

УДК 502.7:504.05(064)+620.197:628.543

В.Г. СТАРЧАК¹, С.Д. ЦИБУЛЯ², Г.М. МАЧУЛЬСЬКИЙ¹, Т.М. ПОЛІЩУК¹¹Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка

вул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернігів 14013, Україна

²Чернігівський державний технологічний університет

вул. Шевченка, 95, Чернігів 14027, Україна

ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ТА ФОРМУВАННЯ ЕКОТОКСИКОЛОГІЧНОЇ СИТУАЦІЇ Й ЕКОЛОГІЧНОЇ НЕБЕЗПЕКИ

У роботі встановлені кореляційні залежності «техногенне забруднення техноприродних екосистем важкими металами за інтегральною оцінкою – техногенно-екологічна небезпека техносфери (стійкість металоконструкцій в ґрунті, річковій воді), біоти (токсичність, акумуляція в рослинах, вплив на здоров'ї населення) і її зменшення синергічними захисними композиціями з поліфункціональною комплексною дією, завдяки активним полідентатним хелатоутворювачам». Вони забезпечують утворення стійких металохелатних плівок на поверхні сталі, що ізолює її від агресивного середовища, а також перетворюють мобільну форму важких металів на немобільну, що знижує їх токсичність і акумуляцію в біоті.

Ключові слова: забруднення, важкі метали, екотоксикологічна ситуація, екологічна небезпека, екостан техноприродної системи

Моніторинг земельних ресурсів Чернігівського Полісся свідчить про доволі помітну забрудненість їх важкими металами, включно за рахунок руйнації підземних споруд та трубопроводів. Надлишок їх у ґрунті призводить до подальшого накопичення важких металів у трофічних ланцюгах. Організми прискорюють розповсюдження металів. Акумуляція або біонакопичення важких металів у них зростає на кожному наступному трофічному рівні: фітопланктон→зоопланктон→продуценти→рослиноїдні→м'ясоїдні первинні→м'ясоїдні вторинні [1–5].

Ґрунт в Україні у деяких регіонах має, крім того, високу корозійну активність – понад 0,3 мм/рік і сягає 5 мм/рік (у ґрунтах значної засоленості, в анаеробних умовах – за наявності сульфатредуючих бактерій і в аеробних – за наявності тіобактерій) [5, 6]. Відбувається трансформація ЗР внаслідок можливих конкуруючих спряжених хімічних рівноваг реакцій з певними фізико-хімічними константами: протолітичними (Ka, Kb, Kh), редокс-реакцій (Kredox), комплексоутворення (Kst), осадження (Ks) та ін. Оперуючи цими константами, можна зробити науковий прогноз трансформації ВМ та зміни їх токсичності. Лише зміна одного з термодинамічних чинників – температури, призводить до підвищення токсичності на 1,5–2 порядки.

Антропогенно-техногенне інгредієнтне забруднення містить катіони-активатори корозії (Cu^{2+} , Ni^{2+} та ін.), аніони-активатори ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) – деполаризатори катодної реакції, аніони-активатори, що пришвидшують анодну реакцію корозії металів (Cl^- , SO_4^{2-} та ін.), а також загальну корозію й корозійно-механічні руйнування – основну причину техногенних аварій та екологічних катастроф [7–10].

Зважаючи, що Україна насичена наземними, підземними, підводними магістральними нафто-, газо- та продуктопроводами (в т.ч. Cl_2 , NH_3 та ін.), загальна протяжність яких становить понад 40 тис. км, набуває важливого значення розробка засобів забезпечення охорони техноприродних систем (ТПС) як сукупності компонентів природного середовища (ґрунт, водойми, атмосферне повітря), де експлуатуються технічні споруди, інженерні комунікації, часто спричиняючи техногенний вплив на біотичну та абіотичну складові біосфери [11–16].

