проб, их анализ.	Индивидуальная, Консультации учителя
3 неделя 30.11-5.12.20	Проведение эксперимента	Определение содержания цинка комплексонометрическим методом, измерение кислотности проб с помощью рН-метра	Работа на базе естественно-технологического факультета, консультации учителя
4 неделя 7-12.12.20	Обработка данных	Расчёты по формулам	Индивидуальная, консультации учителя
5 неделя 14-19.12.20	Оформление результатов	Анализ литературных источников, оформление результатов эксперимента, подведение итогов работы	Подготовка презентации к защите проекта

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Таким образом, при выполнении работы по определению химического состава почв и снегового покрова некоторых районов города Челябинска проанализировано содержание литературных источников по исследуемой теме, проведено количественное определение содержания меди, кобальта, общего железа и цинка в почве и снеговом покрове Челябинского городского бора, Челябинского цинкового завода и Ленинградского моста, а также организовано сопровождение проектной деятельности для обучающейся 10 класса на базе школы МБОУ «СОШ № 121 г. Челябинска» по теме: «Исследование снегового покрова в окрестностях Челябинского цинкового завода».

Основополагающими признаками, влияющими на уровень загрязнения почв и снегового покрова тяжёлыми металлами, являются следующие:

- близость производственных предприятий, особенно предприятий чёрной и цветной металлургии, а также предприятий химической промышленности;
- интенсивность движения транспортных средств;
- применение в качестве противогололёдного реагента технической соли, её кусковой разброс;
- метеорологические условия (количество осадков, температурный режим, сила и скорость ветра);
- плотность городской застройки.

Почву и снежный покров можно использовать в качестве индикатора загрязнения состояния атмосферной среды урбанизированных территорий, поскольку они аккумулируют в себя тяжёлые металлы. Исходя из того, что снеговой покров может служить источником тяжёлых металлов для окружающей среды, необходимо усовершенствовать методы его утилизации путём его на специализированные полигоны.

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Наибольшим содержанием тяжёлых металлов характеризуются почвы и снеговой покров, расположенные на территории Metallургического района г. Челябинска, наименьшим – на территории Центрального района. По почвам ни для одной из исследованных территорий не выявлено превышения предельно-допустимых концентраций, по снеговому покрову – нормы превышены в связи с сорбционной способностью снега.

2. Территория Калининского района приближена к Metallургическому по степени загрязнения почв медью, кобальтом, железом и цинком, а территория Центрального района – по содержанию кобальта.

3. Наибольшим содержанием тяжёлых металлов в снеговом покрове характеризуются территории Metallургического района, наименьшим – территория Центрального района;

4. При сопровождении проектной деятельности у обучающегося были выявлены следующие трудности: выбор темы, постановка цели и задач, выполнение экспериментальной части и формулирование выводов. Они были решены словесным методом (беседа) и наглядным (демонстрация опыта).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аранская О. С. Проектная деятельность школьников в процессе обучения химии: 8-11 класс / О. С. Аранская, И. В. Буряя. – Москва : Вентана-Граф., 2005. – 288 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. А. Ахметов. – Москва : «Академия», 2001. – 743 с.
3. Батовская Е. К. Уровни содержания тяжёлых металлов в почвах Прикаспийской низменности / Е. К. Батовская, А. А. Жилкин, И. В. Халяпина // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 8. – С. 134–139.
4. Буренков Э. К. Комплексная эколого-геохимическая оценка техногенного загрязнения окружающей среды / Э. К. Буренков, Е. П. Янин. – Москва : ИМГРЭ, 2001. – 24 с.
5. Василенко В. Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В. Н. Василенко, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1985. – 185 с.
6. Водиницкий Ю. Н. Об опасных тяжёлых металлах/металлоидах в почвах / Ю. Н. Водиницкий // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. – 2011. – Вып. 68. – С. 56–83.
7. Водиницкий Ю. Н. Тяжёлые и сверхтяжёлые металлы и металлоиды в загрязнённых почвах / Ю. Н. Водиницкий. – Москва : ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. – 95 с.
8. Водиницкий Ю. Н. Тяжёлые металлы и металлоиды в почвах. / Ю. Н. Водяницкий. – Москва : ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 86 с.
9. Воробьева Л. А. Химический анализ почв : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению и специальности «Почвоведение» / Л. А. Воробьева. – Москва : Издательство Московского университета, 1998. – 271 с.

