

# ГИДРОЭКОЛОГИЯ

## ТЕМА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

# ПЛАН

- 1. Нефтепродукты и другие углеводороды
- 2. Бензол и его производные
- 3. СПАВ
- 4. Пестициды и средства защиты растений
- 5. Другие органические вещества

## Нефтепродукты и другие углеводороды

*Углеводороды (нефтепродукты и ароматические углеводороды).* В настоящее время поверхность Мирового океана на огромных площадях оказалась покрытой углеводородной пленкой. Причинами этого считают:

- сброс отходов нефтеперегонных заводов (например, только один завод средней мощности дает 400 т отходов сут.<sup>-1</sup>);
- сброс балласта и промывка танков нефтевозов после транспортировки (количество нефти, попадающей при этом в воду, в среднем, составляет 1 % от перевозимого груза, т. е. 1–2 Мт год<sup>-1</sup>);
- большое число аварий с нефтеналивными судами (только за период с 1967 по 1974 г. произошла 161 авария (Эрхард, 1984), с 1960 по 1970 – около 500 (Рамад, 1981)).



**Антропогенное поступление нефтепродуктов в океаны  
(Frid, 2002)**

- Содержание нефтепродуктов в речных, озерных, морских, подземных водах и атмосферных осадках колеблется в довольно широких пределах и обычно составляет сотые и десятые доли мг/дм<sup>3</sup>.
- В незагрязненных нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных углеводородов может колебаться в морских водах от 0,01 до 0,10 мг/дм<sup>3</sup> и выше, в речных и озерных водах от 0,01 до 0,20 мг/дм<sup>3</sup>, иногда достигая 1–1,5 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание естественных углеводородов определяется трофическим статусом водоема и в значительной мере зависит от биологической ситуации в водоеме.

Отрицательное влияние нефтепродуктов, особенно в концентрациях  $0,001-10 \text{ мг/дм}^3$ , и присутствие их в виде пленки сказывается и на развитии высшей водной растительности и микрофитов.

В присутствии нефтепродуктов вода приобретает специфический вкус и запах, изменяется ее цвет, рН, ухудшается газообмен с атмосферой.

ПДК<sub>в</sub> нефтепродуктов составляет  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности – органолептический), ПДК<sub>вр</sub> –  $0,05 \text{ мг/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности – рыбохозяйственный). Присутствие канцерогенных углеводородов в воде недопустимо.

ПАУ. В настоящее время загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) носит глобальный характер. Их присутствие обнаружено во всех элементах природной среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды.

ПАУ, обладающие выраженными токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, многочисленны. Их количество достигает 200. Вместе с тем, ПАУ, распространенных повсеместно в биосфере не более нескольких десятков. Это антрацен, флуорантрен, пирен, хризен и некоторые другие.

Наиболее характерным и наиболее распространенным в ряду ПАУ является бенз(а)пирен (БП):

## Бензол и его производные

*Бензол.* Бензол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом.

Привкус при содержании бензола в воде  $1,2 \text{ мг/дм}^3$  измеряется в 1 балл, при  $2,5 \text{ мг/дм}^3$  – в 2 балла. Наличие в воде бензола (до  $5 \text{ мг/дм}^3$ ) не изменяет процессы биологического потребления кислорода, так как под влиянием биохимических процессов в воде бензол окисляется слабо. В концентрациях  $5\text{--}25 \text{ мг/дм}^3$  бензол не задерживает минерализации органических веществ, не влияет на процессы бактериального самоочищения водоемов.

В концентрации  $1000 \text{ мг/дм}^3$  бензол тормозит самоочищение разведенных сточных вод, а в концентрации  $100 \text{ мг/дм}^3$  – процесс очистки сточных вод в аэротенках. При содержании  $885 \text{ мг/дм}^3$  бензол сильно задерживает брожение осадка в метантенках.

$\text{ПДК}_в$  –  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический),  $\text{ПДК}_{вр}$  –  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).



*Фенолы.* Фенолы представляют собой производные бензола с одной или несколькими гидроксильными группами. Их принято делить на две группы – летучие с паром фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, тимол) и нелетучие фенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы).

Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих как в водной толще, так и в донных отложениях.

Превышение естественного фона по фенолу может служить указанием на загрязнение водоемов. В загрязненных фенолами природных водах содержание их может достигать десятков и даже сотен микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>. Фенолы – соединения нестойкие и подвергаются биохимическому и химическому окислению.

Концентрация фенолов в поверхностных водах подвержена сезонным изменениям. В летний период содержание фенолов падает (с ростом температуры увеличивается скорость распада).

ПДК<sub>в</sub> для фенола установлена 0,001 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности – органолептический), ПДК<sub>вр</sub> – 0,001 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности – рыбохозяйственный).