Отже, набуває важливого значення інтегральна оцінка забруднення важкими металами техноприродних систем (через сумарні показники забруднення повітря, ґрунту, поверхневих вод) та їх вплив на акумуляцію екотоксикантів рослинами, тривкість конструкційних металів, руйнування технічних споруд, а також розробка захисних композицій комплексної дії: зменшення вмісту ВМ, перетворення їх у нерухому форму, що унеможливує їх накопичення в біоті та підвищує витривалість металокоплекцій за рахунок модифікації поверхні наноструктурними металохелатними плівками з високою хімічною стійкістю.

Мета роботи – встановити кореляційні залежності забруднення техноприродних систем важкими металами за інтегральною оцінкою – техногенно-екологічна небезпека техносфери (тривкість металокоплекцій), біоти (акумуляція в рослинах, вплив на здоров'я людини) та її зменшення захисними поліфункціональними композиціями комплексної дії, з активними хелатоутворювачами.

Матеріал і методи досліджень

У роботі використано теоретичні та експериментальні методи дослідження екологічної небезпеки із залученням стандартних методик фізичних, хімічних, фізико-хімічних та фізико-механічних випробувань (ІЧ, ПМР, Оже- та Х-спектроскопія, гравіволюмометрія, фотометрія, електрохімічні та адсорбційні виміри, випробування на водневу деградацію, розтріскування, малоциклову втому сталі (10, 20, 45, 65 Г), як основний критерій експлуатаційної роботоздатності металокоплекцій) [8-13]. Випробування проводили в корозійних (річна вода, ґрунт) та наводнювальних (з додатковою катодною поляризацією) середовищах.

До складу захисних композицій на вторинній сировині входили відходи хімічних виробництв: ЧВО «Хімволокно» (ХВ) – К, РХП «Азот» – КУБ, МП та ін. (табл. 1). Як синергісти використовували похідні імідазолу (Ім), тіазолу – Тз (моно-, бі- та тригетероцикли – ГГЦ) як активні хелатоутворювачі.

Досліджували Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, Cu. За інтенсивністю викидів, скидів визначали: категорії небезпеки підприємств, класи небезпеки джерел техногенного забруднення, максимальну приземну концентрацію забруднювачів – Стах, орієнтовну відстань (Хм) з Стах, наближений екологічний збиток (Wa, Wb, Wgr), екологічний податок за забруднення атмосферного повітря, водойм, земельних ресурсів – Пвс, Пс, Прв, розмір відшкодування за понаднормативні викиди, скиди, розміщення відходів. Техногенне забруднення поверхневих вод вивчали на прикладах річок Чернігівщини: Десна, Білоус, Стрижень. Техногенне забруднення ВМ ґрунтів Чернігівського Полісся – воколі ТОВ «Український кардан» – 1, ЧВО «ХВ» – 2, в лісовій зоні (Ялівщина) – 3.

Інтегральна комплексна оцінка техногенного забруднення проводилася за рядом показників: сумарного показника небезпеки техногенного забруднення (ТЗ) атмосферного повітря КнΣ, сумарного коефіцієнта забруднення Кз, індекса забруднення атмосферного повітря (ІЗА) та води – ІЗВ, ступеня забруднення води, сумарного показника забруднення ґрунту – Зс (з контролем аніонного складу, рН), сумарного індекса токсичності відходів КΣ, коефіцієнта накопичення ТЗ в рослинах (листя тополю, проростки ячменя) – Кас, інтегрального показника – Із, показників тривкості КМ технічних споруд – Ккм, малоциклової втоми – β, інтегрального показника небезпеки Ін, за яким встановлювали екостан (ЕС) ТПС в балах [6, 8–13].

