

**Янин Е.П. Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек // Экологическая экспертиза, 2004, № 4, с. 42–67.**

Важной закономерностью и одним из главных следствий техногенеза является резкое изменение количественного и качественного состава органического вещества речных вод. В свое время на это указал В.И. Вернадский, отметивший, что одним из наиболее резких химических изменений, вносимых человеком в геохимию поверхностных вод, является изменение органического вещества, растворенного в водах, - появление новых веществ и изменение того органического вещества, которое присутствует в водотоках и водоемах [8]. Известно, что органические соединения природного происхождения за некоторым исключением (например, лигнин) достаточно быстро разрушаются в водной среде микроорганизмами. Иначе ведут себя различные синтетические органические соединения, многие из которых содержатся в речных водах в макроколичествах, являются ксенобиотиками и относятся к трудно окисляемым соединениям. Для их разрушения микроорганизмам не хватает многих специфических ферментов. В настоящее время также установлено, что определенная часть органических веществ техногенного происхождения, являясь относительно безопасными для живых организмов, под влиянием различных факторов способны в условиях речной среды трансформироваться в более токсичные соединения.

В настоящее время в воде рек, испытывающих воздействие городов, содержатся разнообразные органические соединения, поступающие со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий. В городских сточных водах идентифицированы десятки различных органических веществ со сравнительно низкой летучестью (углеводы и полиспирты, алифатические органические кислоты, ароматические органические кислоты, жирные кислоты, аминокислоты, амиды, фенолы, индолы, производные пурина и пиримидина) [52]. Изучение компонентного состава органических веществ в водах р. Москвы при впадении р. Сетуни, в устьевой части рек Сетуни и Дона (в районе г. Ростова), р. Северского Донца (на участке от г. Рубежного до г. Каменска) и р. Аксай (у г. Новочеркаска) установило наличие в них 157 различных по химической природе и молекулярному весу органических соединений: 51 ациклическое соединение, 95 ароматических, 7 алициклических, 4 гетероциклических, диапазон концентраций которых изменялся от 0,03 до 400 мкг/л [53]. В водах устьевой части Дуная были обнаружены различные фенолы, фталаты, адипинаты и многочисленные родственные соединения, тетрадекановая и гексадекановая кислоты, алкилфосфаты и другие вещества, поступающие в реку главным образом с промышленными и бытовыми сточными водами [6]. Хлорирование сточных вод дополнительно приводит к образованию ряда хлорорганических соединений, некоторые из которых токсичны для живых организмов. Как правило, многие из органических веществ техногенного происхождения отличаются высокой токсичностью для живых организмов и биосферы в целом, а их уровни в загрязненных

речных водах нередко превышают установленные экологические и гигиенические нормативы [9, 14-17, 22, 35, 42, 54, 72]. Органические вещества играют огромную роль в миграции тяжелых металлов и других химических элементов. Все это, в сущности, и предопределяет необходимость обязательного учета при проведении оценок экологического состояния поверхностных вод особенностей распределения и поведения основных органических поллютантов, поступающих в городские реки из техногенных источников.

## 1. Углеводороды

Типичными поллютантами речных вод в промышленно-урбанизированных районах являются углеводороды, важнейшие компоненты нефти и других горючих ископаемых, их разных фракций и производных, присутствующие в разнообразных отходах хозяйственной деятельности [11]. В той или иной степени они растворяются в природных водах, причем растворимость их, как свидетельствуют лабораторные эксперименты, сильно уменьшается при увеличении числа атомов углерода, а ароматические соединения растворяются лучше, чем парафины с тем же числом атомов углерода (табл. 1). Особенно хорошо растворимы в воде лёгкие нефтепродукты и ароматические вещества. С понижением температуры растворимость компонентов нефти уменьшается.

Таблица 1. Растворимость некоторых углеводородов в воде [36]

Число атомов углерода	Вещество	Растворимость, мг/л
5-12	автобензин	93 - 505
10	дизельное топливо	17 - 22
5	н-пентан	350
6	циклогексан	94
7	п-гептан	45
6	бензол	800
7	толуол	450
8	п-октан	14
8	этилбензол	140
10	п-декан	6
10	тетрагидронафталин	40
18	додецилбензол	1

В этом классе органических веществ различают алифатические (ациклические) углеводороды, алициклические углеводороды (нафтены) и ароматические (изоциклические) углеводороды. В свою очередь, алифатические углеводороды (атомы которых связаны между собой в открытые неразветвленные или разветвленные цепи) включают предельные (насыщенные) углеводороды, или алканы (парафины), обладающие малой химической активностью и большой стойкостью (метан, этан, бутан, пентан и его изомеры, гептан и др.), и непредельные (ненасыщенные) углеводороды, среди которых выделяют алкены (олефины) и алкины (ацетилены), обладающие рядом общих свойств, в частности, способностью к реакциям присоединения (этен, пропен, бутены и др.). Али-

фатические углеводороды в большом количестве содержатся в нефти, природном газе, являются компонентами бензинов, бытового газа, многих продуктов органического синтеза и др.

Алициклические углеводороды (нафтены), молекулы которых состоят из цепей углеродных атомов, замкнутых в кольца, или циклы, относятся к углеводородам полиметиленового ряда (циклопропан, циклопентан и его производные, циклогексан, циклопентен и др.). Они по химическим свойствам близки парафиновым углеводородам и также входят в состав нефти.

Ароматические (изоциклические) углеводороды представляют собой бензоидные соединения, построенные из конденсированных или неконденсированных бензольных ядер, и их производные. В окружающую среду они поступают как ингредиенты фракций нефти, угля и как чистые продукты. Наиболее важными представителями их являются бензол (родоначальник данного класса соединений) и его гомологи (этиленбензол, толуол, ксилолы и др.), а также соединения, содержащие кратные углерод-углеродные связи в боковой цепи (стирол и др.). Многие из этих соединений в той или иной степени растворимы в воде.

Еще одна группа ароматических углеводородов, очень плохо растворимых в воде, представлена соединениями с двумя и более неконденсированными кольцами (бифенилы, терфенилы и др.). Специфическую группу составляют ароматические углеводороды с конденсированными кольцами, или полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), являющиеся одними из опаснейших поллютантов среды обитания.

