

А. Н. Батян, Г. Т. Фрумин, В. Н. Базылев  
**А. Н. Батян, Г. Т. Фрумин, В. Н. Базылев**

# ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ТОКСИКОЛОГИИ

*Учебное пособие*



Санкт-Петербург  
СпецЛит

Анатолий Батян

**Основы общей и  
экологической токсикологии**

«СпецЛит»

2009

**Батян А. Н.**

Основы общей и экологической токсикологии / А. Н. Батян —  
«СпецЛит», 2009

ISBN 978-5-299-00410-6

В учебном пособии представлены основные понятия токсикологии и экологической токсикологии. Обсуждаются приоритетные загрязняющие вещества и их экотоксикологические характеристики. Описаны методы экологического нормирования и принципы санитарно-гигиенической регламентации вредных веществ в объектах окружающей среды (атмосферном воздухе, воде и почве). Особое внимание уделено токсикомании (табакокурению, наркомании, алкоголизму). Материал может рассматриваться как основа для углубления и совершенствования токсикологического и эколого-токсикологического образования на уровне высшей школы. Пособие предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей экологических и медико-экологических факультетов высших учебных заведений, а также для научных работников и практиков, работающих в области охраны окружающей природной среды.

ISBN 978-5-299-00410-6

© Батян А. Н., 2009

© СпецЛит, 2009

# Содержание

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	9
Глава 1	12
1.1. Тяжелые металлы	14
1.2. Полициклические ароматические углеводороды	22
1.3. Хлорорганические пестициды	24
1.4. Полихлорированные бифенилы	26
1.5. Диоксин и диоксиноподобные соединения	28
1.6. Фенолы	31
1.7. Синтетические поверхностно-активные вещества	33
1.8. Нефть и нефтепродукты	35
1.9. Нитраты и нитриты	37
Конец ознакомительного фрагмента.	38

# **Анатолий Батян, Григорий Фрумин, Владимир Базылев**

## **Основы общей и экологической токсикологии**

### **УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ**

АДФ – аденозиндифосфат  
АКТГ – адренокортикотропный гормон  
АМФ – аденозинмонофосфат  
АТФ – аденозинтрифосфат  
АЭС – атомная электростанция  
БП – бенз(а)пирен  
БОВ – боевые отравляющие вещества  
БОК – безопасное остаточное количество  
БПК – биохимическое потребление кислорода  
ВМС – высокомолекулярные соединения  
ВНД – высшая нервная деятельность  
ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения  
ГРЭС – гидроэлектростанция  
ГХЦГ – гексахлорциклопексан (гексахлоран), инсектицид  
2,4-Д – дихлорфеноксиуксусная кислота (корнокс-Д, дипау), гербицид  
ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан  
ДДЕ – 4,4'-дихлордифенилхлорметилметан  
ДДД – 4,4'-дихлордифенилдихлорметилметан  
ДДВФ – о,о-диметил-2,2-дихлорвинилфосфат (дихлорфос, нуван, вапона, фосвит, морин), инсектоакарицид  
ДМНА – диметилнитрозоамин  
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота  
ДНОК – динитроортокрезол (4,6-динитро-о-крезол), гербицид  
ДОК – допустимое остаточное количество  
ДХМ – дихлоральмочевина, гербицид  
ЖКТ – желудочно-кишечный тракт  
ЗВ – загрязняющие вещества  
ИАО – интегральный адаптивный отклик  
ИТС – индекс токсичности смеси  
ИФК – изопропил-н-фенилкарбамат (профам), гербицид  
КБА – коэффициент биоаккумуляции  
КНС – кислото-нейтрализующая способность  
ЛАО – локальный адаптивный отклик  
ЛОС – летучие органические соединения  
ЛПВ – лимитирующий признак вредности  
МНД – максимально недействующая доза  
МНК – максимально недействующая концентрация  
МПЭ – модельный почвенный эталон

МЧС – Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий

МЭОС – микросомальная этанолюкисляющая система

НАДФ – никотинамидадениндинуклеотидфосфат

ОБУВ – ориентирующие безопасные уровни воздействия

ОПК – ориентирующая пороговая концентрация

ОСФ – оксидазы со смешанными функциями

ОЛТ – относительная летальная токсичность

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПАН – пероксиацетилнитрат

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПДВ – предельно допустимые выбросы

ПДОК – предельно допустимые остаточные количества

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПДС – предельно допустимые сбросы

ПК – пороговая концентрация

ПДУВ – предельно допустимый уровень внесения

ПХБ – полихлорированные бифенилы

ПХДД – полихлорированные дибензо-*p*-диоксины

ПХДФ – полихлорированные дибензофураны

ПХК – полихлоркамфен (токсафен, килфен), десикант

ПХП – полихлорпинен (стробан), десикант

РНК – рибонуклеиновая кислота

РОВ – растворенное органическое вещество

СМД – сверхмалые дозы

СМК – сверхмалые концентрации

СНГ – Содружество Независимых Государств

СОД – супероксиддисмутаза

СОЭ – скорость оседания эритроцитов

СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества

ТБО – твердые бытовые отходы

ТМ – тяжелые металлы

ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид (тирам), фунгицид

ТХФ – трихлорфенол

ТХА Na – трихлорацетат натрия, гербицид

ТЭС – тепловая электрическая станция

ТЭЦ – тепловая электрическая станция

УФО – ультрафиолетовое облучение

ФАО – Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН

ФАР – фотосинтетическая активная радиация

ФОС – фосфорорганические соединения

ХОП – хлорорганические пестициды

ХОС – хлорорганические соединения

ЦНС – центральная нервная система

ЧС – чрезвычайная ситуация

ЮНЕП – программа ООН по окружающей среде

BAF – фактор биомагнификации

BCF – фактор биоконцентрирования

BMF – фактор биомагнификации

2,3,7,8-TCDD – 2,3,7,8-тетрахлоридибензопараоксин

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная эволюция человеческой цивилизации в своей основе обязана развитию искусственной среды или инфраструктуры человеческого общества. В связи с быстрым изменением материального состава окружающей среды, начавшимся в 50-х гг. XX столетия, выявилась необходимость в более глубоком изучении химических веществ, выпускаемых промышленностью, так как стала очевидной связь изменений окружающей среды с антропогенным и техногенным воздействиями, аварийными ситуациями, а также постоянным влиянием химических веществ на человека, животных и на растения. Это привело к необходимости найти новые подходы и сформулировать новые точки зрения на химические процессы, в связи с чем были введены понятия экологической химии и экологической токсикологии как направления исследований на стыке различных научных дисциплин.

Экологическая токсикология (экоотоксикология) – учение о биологических эффектах химических загрязняющих веществ, их влиянии на экосистемы и последствиях, ими вызываемых. Уже сами эти определения обуславливают актуальность и значимость знаний в данных областях как для экологического образования, так и для понимания проблем охраны окружающей среды.

Важнейшая цель предлагаемого учебного пособия – способствовать формированию у студентов концепции экологической оценки антропогенного воздействия химических веществ на биосферу и ее составные элементы (атмосферу, почву, воду).

Книга может быть использована на разных уровнях обучения. Вместе с тем актуальность проблемы и уровень изложения позволяют рекомендовать ее для широкого круга читателей и прежде всего для тех, кто занимается природоохранной деятельностью.

Авторы отдают себе отчет в том, что учебное пособие не лишено недостатков, обусловленных разнородностью содержащегося в нем материала, и заранее признательны за любые критические замечания и пожелания, которые позволят улучшить в будущем его содержание.



## ВВЕДЕНИЕ

Стратегия мониторинга токсического загрязнения окружающей среды в индустриально развитых странах основана на современных научных достижениях, из которых следует особо выделить два главных направления: экотоксикологический подход к анализу антропогенного воздействия на окружающую среду и использование концепции риска (анализа, оценки и управления риском).

Экотоксикология и оценка риска представляют собой сравнительно новые отрасли научного знания, тем не менее именно эти научные направления стоят в авангарде мировых тенденций развития методологии контроля качества природной среды и оценки экологической опасности.

Отправной точкой в выделении экотоксикологии как самостоятельной области знаний об окружающей среде явилась публикация «Принципы экотоксикологии», подготовленная в 1978 г. Международным научным комитетом по проблемам окружающей среды (SCOPE) и основанная на более ранних исследованиях, в частности по загрязнению окружающей среды радионуклидами. В этой публикации экотоксикология была определена как наука, изучающая воздействие поллютантов на окружающую среду и биоту. При этом человек рассматривался как наиболее важная часть биоты, а эффекты поллютантов на здоровье человека – как центральное звено в экотоксикологии (Никаноров А. М., Хоружая Т. А., 1999).

К настоящему времени выделены две главные причины тесной связи между деятельностью человека и экотоксикологией:

- человек изменяет окружающую среду, продуцирует и «выделяет» в нее все новые и новые поллютанты;
- все изменения в окружающей среде или биоте могут действовать (прямо или косвенно) на физическое, экономическое или эстетическое благополучие человека.

Термин «экотоксикология» введен в 1969 г. в Международном научном комитете по проблемам окружающей среды. В этом же комитете в 1978 г. было предложено считать термин официальным. Первое упоминание об экотоксикологии в научных публикациях появилось в конце 1960-х гг. Данное направление было предложено рассматривать как естественное ответвление токсикологии (науки об изучении воздействия ядов на индивидуальные организмы) в направлении экологических эффектов поллютантов. Таким образом, токсикология рассматривает эффекты воздействия ксенобиотиков на отдельные организмы, а экотоксикология – их действие на экосистемы. Ксенобиотик может оказывать смертельное воздействие на индивидуальные организмы, но не иметь экологического значения. Нередко наблюдается обратная картина: малотоксичный поллютант является экотоксикантом.