10. Воронцова А. В. Геохимия снегового покрова в условиях городской среды / А. В. Воронцова, Е. М. Нестеров // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. – 2012. – №147. – С. 125–132.

11. Воронцова А. В. Особенности поведения поллютантов в снеговом покрове Санкт-Петербурга и их влияние на городскую среду : автореф. дис.... канд. геогр. наук: 25.00.36 / Воронцова Анна Владиславовна; Рос. гос. пед. ун-т им. А.И. Герцена. – Санкт-Петербург, 2013. – 192 с.

12. Герасимова Н. С. Титриметрический анализ : методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии / Н. С. Герасимова, А. Ю. Логинова. – Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. – 88 с.

13. Герасимова Н. С. Фотоколориметрические методы анализа : методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии / Н. С. Герасимова, Н. И. Савиткин. – Москва : Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. – 40 с.

14. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Постановление : дата введения 2006-04-01 / Министерство юстиции Российской Федерации. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2017. – 16 с.

15. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Государственный стандарт : дата введения 1983-12-17 / Государственный комитет СССР по стандартам. – Изд. официальное. – Москва : Госкомгидромет СССР, 1983. – 4 с.

16. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. Межгосударственный стандарт : дата введения 1984-07-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 4 с.

17. ГОСТ 5180-2015 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. Межгосударственный стандарт : дата введения 2016-04-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 19 с.
18. Гришина Л. А. Организация и проведение почвенных исследований для экологического мониторинга / Л. А. Гришина, Г. Н. Копчик, Л. В. Моргун; МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва : Издательство Московского университета, 1991. – 82 с.
19. Груздков Д. Ю. Оценка миграции тяжёлых металлов в почве / Д. Ю. Груздков, Л. А. Ширкин, Т. А. Трифонова // Вестник Моск. ун-та. – Сер. 17. Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 40–45.
20. Давыдова С. Л. Тяжёлые металлы как суперэкоотоксиканты XXI века / С. Л. Давыдова. – Москва : Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.
21. Департамент по экономическим и социальным вопросам // Организация Объединённых Наций : официальный сайт. – URL: <https://www.un.org/development/desa/ru/> (дата: обращения 12.10.2020).
22. Доклад об экологической ситуации в Челябинской области в 2019 г. // Министерство экологии Челябинской области : официальный сайт. – 2019. – URL : <https://mineco174.eps74.ru/htmlpages/Show/protectingthepublic> (дата обращения: 7.05.2021).
23. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов. – Москва : «Академия», 2012. – 384с.
24. Исидоров, В. А. Экологическая химия: учебное пособие для вузов / В.А. Исидоров. – Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2016. – 304 с.
25. Казакова Н. А. Загрязнение почвы тяжёлыми металлами / Н. А. Казакова // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2009. – № 1. – С. 29–31.

26. Google Карты : официальный сайт. – 2020. – URL : <https://www.google.com/maps/@55.1779793,61.369301,13z> (дата обращения: 4.04.2021).

27. Келлер А. А. Медицинская экология / А. А. Келлер, В. И. Кувакин, 1998. –256 с.

28. Коковкин В. В. Руководство по методам полевых и лабораторных исследований снежного покрова для изучения закономерностей длительного загрязнения местности в зоне действия антропогенных источников : методическое пособие / В. В. Коковкин, О. В. Шуваева, С. В. Морозов, В. Ф. Рапута. – Новосибирск : Новосиб. гос. ун-т, 2012. – 85 с.

29. Кольберг М. А. Эколого-аналитический мониторинг снежного покрова городов Свердловской области / М. А. Кольберг, Т. М. Лозинская, Н. Ю. Стожко // Юный учёный. – 2017. – №2. – С. 179–192.