Для захисту ТПС від забруднення використовували сукупність хімічних (металохелатування) та фізико-хімічних методів (адсорбція, іонний обмін на цеоліті). Металохелатування здійснювали за допомогою захисних композицій із синергістами (СЗК). Вибір синергічних добавок (СД) проводився на основі комп'ютерного моделювання (MNDO-PM3) за комплексним системним кореляційним аналізом «Електронна будова, термодинамічні характеристики молекул, катіонів, аніонів СД – захисна дія щодо ґрунту, води, рослин, конструкційних металів (КМ) технічних споруд».

Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальні дані представлені в табл. 1–5, рис. 1–4.

Характеристика відходів виробництва

Відхід К (600 т/рік), ТУ 46-00204048.156-2001, %							
ε-Капролактam (ε-К)		Олігомери					
		Усього		Нерозчинна фракція		Розчинна фракція	
25–50		36–59		24–40		12–20	
Усереднений склад відходу К, %							
ε-К	Олігомери		Неорганічні сполуки	Лужні продукти	рН	W, %	ρ, кг/м ³
	нерозчинні	розчинні					
35	33,8	16,9	16,9	2,4	9,0	10,7	1062
Відхід МП (2000 т/рік)							
Олігомери циклогексанаона	Дициклогександіанон	Циклогексанол	Циклогексанон	Фенол	Легколеткі		
61–66	12–24	3–10	1–3	1–2	решта		

Таблиця 2

Екостан ТПС (в балах)

ТПС		
1	2	3
Екостан, без захисту, в балах		
5	4	3
незадовільний	складний	напружений
Екостан, з СЗК, в балах		
4	3	2
складний	напружений	задовільний

Таблиця 3

Кас

ТПС		
1	2	3
Без захисту		
4,5	3,7	3,2
Із захистом (СЗК)		
3,3	2,8	2,2

Таблиця 4

Ккм, бал (ГОСТ 13819), Ст 10

ТПС		
1	2	3
Без захисту		
8	7	6
Малотривкі	Понижено тривкі	
Із захистом (СЗК)		
7	6	5
Понижено тривкі		Тривкі

Таблиця 5

Zс

ТПС		
1	2	3
Без захисту		
52	46	40
ІІІ категорія забруднення		
Із захистом (СЗК)		
35	29	23
ІІІ кат.	ІІ кат. забруднення	

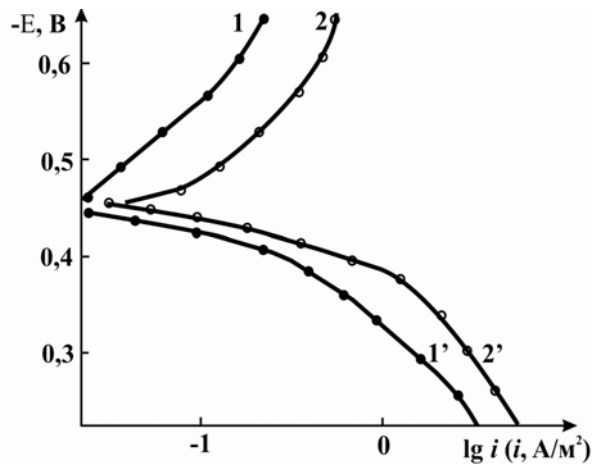


Рис. 1. Катодні і анодні поляризаційні криві в поверхневих водах на сталі 20 (Десна, вище 1 км від міста; 1 – з Іп, 1 г/л), 2 – без Іп