### 1.1. Нефтепродукты

Нефть в основном состоит из алифатических углеводородов, в некоторых случаях, в зависимости от ее происхождения, она может содержать алициклические и ароматические углеводороды. В небольших количествах в состав нефтей могут входить также кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты). Обычно понятие «нефтепродукты» (как поллютанты окружающей среды) условно ограничивается только углеводородной фракцией нефти, составляющей 70-90% суммы всех веществ, входящих в состав нефти и продуктов ее переработки. В аналитической химии под нефтепродуктами понимают неполярные и малополярные соединения, входящие в состав нефти и извлекаемые гексаном или петролейным эфиром [28]. Считается, что в сильно загрязненных водах нефтепродукты в основном представлены нелетучими углеводородами.

С практической точки зрения, очевидно, удобно различать техногенное загрязнение, обусловленное собственно нефтью, основными нефтепродуктами (бензин, керосин, мазут, масла) и различными «нефтяными» углеводородами и их производными. В зарубежной химико-аналитической практике различают загрязнение вод жидкими нефтепродуктами, летучими нефтепродуктами, минеральными маслами (ИСО 9377-2:2000; Питьевая вода, 2001, № 1, с. 17). Термин

«жидкие нефтепродукты» объединяет алифатические соединения с длинной или разветвленной цепью, алициклические, ароматические или алкилзамещенные ароматические углеводороды.

В промышленно-урбанизированных районах нефтепродукты и их производные в повышенных количествах содержатся в сточных водах не только нефтеперерабатывающих, нефтехимических, химических предприятий, но и многих других производств. Например, в сточных водах металлургического завода их концентрации составляют до очистки и после очистки в пруду-осветлителе 100-5000 мг/л и 6-24 мг/л соответственно [47]. Как правило, нефтепродуктами обогащен поверхностный (дождевой и талый) сток с городских территорий [60].

Собственно нефтепродукты в поверхностных водах находятся в растворенной, эмульгированной, сорбированной на твердых частицах, «пленочной» формах, в виде смоляных комочков. Малолетучие компоненты нефти в больших количествах накапливаются в донных отложениях рек. В общем случае можно говорить о трех зонах в речном потоке, отличающихся повышенным содержанием нефтепродуктов: поверхностная пленка, придонные слои, донные отложения, распределение между которыми определяется множеством факторов. Обычно в момент поступления в водотоки основная масса нефтепродуктов сосредоточена в поверхностной пленке. В сущности, вода становится непригодной для использования при попадании 1 л нефти на  $10^6$  л воды [50]. Образующаяся на поверхности воды эмульсионная пленка частично препятствует газообмену между водой и атмосферой.

Интенсивность испарения нефти зависит от начальной толщины образующейся на поверхности воды пленки, от температуры воды и (в условиях водоемов) скорости ветра, а также от сорта (фракционного состава) нефти [29]. Процесс испарения нефти сопровождается изменением ее химического состава и физических свойств. Как правило, по мере выхода наиболее летучих соединений относительное содержание средних и тяжелых фракций увеличивается, возрастает плотность и вязкость нефти. Темпы разложения нефтяных пленок, образующихся в пресных водах в естественных условиях, составляют 50-80% за неделю [71]. Эксперименты, выполненные В.В. Батояном [3], показали, что в умеренной зоне в летний период водоем, сильно загрязненный нефтью, может очиститься в течение 1-2 месяцев. Известно, что скорости деградации нефтяных эмульсий, намного ниже, чем скорости разложения нефтяных пленок. По данным Р.И. Медведского (1978), самоочищение водотоков от нефтепродуктов возможно в средних широтах на участках русла в 200-300 км, а в условиях Крайнего Севера - 1500-2000 км.

В водотоках в ходе миграции происходит перераспределение между основными формами, что проявляется главным образом в увеличении доли растворенных, эмульгированных и сорбированных нефтепродуктов. Особенностью нефтяного загрязнения водной среды является способность нефти захватывать и концентрировать другие поллютанты, например, тяжелые металлы и пестициды [51]. При распространении нефти на поверхности воды значительно возрастает также вероятность протекания различных реакций, поскольку вещества, растворимые в нефти, получают возможность участвовать в разнообразных химических процессах.

Исследования, выполненные на водотоках бассейна р. Москвы, показали, что поступающие в них нефтепродукты были представлены преимущественно маслами (велосит, вазелиновое масло, машинное масло и др.), т. е. относительно легкими продуктами [15]. Максимальные концентрации нефтяных поллютантов в водах исследованных рек наблюдались, как правило, на границе раздела фаз, т. е. в поверхностном микрослое воды (пленочная нефть) и в донных отложениях. Количество пленочной нефти для разных рек составляло от 11% (р. Нерская) до 73% (р. Гуслица) общего содержания нефтепродуктов. При удалении от основных источников загрязнения относительная доля пленочной нефти, как правило, уменьшалась, а других форм - возрастала, что было обусловлено переходом одних форм в другие. Эмульгированных нефтепродуктов обычно содержалось вдвое больше, чем растворенных. Значительное количество нефтепродуктов фиксировалось речной взвесью (до 23-34% от общего содержания).

Концентрации нефтепродуктов в речных водах колеблются довольно в широких пределах – от 0,01 мг/л в фоновых (условно чистых) водах до 1-1,5 мг/л и больше в интенсивно загрязненных. Нормативные акты Голландии предусматривают, например, проведение мероприятий по очистке грунтовых вод от нефтепродуктов при их концентрациях выше 0,6 мг/л [36]. Считается, что типичные уровни содержания нефтепродуктов в водах при стабильно существующем загрязнении рек обычно составляют 0,3-0,5 мг/л, а более высокие концентрации указывают на так называемое свежее загрязнение [32]. В реальности концентрации нефтепродуктов в загрязненных реках могут превышать отмеченные «типичные уровни». Так, в водах р. Москвы и ее притоков содержание нефтепродуктов повсеместно было выше ПДК (от 1,5 до 22 раз) [19]. При этом вниз по течению происходило постепенное увеличение их концентраций, которые достигали максимума на выходе из г. Москвы. Среднее содержание нефтепродуктов в крупнейших реках России изменяется от 0,05 мг/л (р. Лена) до 1,2 мг/л (р. Ока). В водах рек Суры и Алатыря, даже на очень значительном удалении от городов, наблюдались концентрации нефтепродуктов, в среднем превышающие ПДК в 3-4 раза (табл. 2, 3) [59].

