



Химическое загрязнение акваторий

Классификация загрязняющих
веществ

Ксенобиотики – чужеродные для организма химические вещества, не входящие в естественный биотический круговорот и, как правило, прямо или косвенно порожденные человеческой деятельностью.- СПАВ, пестициды, гербициды и др.

Канцерогенные вещества – химические вещества, вызывающие раковые заболевания

Ряд канцерогенов Hg>Cd>F->Sb>As>Pb>Be **Hg,Cd,Pb,As**

Классификация загрязняющих веществ по химическому составу: неорганические и органические

Неорганические-газы: H₂S, CS₂, CO, **тяжелые металлы** и микроэлементы Co,Cu,Mn,Mo нитраты

Органические ПАУ,нефтеуглеводороды,фенолы, хлорорганические соединения, СПАВ, органические соединения серы R-SH, металлоорганические Hg(CH₃)₂

Классификация химических элементов по степени накапливания живыми организмами

Элементы	$Ax = C_{\text{раст}} : C_{\text{почва}}$	Степень накапливания
• P S Cl I	n10-100n	очень сильное
• K Ca Mg B Zn As	n-10n	сильное
• Mn Cu Ni Co	n-0,n	среднее
• Hg Cd		
• Fe Si Li Cs	0,n	слабое
• Ti Cr Pb Al	0,0n	очень слабое
•		

Механизмы накопления поллютантов живыми организмами

- **Биомагнификация-накапливание** химического вещества в тканях организма в процессе питания
- **Биоконцентрирование** – проникновение вещества через покровные ткани и с вдыхаемым воздухом
- **Биоаккумуляция** – суммарный эффект от биоконцентрирования и биомагнификации

Тяжелые металлы. Круговорот в природе

Металл	Выделение в биосферу млн/т/год	С в почве млн/т/год	горно-рудн сжигание угля всего	
Pb	60	148	208	24
As		739	739	12
Zn	113	295	408	120
Hg	0,4	0,15	0,55	0,024
Cd		7,4	7,4	1,2

Экологические ловушки. Метаболизм.

- Увеличение концентрации поллютанта при движении по пищевой цепи, вызывающее необратимые последствия для организма человека
- Накапливание ртути в морских организмах
- Содержание ртути в планктоне 0,01 мг/кг, в мышечной ткани хищных рыб -0,5-1,5 мг/кг, у птиц –рыболовов -3-14 мг/кг
- Метаболизм - изменение состава химического вещества в процессе взаимодействия с водой, почвой, донными отложениями. Биометилирование.
- Ртуть, взаимодействуя с органическим веществом донных отложений образует метаболиты диметилртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, HgCH_3^+ **метилртуть**, в сотни раз более токсичные, чем Hg^{+2} .

Тяжелые металлы. Круговорот в природе

Металл	Выделение в биосферу млн/т/год	С в почве млн/т/год	горно-рудн сжигание угля всего	
Pb	60	148	208	24
As		79	79	12
Zn	113	295	408	120
Hg	0,4	0,15	0,55	0,024
Cd		7,4	7,4	1,2

ртуть

- Кларк в литосфере $1-8 \cdot 10^{-6}$ %
- В природе встречается в виде сульфидных руд HgS
- При выщелачивании руд идут реакции
- $\text{HgS} - \text{HgSO}_4 - \text{Hg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$
- При попадании в живые организмы идут процессы биометилирования HgCH_3^+ CH_3HgCl хлорметилртуть
- Естественный круговорот ртути составляет 24-30 тыс. тонн в год, добывается из руд -550-700 тыс. тонн в год
- В морской воде МО содержится 200 млн.тонн ртути. Фоновое содержание ртути в различных водах 0,01-8 мкг/л.
- ПДКр/х =0,01мкг/л ПДК пит=0,5 мкг/л
- Содержится в фунгицидах –препараты для протравливания семян до 20 мг/кг это привело к массовым потерям зерноядных птиц фазан,куропатка в Швеции в 50-ые годы 20 века
- Hg применяется в электрохимии-поляррографии, производство соды, кожевенная и меховая промышленность

Кадмий

Кларк литосферы 10⁻⁵-10⁻⁴ % В природе встречается в виде включений в различные минералы, в основном ZnS. В естественный биокруговорот ежегодно включается 1-1,5 млн. тонн кадмия, добывается из руд 5-7 млн тонн ежегодно