Согласно современным представлениям, экотоксикология – это международное научное направление, связанное с изучением токсических эффектов химических веществ на живые организмы, преимущественно на популяции организмов и биоценозы, входящие в состав экосистем. Экотоксикология изучает источники поступления вредных веществ в окружающую среду, их распространение в окружающей среде, действие на живые организмы. Она оперирует как категориями общей экологии (экосистема, биоценоз, биотоп, биосфера и т. д.), общей токсикологии (яд, токсичность, опасность, токсический эффект и др.), так и собственными терминами (токсикант, экотоксикант, поллютант, суперэкотоксикант и др.) (Головко А. И. [и др.], 1999).

В самом термине «экотоксикология» ярко проявляется связь токсикологии с исследованием экосистем, причем не имеет значения, какие экосистемы рассматриваются – природные или культурные (созданные человеком).

Под вредным воздействием, наносимым соответствующей системе, в экотоксикологии понимают явные изменения обычных колебаний численности популяции; долгосрочные или необратимые изменения состояния экосистемы (Корте Ф., 1997 [и др.]).

К важнейшим задачам экотоксикологии относятся выявление степени вредности ее воздействия (в качественном и количественном отношении) и разработка лечебных мероприятий. Другой важной задачей экотоксикологии является выявление изменений видового состава и функций экосистемы. Такое же важное значение, как структурно-видовые изменения, имеют функциональные нарушения в экосистеме. В этом случае речь идет в принципе о контрольных количественных параметрах роста организмов и обмена веществ.

Если под экотоксикологией понимать одно из направлений исследования экосистем, то ее важнейшими частями должны быть проблемы сохранения – при работе с ненарушенными экосистемами и восстановления – для уже пострадавших систем. Обе эти цели могут быть достигнуты лишь на пути функционального моделирования. Однако, в связи с тем что нет никакой универсальной модели, разработка таких моделей, а также создание лабораторных и математических моделей или подобные исследования в естественных условиях проводят, исходя из поставленной цели для решения какой-либо конкретной проблемы (Корте Ф., 1997 [и др.]). Согласно А. М. Никанорову, Т. А. Хоружая (1999), термин «экотоксикология» становится все более популярным, но часто его употребляют неправильно, путая с «токсикологией». Одно из главных отличий между классической токсикологией и экотоксикологией состоит в том, что последняя имеет *четырёхкомпонентный предмет исследований*:

1. Вещества (поллютанты) освобождаются (выбрасываются) в окружающую среду; количества, формы и состояния поллютантов должны быть известны, если соответствующее «поведение» их уже было изучено.

2. Вещества транспортируются географически и в пределах различной биоты. При этом их химическая структура, вероятно, трансформируется, а содержание в окружающей среде повышается за счет накопления.

Важно, что «поведение» различных компонентов и их токсичность существенно отличаются. Природа этих процессов для основных загрязняющих веществ пока недостаточно изучена. Опасность, связанная с неопределенностью конечной судьбы некоторых химических веществ, возрастает, в связи с чем она должна быть установлена и обоснована документами в ближайшие годы.

3. Поллютанты воздействуют на один или более организм-мишень. Для того чтобы это оценить, нужно вначале идентифицировать природу мишеней (сам человек, домашний скот, популяция, экосистема и т. д.) и исследовать тип воздействия.

4. В классической токсикологии рассматривается отклик отдельного организма на воздействие загрязняющего вещества, в экотоксикологии – отклик *популяции, сообщества или экосистемы* на воздействие загрязняющего вещества (возможно, трансформированного) в соответствующей временной шкале.

Все оценки конечных эффектов воздействия поллютантов на окружающую среду даются только в количественном выражении.

Главными направлениями экотоксикологии в настоящее время считают:

- идентификацию загрязняющих веществ, их форм и компонентов в экосистеме, в которой они находятся;
- изучение эффектов воздействия загрязняющих веществ, в частности биохимических, физиологических и анатомических, на отдельных индивидуумов или небольшие группы отдельных видов, что способствует выявлению мишеней воздействия на уровне индивидуума;
- изучение эффектов воздействия загрязняющих веществ на популяционном уровне, сравнение с видовыми эффектами, выделение наиболее чувствительных видов и наиболее важ-

ных эффектов для этих видов; это помогает выявить мишени и точки приложения на популяционном уровне;

- количественное изучение миграции поллютантов в экосистеме, в том числе количества токсикантов, достигающих мишени через воздух, воду, почву и пищу, времени циркуляции определенных концентраций токсикантов в этих средах, физиологии и метаболизма организмов-мишеней при воздействии этих концентраций;

- изучение комбинированных эффектов воздействия поллютантов для количественной и интегрированной оценки их воздействия на окружающую среду.

## Глава 1

# ПРИОРИТЕТНЫЕ ЭКОТОКСИКАНТЫ

Загрязняющие химические продукты классифицируют по источникам поступления, областям применения и характеру воздействия. Другим типом классификации химических продуктов является деление их на природные и не свойственные окружающей среде (ксенобиотики). Ксенобиотиками называют вещества, по своей структуре и биологическим свойствам чуждые биосфере и полученные исключительно в результате химического синтеза. Степень «несвойственности» таких химических веществ природе различна, так как по своей структуре они могут быть совсем близкими к природным веществам или полностью отличаться от них (например, идентичные природным ароматические вещества, выпускаемые промышленностью; близкие к природным инсектициды – синтетические пиретроиды, в противоположность соединениям с новой структурой, созданной человеком).

Разнообразие и большая численность загрязняющих веществ делают практически невозможным контроль над содержанием каждого из них в объектах окружающей среды. Поэтому выделяют группу так называемых приоритетных загрязняющих компонентов. Например, в «черный список», составленный в начале 1980-х гг. Агентством по охране окружающей среды США (ЕРА) и ответственными органами стран Европейского сообщества, входит 180 соединений, объединенных в 13 групп (Исидоров В. А., 2001):

- 1) хлорорганические пестициды;
- 2) фосфорорганические пестициды;
- 3) пестициды на основе феноксиуксусной кислоты;
- 4) азотсодержащие пестициды на основе триазина и мочевины;
- 5) летучие хлорорганические соединения;
- 6) «малолетучие» хлорорганические соединения;
- 7) хлорфенолы;
- 8) хлоранилины и хлорнитроароматические соединения;
- 9) полихлорированные и полибромированные бифенилы;
- 10) ароматические углеводороды;
- 11) полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- 12) металлоорганические соединения;
- 13) другие соединения.

Для обоснованного выбора приоритетных химических веществ обычно придерживаются определенных требований, изложенных в Международной программе по химической безопасности. Приоритетными считают вещества, имеющие следующие характеристики (Токсикометрия... 1986; Дмитриев В. В., Фрумин Г. Т., 2004):

- широкое распространение вещества в окружающих человека микросредах и уровни его воздействия, способные вызвать неблагоприятные изменения в состоянии здоровья населения;
- устойчивость токсического вещества к воздействию факторов окружающей среды, его накопление в организме, включение в пищевые цепи или в природные процессы циркуляции веществ;
- частота и тяжесть неблагоприятных эффектов, наблюдаемых в состоянии здоровья населения при воздействии токсического агента; при этом особенно важны необратимые или длительно протекающие изменения в организме, приводящие к генетическим дефектам, или другие нарушения развития у потомства;
- постоянный характер действия;

– изменение (трансформация) химического вещества в окружающей среде или организме человека, приводящее к образованию продуктов, имеющих большую, чем исходное вещество, токсичность для человека;

– большая величина популяции населения, подверженного действию химического вещества (вся популяция, профессиональные контингенты или подгруппы, имеющие повышенную чувствительность к воздействию данного токсиканта).

Анализ списка показывает, что около 60 % приоритетных загрязняющих веществ относится к хлор- и бромсодержащим соединениям. Странами ООН, участвующими в мероприятиях по улучшению и охране окружающей среды, согласован общий перечень наиболее важных (приоритетных) веществ, загрязняющих биосферу. К их числу обычно относят соединения тяжелых металлов, пестициды, полициклические ароматические углеводороды, хлорорганические соединения (ХОС), нефтепродукты, фенолы, детергенты, нитраты. Из этого перечня приоритетных загрязняющих веществ наиболее опасными являются тяжелые металлы, полиароматические углеводороды и хлорорганические соединения.

## 1.1. Тяжелые металлы

Из всех классов неорганических соединений, поступающих в биосферу в результате человеческой деятельности, наибольшее внимание привлекают тяжелые металлы. В их число, согласно решению

Целевой группы по выбросам Европейской экономической комиссии ООН, включены Pb, Cd, Hg, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, а также As, Sb и Se (Исидоров В. А., 1997).

Некоторые из перечисленных элементов необходимы живым организмам, поскольку входят в состав простетических групп важных биомолекул. Однако потребность в них невелика и поступление избыточных металлов в организмы приводит к тяжелой интоксикации. Поэтому многие организмы имеют естественные механизмы метаболизма и удаления тяжелых металлов, чаще всего в форме металлорганических соединений.

Особое место металлов среди приоритетных химических веществ, загрязняющих биосферу, обусловлено следующими причинами (Яцимирский К. Б., 1976; Фрумин Г. Т., 2002):

1. Скорость извлечения металлов из земной коры человеком выше, чем геологическая скорость их извлечения (табл. 1.1).

Основными антропогенными источниками металлов служат различные топливные установки, предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающие предприятия, цементные заводы, химические предприятия, гальванические производства и транспорт.

2. В отличие от органических загрязняющих веществ, подвергающихся процессам разложения, металлы способны лишь к перераспределению между отдельными компонентами географической оболочки.

3. Металлы сравнительно легко накапливаются в почвах, но трудно и медленно из нее удаляются. Период полуудаления из почвы цинка – до 500 лет, кадмия – до 1100 лет, меди – до 1500 лет, свинца – до нескольких тысяч лет.

4. Металлы хорошо аккумулируются органами и тканями человека, теплокровных животных и гидробионтов.

5. Металлы, особенно тяжелые, высокотоксичны для различных биологических объектов.