Таблица 2. Распределение нефтепродуктов в водах р. Суры

Сезон	Концентрация, мг/л		Коэффициент вариации, %	Кратность ПДК, среднее (пределы)	Количество дней с превышением ПДК, %
	Среднее	Пределы			
Лето	1,04	0,2-2,5	110	3,5 (0,7-8,3)	70
Осень	1,22	1,0-1,4	16	4,1 (3,3-4,7)	100
Зима	1,09	0,80-1,37	37	3,6 (2,7-4,6)	100
Весна	0,84	0,46-1,10	27	2,8 (1,5-3,7)	100

*Примечание.* Створ наблюдения расположен выше пос. Б. Березняки (район Сурского водозабора); приведены результаты 8-дневного периода наблюдений в каждый сезон.

В р. Суре более высокие уровни нефтепродуктов фиксировались в осенний период; летом и зимой их средние концентрации были практически одинаковыми, но в летнюю межень намного более резко была выражена суточная неоднородность распределения этих поллютантов. В Алаты-

ре минимальные уровни нефтепродуктов наблюдались в весеннее половодье (разбавляющее влияние талых вод с лесной части речного водосбора), а максимальные - в летнюю межень, но с более выраженной временной неоднородностью распределения, что обусловлено, судя по всему, особенностями поступления их со сточными водами г. Саранска и характером проявления процессов деградации нефти в речной среде. В настоящее время нефтепродукты являются типичными поллютантами многих рек России [42].

Таблица 3. Распределение нефтепродуктов в водах р. Алатырь

Се- зон	Концентрация, мг/л		Коэффициент вариации, %	Кратность ПДК, среднее (пределы)	Количество дней с превышением ПДК, %
	Среднее	Пределы			
Лето	1,93	1,5-2,6	56	6,4 (5,0-8,7)	100
Зима	0,96	0,84-1,2	13	3,2 (2,8-4,0)	100
Весна	0,59	0,48-1,0	34	2,0 (1,6-3,3)	100

*Примечание.* Створ наблюдения расположен выше г. Ардатова; приведены результаты 8-дневного периода наблюдений в каждый сезон.

Нефтепродукты придают воде специфический вкус и запах, изменяют ее цвет, рН среды, ухудшают газовый обмен с атмосферой (табл. 4).

Таблица 4. Предельные уровни запаха различных углеводородов (Sommers, 1966, цит. по [36])

Наименование продукта	Содержание, мг/м <sup>3</sup>
Бензин (с нефтью)	0,05
Дизельное топливо	0,5
Триофенол	1
Контрольный бензин	100
Обогревательное масло	220
Смазочное масло	500
Машинное масло	1000
Фенол	1000
Бензол	2000

Концентрирование в поверхностной пленке воды жирных и нафтеновых кислот, их солей, липидов, СПАВ создают условия для квазиспонтанного эмульгирования нефтяных углеводородов до размеров капель, сопоставимых с коллоидными частицами [32], способных коагулировать и оседать на дно, где скорость разложения нефтепродуктов чрезвычайно мала (главным образом из-за недостатка или полного отсутствия ультрафиолетового облучения и часто возникающих здесь анаэробных условий). Своеобразный («химический») запах донных отложений (техногенных илов) загрязненных рек в значительной мере обусловлен интенсивным накоплением в них прежде всего нефтепродуктов, а также их производных [59]. Нефть, накапливающаяся в донных отложениях, со временем способна вновь всплывать на поверхность. Например, по расчетам С.М. Драчева [18], поступление нефти с 1 м<sup>2</sup> дна в водную толщу реки составляло летом 6-7 г, зимой 1-1,7 г.

## 1.2. Полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) не производятся промышленностью, они образуются в процессах горения и содержатся во многих природных продуктах. В частности, представителей этой группы соединений можно обнаружить в смолах, битумах, саже, они выделяются из гуминовых компонентов почвы, содержатся в выхлопных газах двигателей, продуктах горения отопительных установок, промышленных печей и т. д. Обычно они образуются в результате неполного сгорания органических соединений, но могут также синтезироваться некоторыми бактериями, водорослями и высшими растениями. Все ПАУ имеют своеобразное углубление в структуре молекулы, так называемую «Вау»-область, характерную для многих канцерогенных веществ [50]. Они относительно малорастворимы в воде и прочно адсорбируются на взвешенном материале, особенно на глинистых частицах, что ведет к появлению в водной среде более высоких концентраций, чем те, которые были бы возможны только на основании представлений о растворимости [43].

В условиях окружающей среды обнаружено более 200 полициклических ароматических углеводород (ПАУ), большинство из которых обладают высокой устойчивостью и способны интенсивно накапливаться в различных компонентах водной среды [41, 45]. В водной среде их токсичность уменьшается вдвое за 5-10 лет [50]. При микробиологическом распаде этот период составляет более 58 дней, однако за этот промежуток времени вещества не разрушаются полностью, а лишь изменяются под действием ферментов. Многие ПАУ опасны не только своей токсичностью, но и тем, что обладая трансформирующей активностью, могут способствовать возникновению канцерогенных, тератогенных или мутагенных изменений в организмах, причем канцерогенное действие их часто проявляется при дозах, которые на 1-2 порядка ниже, чем дозы общетоксического действия [11, 46]. Наибольшей канцерогенной активностью обладает 3,4-бензпирен (бенз(а)пирен). Существенная часть растворяющихся в воде бициклических и трициклических ПАУ не является канцерогенами, однако под действием Уф излучения они переходят в соединения, остроотоксичные для водных организмов.

Способность ПАУ растворяться в воде значительно возрастает в присутствии нефти, бензола, СПАВ, ацетона и ряда других органических поллютантов [11, 45], типичных для городских рек. В водной среде ПАУ претерпевают разнообразные химические превращения и подвергаются биологической деградации [22]. Последняя связана с участием ПАУ в метаболизме микроорганизмов (для окисления необходим кислород), а также растительных и животных организмов. Деструкция 3,4-бензпирена (БП) происходит и в донных отложениях, но более медленно, по данным Ж.Л. Лембика [26], за 6 месяцев до 65%. Водные растения способны метаболизировать ПАУ. Значительная часть ПАУ способна сорбироваться на твердых органических частицах.

Вследствие гидрофобности, низкой растворимости в воде и высокой сорбционной способности ПАУ в значительной мере накапливаются на поверхности раздела вода-атмосфера [45]. Здесь

они подвергаются довольно интенсивному окислению, в результате чего образуются кислородсодержащие соединения типа 5-феноксипирен и др. Основными окислителями при этом служат ОН-радикал и озон, приводящие к образованию перекисей и дионов, служащих, в свою очередь, источником появления разнообразных продуктов фотолиза. В присутствии фенолов деградация их заметно снижается. Интенсивность фотохимического окисления ПАУ зависит от состава и свойств воды (мутности, температуры, содержания кислорода и т. п., т. е. параметров, резко меняющихся в условиях техногенеза). Скорость разложения ПАУ обратно пропорциональна уменьшению величины рН среды и возрастает с ростом температуры и концентрации свободного хлора [46, 66]. К настоящему времени установлено, что многие ПАУ скорее устойчивы в природных условиях, нежели малостабильны.