30. Левкин Н. Д. Фитоэкстракция тяжёлых металлов из почвы / Н. Д. Левкин, С. М. Богданов, Е. В. Козьменко // Известия ТулГУ. Наука о Земле. – 2011. – Вып. 1. – С. 58–62.

31. Майстренко В.Н. Экологический мониторинг суперэкоотоксикантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. – Москва : Химия, 1996. – 320 с.

32. Мальков И. В. Тяжёлые металлы в сточных водах / И. В. Мальков, А. В. Павловский // Наука и техника Казахстана. – 2015. – № 5. – С. 47–50.

33. Маркачев А. Е. Применение метода проектов в школьной практике / А. Е. Маркачев, Т. А. Боровских, Г. М. Чернобелская // Химия в школе. – 2007. – № 2. – С. 34–36.

34. Мотузова Г. В. Экологический мониторинг почв / Г. В. Мотузова, О. С. Безуглова. – Москва : Академический Проект ; Гаудеамус, 2007. – 237 с.

35. Негробов О. П. Снежный покров как индикатор состояния атмосферного воздуха в системе социально-гигиенического мониторинга / О. П. Негробов, И. К. Астанин, В. С. Стародубцев, Н. Н. Астанина // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2005. – № 2. – С. 149–153.
36. Нестеров Е. М. Мониторинг поведения тяжёлых металлов в снежном и почвенном покровах центральной части Санкт-Петербурга / Е. М. Нестеров, Л. М. Зарина, М. А. Пискунова // Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки. – 2009. – № 1. – С. 27–34.
37. Николаев А. Я. Биологическая химия / А. Я. Николаев. – Москва : ООО «Медицинское информационное агентство», 1998. – 469 с.
38. Основы экологии и природопользования / В. Л. Дикань, А. Г. Дейнека, Л. А. Позднякова и др. – Харьков : ООО «Олант», 2002. – 384 с.
39. РД 52.04.186-89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы (Часть I. Разделы 1-5). Руководящий документ : дата введения 1991-07-01 / Государственный комитет СССР по гидрометеорологии и Министерство здравоохранения СССР. – Изд. официальное. – Москва : Госкомгидромет СССР, 1991. – 695 с.
40. Результаты контрольно-надзорных мероприятий за 2019 г. // Министерство экологии Челябинской области : официальный сайт. – 2019. – URL : <https://mineco174.eps74.ru/htmlpages/Show/Regionalnyjgosudarstvennyjekol/Rezultatykontrolnonadzornyxme> (дата обращения: 14.03.2021).
41. Росновский И. Н. Моделирование влияния антропогенных воздействий на водный режим и гидрофизические свойства лесных почв / И. Н. Росновский, С. П. Кулижский, А. В. Захарченко, С. А. Копысов // Вестник Томского государственного университета. – 2003. – Приложение 8. – С.191–197.

42. Саёт Ю. Е. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саёт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин. и др. – Москва : Недра, 1990. – 335 с.
43. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы : Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – Москва : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 16 с.
44. СанПиН 4630-88 Охрана поверхностных вод от загрязнения. Санитарные правила и нормы : дата введения 1988-07-04 / Министерство здравоохранения СССР. – Изд. официальное. – Москва : Главное санитарно-эпидемиологическое управление, 1988. – 93 с.
45. Селюкова С. В. Тяжёлые металлы в органических удобрениях / С. В. Селюкова, С. В. Лукин // Агрехимический вестник. – 2016. – № 5. – С. 47–51.
46. Соколова О. Я. Влияние техногенного воздействия на содержание валовых и подвижных форм тяжёлых металлов в почвах / О. Я. Соколова, А. В. Стряпков, С. В. Антимонов, С. Ю. Соловых // Вестник ОГУ. – 2006. – №2, Т.2. – С. 35–42.
47. Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Челябинской области : официальный сайт. – 2020. –URL : <http://www.statdata.ru/naselenie/chelyabinskoj-oblasti> (дата обращения: 5.01.2021).
48. Ткаченко А. В. Элемент здоровья – цинк и его определение в различных компонентах / А. В. Ткаченко, Д. В. Маковкина, О. М. Дробышева // Здоровье и образование в XXI веке. – 2017. – № 10. – С. 264–266.
49. Трифонова Т. А. Эколого-географический анализ загрязнения ландшафтов / Т. А. Трифонова, Л. А. Ширкина, Н.В. Селиванова. – Владимир : ООО «Владимир Полиграф», 2007. – 170 с.
50. Челябинцы назвали наиболее и наименее благоустроенные районы города // Коммерсантъ : [сайт]. – 2019. – URL : <https://www.kommersant.ru/doc/3875467> (дата обращения: 6.11.2020).