Таблица 1.1

**Скорость извлечения металлов из земной коры (т/г)**

Элемент	«Геологическая скорость», $V_g$	Скорость извлечения человеком, $V_h$	$V_h/V_g$
Железо	$2,5 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^8$	12,8
Медь	$3,8 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^6$	11,8
Цинк	$3,7 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^6$	10,5
Свинец	$1,8 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^6$	12,7
Марганец	$4,4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	3,6
Олово	$1,5 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^5$	113
Молибден	$1,3 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^4$	4,4
Ртуть	$3,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	2,3
Серебро	$5,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	1,4

В последнее время (с конца 1960-х гг.) в специальной научной литературе появился термин «тяжелые металлы», который сразу же приобрел негативное звучание. С этим термином связано представление о чем-то токсичном, опасном для живых организмов: будь то люди, животные или растения. Однако надо иметь в виду, что многие из причисляемых к этой группе элементов жизненно необходимы (эссенциальны) для различных живых организмов.

Обычно к тяжелым металлам относят группу химических элементов, имеющих плотность более  $5 \text{ г/см}^3$ . Для биологической классификации правильнее руководствоваться не плотностью, а атомной массой, т. е. относить к тяжелым металлам все металлы с относительной атомной массой более 40 а. е. м. (Алексеев Ю. В., 1987).

И хотя термин «тяжелые металлы» неудачен, им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу. Набор тяжелых металлов (ТМ) во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». Под микроэлементами подразумеваются такие химические элементы, облигатные (обязательные) для растительных и живых организмов, содержание которых измеряется величинами порядка  $n \cdot 10^{-2} — n \cdot 10^{-5} \%$ . Также их называют «следовые», «малые», «редкие», «рассеянные». Из приоритетных металлов наибольшее внимание уделяется четырем, называемым «большой четверкой», это – свинец, ртуть, кадмий и мышьяк.

**Свинец.** История применения свинца очень древняя, что обусловлено относительной простотой его получения и большой распространенностью в земной коре ( $1,6 \cdot 10^{-3} \%$ ). Общие запасы свинца на планете оценивают в 100 млн т, главным образом в виде сульфата. Из этого естественного источника в окружающую среду поступает ежегодно в виде силикатной пыли почвы, вулканического дыма, испарений лесов, морских солевых аэрозолей и метеоритной пыли до 210 тыс. т свинца.

Свинец применяется в производстве кабелей, в химическом машиностроении; для защиты от  $\gamma$ -излучения; для получения тетраэтилсвинца и свинцовых пигментов; как компонент разнообразных сплавов. Свинец и его оксиды используются в производстве аккумуляторов. Многие соединения свинца используются для изготовления красок, замазок, лаков, спичек, пиротехнических изделий, пластмасс (в качестве стабилизатора), пьезоэлектрических элементов и т. д. Соединения свинца –  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbSO}_4$  – основа широко применяемых пигментов: сурика и свинцовых белил. Глазури, которыми древние покрывали глиняную посуду, также включают соединения свинца.

Начиная со времен Древнего Рима, металлический свинец используют при прокладке водопроводов.

Объем современного производства свинца составляет более 2,5 млн т в год. В результате производственной деятельности в природные водные объекты ежегодно поступает от 500 до 600 тыс. т свинца. Через атмосферу на поверхность Земли оседает около 400 тыс. т. В атмосферный воздух основная часть свинца (около 260 тыс. т) выбрасывается с выхлопными газами автотранспорта, меньшая (около 30 тыс. т) – при сжигании каменного угля.

Ежедневное поступление свинца в организм человека колеблется от 70 до 400 мкг. Основным источником поступления соединений свинца в организм – пища, преимущественно растительная. Поступление свинца в организм человека с питьевой водой составляет лишь несколько процентов от того количества свинца, которое вводится с пищей и воздухом. Основным источником свинца в воде – сплавы, используемые при соединении водопроводных труб. Имеются доказательства того, что содержание свинца в хлорированной водопроводной воде больше, чем в нехлорированной. Объяснение связано с тем, что для перевода свинца в форму  $\text{Pb}^{2+}$  необходим окислитель. Таким окислителем является  $\text{HClO}$  (хлорноватистая кислота), образующаяся при хлорировании воды:



Воздействие свинца и его соединений на человека приводит к изменению его нервной системы, проявляющееся в головной боли, головокружениях, повышенной утомляемости, раздражительности, в нарушении сна, ухудшении памяти, мышечной гипотонии, потливости. У

работниц свинцовых производств в возрасте 21 – 40 лет со стажем 6 – 20 лет отмечены нарушения менструального цикла. Нарушение детородной функции проявляется в большей частоте преждевременных родов, выкидышей и внутриутробной смерти плода, что связано с проникновением свинца в плод. Новорожденные дети медленно растут, высока их смертность. У детей с уровнем свинца в крови от 250 до 550 мкг/л имеют место нарушения в поведении, умственная отсталость; при 600 мкг/л – дебилность. Сравнительно недавно ученые США пришли к заключению, что свинцовая интоксикация – причина агрессивного поведения школьников и снижения их способности к обучению.

Свинец (наряду с другими тяжелыми металлами, кадмием и ртутью) отрицательно влияет на реакцию палочек глазной сетчатки. Поэтому повышенное содержание свинца в организме человека вызывает ухудшение сумеречного зрения. Вследствие этого положение водителей и их пассажиров становится опасным: на автодорогах в организм водителя попадает больше остатков выхлопных газов.

Для шофера нарушение сумеречного зрения может иметь катастрофические последствия. В этом случае источник свинца – этилированный бензин, который содержит в качестве добавки тетраэтилсвинец  $Pb(C_2H_5)_4$ .

Тetraэтилсвинец рассматривается как биоцид. Например, зайцы, не находя сорняков на интенсивно обрабатываемых сельскохозяйственных угодьях, поедают траву с обочин автомагистралей. Однако такая трава сильно загрязнена свинцом, и зайцы становятся его накопителями. И даже если они от этого не погибают, то все же становятся не очень проворными и гибнут под колесами автомашин, пытаясь перебежать дорогу. Расчеты показали, что употребления в пищу трех таких зайцев в неделю достаточно для того, чтобы человек мог заболеть в результате свинцового отравления.

Известен и еще один вид свинцового отравления, от которого погибает больше половины лебедей-шипунов в Англии. Все дело в том, что лебеди, шаря по дну в прибрежной зоне в поисках гравия для мышечного желудка, проглатывают упавшие в воду свинцовые шарики или грузила в виде кусочков свинца, оброненных рыбаками. Гравий в мышечном желудке нужен им для растирания водных растений, и обычно это бывают кусочки кварца или полевого шпата, запасы которых им требуется все время пополнять. Проглоченный же по ошибке мягкий кусочек свинца размалывается твердыми камешками, и частицы его растворяются пищеварительными соками, после чего свинец проникает в кровеносное русло и отравляет лебедей. По различным оценкам, в результате отравления свинцом в Англии ежегодно погибает от 2700 до 3500 лебедей. Бывает, что и у людей, съевших убитую свинцовой дробью дичь, появляются симптомы свинцового отравления (Эйхлер В., 1993).

**Ртуть** – рассеянный элемент, концентрируется в сульфидных рудах. Небольшие количества ртути встречаются в самородном виде. Среднее содержание ртути ( $n \cdot 10^{-6} \%$ ): в земной коре – 8; в гранитном слое коры континентов – 3,3; в почве – 1; в отложениях – 4;

в сумме солей Мирового океана – 0,43; в золе растений – 25; в живой фитомассе – 0,5. Суммарное количество ртути в океане 206 млн т. Общее количество элемента в атмосфере 300 – 350 т, причем концентрация ртути над сушей на порядок выше, чем над океаном. Время жизни ртути в атмосфере примерно 10 суток. Из водной среды растворимые формы ртути выводятся в донные отложения, концентрируясь в небиогенных глинистых илах с периодом полного удаления  $n \cdot 10^4$  лет. Ртуть прочно фиксируется почвой, образуя комплексы с гуминовыми кислотами (период полувыведения ртути из почвы 250 лет).

Из 1 м<sup>3</sup> дождевой воды на Землю выпадает 200 мкг ртути, что за год составляет более 100 000 т. Это в 15 – 20 раз больше того количества, которое добывает человечество.

Основные области применения ртути – электротехническая и электрохимическая промышленности. Ртуть используется в качестве жидких электродов в ртутных выпрямителях



тока. Другие применения ртути – лабораторные приборы, лекарственные препараты, фунгициды. Кроме того, ртуть используется при извлечении из руд благородных металлов, в частности золота; в качестве легирующей добавки; теплоносителя; катализатора в химической промышленности; при производстве амальгам; необрастающих красок; средств для предотвращения гниения древесины.

Ртуть – один из немногих металлов, который остается жидким при комнатной температуре. Хотя температура кипения ртути 357 °С, она очень летуча, а поэтому и опасна. В одном кубометре насыщенного воздуха при 25 °С содержится 20 мг ртути.

При вдыхании пары ртути хорошо адсорбируются и аккумулируются в мозге, почках, яичках. Острое отравление вызывает разрушение легких. В тканях организма элементная ртуть превращается в ион, который соединяется с молекулами, содержащими сульфгидрильные группы (SH-группы), в том числе и с макромолекулами белков. Хроническое отравление ртутью проявляется в постоянном нарушении нервной системы, вызывает усталость, а при более высоких уровнях отравления вызывает характерный ртутный тремор, когда мелкая дрожь каждые несколько минут прерывается весьма заметным трясением. Персонаж «Алисы в стране чудес» Льюиса Кэрролла сумасшедший Хаттер – яркий пример жертвы профессионального заболевания от отравления нитратом ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , используемой при обработке меха.

Органические соединения ртути, такие как хлорид метилртути ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ), высокотоксичны вследствие их летучести. В загрязненной воде, содержащей ртуть, микроорганизмы легко переводят неорганические соединения ртути в метилртуть ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). В организме рыб бо́льшая часть ртути находится именно в этой форме, которая может сохраняться годами. В организме человека период полувыведения ртути составляет от нескольких месяцев до нескольких лет. Токсический эффект может быть скрытым. Симптомы отравления могут проявиться лишь через несколько лет. Трагедия у бухты Минамата показала, что органические соединения ртути по характеру их токсичности следует рассматривать особо, и что в этом случае доминируют поражения головного мозга: на это указывает не только столь типичное для болезни Минамата ограничение полей зрения, вплоть до угрозы полной слепоты, но и нарушенная координация движений, из-за которой больные напоминают «дышащих деревянных кукол».