Концентрации ПАУ в поверхностных водах колеблются в широких пределах: от 0,0-0,2 нг/л в условно чистых до 1000 нг/л в сильно загрязненных водах [41]. В свое время концентрации этих соединений в водах разных рек Германии колебались от 0,12 до 3,1 мкг/л [43]. Обычно наиболее канцерогенные из ПАУ сосредотачиваются в поверхностном микрослое воды (поверхностной пленке). Среди ПАУ выделяют соединения с молекулярной структурой преимущественно антропогенного и преимущественно природного происхождения. Природными источниками ПАУ являются вулканы, углеводородные потоки от нефтегазовых и рудных месторождений и др. Содержания природных аналогов ПАУ могут быть также достаточно высоки [41]. В городах основное поступление ПАУ связано с промышленными предприятиями, работающими на угле, а также с выбросами автотранспорта. Например, в продуктах сгорания органического топлива идентифицировано более 200 полициклических ароматических углеводородов, а в выхлопных газах транспорта - до 150 ПАУ, их замещенных производных и гомологов. Именно поэтому существенным источником поступления ПАУ в реки является не только канализационный сток города, но и поверхностный сток с его территории. В сырой нефти, не подвергавшейся значительному термическому воздействию, БП обнаруживается редко. Вместе с тем количество его резко возрастает в продуктах ее переработки [7].

В качестве приоритетных при оценках техногенного загрязнения рек обычно рекомендуют изучать флуорантен, 10,11-бензфлуорантен, 11,12-бензфлуорантен, 3,4-бензпирен, 2,3-ортофениленпирен, 1,12-бензперилен [69]. Если суммарное количество их не превышает 40 нг/л, то говорят о малой степени загрязнения поверхностных вод. Гигиеническая норма их суммы - 0,2 мкг/л. Однако в промышленных районах содержания только 3,4-бензпирена достигают десятков и даже сотен нг/л, тогда как условно фоновые концентрации его в речных водах обычно не превышают 1 нг/л [41]. В поверхностных водах биосферных заповедников России концентрации БП в основном изменялись от 0,01 до 5 нг/л (среднее 3,2 нг/л), иногда больше. В производственных сточных водах содержания БП составляют от 0,03 до 10 мг/л [1]. Разработана шкала оценки степени загрязнения водных объектов этим соединением (табл. 5). В Голландии очистке подлежат грунтовые воды, если содержание в них БП превышает 1 мкг/л [36].

Таблица 5. Оценка степени загрязнения водных объектов бенз(а)пиреном (мкг/л или мкг/кг сухого вещества) [21]

Компонент	Умеренное загрязнение	Значительное загрязнение	Большое загрязнение
Вода	До 0,005	До 0,01	Более 0,01
Донные отложения (песок)	До 20-30	До 100	Более 100
Высшие водные растения	До 15-20	До 50	Более 50

У гидробионтов накопление ПАУ протекает по-разному. Так, одни семейства рыб не проявляют к нему склонности, другие, например, карп, могут аккумулировать за 76 часов 2700-кратные количества ПАУ [50]. В цепях питания, существующих в водных экосистемах, кумуляционных эффектов пока обнаружено не было. ПАУ редко встречаются в среде обитания изолированно; как правило, наблюдаются многочисленные взаимодействия со смесями ПАУ, посредством которых может усиливаться их действие с известной канцерогенной активностью [43].

Примерно до 60-65% ПАУ в поверхностных водах связано со взвешенными частицами (особенно органическими), которые играют большую роль в процессах переноса в толще воды и депонирования, например, БП в донных отложениях [16]. Установлено, что флюорантен и его бензолы, обладающие довольно сильной канцерогенной активностью, широко распространены в поверхностных водах освоенных районов. Как правило, на порядок выше по сравнению с БП содержание в водах пирена. Ряд ПАУ имеет биогенное происхождение, в связи с чем исследования по индикации их происхождения являются весьма важными и актуальными [45]. По оценке В.П. Андрюкова [1], общий вынос БП реками в океан составляет около 35 т в год, причем 22 т имеет антропогенное происхождение.

### 1.3. Бензол и низшие алкилбензолы

Бензол и низшие алкилбензолы (толуол, этилбензол) широко используются в химической промышленности в качестве промежуточных продуктов в производстве различных веществ. Низшие алкилбензолы являются компонентами бензина и используются как растворители для красок и шпаклевок. Бензол и низшие алкилбензолы являются летучими соединениями и относительно неактивны в окружающей среде. Основными источниками бензола и толуола в природных водах являются сточные воды предприятий химической и коксохимической промышленности, а также атмосферные выпадения (с дождями и снегом). Уровни содержания этих веществ в загрязненных водах могут достигать нескольких мг/л [43]. Можно полагать, что бензол и толуол достаточно быстро испаряются из водоемов в атмосферу, чем, в частности, объясняется тот факт, что в подземных водах их концентрации обычно выше, нежели в поверхностных.

## 2. Галогенпроизводные углеводородов

Обширный класс органических соединений составляют галогенпроизводные углеводородов, в молекулах которых атомы водорода замещены атомами галогенов [12]. Они находят широкое применение в различных отраслях хозяйства. Многие из них токсичны для организмов, а некоторые хлорпроизводные обладают канцерогенным, мутагенным, тератогенным и эмбриотропным эффектами, отличаются высокой реакционной и миграционной способностью в окружающей среде. Среди этих соединений наиболее известны хлорпроизводные углеводородов (алканов - хлороформ, четыреххлористый углерод и др.; непредельных углеводородов - хлорэтилен, трихлорэтилен; циклоалканов и циклоалкенов - 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан и др.), а также такие специфические и чрезвычайно опасные поллютанты, как полихлорированные бифенилы, диоксины, дибензофураны, тригалометаны.