51. Шачнева Е. Ю. Воздействие тяжёлых токсичных металлов на окружающую среду / Межвузовский сборник научных статей «Научный потенциал регионов на службу модернизации». – Астрахань : ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2012. – С. 127–134.

52. Экологическая обстановка в городе Челябинске // Правосознание : [сайт]. – 2021. – URL : <http://www.pravosoznanie.org/2327> (дата обращения: 6.01.2021).

53. Davidson C. I., Osborn J. F. The sizes of airborne trace metal-containing particles / In J. O. Nriagu & C. I. Davidson (Eds.), Toxic metals in the atmosphere. New York, Wiley, 1986. – Pp. 355-390.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Приготовление кислотной вытяжки

На технических весах взвесить 30 г сухой почвы. Навеску почвы поместить в коническую колбу или склянку ёмкостью 500 мл и прилить 66,0 мл HCl (1:1). Колбу с навеской закрыть резиновой пробкой и взбалтывать 10 минут на ротаторе, после чего вытяжку фильтровать через сухой складчатый фильтр.

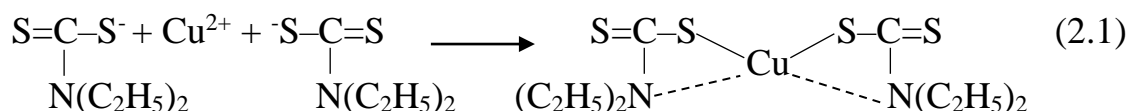
Перед тем, как вылить вытяжку на фильтр, содержимое колбы встряхнуть, чтобы взмутить навеску, и постараться перенести на фильтр по возможности всю навеску.

Первые порции фильтрата бывают мутными, и их приходится несколько раз перефильтровывать. Фильтрат перефильтровывают до тех пор, пока он не будет совершенно прозрачным.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Определение меди с диэтилдитиокарбаматом натрия

Метод основан на взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия, представленного в уравнении (2.1), в слабо-аммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди жёлто-коричневого 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.

При цветности воды более 20° пробу обесцвечивают персульфатом аммония. Для этого к 50 мл исследуемой пробы прибавляют 2,5 мл 5% раствора персульфата аммония и 20 мл дистиллированной воды. Пробу кипятят до получения первоначального объёма (50 мл) и далее проводят определение.

При высокой цветности (более 90°) или при большом содержании органических веществ пробу подготавливают специальным способом.

Реактивы:

- 1) аммиак, водный раствор. Готовят разбавлением 25% раствора аммиака дистиллированной водой в соотношении 1:4;
- 2) тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 0,1% раствор. В 50 мл дистиллированной воды растворяют 50 мг $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
- 3) кислота хлороводородная, разбавленный (1:1) раствор;
- 4) кислота серная, разбавленный (1:1) раствор;
- 5) крахмал растворимый, 0,25% раствор;
- 6) персульфат аммония, 5% раствор. Применяют свежеприготовленным;

7) N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, 0,1 %-ный раствор. Хранят в склянке из тёмного стекла в тёмном месте;

8) стандартные растворы соли меди (II).

Для приготовления основного раствора растворяют 0,393 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе на 1 л в небольшом количестве воды, подкисленной 1 мл H_2SO_4 (1:5), и доводят объём до метки дистиллированной водой. В 1 мл содержится 100 мкг меди.