Соединения ртути, в том числе метилртуть, в значительных объемах попадают в водные объекты. Ртуть аккумулируется планктонными организмами, являющимися пищей для ракообразных, а последние поедаются рыбами. Щуки, выловленные в Балтийском море у побережья Швеции, содержали до 5,7 мг/кг метилртути, и когда этой рыбой кормили кошек, то они погибали от ртутного отравления через 2 – 3 месяца.

Наиболее известные примеры массового отравления ртутью были вызваны именно  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . В 1953 г. в Японии у 121 жителя побережья в бухте Минамата было зафиксировано заболевание, сопровождавшееся ломотой в суставах, нарушением слуха и зрения (Бондарев Л. Г., 1976; Давыдова С. Г., 1991).

Это заболевание, вошедшее в литературу под названием «болезнь Минамата», закончилось смертью для почти трети больных. В 1959 г. удалось установить, что эта болезнь вызвана употреблением в пищу рыбы, отравленной ртутью в форме хлорида ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ), сбрасываемого химическими предприятиями прямо в воды залива. Концентрация ртути была настолько велика, что рыба погибала; поедавшие эту рыбу птицы падали прямо в море, а отведавшие отравленной пищи кошки передвигались, «кружась и подпрыгивая, коллапсируя». К 1954 г. популяция кошек в этих местах заметно снизилась. Однако до 1959 г. никаких замеров ртутного загрязнения вод залива в этом районе не проводилось (мониторинг отсутствовал).

Удалось доказать, что загрязнение залива ртутью началось еще в 1947 г. Интенсивное расследование позволило установить, что на ацетиленовом производстве ртутные отходы сбрасывались

сывались в реку, впадающую в бухту Минамата. При этом ртуть, о чем первоначально и не подозревали, микробиологическим путем превращалась в метилртуть, которая через планктон, моллюсков и рыб в конце концов попадала в пищу. В этом цикле ртуть постепенно концентрировалась и в конце пищевой цепи, дойдя до человека, достигала токсической концентрации. Подобного рода биоаккумуляция возможна только тогда, когда загрязняющее вещество поступает в организм быстрее, чем выводится из него. Но вплоть до 1968 г. сбрасывание стоков в залив не было приостановлено.

Особо подчеркнем, что подобные вещества представляют опасность для организмов вследствие их устойчивости и липофильности (взаимодействия с жирами), обуславливающими большой период полувыведения (время, в течение которого выделяется или разрушается половина усвоенного организмом вещества). Для большинства тканей организма человека период полувыведения ртути 70 – 80 дней.

Исследования показали, что бактерии в донном иле озер и рек, в слизи, покрывающей тела рыб, а также в слизи рыбьего желудка способны превращать неорганические соединения ртути в метилртуть. Часть ртути, попавшей в залив Минамата, уже была в форме метилртути, но гораздо большая доля последней была образована бактериями.

Для человека болезнь Минамата начинается с онемения конечностей и лица, нарушения чувствительности кожи и двигательной активности рук, к примеру при письме. Затем нарушается координация движений, наблюдаются слабость, дрожь и неуверенность походки, а также нарушения речи, слуха, зрения. И на заключительной стадии – общий паралич, деформация конечностей, особенно пальцев, затрудненное глотание, конвульсии и смерть. Трагично то, что дети, рожденные у мало пострадавших матерей, становились идиотами или погибали от церебрального паралича.

Печальный японский опыт был грозным предостережением. Встревоженная Швеция, в которой погибло от отравления ртутью множество птиц, проверила свою ихтиофауну. Результаты оказались неутешительными. Если в водах Северного и Балтийского морей содержание ртути в рыбах составляло 0,1 мг/кг или меньше, то в рыбах внутренних водоемов содержание ртути доходило до 9,6 мг/кг. Чаще всего повышенные концентрации ртути наблюдались у щук и окуней. Ртуть попадала в озера с отходами целлюлозно-бумажного производства.

Другой пример, связанный с отравлением ртутью. Ирак закупил у Мексики протравленное метилртутью зерно в качестве посевного материала. Однако местное население использовало это зерно для выпечки хлеба. В результате было госпитализировано 6530 из них 495 человек погибли (1971 – 1972 гг.). Симптомы были те же, что и при болезни Минамата.

Прием всего лишь одного грамма ртутной соли приводит к летальному исходу.

**Кадмий** относится к редким, рассеянным элементам. Он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Содержание в земной коре, почве и природных водах колеблется от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-6} \%$ , в растениях —  $n \cdot 10^{-4} \%$  от массы сухого вещества.

Кадмий применяется в ядерной энергетике для изготовления регулирующих, компенсационных и аварийных стержней атомных реакторов, в гальваностегии (антикоррозионные и декоративные покрытия). Он входит в состав некоторых сплавов: для припоев, при изготовлении подшипников, для типографских клише, электродов сварочных машин для легкоплавких, драгоценных (с серебром и золотом) и других сплавов; используется в производстве полупроводников; никель-кадмиевых аккумуляторов. Соединения кадмия входят в состав ряда пигментов, катализаторов, пиротехнических составов, стабилизаторов, лазерных материалов.

Антропогенные источники поступления кадмия в окружающую среду разделяют на две группы: локальные выбросы, связанные с промышленными комплексами, производящими или использующими кадмий; и диффузно рассеянные по Земле источники разных степеней мощности (тепловые энергетические установки, моторы, минеральные удобрения, табачный дым).

Для справки отметим, что в одной сигарете содержится примерно 2 нг кадмия. Это означает, что у курильщика, выкуривающего одну пачку сигарет в день, в 2 раза по сравнению с некурящим увеличен уровень кадмия в печени и почках. Антропогенная эмиссия кадмия в биосферу в несколько раз превышает природную. Так, в воздушную среду ежегодно поступает около 9000 т кадмия, причем 7700 т (то есть более 85 %) – в результате деятельности человека. Только в Балтийское море ежегодно поступает 200 т кадмия, в том числе 45 % – из воздуха. Особенно резко выражено загрязнение кадмием водоемов и почвы в районах размещения горнометаллургических комбинатов и предприятий по добыче и переработке цинковой руды. Загрязнение воздуха и поверхности почвы вызывает кадмий, содержащийся в выхлопных газах автомашин и тракторов. Оседание кадмиевых аэрозолей на почвы дополняется внесением кадмия в почву сельскохозяйственных угодий с минеральными удобрениями – суперфосфатом, фосфатом калия и селитрой. Велико содержание кадмия в навозе, обусловленное следующей цепью переходов:

**воздух → почва → растения → травоядные → навоз**

Загрязнение почвы кадмием сохраняется длительное время после прекращения его поступления. Так, в Англии, на территории, примыкающей к старинным плавильным печам, не функционирующим со средних веков, концентрация кадмия оказалась в сотни раз выше фоновых концентраций.

Ежедневно с пищей, водой и воздухом в организм поступает до 0,2 мг кадмия. При этом бо́льшая часть поступает с пищей, меньшая с водой и воздухом. К характерным болезням горожан, связанных с поступлением кадмия, относятся: гипертония, ишемическая болезнь сердца, почечная недостаточность. Курильщики, занятые на производстве с использованием кадмия, рискуют заболеть эмфиземой легких, а некурящие – бронхитами, фарингитами и другими заболеваниями органов дыхания. Наиболее серьезным последствием интоксикации кадмием является развитие почечной недостаточности.

Особо подчеркнем, что кадмий опасен в любой форме (30 – 40 мг могут оказаться смертельными). Поэтому даже питье лимонада из сосудов, материал которых содержит кадмий, чрезвычайно опасно. Из организма кадмий выводится очень медленно (примерно 0,1 % в сутки), вследствие чего может происходить хроническое отравление. Самые ранние симптомы хронического отравления кадмием – белок в моче, дисфункция половых органов, нарушение нервной системы, острые костные боли в спине и ногах.

Известна история, как цинковый рудник в Японии загрязнил речку Дзинцу. Около 150 человек умерло от атрофии костного скелета. Эта трагедия вошла в историю отравлений тяжелыми металлами под названием «болезнь итаи-итаи» (японский эквивалент выражения «ох-ох»). Название болезни происходит от боли в спине и ногах, сопровождающейся декальцификацией скелета (обычно у старых женщин), которое приводит к ломкости костей (известен случай с 72 переломами у одного человека). Болезнь протекает с деформацией скелета, снижением роста, тяжелыми болями в пояснице, в мышцах ног, утиной походкой, легкостью возникновения переломов при самых незначительных напряжениях, например переломы ребер при кашле. Это заболевание приводит к смерти. В Японии оно могло возникнуть из-за употребления воды, загрязненной кадмием, непосредственно при питье или зерна (особенно риса), которое при выращивании поливали водой в течение многих лет.

В США случаи заболевания итаи-итаи имели место в связи с потреблением сахарного горошка, который содержал бóльшую концентрацию кадмия.

Количество кадмия, попадающего в организм человека, зависит не только от употребления им кадмийсодержащих пищевых продуктов, но и в значительной степени от качества его диеты. В частности, даже весьма незначительная недостаточность железа может заметно

увеличить аккумуляцию кадмия. Именно поэтому женщины, которые в результате менструаций регулярно теряют вместе с кровью железо, более подвержены отравлению кадмием, чем мужчины. Токсические эффекты кадмия в водных объектах широко варьируются в зависимости от вида организма, концентрации, температуры среды, жесткости воды и наличия других металлов. Установлено, что токсическому действию кадмия наиболее подвержены водные организмы в эмбриональной стадии развития. Исследования на гольянах и других видах рыб показали тератогенное действие соединений кадмия, выражающееся в разнообразных уродствах.