### 2.1. Полихлорированные бифенилы

В промышленных масштабах полихлорированные бифенилы (ПХБ) производились путем прогрессирующего хлорирования бифенила в присутствии подходящего катализатора (путем замещения атомов водорода на атомы хлора) [39]. Они включают 10 гомологов (по числу атомов хлора) и более 200 изомеров. Теоретически показана возможность существования 209 изомеров ПХБ и родственных соединений. Коммерческие ПХБ - обычно смеси изомеров этих соединений. Например, такой продукт, как арохлор-1260, включает в себя около 80 индивидуальных полихлорбифенилов. Практически всегда ПХБ содержат различные примеси, среди которых были выделены трихлорбензолы, дибензофураны, дибензодиоксины и нафталины. Различают высоко- и низкохлорированные ПХБ. Стабильность их возрастает с увеличением числа атомов хлора. Полихлорбифенилы, обладающие более чем 4 атомами хлора (высокохлорированные ПХБ), не горят и не окисляются. Молекулярная структура этих полимеризованных соединений близка к структуре ДДТ, что во многом определяет общность поведения их в окружающей среде.

В свое время важнейшей сферой применения ПХБ является электротехническая промышленность (в составе масел и других жидкостей, используемых при производстве трансформаторов, конденсаторов, реостатов, масляных выключателей, в кабельной промышленности, при производстве электроизоляционных материалов и покрытий). ПХБ попадают в биосферу с отходами, содержащими пластмассы, при неполном сгорании этих веществ в мусоросжигателях, с отходами лакокрасочного, резинового производств, электротехнической, электронной, целлюлозно-бумажной промышленности, с бытовыми отходами, осадками сточных вод [11, 39, 58]. После 1970 г. производство ПХБ резко снизилось; в 1972 г. несколько стран ограничило продажу этих соединений, а в Японии производство и использование их было запрещено. Сейчас во многих странах приняты

законы, запрещающие или ограничивающие применение ПХБ; известны международные соглашения в области торговли, применения и хранения этих веществ.

Большинство ПХБ относительно плохо растворяются в воде и отличаются высокой стабильностью в условиях окружающей среды. С эколого-токсикологической точки зрения они опасны тем, что хорошо растворимы в жирах, активно накапливаются в организмах, нарушают функции иммунной и эндокринной систем, особенно те, которые отвечают за воспроизводство и внутриутробное развитие. Из-за химической устойчивости, медленной миграции, и способности накапливаться в тканях организмов ПХБ в свое время были даже названы «биологической бомбой замедленного действия». Особенно интенсивно концентрируются живыми организмами высокохлорированные ПХБ. Устойчивость ПХБ к воздействию многих факторов внешней среды и к микробиологическому разложению, а также значительная летучесть при довольно большом (в свое время) объеме производства обусловили широкое распространение и сравнительно высокий уровень загрязнения ими окружающей среды. Способность живых организмов аккумулировать ПХБ, особенно в жировой ткани, приводит к тому, что эти соединения эффективно перераспределяются по пищевым цепям. В случае попадания в организм в больших количествах они могут приводить к поражению печени, селезенки и почек. Предполагается наличие у них канцерогенных и мутагенных свойств. Согласно оценкам экспертов МАИР, ПХБ относятся к веществам, которые «вероятно канцерогенны для человека» (группа 2а). В России они отнесены к веществам «с ограниченными доказательствами канцерогенности для человека» [34]. В настоящее время ПХБ являются глобальными поллютантами и обнаруживаются во всех природных средах [39, 56, 57].

ПХБ содержатся почти в каждом элементе глобальной экосистемы и активно включаются в пищевые цепи. При перемещении по пищевой цепочке их концентрации возрастают в сотни тысяч раз. Важнейшим резервуаром для ПХБ являются донные отложения водных объектов суши и прибрежных районов. В результате окислительных ферментативных реакций, например при гидроксилровании ПХБ, могут образовываться продукты, более биологически активные, чем исходные (так называемая биологическая активация). Р.В. Галиулин и др. [13] приводят данные зарубежных авторов о том, что при использовании некоторых гербицидов не исключается возможность их трансформации в ПХБ. При обследовании территории Самаркандского оазиса установлено, что из-за накопления в донных отложениях хлорорганических соединений общее содержание ПХБ в воде возросло до 2,5 мкг/л [4]. Тем не менее есть сообщения о том, что некоторые виды анаэробных бактерий, найденные в речных и эстуарных отложениях, разлагают ПХБ на безвредные составные вещества.

Обобщение, выполненное Ф.Я. Ровинским и др. [41], показывает, что типичные глобальные «фоновые» уровни ПХБ в поверхностных водах составляют от сотых долей нг/л до сотен нг/л, чаще всего в пределах 1-50 нг/л; в донных отложениях пресноводных водоемов, где они вследствие высокой адсорбции и низкой температуры проявляют большую устойчивость к деградации, их концентрации находятся в пределах 0,6-13,5 нг/кг (озера ФРГ). В пробах отложений лимана, ото-

бренных вблизи места выброса ПХБ, содержания их достигали 1,4-61 мг/кг, а в районе завода по производству электротехнического оборудования в Японии - 510 мг/кг (при местном фоне не более 1 мг/кг) [39]. По данным Б. Беннетта [62], средние уровни ПХБ в природных водах составляют 2-20 нг/л. По данным ВОЗ, в «незагрязненных» пресных водах их концентрации обычно менее 0,5 нг/л, в умеренно загрязненных - 50 нг/л и в сильно загрязненных - до 500 нг/л.

Исследования переноса ПХБ в течение годового цикла в р. Сене в районе Парижа показали, что их содержания, несмотря на ограничения по использованию в промышленности, были выше, чем других хлорорганических соединений [63]. Концентрации в речной воде составляли 25-250 нг/л, а максимальные уровни достигали 990 нг/л. В 88% образцов содержание растворенных ПХБ оказалось выше, чем адсорбированных на взвеси. Установлено, что в растворенном виде переносится до 73% ПХБ, что свидетельствует об их достаточно активной миграции в водных системах. В тоже время есть данные, показывающие, что эти соединения находятся в природных водных объектах преимущественно на поверхности взвешенных частиц [39]. В конце 1970-х гг. чрезвычайно высокий уровень загрязнения ПХБ был установлен для экосистемы р. Гудзон (включая оз. Онтарио). Он был обусловлен тем, что в течение 20 лет предприятия компании «General Electric», выпускающие конденсаторы, сбрасывали в реку сточные воды, в которых количество ПХБ достигало 22 кг в день (т. е. общая эмиссия составляет более 160 т) [40]. Высокие уровни ПХБ отмечались в водах р. Св. Лаврентия практически на всем ее протяжении [68]. Основанные на результатах динамических наблюдений расчеты показали, что поступление ПХБ из р. Ниагары в оз. Онтарио в период 1979-1981 гг. составляло 2200 кг/год, причем около 40% поступало в составе взвеси [70]. Есть сведения, полученные при исследованиях на р. Рейн, что роль взвешенных веществ в переносе хлорированных углеводородов пренебрежимо мала [67].