Фоновое содержание кадмия в природных водах-
2-5 мкг/л ПДКр/х=5мкг/л ПДК пит=1 мкг/л

В Балтийское море ежегодно поступает 200 тонн кадмия, из них 50% -через атмосферу В МО ежегодно поступает от 15-20 тысяч тонн Cd

Антропогенные источники –гальваническое пр-во, АЭС –кадмиевые редуكتورы, пестициды и гербициды, производство полупроводников. Аккумуляторов, солнечных батарей

Болезнь Итай-Итай при кадмиевом отравлении

Свинец

- Кларк в литосфере $1,6 \cdot 10^{-3}\%$
- Содержится в извержениях вулканов и минерале $PbSO_4$ В естественный биокруговорот включается до 25 млн тонн свинца ежегодно из руд извлекается до 200 млн тонн
- ПДК р/х=6мкг/л ПДК пит= 30 мкг/л Фоновое содержание в природных водах 1-10 мкг/л
- В производстве кабелей, кожухов для защиты от радиоактивного излучения, в лакокрасочной промышленности сурик Pb_3O_4 , антидетонационные добавки к автомобильному бензину тетраэтилсвинец, в паяльном деле припой в водопроводных трубах
- $2HClO + Pb = PbCl_2 + 2HCl + O_2$
- Влияние на нервную систему, нарушение сумеречного зрения у водителей, возникновение склеротических закупорок сосудов «свинцовые бляшки»
-

Мышьяк

- Кларк в литосфере 10-4% - 10-3%
- Естественные источники. Извержения вулканов, ветровая эрозия почв, мышьяк содержащие руды ПДКр/х,пит. =50 мкг/л
- Естественный круговорот составляет 10млн тонн/год, антропогенное поступление до 80 млн тонн/год
- Антропогенные источники – производство пестицидов, фармацевтическая промышленность, пиротехника, сжигание топлив
- В водах распространяется в виде соединений 3 и 5 валентных ионов.
- Является сильнейшим канцерогеном –рак виноградарей, массовый рак кожи на о-ве Тайвань вследствие отравлений питьевой водой содержащей мышьяк

Фоновые содержания тяжелых металлов в поверхностных водах

Элемент	С мкг/л	ПДК мкг/л
Ртуть	0,01-0,1	0,01
Свинец	0,3-5	30
Кадмий	0,01-1	1

Нитраты

- ПДК нитратов =45 мг/л для питьевой воды
- Антропогенные источники азотные удобрения. При содержании > 150 мг/л зарегистрированы случаи болезни «синей крови» у младенцев вследствие разрушения гемоглобина по реакции»
- $\text{NO}_3 - \text{NO}_2 - \text{NO}^+$ нитрозил ион
- $\text{Fe}^{+2} + \text{NO}^+ = \text{Fe}^{+3} + \text{NO}$

Источники поступления нефти в Мировой океан МО

• Источник загрязнения	%
• Транспортировка	35-37
• Речной сток	30-32
• Аварийные разливы	20-30
• Добыча на шельфе	1-1,5
• Атмосфера	1

Органические загрязняющие вещества

Нефтеуглеводороды НУ

- В состав НУ входят 1000 индивидуальных соединений
- Элементный состав НУ : C= 83-87% H= 12-14% S =0,5-6 % N= 0,02-1,7% O=0,005-3,6 %
- НУ являются смесью парафинов $C_n H_{2n+2}$ и циклопарафинов $C_n H_{2n}$ (нафтеновые углеводороды) – всего 78-85% и ароматических углеводородов $C_6 H_6$ – бензол и его производные асфальтены –
- $C_n H_{2n+1} - O - C_6 H_6$ всего до 20% и полиароматические углеводороды ПАУ бензапирен: $C_{20} H_{12}$, нафталин $C_{10} H_8$

Полициклические ароматические углеводороды. Бензапирен

- ПАУ состоят из связанных бензольных колец
нафталин -2 кольца $C_{10}H_8$ Антрацен 3 кольца $C_{14}H_{10}$
Бензапирен -5 колец $C_{20}H_{12}$
- Имеет естественное происхождение БП содержится в пепле вулканов на Камчатке до 6 мкг БП/ кг.
- При современном уровне вулканической деятельности в биосферу поступает до 24 тонн БП
- ПАУ синтезируется микроорганизмами этим путем в биосферу поступает до 1000 тонн БП
- Антропогенное поступление в 10-20 раз превышает естественное. Основные источники – выбросы от коксохимических, нефтеперерабатывающих, металлургических и предприятий теплоэнергетики, автотранспорт