**Мышьяк** – полуметалл. Его содержание в земной коре (кроме геохимических зон) составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  –  $1 \cdot 10^{-3} \%$ . В окружающей среде мышьяк находится в виде разнообразных химически устойчивых форм. Его два главных состояния окисления: As(III) и As(V). В природе распространен пятивалентный мышьяк в виде разнообразных неорганических соединений, хотя и трехвалентный мышьяк легко обнаруживается в воде, особенно в анаэробных условиях.

В естественных условиях соединения мышьяка поступают в окружающую среду при извержении вулканов и ветровой эрозии почвы. Антропогенные источники поступления мышьяка в окружающую среду – добыча и переработка мышьяксодержащих руд, пирометаллургия, сжигание природных видов топлива (каменного угля, сланцев, нефти, торфа), а также производство и использование суперфосфатов, содержащих мышьяк ядохимикатов, препаратов и антисептиков. Металлический мышьяк применяется только в сплавах (с медью, свинцом); входит в состав некоторых антифрикционных и типографских сплавов. Хлорид мышьяка (III) используется в производстве фармацевтических препаратов и для уничтожения личинок комаров.

Загрязнение водной среды мышьяком возможно при длительном контакте природных вод с отвалами на основе не утилизируемых твердых мышьяксодержащих отходов. Отходы, складываемые на открытых площадках без спецзахоронения или замульчированные в глиняные траншеи и котлованы, представляют собой мощные источники загрязнения почвы, воды и атмосферного воздуха. Применение мышьяксодержащих пестицидов в сельском хозяйстве приводит к загрязнению почв.

Мышьяк уже долгое время является предметом токсикологических исследований. Эти исследования проводились из-за частых случаев его использования в качестве средства для убийства и самоубийства, из-за его употребления в качестве пестицида в садах и виноградниках, как отравляющего вещества кожно-нарывного действия в качестве химического оружия. Токсические эффекты соединений мышьяка хорошо и достаточно давно известны. Напомним историю смерти Наполеона, погибшего на острове Святой Елены от хронического отравления мышьяком. Об этом свидетельствовали результаты анализов останков императора. Другой пример – «рак виноградарей», еще в позапрошлом веке использовавших препараты мышьяка для опрыскивания виноградников.

Механизмы токсического действия мышьяка множественны. Это и нарушение тканевого дыхания, и дегенеративные и некротические процессы в тканях, и тератогенные эффекты (у женщин, подвергавшихся во время беременности экспозиции к мышьяку, часто рождаются дети с низким весом, имеют место различные уродства, а также высока частота выкидышей). Спустя значительное время после контакта с мышьяком, может проявиться его канцерогенное действие. Причем, кроме производственных условий, главные пути поступления мышьяка в организм человека – мышьяксодержащие лекарства, пестициды и питьевая вода. В случае сильного отравления основным признаком является сильное нарушение желудочно-кишечного тракта, сопровождаемое спазмами и диареей, и эти эффекты проявляются почти немедленно.

Описаны случаи массового рака кожи среди жителей провинции Кордоба (Аргентина) и острова Тайвань, где население в течение 60 лет использовало питьевую воду с высоким

содержанием мышьяка. Мышьяк включен в группу безусловных канцерогенов для человека, поскольку вызывает рак легких и кожи.

Тяжелые металлы относятся к числу важнейших факторов, обуславливающих загрязнение водных объектов. Поступление в воду тяжелых металлов связано с деятельностью многих отраслей промышленности (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Отрасли промышленности, загрязняющие природную среду тяжелыми металлами**

Название отрасли	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Целлюлозно-бумажная промышленность	–	+	+	+	+	+	–	+
Горно-добывающая промышленность	+	+	–	+	+	–	+	+
Производство хлора и щелочей	+	+	–	+	+	–	+	+
Производство удобрений	+	+	+	+	+	+	–	+
Очистка нефти	+	+	+	–	+	+	–	+
Производство стали	+	+	+	+	+	+	+	+
Цветная металлургия	–	+	+	+	+	–	–	+
Авто- и авиастроение	+	+	+	+	+	–	+	+
Стекло, цемент, керамика	–	+	–	–	–	–	–	–
Текстильная промышленность	–	+	–	–	–	–	–	–
Кожевенная промышленность	–	+	–	–	–	–	–	–
Паросиловые установки	–	+	–	–	–	–	–	–

Особо отметим, что степень воздействия металлов на окружающую среду определяется формами их нахождения. После поступления в биосферу они подвергаются различным превращениям с изменением валентности и растворимости. Так, металлургические предприятия, тепло- и электростанции выбрасывают металлы преимущественно в нерастворимой форме, однако в ходе атмосферного переноса происходит постепенное их выщелачивание из минеральной матрицы аэрозольных частиц и переход в ионную, водорастворимую форму.

## 1.2. Полициклические ароматические углеводороды

Известно большое количество полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (нафталин, антрацен, пирен, хризен, фенантрен, бенз(а)антрацен и др.). В табл. 1.3 приведены некоторые характеристики наиболее изученных ПАУ.

Таблица 1.3

**Характеристики полициклических ароматических углеводородов**

ПАУ	Брутто-формула	Число колец	Молекулярная масса, а. е. м.	lgK <sub>OW</sub>
Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2	128,2	3,37
Фенантрен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,2	4,57
Антрацен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,2	4,54
9-Метилантрацен	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	3	192,3	5,12
Пирен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4	202,3	5,18
Бенз(а)антрацен	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4	228,3	5,91
Перилен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,3	6,06
Бенз(а)пирен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,3	6,04

Примечание. K<sub>ow</sub> – коэффициент распределения в системе н-октанол – вода.

Соединения этой группы встречаются практически во всех сферах окружающей человека среды. Установлено, что ПАУ возникают как продукт абиотического происхождения в результате вулканической деятельности. Так, при исследовании образцов вулканического пепла были обнаружены различные (но отличающиеся, как правило, не более чем на один порядок) уровни содержания ПАУ. Например, в пепле вулкана Тятя (остров Кунашир) концентрация бенз(а)пирена (БП) составляла до 0,4 мкг/кг, а вулкана Плоский Толбачик (полуостров Камчатка) – до 5,5 – 6,1 мкг/кг. Было подсчитано, что при современном уровне вулканической активности ежегодно в биосферу Земли поступает до 24 т БП с пеплом вулканов и, по-видимому, от нескольких десятков до сотен тонн с лавой.

Другой природный источник ПАУ – процессы нефте-, угле- и сланцеобразования. Экспериментально доказана и возможность синтеза ПАУ различными микроорганизмами и растениями; этим путем в биосферу поступает ежегодно до 1000 т БП. Если современный фоновый уровень ПАУ практически совпадает с природным, существующим на протяжении тысячелетий (что подтверждено определением БП в пробах почв из зон вечной мерзлоты), то антропогенное загрязнение среды этими соединениями многократно его превышает.

ПАУ образуются главным образом в процессе горения самых различных горючих материалов (уголь, древесина, сланцы, нефтепродукты) при температуре около 80 °С и выше 500 °С. ПАУ попадают в атмосферу со смолистыми веществами (дымовые газы, копоть, сажа и т. д.), поступают в водоемы со стоками различных видов, атмосферными осадками, выбросами водного транспорта и т. д.

Основными антропогенными источниками ПАУ являются:

– стационарные, т. е. промышленные выбросы от коксохимических, металлургических, нефтеперерабатывающих и иных производств, а также отопительных систем и предприятий теплоэнергетики;

– передвижные, т. е. водный, наземный, в основном автомобильный, транспорт, авиация. Установлено, что только за 1 мин работы газотурбинный двигатель современного самолета выбрасывает в атмосферу 2 – 4 мг БП. Даже приблизительные расчеты показывают, что в атмосферу от этого источника поступает ежегодно более 5000 т БП.

Индикаторное значение для всех ПАУ имеет бенз(а)пирен (Худолей В. В., 1993; 1999). Это обусловлено следующими наблюдениями: 1) БП всегда находят там, где присутствуют другие ПАУ;

2) по сравнению с другими ПАУ именно БП обладает наибольшей стабильностью в окружающей среде; 3) БП отличается наиболее выраженной биологической, в частности канцерогенной, активностью; 4) существующие физико-химические методы индикации БП в различных средах являются наиболее чувствительными среди методов определения ПАУ. БП идентифицирован в табачном дыме (20 – 40 мкг/сигарету), дыме марихуаны (29 нг/сигарету), городском воздухе (0,05 – 74 нг/м<sup>3</sup>), выхлопах дизельных двигателей (2 – 170 мкг/кг экстракта), отработанных машинных маслах (5,2 – 35,1 мг/кг), загрязнении водоемов (0,2 – 13 000 нг/л), чае (3,9 – 21,3 мкг/кг), кулинарных продуктах. В табл. 1.4 приведены данные о современном фоновом уровне бенз(а)пирена в биосфере.

Таблица 1.4

**Современный фоновый уровень бенз(а)пирена в биосфере**

Объект изучения	Содержание БП, мкг/кг сухого вещества
Атмосферный воздух, мкг/м <sup>3</sup> :	
над континентом	0,0001–0,0005
над океаном	0,00001
Почва	До 1–5
Растительность	До 1–5
Пресноводные водоемы:	
вода, мкг/л	0,0001
донный песок	До 1–3
водные растения	До 1–3

### 1.3. Хлорорганические пестициды

С ростом населения Земли стало ясно, что обеспечение его продуктами питания немислимо без перехода к интенсивному сельскохозяйственному производству, предполагающему широкое использование не только удобрений, но и средств защиты растений от различных болезней и вредителей, а также сорняков. В этом плане большие надежды возлагались на искусственные химические препараты, получившие название пестицидов. Пестициды (*pestis* – зараза, *caedo* – убивать) – общепринятое собирательное название химических средств защиты растений. Они используются для борьбы с сорняками, вредителями, грибковыми заболеваниями и другими болезнями сельскохозяйственных растений, кустарников и деревьев. Их применение наиболее интенсивными темпами началось в 1940-х гг.