В России высокие уровни загрязнения различных компонентов окружающей среды отмечены около предприятий, производящих или использующих ПХБ (химические, трансформаторные, конденсаторные, металлургические, лакокрасочные заводы). На некоторых участках малых рек, находящихся в зоне воздействия г. Череповца, выявлены ПХБ в концентрациях от 0,2 до 0,33 мкг/л, что на три порядка превышает уровень, рекомендованный ВОЗ для незагрязненных вод. В г. Серпухове уровни ПХБ в воде ручья, принимающего сточные воды завода «Конденсатор», достигали 80,5 мкг/л, что в 80,5 раз выше ПДК для воды водоемов [5, 37].

## 2.2. Диоксины и дибензофураны

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) являются чрезвычайно опасными поллютантами, обладающими широким спектром негативного воздействия на живые организмы. Они являются представителями хлорированных циклических ароматических эфиров, в которых два бензольных кольца с различной степенью хлорирования связаны между собой двумя атомами кислорода в ортоположении (ПХДД) или одним атомом кислорода и

связью С-С (ПХДФ); для замещения атомами хлора остаются 8 мест (1,2,3,4 и 6,7,8,9). Известно 75 изомеров среди гомологов ПХДД и 135 изомеров гомологов ПХДФ. Существуют также полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны и смешанные хлорированные и бромированные изомеры, которые являются продуктами термических превращений бромсодержащих веществ, применяемых в пластмассах и других полимерных материалах [56]. Важно отметить, что данные соединения не синтезируются специально, а в основном образуются в ходе технологических процессов или при сжигании различных материалов.

Источники эмиссии и поступления этих соединений в окружающую среду достаточно разнообразны и многочисленны. Это, прежде всего, процессы получения хлорфенолов и продуктов на их основе, замещенных хлорбензолов, синтез алифатических хлорпроизводных, процессы в неорганической хлорной промышленности и др., процессы горения (особенно, сжигание мусора и различных отходов), а также автомобильный транспорт на этилированном бензине [48, 55, 56]. Значительное количество диоксинов и диоксиноподобных веществ поступило в окружающую среду вместе с хлорорганическими пестицидами (это были главным образом пестициды на основе 2,4,5-ТХД, производство которых в промышленно развитых странах уже давно запрещено). Источники поступления диоксинов в биосферу по степени убывания вклада ранжируются следующим образом: 1) производство и использование гербицида 2,3,4-Т (в большинстве стран производство и использование запрещено - Е.Я.); 2) производство пентахлорфенола; 3) производство тетрахлорфенола; 4) производство 2,4,5-трихлорфенола; 5) производство ПХБ; 6) сжигание бытовых отходов; 7) различные хлорные производства; 8) сжигание химических отходов [49].

Различные представители этих поллютантов обнаруживаются в почвах городов, в поверхностных водотоках и водоемах, в материалах свалок. В пресных водах период полураспада составляет 1 год, причем в донных отложениях не было замечено каких-либо признаков разложения этих поллютантов. Особую опасность представляет то, что диоксины и подобные им вещества интенсивно кумулируются в пищевых цепях. По данным обобщения [2], средние глобальные концентрации диоксинов в пресной воде составляют 1 пг/л, в океанской - 0,1 пг/л, в верхнем слое почв 1 нг/кг. Уровни содержания соединений диоксинового ряда в донных отложениях р. Вычегды превышали местный фон в 8,3 раза, причем зона влияния прослеживалась до 300 км и более. Очень высок уровень загрязнения донных отложений р. Чапаевки (на ее 30-километровом отрезке ниже города средние значения диоксинов в донных отложениях варьируют от 2 до 36 мкг/т).

### 2.3. Тригалометаны и другие соединения

Среди других галогенсодержащих соединений необходимо отметить тригалометаны, появление которых в речных водах обусловлено практикующимся хлорированием питьевых и сточных вод, когда их образование происходит за счет взаимодействия свободного хлора с органическими соединениями природного и техногенного происхождения [12, 43]. Именно поэтому в последние

годы необходимость хлорирования питьевых (как метод защиты от загрязнения болезнетворными бактериями и вирусами) и сточных вод (с целью их обеззараживания) ставится под сомнение. Прежде всего, остаточный хлор токсичен для различных форм жизни. Кроме того, в процессе хлорирования могут образовываться сотни галогенсодержащих соединений (в том числе, тригалометаны), предшественниками которых являются широко распространенные в природных вода гуминовые кислоты, фульвокислоты, таннины, хиноны, фенолы и другие соединения.

Тригалометаны представляют собой галогенпроизводные соединения с одним атомом углерода, имеющие общую формулу  $CX_3$ , где X может быть представлен фтором, хлором, бромом, иодом или их сочетаниями [12]. С позиций загрязнения речных вод наиболее часто встречающимися тригалометанами являются хлороформ, бромдихлорметан, дибромхлорметан, бромформ. Общее содержание подобных соединений в поверхностных водах колеблется в пределах 1-100 мкг/л, достигая в отдельных случаях 1000 мкг/л. Как правило, на долю хлороформа приходится до 80% от указанных количеств. Для этого соединения установлено токсическое и канцерогенное действие; существуют предположения о его мутагенной и бластомогенной активности. В поверхностных водах хлороформ подвержен гидролизу с образованием CO, HCl, HCOOH. Он способен улетучиваться в атмосферу, причем скорость его выделения возрастает с увеличением температуры воды.

Во взвесах р. Ниагары обнаружено 10 изомеров хлорбензола, из которых чаще всего встречался 1,4-дихлорбензол. Все изомеры хлорбензола обнаружены более чем в 70% отобранных проб взвеси [70]. В р. Сент-Луис (шт. Миннесота, США) ниже бумажной фабрики наблюдались высокие концентрации хлорорганических соединений, причем концентрации хлороформа достигали 140 мкг/л [65].