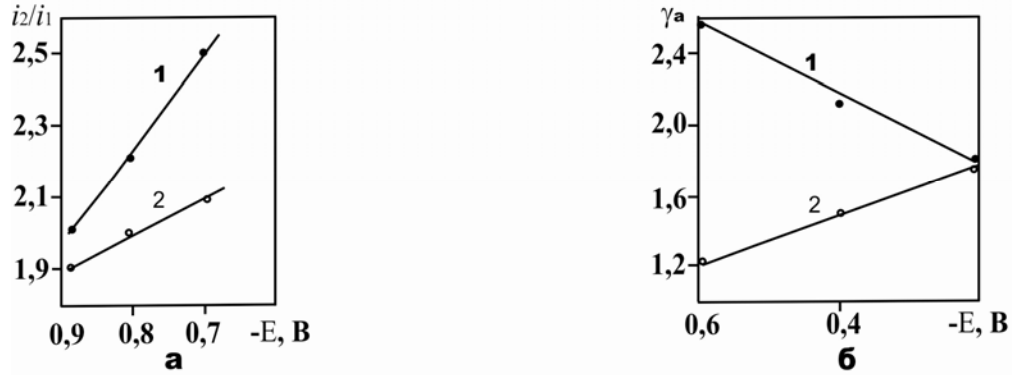


Рис. 2. Кореляційні залежності а – $(i_2/i_1)_к = f(E_к)$; б – $\gamma_a = f(E_a)$, $r = 0,84$; а: 1 – без Ін, 2 – з Ін (К, 1 г/л); i_2, i_1 – нижче та вище 1 км від міста; б: 1 – та 2 – вище та нижче 1 км від міста

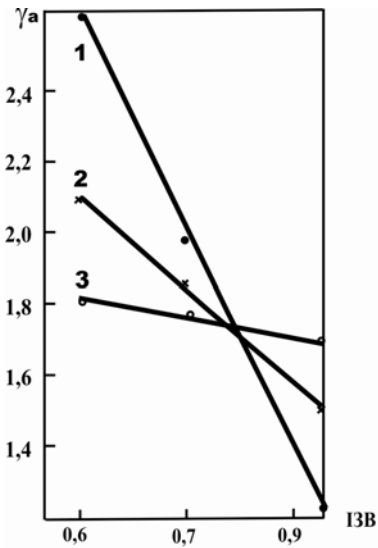


Рис. 3. Кореляційна залежність $\gamma_a = f(ІЗВ)$; 1 – при $E = -0,6 В$; 2 – при $E = -0,4 В$; 3 – $E = 0,2 В$, $r = 0,84$

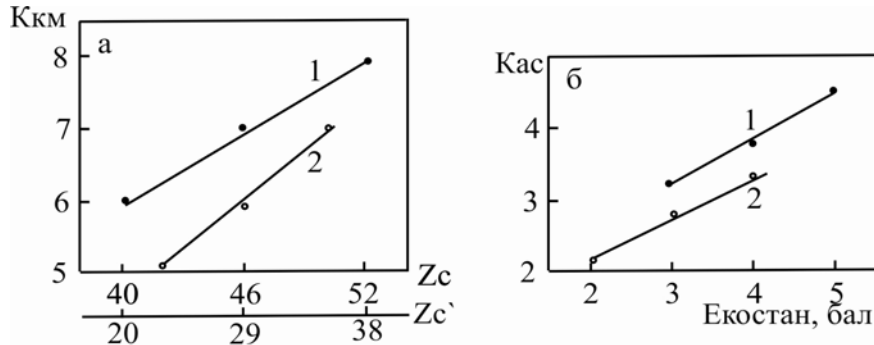


Рис. 4. Кореляційні залежності: а – $Ккм = f(Z_c)$, $r = 0,88$; б – $Кас = f(ЕС, бал)$, $r = 0,85$; 1 – без захисту; 2 – з захистом (СЗК)

Встановлені кореляційні залежності (табл. 1–5, рис. 1–4) показують, що з зростанням $Кн\Sigma$, $Кз$, $ІЗА$, $ІЗВ$, Z_c балу екостану, підвищуються акумуляція ВМ рослинами, частка найбільш розповсюджених захворювань людини, знижується експлуатаційна надійність технічних споруд, підсилюється ризик техногенних аварій, екологічних катастроф. Застосування захисту ТПС знижує бал небезпеки екостану (табл. 2): так, для ТПС 3 екостан з напруженого (бал 3) переходить в задовільний (бал 2). З зменшенням $ІЗВ$ в річковій воді в 2–