Особо эффективными средствами борьбы с насекомыми-вредителями оказались хлорорганические соединения алифатического и ароматического рядов. Некоторые из них были известны уже довольно давно, однако пестицидные свойства их были выявлены лишь в 1930 – 1940-х гг. Среди этих соединений особое значение имеют гексахлорциклогексан (линдан,  $\alpha$ -ГХЦГ), ДДТ (4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан) и его метаболиты ДДЕ (4,4'-дихлордифенилхлорметилметан) и ДДД (4,4'-дихлордифенилдихлорметилметан), гексахлорбензол и некоторые другие.

ДДТ впервые был синтезирован в 1873 г. в Швейцарии, но официально запатентован Паулем Мюллером только в 1939 г. К этому времени удалось выявить высокую инсектицидную активность ДДТ. В продажу ядохимикат поступил в 1942 г. Во Второй мировой войне препарат был успешно использован союзниками для уничтожения комаров и вшей, что позволило предупредить эпидемии сыпного тифа и малярии. В 1948 г. швейцарский ученый П. Мюллер получил Нобелевскую премию «за открытие высокой эффективности ДДТ как контактного яда». В последующие годы использование препарата в сельском хозяйстве позволило резко повысить урожайность многих культур (Головки А. И. [и др.], 1999).

Несмотря на то что в большинстве стран применение ДДТ сейчас запрещено законом и содержание этого вещества в биосфере начало снижаться (период полупревращения ДДТ в окружающей среде около 20 лет), ДДТ встречается всюду: в материнском молоке, в жире байкальских тюленей и у пингвинов Антарктиды. Кроме того, появились устойчивые к ДДТ линии насекомых, выдерживающие даже десятикратные дозы препарата. Поэтому уже более тридцати лет в большинстве стран мира применение ДДТ запрещено (первой была Швеция, запретившая этот инсектицид в 1969 г.). Однако ВОЗ не запретила ДДТ, но уже давно не финансирует его закупки развивающимися странами. Всемирный банк не дает кредитов странам, которые еще применяют это вещество.

Пестициды могут поступать в организм человека при хранении, транспортировке и применении, а также в случае загрязнения воздуха, воды и пищевых продуктов. Некоторые препараты, например дефолиант 2,4,5-Т (дефолианты – химические препараты, применяемые для предуборочного удаления листьев с целью механизации уборочных работ, а также удаления листьев перед пересадкой плодовых и других деревьев), применявшийся во Вьетнаме, способны накапливаться в организме человека, вызывая повреждение печени, сходное с раковой опухолью, либо оказывая влияние на наследственность, подобное радиационному воздействию. В табл. 1.5 приведены некоторые характеристики хлорорганических пестицидов (ХОП).

Вместе с сельскохозяйственными продуктами пестициды попадают в организм человека и приводят к тяжелым заболеваниям. Более того, эти вещества, попадая в организм животных, делают их весьма агрессивными. Известны случаи нападения на людей ворон, отравившихся пестицидами. Чайки, отравившиеся пестицидами, перестают бояться людей (Рянжин С. В., 2006).



Таблица 1.5

**Характеристики хлорорганических пестицидов**

Пестицид	Брутто-формула	Молекулярная масса, а.е.м.	lgK <sub>OW</sub>
α-ГХЦГ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,9	3,85
Альдрин	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>	365	5,66
Диэлдрин	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	380,8	5,16
ДДТ	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	354,5	5,97
ДДЕ	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>	318	5,69
ДДД	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	320	6,02
Хлордан	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>	409,8	6,00
Токсафен	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	413,8	5,50
Гексахлорбензол	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	284,8	5,66

## 1.4. Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) впервые были синтезированы в 1877 г., но нашли свое применение только в самом конце 1920-х гг. в качестве диэлектрических жидкостей (в конденсаторах и силовых трансформаторах), теплоносителей, гидравлических масел, добавок к краскам и т. п. Широкое использование ПХБ обусловлено их химической устойчивостью, низкой летучестью и хорошими изоляционными свойствами.

ПХБ являются производными бифенила, атомы водорода которого частично или полностью замещены на атомы хлора. Хлорирование бифенила, имеющего десять положений для замещения хлором, приводит к образованию 209 индивидуальных соединений.

ПХБ при обычных для окружающей среды температурах характеризуются малой величиной давления насыщенного пара. Однако нанесенные на поверхность почвы и растений эти соединения частично переходят в газовую фазу. Кроме прямого испарения с поверхности необходимо учитывать также и переход их в атмосферу в результате выветривания (ветровой эрозии) почв. В парообразном состоянии и в составе аэрозолей персистентные соединения переносятся на значительные расстояния, поэтому в настоящее время загрязнение континентальных экосистем ПХБ носит глобальный характер.

По предварительным оценкам к настоящему времени во всем мире произведено более 1,2 млн т ПХБ, из них примерно 35 % поступило в окружающую среду и лишь 4 % подверглось разложению. Уже к середине 1960-х гг. загрязнение окружающей среды ПХБ достигло такого уровня, что они были зарегистрированы в экстрактах из тканей рыб и диких животных. Эти соединения были обнаружены в воздухе и воде Саргассова моря и Мексиканского залива. В настоящее время ПХБ с полным основанием можно отнести к глобальным загрязняющим веществам окружающей среды: их присутствие зафиксировано в различных, порою весьма удаленных от промышленных зон, районах планеты. В частности, о глобальном характере загрязнения свидетельствует обнаружение ПХБ в Арктике, центральных районах Индийского океана и в Антарктике. Исследования показали, что ответственными за появление этих соединений в отдаленных районах являются процессы атмосферного переноса. Последующие токсикологические исследования выявили почти полную идентичность поведения ПХБ и хлорорганических пестицидов (ХОП), являющихся биоцидами. Все это вместе взятое послужило поводом для детального изучения свойств, поведения и распространения ПХБ и анализа их количеств в объектах окружающей среды.

*Таблица 1.6*

### **Характеристики бифенила и полихлорированных бифенилов**

Соединение	Молекулярная масса, а. е. м.	Растворимость в воде, г/м <sup>3</sup>	lgK <sub>ow</sub>
Бифенил	154,2	7	3,90
2-Хлорбифенил	188,7	5,5	4,30
2,5-Дихлорбифенил	223,1	2	5,10
2,4,5-Трихлорбифенил	257,5	0,14	5,60
3,3',4,4'-Тетрахлорбифенил	292,0	0,001	6,50
2,2',4,5,5'-Пентахлорбифенил	326,4	0,01	6,40
2,2',3,3',4,4'-Гексахлорбифенил	360,9	0,0006	7,00
2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлорбифенил	429,7	0,0003	7,10
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Декахлорбифенил	498,7	1,00 · 10 <sup>-6</sup>	8,26

В 1960-е гг. фирма «Daw Chemical» финансировала так называемые «научные исследования», в ходе которых на кожу заключенных наносили диоксины. В это же время было обнаружено негативное воздействие ПХБ на развитие и репродуктивную систему рыбоядных птиц (Великие Американские озера, Саргассово море). Наиболее масштабные инциденты эколого-зависимых заболеваний, связанных с попаданием в среду ПХБ, произошли в Японии и на Тайване. В 1968 г. в Юго-Западной Японии (деревня Ю-Шо) была зарегистрирована массовая вспышка отравления после употребления в пищу коммерческого рисового масла, которое случайно было загрязнено ПХБ, полихлорированными фуранами и кватерфенилами в результате протечки теплообменника. Пострадало 1786 человек. Это отравление получило название «болезнь Ю-Шо», или «масляная болезнь». Аналогичный случай позже имел место на о. Тайвань, где в 1979 г. пострададо около 2600 жителей области Ю-Ченг из-за загрязнения риса ПХБ (Худолей В. В. [и др.], 2002). Некоторые физико-химические характеристики бифенила и его хлорированных производных приведены в табл. 1.6.

## 1.5. Диоксин и диоксиноподобные соединения

Другая группа приоритетных хлорорганических соединений – полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и многочисленная группа диоксиноподобных соединений. Это чужеродные живым организмам вещества (ксенобиотики), поступающие в живую и неживую природу с продукцией или отходами многих технологических производств.

История «знакомства» с ПХДД восходит к 1930-м гг., когда развитие широкомасштабного производства и применения полихлорфенолов привело к появлению массовых профессиональных заболеваний хлоракне (рецидивирующее воспаление сальных желез), хотя само это заболевание известно с 1899 г. География распространения хлоракне значительно расширилась в 1940 – 1950-е гг. в связи с развитием во многих странах крупнотоннажного производства 2,4,5-трихлорфенола (ТХФ), а также получаемых из него 2,4,5-трихлорфеноксисукусной кислоты (дефолианта 2,4,5-Т), антибактериального препарата гексахлорфена и др. Описаны многочисленные случаи острого отравления персонала таких предприятий, в том числе в результате аварий, первая из которых произошла в США в 1949 г. Источником поражений оказался 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксин, образующийся в виде микропримеси при промышленном получении 2,4,5-ТХФ.

Одновременно с 2,3,7,8-ТХДД в качестве хлоракнегенного фактора был назван и 2,3,7,8-тетрахлордибензофуран. Особое внимание этот ксенобиотик привлек как микропримесь к полихлорбифенилам, широко используемым в качестве жидких диэлектриков, теплоносителей, гидравлических жидкостей и т. д.

Во второй половине 1970-х гг. стало ясно, что опасность диоксинов как суперэкоотоксикантов приобрела общепланетарные масштабы. В эти годы в химической экологии возник хемосферный подход к проблеме, рассматривающий живые организмы в контексте их взаимодействия со всей совокупностью непрерывно влияющих на них химических факторов. В целом диоксиновая проблема в силу своей сложности и многообразия сложилась как сугубо междисциплинарная, новые грани которой могут возникать с самой неожиданной стороны. Одним из проявлений этого аспекта стало обнаружение диоксинов в выбросах мусоросжигательных печей в 1977 г., а также в продукции и выбросах целлюлозно-бумажной, металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности во второй половине 1980-х гг.