Рабочий раствор готовят разбавлением основного в 100 раз дистиллированной водой. В 1мл содержится 1 мкг меди. Применяют свежеприготовленным.

Для приготовления реактивов используют дистиллированную воду, не содержащую меди, перегнанную в стеклянном приборе.

Проведение анализа

Отмеряют 50 мл исследуемой воды (если вода не была подкислена при отборе пробы, то её подкисляют 1-2 каплями хлороводородной кислоты (1:1)). Затем последовательно прибавляют 1 мл 0,1 % раствора сегнетовой соли, 5 мл аммиака (1:4), 1 мл 0,25 % раствора крахмала, 5 мл 0,1% диэтилдитиокарбамата натрия. После добавления каждого реактива перемешивают.

Измеряют оптическую плотность в кюветах толщиной 5 см при длине волны, равной 430 нм, по отношению к дистиллированной воде, проведённой через весь анализ.

Содержание меди находят по калибровочному графику или визуально по интенсивности окраски пробы шкалы стандартных растворов.

Построение калибровочного графика

Отбирают 0-1-2-5-10-20-30 мл рабочего стандартного раствора, что соответствует содержанию 0-1-2-5-10-20-30 мкг Cu (II).

Разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и обрабатывают так же, как и пробу. Окраска устойчива в течение 1 часа.

Калибровочный график (рисунок 2.1) строят в координатах оптическая плотность-содержание меди (мкг).

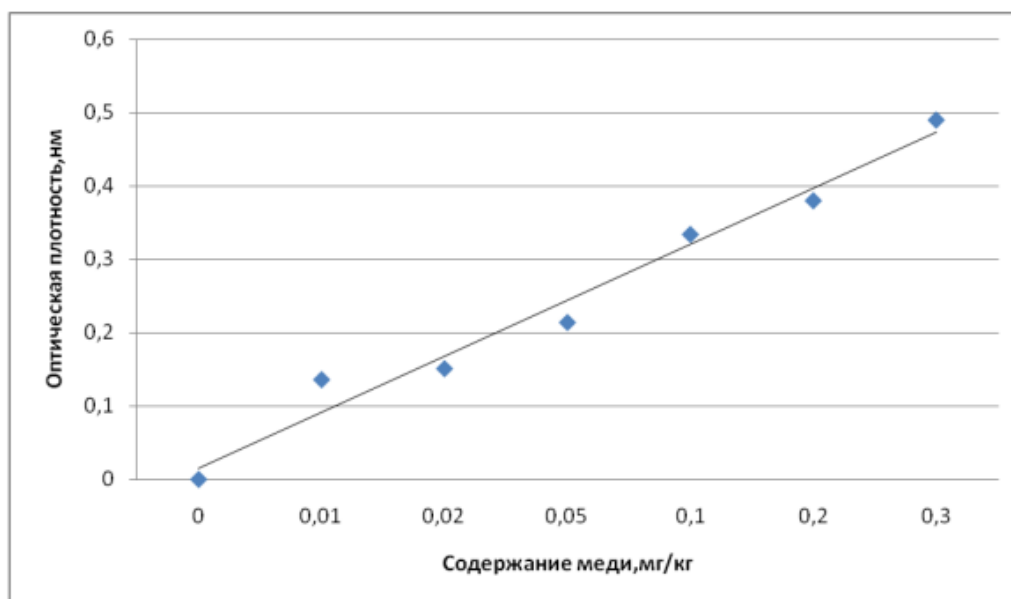


Рисунок 2.1 – Зависимость оптической плотности раствора от концентрации меди

Концентрацию меди (мг/л) рассчитывают по формуле (2):

$$\rho(\text{Cu}^{2+}) = A/V, \quad (2)$$

где A – содержание меди, найденное по калибровочному графику или шкале стандартных растворов, мкг; V – объём пробы воды, взятой для анализа, мл.

$$1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г или } 10^{-3} \text{ мг}$$

$$\rho = 5 \text{ мкг} \cdot 10^{-3} \text{ мг} / 10 \text{ мл} \cdot 10^{-3} \text{ л}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Определение кобальта при помощи нитрозо-R-соли

Данным способом можно определять содержание кобальта в почве, воде, воздухе и т.д.