3,5 рази, зростає тривкість сталі за катодною, анодною реакціями (рис. 1–3), знижуються в 1,5–3,5 рази коефіцієнти впливу середовища – β , Кас ВМ в проростках ячменю – в 1,3–1,5 рази. З зменшенням балу небезпеки екостану в 1,3–1,4 рази, знижується Кас в листках дерев (табл. 3, рис 4б), знижується корозійна активність сталі 10. Так, для ТПС 3, сталь 10 в ґрунті переходить з групи металів понижено тривких (бал 6) в тривкі (бал 5) – табл. 4, рис. 4а.

Зниження Zc з 52–40 до 35–23 обумовлює зменшення екобезпеки для здоров'я людини: з категорії III дві ТПС (2, 3) переходить в II категорію забруднення ґрунту з зниженням захворювань ($Z_c < 32$).

Наукове обґрунтування одержаних результатів полягає в утворенні ВМ як активних комплексоутворювачів стійких металохелатних нерозчинних комплексів з ефективними полідентатними хелатоутворювачами – похідними Im, Tz. Так, металохелати Cu^{2+} мають найвищі $K_{st} = 10^{15} - 10^{20}$, Ni – $K_{st} = 10^{10} - 10^{14}$. Металохелати знижують в 2–3 рази токсичність ВМ проти вільних катіонів, переводять рухому форму ВМ в нерухому, що унеможливило акумуляцію ВМ рослинами. Добавка в СЗК цеоліту – активного полярного адсорбенту (що адсорбує металохелати, а також вільні катіони ВМ за рахунок іонного обміну) більш суттєво знижує акумулятивну здатність рослин. Тривкість сталі підвищується за рахунок утворення на її поверхні стійких наномасштабних металохелатних плівок, що встановлено ІЧ-, Оже-, X-спектрометрією. Крім інгібуючої дії, СЗК проявляють біоцидну дію щодо SO_4^{2-} -редуючих та тіобактерій, що знижує біокорозію.

Моделювання структури ГТЦ-хелатоутворювачів (похідні Im, Tz) полярними замісниками R зменшує токсичність, пришвидшує перенос електронів при утворенні σ -, π -донорно-акцепторних та π -дативних зв'язків в металохелатах завдяки мостиковим зв'язкам. При цьому спостерігається стабілізація протонowanego органічного катіона нуклеофільним впливом алкілів ($-CH_3$, $-C_2H_5$ та ін.). В аніонах (депротонowanych Im, по NH, CH-групах) важливу роль відіграє резонансний механізм (резонансні донори (+R): $=N-CH_3$, $-OH$, $-OCH_3$ та резонансні акцептори (-R): $-NO_2$, $-C \equiv N$, що, відповідно, збагачують РЦ електронами (пришвидшують утворення π -орбіталей за π -донорно-акцепторним механізмом) та відтягують e з ГТЦ-кілець, активуючи утворення π -зв'язуючих молекулярних орбіталей за π -дативним механізмом. Це призводить до стабілізації металохелатів.

Отже, підсилення поверхневого металохелатування пов'язано з полідентатністю лігандів (екзо-, ендатоми N, O, S, Im, Ph- та Tz-кілець та ін.), що обумовлює внутрішньомолекулярний синергізм, а також міжмолекулярний синергізм (присутність в СЗК хімічно- та електрохімічноактивних угруповань в складі відходів K, МП та ін.): амідних груп, де атоми C, N, O мають sp^2 -гібридацію і проявляють негативний індукційний та мезомерний ефекти. В результаті іде додатково C-, N-, O-протонування. Системи з протонowanym киснем більш стійкі завдяки резонансній стабілізації. Синергізму сприяють олігомери K, МП, що підсилюють металохелатування за рахунок дії макромолекулярних лігандів та утворення більш стійких макромолекулярних металохелатних комплексів, завдяки реакції нуклеофільного заміщення лігандів, блокування як катодних, так і анодних ланок поверхні металу, за участю хімічної та електрохімічної полімеризації [10-12]. Коефіцієнти синергізму складають $\gamma_{снн} = 1,5-5,7$.