Тому, что диоксиновая опасность оказалась в последние десятилетия в центре внимания международного сообщества, в немалой степени способствовало активное освещение в печати материалов двух крупномасштабных событий 1960 – 1970-х гг.

Одним из них явилась война США во Вьетнаме, во время которой на территории Южного Вьетнама в течение 1962 – 1971 гг. применялось несколько гербицидных рецептур. В рамках боевых действий было распылено около 57 тыс. т только рецептуры «*Agent Orange*», содержавшей в виде микропримеси около 170 кг 2,3,7,8-ТХДД. Появились сообщения о массовых поражениях населения, а также участников войны – американских и австралийских. Был обнаружен негативный эффект микропримесей гербицида на детородные функции женщин, его мутагенное, тератогенное и эмбриотоксическое действие. Была, наконец, осознана опасность отдаленных последствий поражения, в особенности подавления иммунной системы.

Другим событием оказалась промышленная авария в Севезо (Италия, июль 1976 г.) В отличие от других аварий, эта была осложнена тем, что вовлекла многочисленное население не связанное непосредственно с производством и не подозревавшее об опасности. Аварийному выбросу сотен тонн 2,4,5-ТХФ сопутствовал выброс 2,3,7,8-ТХДД и других ПХДД и ПХДФ. В зоне распространения ядовитого облака оказалось несколько тысяч близлежащих поселков; в результате аварии пострадало не менее 500 человек (главным образом дети), погибли тысячи домашних животных.

А вот история, рассказанная Барри Коммонером – директором Центра биологии природных систем в Куинс (Нью-Йорк): 26 мая 1971 г. около 10 кубометров того, что считалось техническим маслом, было разбрызгано по грунту на находившемся неподалеку ипподроме, чтобы пыль не мешала скачкам. Три дня спустя ипподром был усеян трупами мертвых птиц, а еще через день заболели три лошади и наездник. К июню умерли 29 лошадей, 11 кошек и 4 собаки. В августе шестилетняя дочь одного из владельцев ипподрома была доставлена в детскую больницу Сент-Луиса с неясными тяжелыми симптомами почечного заболевания. Заболели еще несколько взрослых и детей. И только в августе 1974 г., после того как верхний слой земли на глубину 30 см был удален и вывезен, ипподром стал безопасен для людей, домашних животных и птиц.

Потребовалось три года работы лабораторий штата и правительства США, чтобы установить причину всех этих заболеваний и смертей. В грунте, взятом на ипподроме, был обнаружен диоксин в концентрации 30 – 53 части на миллион. В результате стало ясно, что «техническое масло» представляло собой химические отходы завода в Вероне, штат Миссури, где производился трихлорфенол – промежуточный продукт для получения 2,4,5-Т, гербицида «Оранжевый реагент», который распылялся в огромных количествах во время войны во Вьетнаме.

В 1985 г. Управление по охране окружающей среды США (EPA) опубликовало свою первую официальную оценку риска заболевания раком, вызванного воздействием диоксинов. На основании тестов на животных и соображений о возможных механизмах химической индукции рака было сделано заключение, что доза 0,006 пикограмм на 1 кг веса человека в день является предельно допустимой дозой для взрослого человека. Такая ежедневная доза приводит к риску возникновения рака с вероятностью один к миллиону в течение жизни. И, следовательно, диоксины должны рассматриваться как одни из наиболее потенциально опасных синтетических канцерогенных химических веществ. EPA установило, что люди подвергаются риску заболевания с шансами один на миллион, проживая вблизи участков грунта, уровень загрязнения которых составляет одну часть на миллиард (т. е. 1 г диоксинов находится в 1000 т грунта или в составе из 25 вагонов по 40 т грунта каждый). Когда выяснилось, что загрязнение грунта в Таймз Бич значительно превышает этот уровень, EPA решило эвакуировать весь город.

В регионах, где производят или широко используют диоксинсодержащие вещества, отмечен высокий уровень содержания диоксинов в грудном молоке женщин. Это приводит к тому, что огромное количество детей уже в раннем возрасте оказываются заболевшими хлоракне или болезнью Ю-Шо либо подвергаются риску пострадать от этих заболеваний в будущем. Кроме того, воздействие диоксинов на человека приводит к таким врожденным дефектам, как анэнцефалия (отсутствие головного мозга), «заячья губа» и некоторые другие. Высокое содержание диоксинов в грудном молоке вызывает так называемое «заболевание крови новорожденных». Из результатов исследований датских ученых стало очевидно, что именно диоксины приводят к уменьшению содержания в крови витамина К, необходимого для нормальной свертываемости крови (Киселев А. В., Худолей В. В., 1995).

В газовую фазу значительные количества хлорорганических соединений поступают при сжигании и пиролизе бытовых отходов и других видов топлива при относительно низких температурах (порядка 500 – 700 °C).

Среди важных физико-химических характеристик диоксинов отметим две. Во-первых, это высокая адгезионная способность по отношению к развитым поверхностям – частичкам почвы, золы, донных отложений. Данное свойство зависит, однако, от наличия в матрице других органических веществ. Во-вторых, это высокие коэффициенты распределения в системе н-октанол – вода. В значительной степени эти два свойства определяют особенности поведения диоксинов в окружающей среде и их накопление в живых организмах. Некоторые харак-

теристика полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) представлены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

**Характеристики ПХДД и ПХДФ**

Соединение	Растворимость в воде при 25 °С, нг/л	lgK <sub>OW</sub>
1-Cl-ДД	417 000	5,30
2-Cl-ДД	278 000	4,94
2,3-Cl <sub>2</sub> -ДД	14 900	4,70
1,2,4-Cl <sub>3</sub> -ДД	8410	6,45
1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> -ДД	630	5,77
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДД	19,3	7,02
1,2,3,4,7-Cl <sub>5</sub> -ДД	118	7,44
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДД	2,4	8,20
Cl <sub>8</sub> -ДД	0,4	8,60
2,8-Cl <sub>2</sub> -ДФ	14 500	5,95
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДФ	419	6,53
Cl <sub>8</sub> -ДФ	1,16	13,37

Для всех рассмотренных хлорорганических соединений характерны высокая степень гидрофобности, липофильности, персистентности и токсичности.

## 1.6. Фенолы

Фенолы отличаются от спиртов значительно более сильными кислотными свойствами. В водных растворах едких щелочей они образуют соли – феноляты, которые гидролизуются водой и разлагаются кислотами, образуя свободные фенолы. На воздухе фенолы постепенно окисляются. Фенолы отличаются значительным разнообразием – от практически нетоксичных до весьма токсичных. Часть одноатомных фенолов – сильные нейротоксины, поражают печень, почки, проникают через кожу; однако высшие члены ряда в производственных условиях мало опасны. Многоатомные фенолы при длительном поступлении в организм нарушают ферментативные процессы. Токсичность фенолов зависит от строения, положения и количества радикалов, от растворимости в воде и жирах (табл. 1.8).

Фенол применяется в химической промышленности в производстве фенолформальдегидных смол, клеев, лаков, фенолятов и многочисленных других химических продуктов; в фармацевтической промышленности – для получения антисептиков, антимикотических средств, дезинфицирующих средств и других лекарственных препаратов, в кожевенной промышленности в виде дубителей, в производстве СПАВ, средств защиты растений, душистых, взрывчатых веществ и красителей.

Таблица 1.8

Средние смертельные концентрации (ЛК<sub>50</sub>) фенолов для рыб (гуппи)

Вещество	ЛК <sub>50</sub> , ммоль/л
Фенол	331,1
2-Хлорфенол	104,7
3-Хлорфенол	61,7
3,5-Дихлорфенол	28,8
2,4-Дихлорфенол	36,3
2,3,5-Трихлорфенол	24,0
2,3,6-Трихлорфенол	67,6
2,4,5-Трихлорфенол	12,0
2,3,4,5-Тетрахлорфенол	10,0
Пентахлорфенол	2,88

Антропогенными источниками поступления фенола в окружающую среду являются промышленные сточные воды. В стоках заправочных станций аэропортов содержание фенола достигает 400 мг/л, производств переработки и сухой перегонки древесины – 5500 и 22 000 мг/

л соответственно. При газификации бурого угля, сланца, каменного угля, торфа сточные воды содержат фенол в концентрациях 100 – 10 800 мг/л. В сточных водах производства различных пластмасс содержится 2000 – 30 000 мг/л (для фенолформальдегидных смол отмечен уровень 20 000 мг/л), в коксохимии 6700 – 150 000 мг/л.



## 1.7. Синтетические поверхностно-активные вещества

За последние более чем 50 лет появилась большая группа органических соединений, которые создали дополнительную проблему, связанную с загрязнением вод: это синтетические поверхностно-активные вещества, или детергенты.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) – это вещества, способные адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и вследствие этого понижать их поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В водных растворах этой способностью в той или иной степени обладает большинство органических соединений, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. содержат наряду с полярными (функциональными) гидрофильными группами также углеводородные радикалы. Однако в более узком смысле слова к поверхностно-активным относят те из органических веществ, которые проявляют особенно резко выраженную способность к адсорбции из той или иной среды (обычно из водных растворов) на границах жидкость – воздух (пар), жидкость 1 – жидкость 2 или жидкость – твердое тело.

Широкое применение синтетических поверхностно-активных веществ обусловлено, с одной стороны, успехами современной синтетической органической химии, а с другой, – технико-экономической эффективностью этих веществ.