# СПАВ

*Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ).*

СПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре, относящихся к разным классам. Эти вещества способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать вследствие этого поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В зависимости от свойств, проявляемых СПАВ при растворении в воде, их делят на анионоактивные вещества (активной частью является анион), катионоактивные (активной частью молекул является катион), амфолитные и неионогенные, которые совсем не ионизируются.

В водные объекты СПАВ поступают в значительных количествах с хозяйственно-бытовыми (использование синтетических моющих средств в быту) и промышленными сточными водами (текстильная, нефтяная, химическая промышленность, производство синтетических каучуков), а также со стоком с сельскохозяйственных угодий (в качестве эмульгаторов входят в состав инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и дефолиантов).

- Попадая в водоемы и водотоки, СПАВ оказывают значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства, и сохраняются там долгое время, так как разлагаются очень медленно. Отрицательным, с гигиенической точки зрения, свойством ПАВ является их высокая пенообразующая способность. Хотя СПАВ не являются высокотоксичными веществами, имеются сведения о косвенном их воздействии на гидробионтов. При концентрациях 5–15 мг/дм<sup>3</sup> рыбы теряют слизистый покров, при более высоких концентрациях может наблюдаться кровотечение жабр.
- ПДК<sub>в</sub> СПАВ составляет 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

**Пестициды.** К пестицидам относят химические вещества, применяемые для борьбы с различными вредными организмами: растительноядными клещами (акарициды), насекомыми (инсектициды), бактериями (бактерициды), высшими растениями (гербициды), грибами (фунгициды), моллюсками (лимациды), круглыми червями (нематоциды), паразитическими червями у животных (антигельминты), тлей (афицид), личинками и гусеницами (ларвициды) и др. В эту группу веществ обычно включают и антисептики, применяемые для предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами, а также вещества, употребляемые для предуборочного удаления листьев с растений (дефолианты), вызывающие обезвоживание тканей растений, что ускоряет их созревание и облегчает уборку урожая (десиканты), предпосевную обработку семян (протравители семян) и др.

Пестициды подразделяются на два основных класса: хлорорганические и фосфорорганические.

Хлорорганические пестициды представляют собой хлорпроизводные многоядерных углеводородов (ДДТ), циклопарафинов (гексахлорциклогексан), соединения диенового ряда (гептахлор), алифатических карбоновых кислот (пропанид) и др.

Важнейшей отличительной чертой большинства хлорорганических соединений является стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды (температура, солнечная радиация, влага и др.) и нарастание концентрации их в последующих звеньях биологической цепи (например, содержание ДДТ в гидробионтах может превышать содержание его в воде на один–два порядка). Хлорорганические инсектициды обладают значительно большей токсичностью для рыб.

- Фосфорорганические пестициды представляют собой сложные эфиры: фосфорной кислоты – диметилдихлорвинилфосфат (ДДВФ); тиофосфорной – метафос, метилнитрофос; дитиофосфорной – карбофос, рогор; фосфоновой – хлорофос. Преимуществом фосфорорганических пестицидов является их относительно малая химическая и биологическая устойчивость. Большая часть их разлагается в растениях, почве, воде в течение одного месяца, но отдельные инсектициды и акарициды внутрирастительного действия (рогор, сейфос и др.) могут сохраняться в течение года.

В поверхностных водах пестициды могут находиться в растворенном, взвешенном и сорбированном состояниях. Хлорорганические пестициды содержатся в поверхностных водах обычно в концентрациях  $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-3}$  мг/дм<sup>3</sup>, фосфорорганические –  $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-2}$  мг/дм<sup>3</sup>.

*Гербициды. Рамрод (ацилид, нитицид, шатецид, пропахлор).* Рамрод – гербицид, представляющий собой белое кристаллическое вещество с периодом разложения в почве до нетоксичных продуктов – до 2-х месяцев.

Рамрод используется для борьбы с сорными растениями при возделывании капусты, лука, брюквы, турнепса, чеснока, кукурузы и некоторых других культур. ПДК<sub>в</sub> – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в рыбохозяйственных водоемах содержание препарата не допускается.

- *Сатурн (рисан, болеро, тиобенкарб, бентиокарб)*. Сатурн – гербицид, применяемый для борьбы с просовидными сорными растениями при возделывании риса.
- Препарат представляет собой светлую труднорастворимую в воде жидкость, нетоксичную для пчел и других насекомых. Меры предосторожности при использовании сатурна – как со среднетоксичными пестицидами. ПДК<sub>в</sub> – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК<sub>вр</sub> – 0,0002 мг/дм<sup>3</sup>.