Розроблену СЗК (K+МП, 1:1; 1 г/дм³ + СД1, 0.1 ммоль) використовували як інгібуючу добавку в ІЗП (інгібованих захисних покриттях для підводних трубопроводів), на основі епоксидної смоли ЕД-20+КВС(1:1), в співвідношенні до СЗК 1:0.01. В результаті всі показники захисту (Z, β , K, Кн, Ккр, γ_1 , γ_2 , γ_3 , γ_4) збільшуються в 1,3–5,8 разів. Позитивний ефект одержано на зразках сталі 10 з термодифузійним хромуванням для підземних трубопроводів, ступінь захисту від загальної корозії Z=87–90%.

Висновки

1. Проведена комплексна інтегральна оцінка техногенного забруднення важкими металами техноприродних екосистем за бальною оцінкою.
2. Встановлено кореляційні зв'язки коефіцієнтів акумуляції ВМ рослинами з екостаном ТПС ($K_{ас} = f(E_c, \text{бал})$), сумарного показника забруднення ґрунту Zc з показником тривкості сталі K_{км} в ґрунті, забрудненому ВМ ($K_{км} = f(Z_c)$), індекса забруднення річкової води ІЗВ з тривкістю і витривалістю сталі ($\beta_c, \beta_n = f(IЗВ)$).

3. Розроблені синергічні захисні композиції з утилізацією відходів, ефективні в забрудненому ВМ ґрунті, річковій воді для суттєвого зниження Кас, Ккм, β та забезпечення екологічної безпеки довкілля.
 4. Використання комбінації хімічних та фізико-хімічних методів очистки води, ґрунту від рухомих форм ВМ сприяє зниженню ІЗВ, Zс, Ккм, Кас та підвищує якість екостану техноприродних систем.
1. *Бондар О. І.* Екологічна безпека та охорона навколишнього середовища / О. І. Бондар, Г. І. Рудько. – Київ : ЕКМО, 2004. – 423 с.
 2. *Гандзюра В. П.* Концепція шкодочинності в екології / В. П. Гандзюра, В. В. Грубінко. – Київ-Тернопіль : Вид-во ТНПУ ім. В. Гнатюка, 2008. – 144 с.
 3. *Давыдова С. Л.* Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века / С. Л. Давыдова, В. И. Тагасов. – М. : РУДН, 2002. – 140 с.
 4. *Добровольский В. В.* Миграционные формы и миграция масс тяжелых металлов в биосфере. – Киев : Научный мир, 2006. – 280 с.
 5. *Дорогунцов С. І.* Екосередовище і сучасність / С. І. Дорогунцов, М. А. Хвесик, Л. М. Горбач. – Київ : Кондор, 2006. – 424 с.
 6. *ДСанПіН 2.2.7.029-99.* Охорона ґрунту, ДСанПіН 2.2.4.036-99. Гігієнічні вимоги до якості води господарсько-питного водопостачання, ДСП № 201-97; 17.2.2.6-98.
 7. *Качинський А. Б.* Екологічна безпека України: аналіз, оцінка та державна політика / А. Б. Качинський, Т. А. Хміль. – Київ : НІСД, 1997. – 127 с.
 8. *Панасюк В. В.* Фізико-хімічна механіка конструкційних матеріалів: здобутки та перспективи / Сучасне матеріалознавство ХХІ ст. – Київ : Наукова думка, 1998. – С. 565–589.
 9. *Рудько Г. І.* Конструктивна геоecологія: наукові основи та практичне втілення / Г. І. Рудько, О. І. Адаменко. – Чернігів : Маклаут, 2008. – 320 с.
 10. *Старчак В. Г.* Охорона техноприродних екосистем від техногенного забруднення / В. Г. Старчак, І. П. Крайнов, С. Д. Цибуля, І. Д. Пушкарьова // Фальцфейнівські читання. – Херсон : ХДУ, 2009. – С. 339–342.
 11. *Старчак В. Г.* Екологічна безпека техноприродних екосистем в умовах техногенного впливу важких металів / В. Старчак, О. Бондар, І. Пушкарьова, Н. Буяльська, Г. Мачульський // Фізико-хім. механіка матер. – №8, Т. 2. – 2010. – Львів : ФМІ НАНУ. – С. 815–821.
 12. *Старчак В. Г.* Теоретичні та прикладні аспекти збалансованого природокоритування в техноприродних системах / В. Г. Старчак, С. Д. Цибуля, І. Д. Пушкарьова, Н. П. Буяльська, В. П. Руденко // Вісник НУ Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 314–316.
 13. *Хільчевський В. К.* Водопостачання і водовідведення. Гідрологічні аспекти. – Київ : ВЦ «КУ», 1999. – 319 с.
 14. *Шевчук В. Я.* Екологічне управління / В. Я. Шевчук, Ю. М. Саталкін, Г. О. Білявський. – Київ : Либідь, 2004. – 432 с.
 15. *Шмандій В. М.* Екологічна безпека / В. М. Шмандій, В. Ю. Некос. – Харків : ХНУ, 2008. – 436 с.
 16. *Шумейко В. М.* Екологічна токсикологія / В. М. Шумейко, І. М. Глуховський, В. М. Овруцький. – Київ : Столиця, 1998. – 204 с.