### 3. Кислородсодержащие органические соединения

Достаточно распространенными поллютантами рек промышленно-урбанизированных районов являются представители кислородсодержащих органических соединений - различные спирты, фенолы (производные ароматических углеводородов, в молекулах которых имеются гидроксильные группы, связанные с ароматическим кольцом), простые эфиры, альдегиды (в которых карбонильная группа связана с одним атомом водорода), кетоны (карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами), карбоновые (органические) кислоты (одноосновные насыщенные - муравьиная, уксусная и др.; ароматические - бензойная, ортофталевая и др.; непредельные - акриловая и др.; нафтеновые; двухосновные - щавелевая; сложные эфиры карбоновых кислот и др.), гетерофункциональные соединения (оксо- и оксокарбоновые кислоты). Многие из этих соединений поступают в реки не только из техногенных, но и из природных источников. В условиях окружающей среды некоторые кислородсодержащие органические соединения в процессе деструкции и трансформации способны давать токсичные продукты [12]. Наиболее известными

соединениями этого класса являются фенолы - типичные для рек городских районов загрязняющие вещества, а также ацетон, формальдегид, циклогексан, карбоновые кислоты (уксусная, акриловая, бензойная, щавелевая и др.), сложные эфиры фталевой кислоты (фталаты) и др.

Фенолы представляют собой оксизамещенные ароматических углеводородов (бензола, его гомологов, нафталина и др.). Обычно их принято разделять на летучие с водяным паром (фенол, крезолы, ксиленолы и др.) и нелетучие фенолы (ди- и триоксисоединения) [12, 73]. По числу гидроксильных групп различают одноатомные, двухатомные и многоатомные фенолы. Фенолы в естественных речных условиях образуются при процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом окислении и трансформации органических веществ.

Фенолы используются для дезинфекции, изготовления клеев и фенолформальдегидных пластмасс. Они входят в состав выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, присутствуют в больших количествах в сточных водах нефтеперерабатывающих, лесохимических, анилинокрасочных и ряда других предприятий. Высокими концентрациями этих соединений отличаются сточные воды коксохимических производств, в которых уровни содержания летучих фенолов достигают 250-350 мг/л, многоатомных фенолов - 100-140 мг/л [24].

В природных водах фенолы обычно находятся в растворенном состоянии в виде фенолятов, фенолятных ионов и свободных фенолов. Они могут вступать в реакции конденсации и полимеризации, образуя сложные гумусоподобные и другие довольно устойчивые соединения. В природных условиях сорбция фенолов взвесью и донными отложениями обычно несущественна. В зонах техногенного загрязнения этот процесс более значим. Типичные содержания фенолов в незагрязненных и слабозагрязненных водах не превышают 20 мкг/л [20]. В загрязненных водах их содержания достигают десятков и сотен микрограммов в 1 л.

Хорошая растворимость фенолов и наличие соответствующих источников обуславливают высокую интенсивность загрязнения ими речных вод в условиях городских агломераций, где их содержания достигают десятков и даже сотен микрограмм в 1 л воды. Например, в водах рек Рейн и Майн в начале 1980-х гг. стабильно наблюдались повышенные концентрации многих представителей фенолов, поступающих со сточными водами [64]. Надежным показателем степени загрязнения воды фенолами является численность фенолразрушающих бактерий. Сапрофитные анаэробы обычно присутствуют в местах интенсивного разрушения фенола, причем в условиях загрязнения количество собственно фенола (карболовой кислоты, оксибензола) и сапрофитных бактерий в донном иле и в придонном слое воды намного больше, чем в толще воды [22]. Фенолы относительно интенсивно подвергаются биохимическому и химическому окислению, зависящему от температуры воды, величины рН, содержания кислорода и ряда других факторов [73]. В речном потоке наблюдается тесная обратная зависимость между температурой воды и переносом фенолов, которая объясняется микробным окислением этих соединений [31].

Фенолы обладают токсическим действием и ухудшают органолептические показатели воды. Токсическое воздействие фенолов на рыб заметно возрастает с увеличением температуры воды

[27]. Известно, что фенолы играют важную роль в процессах аккумуляции тяжелых металлов высшими водными растениями, изменяют режим биогенных элементов и растворенных в речной воде газов [73]. В процессе биохимической деструкции фенола происходит изменение всех элементов гидрохимического режима: снижение концентраций кислорода, увеличение цветности, окисляемости, БПК, щелочности и агрессивности (по отношению, например, к бетону) воды. Образующиеся в процессах деструкции и трансформации фенола продукты по своим свойствам могут быть более токсичными (например, пирокатехин, который, к тому же, способен образовывать со многими металлами хелаты).

Среди галогенпроизводных фенолов наибольшее практическое использование получили хлорфенолы, мировое производство которых, например в 1981 г., составляло около 100000 т, из них половина 2,4-дихлорфенол и около 14000 т пентахлорфенол [46]. В окружающую среду хлорфенолы поступают с атмосферными выбросами и сточными водами производств ядохимикатов, кожевенной, дереводелочной и мебельной промышленности, целлюлозобумажных комбинатов, предприятий по производству красителей и платификаторов, органического синтеза и др. [12]. В поверхностных водотоках хлорфенолы активно сорбируются из воды взвесью и накапливаются в донных отложениях до значительных концентраций. Температура оказывает только отрицательное влияние на процесс адсорбции фенолов взвесью, причем адсорбция их является обратимым процессом [52]. Хлорирование фенолсодержащих сточных вод приводит к образованию хлорфенолов, которые даже при концентрации 1 мкг/л придают воде неприятный запах и вкус.

В воде и донных отложениях некоторые хлорфенолы довольно интенсивно разлагаются (на 80-85% в воде и на 77-94% в отложениях); пентахлорфенол (ПХФ) намного более устойчив (в отложениях разлагается лишь на 10-30%), причем в зоне сброса сточных вод он превращается в тетрахлорфенол, гораздо более устойчивый в условиях речной среды. В общем случае интенсивность миграции ПХФ в водах зависит от pH, так как кислотность среды определяет степень диссоциации фенольного протона, сорбцию ПХФ твердыми веществами, а также летучесть недиссоциированного фенола [56]. В кислой среде растворение и диссоциация фенола снижены, что способствует его накоплению в гидробионтах. При сорбции из водного раствора в донных отложениях значение pH уже не играет той роли. Согласно данным [56], современные содержания ПХФ в поверхностных водах (от менее 0,1 до 2,11 ppb) характеризуют средний уровень техногенного загрязнения. Тем не менее, в отдельных районах его концентрации в поверхностных водах достигают 11 ppb. Высокими содержаниями ПХФ отличаются сточные воды деревообрабатывающих предприятий; в повышенных концентрациях он присутствует в канализационном стоке городов (табл. 6). В водах Рейна в Нидерландах в 1978 г. его концентрации колебались от 0,15 до 1,5 мкг/л [43]. Малые различия в концентрациях ПХФ в сточных водах на входе и на выходе с очистных сооружений указывают на очень слабую барьерную роль последних в отношении этих соединений. Содержания ПХФ в речных отложениях составляют 5-11 ppb (Финляндия). 80-360 ppb (Япония) и 1518 ppb (США). Среднее содержание ПХФ в воде р. Рур составляло 0,1 ppb, в иле очистных сооружений -

0,2-10 ppb, в почвах - до 184 ppb [50]. В воде в аэробных условиях период полураспада указанного соединения оценивается в 72-80 дней, в почве - от 2 недель до 2 месяцев.