Нитрозо-R-соль (1-нитро-2-нафтол-3,6-дисульфонат натрия) имеет строение (рисунок 3.1):

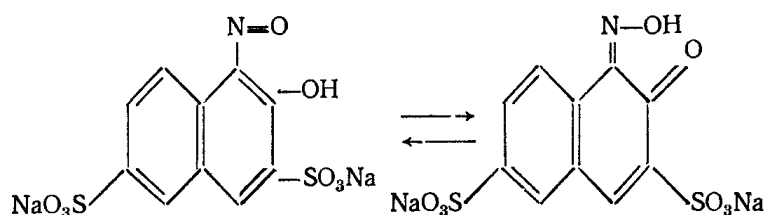
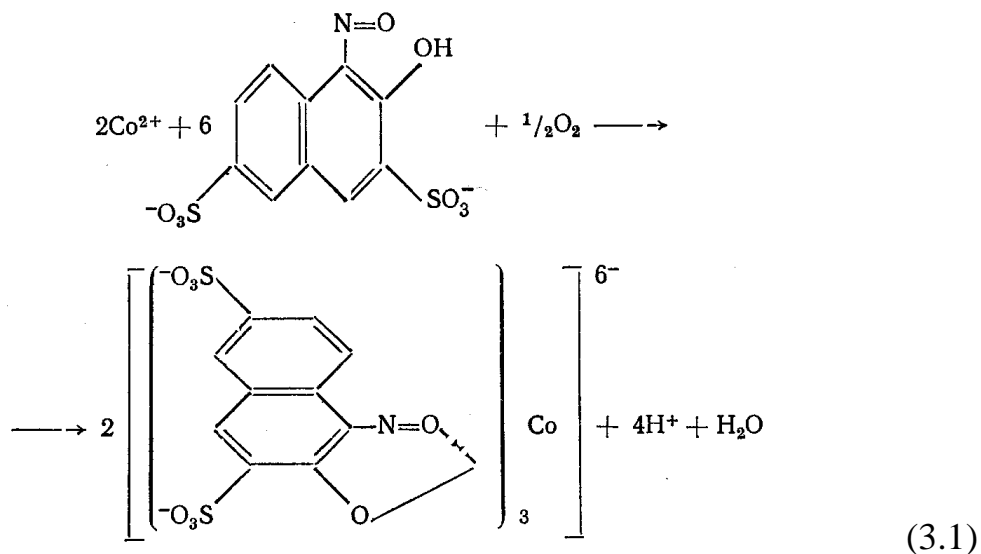


Рисунок 3.1 – Строение нитрозо-R-соли

Нитрозо-R-соль образует с кобальтом соединение, окрашенное в красный цвет по уравнению (3.1):



Измерение оптической плотности производят при 500-530 нм. Чувствительность метода – 0,5 мкг кобальта в 25 мл объема при толщине фотометрирующего слоя 3 см.

Реактивы:

- 1) нитрозо-R-соль, 0,1 %-ный водный раствор;
- 2) ацетат натрия, 40 %-ный раствор;
- 3) стандартный раствор соли кобальта;

- 4) рабочий раствор соли кобальта;
- 5) соляная кислота (1:1);
- 6) азотная кислота (1:1).

Для приготовления стандартного раствора соли кобальта навеску 0,4769 г перекристаллизованного и высушенного на воздухе сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг кобальта.

Для приготовления рабочего раствора отбирают 10 мл приготовленного стандартного раствора в мерную колбу на 100 мл, доводят объём раствора водой до метки и перемешивают. Разбавленный раствор содержит 10 мкг кобальта в 1 мл.