В.Г. Старчак¹, С.Д. Цибуля², Г.М. Мачульський¹, Т.Н. Полищук¹

¹Черниговский национальный педагогический университет им. Т.Г. Шевченка, Украина

²Черниговский государственный технологический университет, Украина

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ФОРМИРОВАНИЕ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ

В работе установлены корреляционные зависимости «техногенное загрязнение техноприродных экосистем тяжелыми металлами по интегральной оценке – техногенно-экологическая опасность техносферы (стойкость металлоконструкций в почве, речной воде), биоты (токсичность, аккумуляция в растениях, влияние на здоровье населения) и ее уменьшение синергичными защитными композициями с полифункциональным комплексным действием, благодаря активным полидентатным хелатообразователям». Они обеспечивают образование стойких металлохелатных пленок на поверхности стали, изолирующих ее от

агрессивной среды, а также превращают мобильную форму тяжелых металлов в немобильную, что понижает их токсичность и аккумуляцию в биоте.

Ключевые слова: загрязнение, тяжелые металлы, экотоксикологическая ситуация, экологическая опасность, экосостояние техноприродной системы

V.G. Starchak¹, S.D. Tcibula², G.N. Machulski¹, T.N. Polishuk¹

¹T.G. Shevchenko Chernihiv National Pedagogical University, Ukraine

²Chernigiv State University of Technology, Ukraine

THE HEAVY METALS CONTAMINATION OF THE NATURAL MEDIUM AND ECOTOXICAL AND ECOLOGICAL DANGER FORMING

It is established the correlating dependences “Technogenous contamination by heavy metals of the technonatural ecosystems with the integral characteristics – technogenous – ecological danger of the technosphere (the resistance of the metalloconstructions in a soil, river water), biote (toxicity, accumulation in the plants, influence on the population health) and its decreasing by synergist protection compositions with polyfuncting complexing action, with the active polydentatic chelatoformators». They formate metallohelating nanostructuric resisting films on the steel surface, isolating from the aggressive medium, and convert the mobiling forms to non-mobilning with decreasing toxicity, accumulation in a biote, of the population sickness.

Keywords: contamination, heavy metals, ecotoxical situation, ecological danger and ecostate of the technonatural system

Рекомендує до друку

В.В. Грубінко

Надійшла 18.02.2011