Фоновые содержания бензапирена в природных средах

Природная среда	Концентрация мкг/кг св
• Атмосферный воздух	
• Над континентом	0,0005 мкг/м ³
• Над океаном	0,00001
• Почва, растительность	1-5
• Воды пресные	0,0001 мкг/л
• Донные отложения	1-3
•	

Фенолы

- Ароматический спирт C_6H_5OH ПДК р/х=0,001 мг/л
- Наиболее токсичны хлорофенолы. Являются сильными нейротоксинами, поражающими печень и почки
- В природе образуются при гниении древесины, в процессе торфообразования. В болотных водах фоновое содержание достигает 0,01-0,05 мг/л, превышая ПДК
- Антропогенные источники - сточные воды заправочных станций аэропортов, производств перегонки и обработки древесины, производства пластмасс (30 г/л), коксохимического производства (150 г/л), лакокрасочной и кожевенной промышленности

Синтетические поверхностные вещества СПАВ - детергенты

- По составу соли сернокислых эфиров
- R-O-SO₃-Me ПДК р/х = 0,1 мг/л
- СПАВ – это вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать их поверхностное натяжение, что приводит к пенообразованию на поверхности водоемов и водотоков. Скопление пены образуется в местах замедленного течения воды, что приводит к резкому снижению концентрации кислорода. При концентрации СПАВ 1мг/л интенсивность аэрации снижается на 60% Сильное пенообразование наблюдается при концентрации СПАВ 1-2 мг/л и приводит к массовой гибели рыб

СПАВ

- Загрязнение СПАВ определяется и эффектом перераспределения – адсорбция на пленках токсичных поллютантов и патогенных микроорганизмов, токсичность которых в 5-8 раз в пленке становится выше, чем в водной среде.
- В результате этого эффекта снижается интенсивность фотосинтеза вследствие перехвата фотонов света поверхностным слоем пленки.
- СПАВ содержат полифосфаты $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$, которые обогащают природные воды фосфатами, что приводит к эвтрофированию водоемов, принимающих сточные воды ЖКХ.

СПАВ

- Основные источники загрязнения СПАВ – это сточные воды горно-рудной промышленности, где СПАВ используются при флотационном обогащении руд, сточные воды нефтеперерабатывающей промышленности, где СПАВ используются как деэмульгаторы нефтяных эмульсий, сточные воды текстильной промышленности и производства моющих средств, сточные воды при производстве бетона и строительных материалов, где СПАВ используются как пластификаторы цементных растворов

Пестициды= Хлорорганические соединения ХОС

- ХОС – эффективные средства борьбы с насекомыми вредителями сельского хозяйства – инсектициды, дефолианты (при переработке опавшей листвы), фунгициды (борьба с грибковыми заболеваниями), гербициды (уничтожение сорняков). Самые распространенные ХОС – гексахлорциклопентан ГХЦГ или линдан
- $C_6H_6Cl_6$ ПДК гхцг = 0,002 мг/л
- Сейчас используются фосфорорганические пестициды - карбофос ПДК=0,005 мг/л
- $CH_3-P-C-CCl_3$ Ускорение детоксикации -12 суток
- I II I Детоксикация пестицидов –фотохимическое
- $CH_3 O OH$ окисление, гидролиз, окислительно-восстановительные реакции

Источники поступления загрязняющих веществ

Вид производства	Вид загрязняющих веществ
Городские станции Аэрации	Активный ил, ТМ, S, AL
ТБО, свалки ЦБП	ТМ, диоксины CS ₂ , SO ₂ , R-SH- ксантогенаты метилмеркаптаны (CH ₃) ₂ S
Нефтепереработка Автозаправка	нефтеуглеводороды, бензол бензапирен, ПАУ
Коммунально-бытовые Сточные воды	СПАВ, соедин. N, P, ТМ
ТЭЦ	CO, CO ₂ , SO ₂ , NO ₂ ТМ, зола, уг. пыль
Сельское хозяйство	ХОС, пестициды, гербициды, NO ₃ , PO ₄