Проведение анализа

Испытуемый раствор, содержащий от 0,5 до 20 мкг кобальта в 15 мл помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 2 мл 0,1 %-ного раствора нитрозо-R-соли, 1,5 мл 40 %-ного раствора ацетата натрия, 0,3 мл соляной кислоты (1:1) и 1-2 капли азотной кислоты (1:1). Раствор кипятят на кипящей водяной бане 1 минуту, затем прибавляют 1 мл азотной кислоты (1:1) и продолжают кипячение ещё 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.

Построение калибровочного графика

В мерную колбу на 25 мл вводят 0-0,1-0,2-0,3-0,5-0,6-0,9-1,5-2,0-3,0-4,5 мл разбавленного (10 мкг в 1 мл) стандартного раствора, 2 мл 0,1% раствора нитрозо-R-соли, 1,5 мл 40 %-ного раствора ацетата натрия, 0,3 мл соляной кислоты (1:1) и 1-2 капли азотной кислоты (1:1). Раствор кипятят на кипящей водяной бане 1 минуту, затем прибавляют 1 мл азотной кислоты (1:1) и продолжают кипячение ещё 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.

Содержание кобальта находят по калибровочному графику (рисунок 3.2) и рассчитывают концентрацию кобальта (мг/кг).

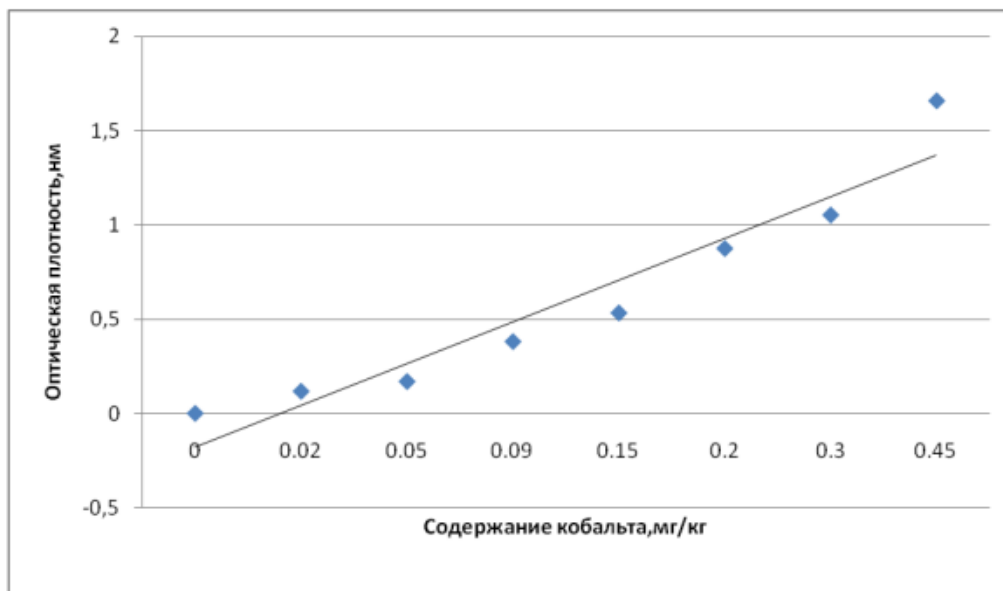


Рисунок 3.2 – Зависимость оптической плотности раствора от концентрации кобальта

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Определение общего железа с использованием сульфосалициловой кислоты

Сульфосалициловая кислота образует с Fe (III) 3 различно окрашенных комплекса (красно-фиолетовый (pH=1,8-2,5), коричнево-оранжевый (pH=4-7) и желтоватый (pH=8-10)), отличающихся по составу.

Сульфосалицилатные комплексы железа могут использоваться для дифференцированного определения $2 \cdot 10^{-4}$ М; и Fe^{3+} при их совместном присутствии.

В кислой среде в виде моносальфосалицилатного комплекса определяют Fe^{3+} , в щелочной среде в виде трисульфосалицилатного комплекса определяют суммарное содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} без предварительного окисления.

Реактивы:

- 1) стандартный раствор соли железа 0,05 М;
- 2) рабочий стандартный раствор соли железа $2 \cdot 10^{-4}$ М;
- 3) раствор соли Мора 0,1 М;
- 4) раствор соли Мора $2 \cdot 10^{-4}$ М;
- 5) аммиачный буферный раствор (pH=9,5-10);
- 6) сульфосалициловая кислота, 10 %-ный раствор.