Области применения СПАВ в виде малых добавок исключительно многообразны. Они используются в текстильной промышленности (смачиватели, эгалзаторы при крашении, основные компоненты моющих средств), в сельском хозяйстве (стабилизаторы водных дисперсий пестицидов, смачиватели), в технологии добычи и переработки нефти (деэмульгаторы нефтяных эмульсий, добавки для увеличения нефтеотдачи), при флотационном обогащении руд (флотореагенты), в горном деле (понижители твердости, добавки к глинистым растворам при бурении), в производстве бетона и строительных материалов (пластификаторы цементных растворов), в металлообрабатывающей промышленности (добавки к смазочно-охлаждающим жидкостям), в технологии переработки полимерных материалов (гидрофобизаторы пигментов лакокрасочных систем и наполнителей резин), а также во многих областях технологии для получения высокоустойчивых технически важных дисперсных систем: эмульсий, пен, суспензий, структурированных смазок и т. д.

Структура СПАВ позволяет классифицировать их по четырем основным классам: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфотерные.

Возросшая потребность в СПАВ на промышленных предприятиях, а также их использование в быту, прежде всего при стирке, привели к большим скоплениям пены в руслах рек и в водоемах. Эта пена препятствует судоходству, а токсичность СПАВ приводит к массовой гибели рыбы. Незначительная концентрация СПАВ 0,05 – 0,1 мг/л в речной воде достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках. Кроме того, просачивание в почву и в скопления отходов вод, содержащих СПАВ, также может приводить к активизации токсичных продуктов. В этом таится большая угроза для грунтовых вод.

Характерным признаком присутствия детергентов в воде является слой пены, который скапливается там, где течение реки задерживается плотинами, запрудами, шлюзами и другими перегораживающими устройствами. Способность к пенообразованию проявляется у большинства СПАВ уже при концентрации 1 – 2 мг/л и не устраняется в процессе очистки сточных вод. Поступая в водные объекты, пена распространяется на значительные расстояния, осаждается на берегах, разносится ветром. Присутствие СПАВ резко ухудшает органолептические свойства воды: уже при концентрациях СПАВ 1 – 3 мг/л вода приобретает неприятный вкус и запах, интенсивность которых зависит от химической структуры СПАВ. Более того, присутствие в воде СПАВ снижает ее способность насыщаться кислородом. Так, на равнинных реках уже при концентрации СПАВ 1 мг/л интенсивность аэрации может снизиться на 60 %.

Присутствие СПАВ в воде обуславливает так называемый «эффект перераспределения». Суть этого эффекта заключается в том, что в пленке СПАВ концентрируются очень многие загрязняющие вещества и патогенные микроорганизмы. При этом многие вещества становятся существенно более токсичными. Так, среднесмертельная доза гептахлора, например, снижается в 9 раз, метафоса и карбофоса – в 5 раз, гранозана – в 8 раз. Токсическое действие приоритетных химических загрязняющих веществ в условиях перераспределения определяется, прежде всего, особенностями их химической структуры. Перераспределение бактериальных и вирусных загрязнителей в водной среде сопровождается повышением степени вирулентности по сравнению с исходными культурами и в этом смысле представляет потенциальную угрозу для здоровья населения. Многие патогенные микроорганизмы в 2 – 8 раз оказываются более вирулентными (лат. *virulentus* – ядовитый). Именно в результате эффекта перераспределения образующийся поверхностный слой «перехватывает» фотоны света и тем самым тормозит фотосинтез, снижая образование первичной продукции.

В конце 1960 – начале 1970-х гг. возникла новая проблема, отчасти связанная с широким использованием моющих средств. Речь идет об эвтрофикации (старении) водных объектов (озер, водохранилищ, морей). Эвтрофикацию обычно относят к загрязнениям окружающей среды, хотя процесс этот естественный. Если под загрязнением окружающей среды понимается выброс в водоемы, атмосферу или почву веществ, вредных для растительного и животного мира, то эвтрофикация, напротив, вызывает избыточное накопление необходимых для жизни веществ, например нитратов и фосфатов. Фосфаты, используемые в моющих средствах, участвуют в питании растений. Когда богатые фосфатами сточные воды попадают в озеро, начинается ускоренный рост водорослей и других водных растений. При этом расходуется кислород, растворенный в водоеме. Озеро «задыхается», и от недостатка кислорода может погибнуть рыба. Отходы жизнедеятельности человека и животных также способствуют эвтрофикации водоемов. Основной же вклад вносят удобрения, смываемые с сельскохозяйственных угодий.

Моющие средства – не единственный источник фосфатов в водных объектах, а фосфаты – не единственная причина эвтрофикации, тем не менее, предпринимаются меры по замене фосфатов в составе детергентов, в частности нитрилтриацетатом.

## 1.8. Нефть и нефтепродукты

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и их производных. Каждое из этих соединений может рассматриваться как самостоятельное загрязняющее вещество. В состав нефти входит свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих 83 – 87 % углерода, 12 – 14 % водорода, 0,5 – 6,0 % серы, 0,02 – 1,7 % азота и 0,005 – 3,6 % кислорода и небольшую примесь минеральных соединений.

Нефть разных месторождений содержит одни и те же химические компоненты, но может различаться соотношением парафинов, циклопарафинов, ароматических и нафтеноароматических углеводородов. В жидких углеводородах нефти растворены смолисто-асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88 % углерода, около 10 % водорода и до 14 % гетероатомов.

Для оценки нефти как загрязняющего вещества природной среды обычно используют следующие признаки: содержание легких фракций (температура кипения менее 200 °С); содержание парафинов; содержание серы.

Легкие фракции нефти обладают повышенной токсичностью, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Напротив, парафины не оказывают сильного токсического воздействия на почвенную биоту или планктон и бентос морей и океанов, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы. Содержание серы свидетельствует о степени опасности сероводородного загрязнения почв и поверхностных вод.

В настоящее время нефть – самое распространенное вещество, загрязняющее природные воды. Только в Мировой океан ежегодно поступает 11 – 16 млн т нефти.

Нефтепродукты попадают в гидросферу при транспортировке, особенно при авариях танкеров, при наземной и подводной разработках нефтяных месторождений, с речным и прямым стоком (терригенный сток), в результате атмосферного переноса. Почти половина попадающей в природные воды нефти связана с ее транспортировкой и добычей на шельфе. Наибольшие потери нефти связаны с ее транспортировкой из районов добычи. Аварийные ситуации, слив за борт танкерами промывочных и балластных вод – все это обуславливает присутствие постоянных полей загрязнений на трассах морских путей.

Одна из крупных аварий произошла у берегов Аляски 24 марта 1989 г., когда американский танкер «Эксон Валдиз» с грузом аляскинской нефти сел на риф примерно в 25 милях от суши и получил большую пробоину. В результате в пролив Принца Уильяма-Саунда вытекло свыше 45 тыс. т нефти (90 % от ее общего количества, находившегося в танкере). Огромное пятно растеклось на расстояние в 50 миль от места аварии, закрыв в первые 2 – 3 дня плотной сплошной пленкой пространство, равное примерно 800 км<sup>2</sup>. Через 7 дней после аварии площадь нефтяного пятна достигла 1300 км<sup>2</sup>, оно подошло вплотную к островам в заливе и к берегам Аляски. Общий ущерб, причиненный разливом нефти, составил сотни миллионов долларов. Погибли тысячи птиц, громадное количество рыбы, уничтожен планктон (Оксенгедлер Г. И., 1991).

Установлено, что на нефтяные разливы приходится 20 – 30 % общего загрязнения. При попадании нефти в море на поверхности воды образуется пленка – «нефтяной слик». Толщина этой пленки может быть различной: от мономолекулярной до нескольких сантиметров. В нефтяной пленке нередко аккумулируются ионы тяжелых металлов и хлорированные углеводороды. Обширные акватории океана, особенно вдоль транспортных (танкерных) маршрутов, постоянно покрыты нефтяными пленками, а поверхностный микрослой загрязнен нефтяными

агрегатами, концентрация которых, например, к югу от Японии составляет  $100 \text{ мг/м}^2$ , в Средиземном море –  $500 - 600 \text{ мг/м}^2$ , в Саргассовом море – до  $96 \text{ мг/м}^2$ .

Нефтяные пятна препятствуют контакту и взаимодействию системы Мировой океан – атмосфера, что оказывает влияние на физико-химические и биологические процессы в водной среде и на геосферу, так как Мировой океан регулирует обмен веществ и энергии на всей планете. Так, нарушение теплообмена океана с атмосферой способно привести к неконтролируемым изменениям климата Земли, а массовая гибель водорослей (фитопланктона), производящих около 70 % кислорода, может вызвать нарушение баланса кислорода в атмосфере.

Особенно опасны попадания больших объемов нефти в воды высоких широт. При низких температурах разложение нефти идет медленно, и нефть, сброшенная в арктические моря, может сохраняться до 50 лет, нарушая нормальную жизнедеятельность водных биоценозов.

Разлив нефти оказывает непосредственное или косвенное влияние на экономику коммерческого промысла ракообразных животных и рыбы. Морская рыба, если она больна или загрязнена нефтью, становится нетоварным продуктом, к тому же ее уловы могут вовсе прекратиться в связи с уходом рыбы из обычных мест обитания.

В странах, где рыба является основным источником белкового питания людей, таких как Португалия или острова Дальнего Востока, снижение ее запасов отрицательно сказывается на здоровье значительной части населения.

## 1.9. Нитраты и нитриты

Содержание нитратных ионов в природных водах связано с внутриводоемными процессами нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий. Поэтому увеличение концентрации нитратов наблюдается в летнее время в периоды массового отмирания фитопланктона и высокой активности нитрификаторов. Другим важным источником обогащения поверхностных вод нитратами являются атмосферные осадки, которые поглощают образующиеся при атмосферных электрических разрядах оксиды азота, превращающиеся затем в азотную или азотистую кислоты.

Большое количество нитратов поступает в водные объекты с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, особенно после биологической очистки, когда концентрация нитратов достигает  $50 \text{ мг/дм}^3$ . Кроме того, нитраты попадают в поверхностные воды со стоком с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения.

Повышенное содержание нитратов указывает на ухудшение санитарного состояния водного объекта. Амплитуда сезонных колебаний концентраций может служить одним из показателей эвтрофирования водного объекта и степени его загрязнения органическими азотсодержащими веществами, поступающими с хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

## **Конец ознакомительного фрагмента.**

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.