- *Инсектициды. Альдрин (аглюкон, вератокс, ГГДН, картофин, окталин, соединение 118).* Альдрин – инсектицид, отличающийся большой устойчивостью, кумулятивностью и токсичностью. Это сильнодействующее ядовитое вещество, которое поражает внутренние органы (печень, почки). В РФ применение альдрина не разрешено.
- Альдрин придает воде специфический запах и горько-вяжущий привкус. Порог ощущения запаха соответствует концентрации  $0,03 \text{ мг/дм}^3$ , привкус возникает при концентрации  $0,002 \text{ мг/дм}^3$ . В концентрациях  $0,02\text{--}0,1 \text{ мг/дм}^3$  препарат не изменяет процессов биохимического окисления органических соединений, а при концентрациях  $1\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$  повышает БПК и оказывает стимулирующее влияние на развитие сапрофитной микрофлоры воды.
- ПДК<sub>в</sub> –  $0,002 \text{ мг/дм}^3$  (лимитирующий показатель вредности – органолептический).

*Карбофос (малатион, сумитокс, фостион, цитион).*  
Карбофос, представляющий собой бесцветную жидкость – инсектицид многофункционального действия: акарицид, нематицид, ларвицид. Меры предосторожности при использовании карбофоса – как со среднетоксичными пестицидами.

Препарат применяется для борьбы с вредными насекомыми и клещами на многих сельскохозяйственных культурах: плодовых, овощных, ягодных, зерновых. Карбофос эффективен на чайных плантациях, на хлопчатнике, рекомендован для борьбы с вредителями хлебных запасов в зернохранилищах.

ПДК<sub>в</sub> – 0,05 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности – органолептический), содержание препарата в воде рыбохозяйственных водоемов не допускается.

- *Хлорофос (трихлорфон, дилокс, диоксафос, тугон, рицифон, метрифонат)*. Хлорофос – инсектицид, антигельминтик, афицид. Препарат, представляющий собой белый кристаллический порошок, широко применяется для борьбы с различными вредителями растений и паразитами животных. Хлорофос разлагается на свету, а также в щелочной среде, где протекает дегидрохлорирование. В природных водах он постепенно гидролизуется, окончательными продуктами гидролиза являются хлорацетальдегид и фосфорная кислота. Хлорофос проявляет умеренные кумулятивные свойства. Препарат обладает раздражающим действием, проявляет незначительные кумулятивные свойства. При использовании хлорофоса необходимо соблюдать меры предосторожности как при обращении со среднетоксичными пестицидами. Не допускается остаточное содержание в продуктах животноводства.
- ПДК<sub>в</sub> – 0,05 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности – органолептический), содержание препарата в воде рыбохозяйственных водоемов не допускается.

- **Другие органические вещества**
- *Водорастворимый сульфатный лигнин.* Лигнин представляет собой высокомолекулярное соединение ароматической природы. Различают три класса лигнинов: лигнин хвойной древесины, лиственной древесины и травянистых растений.
- Важнейшим свойством лигнина является его склонность к реакциям конденсации. В природных водах лигнин разрушается примерно через 200 суток. При разложении лигнина появляются токсичные низкомолекулярные продукты распада (фенолы, метанол, карбоновые кислоты).
- ПДК<sub>в</sub> – 5 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности – органолептический), ПДК<sub>вр</sub> – 2 мг/дм<sup>3</sup> (лимитирующий показатель вредности – токсикологический).

*Хлорорганические соединения.* Хлорорганические соединения относят к суперэкоотоксикантам – чужеродным веществам, которые отличаются уникальной биологической активностью, распространяются в окружающей среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы.

К хлорорганическим соединениям относят полихлорированные диоксины, дибензофураны, бифенилы, а также хлорорганические пестициды.

Диоксины хорошо растворимы в органических растворителях и практически нерастворимы в воде. Среди других характеристик диоксинов следует указать на их высокую адгезионную способность, в том числе к почве, частичкам золы, донным отложениям, что способствует их накоплению и миграции в виде комплексов с органическими веществами и поступлению в воздух, воду и пищевые продукты.

*Хлорированные бифенилы (трихлордифенил, бихлордифенил).* В воду хлорированные бифенилы попадают главным образом за счет сброса промышленных отходов в реки, а также из отбросов судов. Они накапливаются в иловых отложениях водоемов (в воде рек и лиманов содержится 50–500 мг/дм<sup>3</sup>).

В почву хлорированные бифенилы попадают при использовании ила в качестве удобрения и с полей орошения.

Снижение содержания их в почве происходит благодаря испарению и биотрансформации: период полураспада около 5 лет.

Хлорированные бифенилы обнаружены во всех объектах окружающей среды и всех звеньях биологических цепей, в частности, яйцах птиц; они весьма устойчивы к воздействию факторов окружающей среды.

Хлорированные бифенилы – высокотоксичные соединения, поражающие печень и почки. Их хроническое действие сходно с действием хлорпроизводных нафталина. Они вызывают порфирию: активируют микросомные ферменты печени. С повышением содержания хлора в молекуле хлорбифенилов это последнее свойство усиливается.

Хлорбифенилы обладают эмбриотоксическим действием. По-видимому, токсическое действие хлорированных бифенилов связано с образованием высокотоксичных полихлордибензофуранов и полихлордибензодиоксинов. Медленно накапливаются в организме. Хлорированные бифенилы оказывают выраженное влияние на репродуктивную функцию.