Проведение анализа

Отбирают аликвоты исследуемой пробы, содержащего не более 50 мг железа, ряд аликвот проводят через операции образования моносальфосалицилата. Второй ряд аликвот проводят через операции образования трисульфосалицилата железа. Первый результат соответствует концентрации Fe^{3+} .

Второй ряд аликвот проводят через операции образования трисульфосалицилата железа. Результат соответствует общему

содержанию Fe^{2+} и Fe^{3+} . Содержание Fe^{2+} находят по разности первого и второго результатов.

Построение калибровочного графика

Моносульфосалицилат железа для определения Fe^{2+}

В ряд колб на 25 мл вводят последовательно 0-0,1-0,3-0,5-1,0-1,5 мл раствора соли железа (III) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М, 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 0,5 мл аммиачного буферного раствора и доводят до метки дистиллированной водой.

pH фотометрируемого раствора должен быть 2-2,5. При необходимости его доводят до нужного значения аммиаком или кислотой в pH-метре.

Фотометрируют растворы при $\lambda=490$ нм, используя кювету с толщиной поглощающего слоя 3 см, через 10 минут. По результатам измерения оптической плотности строят калибровочный график.

Трисульфосалицилат железа для определения суммарного содержания

В ряд колб вводят последовательно те же объёмы раствора соли железа (III) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М (или смеси Fe^{2+} и Fe^{3+}), затем 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл аммиачного буферного раствора и дистиллированную воду до риски.

Фотометрирование ведут через 10 минут, при 400 нм, толщине слоя 3 см. Строят калибровочный график.

Содержание общего железа находят по калибровочному графику (рисунок 4.1) и рассчитывают концентрацию общего железа (мг/кг).

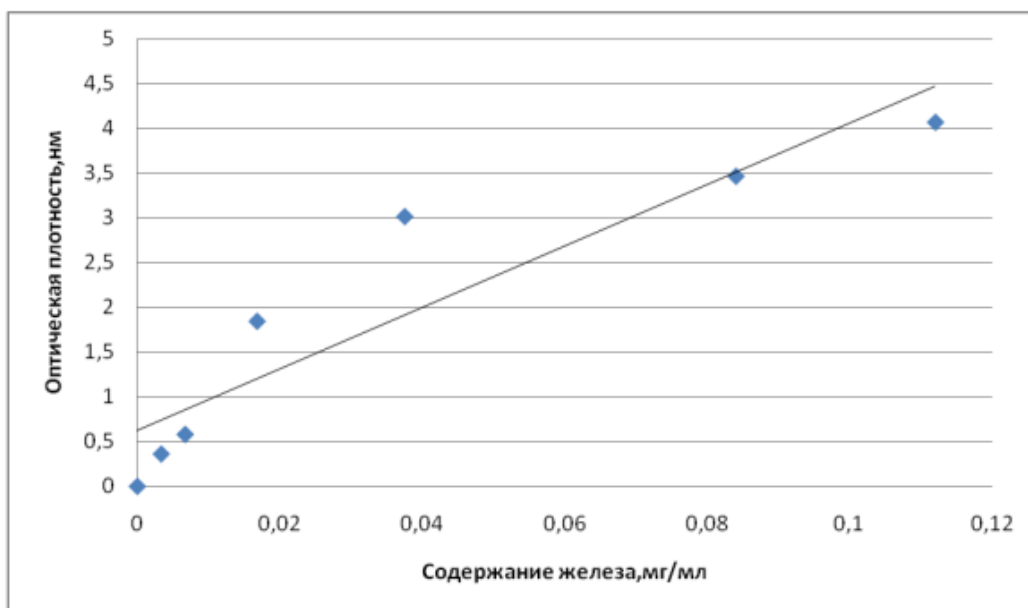


Рисунок 4.1 – Зависимость оптической плотности раствора от концентрации железа