Таблица 6. Содержание пентахлорфенола в поверхностных и сточных водах [56]

Место отбора проб	Год	Концентрация, ppb
Поверхностные воды		
Япония	1974	0,2
Нидерланды	1976 - 1977	0,3 - 1,1
Дания	1982	1,0 - 11,0
Швейцария	1980	0,002
Реки Германии		
Рейн	1980 - 1984	0,05 - 0,40
Вуппер	1980 - 1984	0,10 - 3,27
Эмс	1980 - 1984	0,10 - 2,26
Рур	1977	0,1 - 0,2
Везер	1977 - 1982	0,3 - 3,3
Эльба	1977 - 1982	< 0,5 - 3,5
Сточные воды		
США, неочищенные городские	1973	1,04 - 4,6
очищенные городские		1,0 - 4,4
Дания, неочищенные городские	1983	0,2 - 0,7
очищенные городские		0,1 - 2,4
США, сточные воды деревообрабатывающего предприятия	1980	8200 - 32000
неочищенные		27 - 75000
очищенные		

Изучение распределения хлорфенолов в Рейне и его притоках в пределах Нидерландов (в 35 пунктах наблюдения) показало, что они мигрируют в водотоках как в растворе речных вод, так и во взвешенном материале [75]. Во взвеси минимальные концентрации монохлорфенолов составили 10 мкг/кг, дифенолов - 0,5 мкг/кг, трихлорфенолов - 0,2 мкг/кг, тетра- и пентафенолов - 0,1 мкг/кг. Установлено, что монохлорфенолы, 2,3- и 2,6-дихлорфенолы, 2,3,4- и 2,3,6-трихлорфенолы и 2,3,5,6-тетрахлорфенолы встречаются очень редко и лишь в незначительных количествах как в воде, так и в осадочном материале. Самое большое содержание хлорфенолов оказалось близ Роттердама, причем в наибольших концентрациях присутствовали 3,4- и 3,5-дихлорфенолы.

Хлорфенолы способны накапливаться в гидробионтах и оказывать на них токсическое действие. Биоаккумуляция ПХФ очень видоспецифична и зависит от дозы и длительности ее воздействия. Длительные малые дозы воздействия приводят к большему накоплению, чем кратковременные, хотя и более высокие дозы [56]. Точно не установлено, идет аккумуляция ПХФ через пищевую цепь или непосредственно из воды. Особенно токсичен ПХФ, причем его токсичность для рыб возрастает при снижении рН и содержания кислорода в воде (частое явление в городских реках). В свою очередь, высокие уровни ПХФ значительно снижают содержание кислорода и фитопланктона в воде. Есть сведения об эмбриотоксическом и канцерогенном действии этого соедине-

ния. Токсический эффект ПХФ в значительной степени обусловлен присутствием в техническом продукте диоксинов, дибензофуранов, ПХБ и некоторых других веществ.

В большинстве случаев сброс сточных вод, содержащих фенольные соединения, в водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и существенным изменением режима биогенных веществ и растворенных газов. Например, в реках Рурской области средняя концентрация фенолов находится на уровне 0,25 мкг/л, но даже столь малое содержание влияет на вкус воды и мяса рыбы [50].

Сложные эфиры ортофталевой кислоты (фталаты) добавляются в качестве пластификатора в различные пластмассы (особенно в поливинилхлорид) и составляют более 80% от выпускаемых в мире пластификаторов [56]. Эмиссия их в среду обитания происходит при производстве и использовании этих соединений, а также при производстве, переработке и использовании поливинилхлорида и изделий из него. Фталаты принято делить на фталаты низких спиртов, к числу которых относится дибутилфталат (ДБФ), и фталаты высших спиртов, в состав которых входит диоктилфталат, или ди-2-этилгексилфталат (ДЭГФ). К настоящему времени достаточно детально изучено распределение в окружающей среде именно этих наиболее распространенных представителей фталатов. ДБФ и ДЭГФ представляют собой бесцветные прозрачные, однородные жидкости без механических примесей со слабым специфическим запахом. Фталаты фиксируются практически во всех пробах внутренних и морских вод [56]. Характерно, что их концентрации были выше, чем концентрации обнаруженных вместе с ними ПХБ и ДДТ. В воде некоторых озер шт. Онтарио их концентрации достигали 300 ррв, в донных отложениях Рейна - 7-71 ррм ДЭГФ. В Японии в речном иле в 1979 г. обнаружено 300-600 ррв ДБФ и 80-1360 ррв ДЭГФ. Концентрации этих соединений в рыбе из загрязненных вод могут приближаться к 0,3 мг/кг. Фталаты относительно устойчивы к микробиологической и фотоокислительной минерализации [50]. Обычно в природных условиях они с большим трудом поддаются разложению. Считается, что к настоящему времени миллионы тонн фталатов, произведенных в мире, все еще находятся в среде обитания в своем первоначальном виде [33]. Однако они аккумулируются в гидробионтах, причем степень концентрирования зависит от вида организма. У теплокровных животных фталаты накапливаются преимущественно в печени и легких. Тем не менее в целом фталаты обладают умеренно выраженной биоаккумуляцией.

#### 4. Азотсодержащие соединения

Обширный класс органических веществ составляют азотсодержащие соединения (алифатические амины, жиро-ароматические амины, простые аминоэфиры, нитрилы и изонитрилы, нитрозосоединения, цианаты, изоцианаты и их тиоаналоги, органические нитриты и нитраты и др.) [10]. В алифатических аминах атомы водорода аммиака замещены углеводородными радикалами. В зависимости от числа алифатических радикалов у атома азота они делятся на первичные, вторич-

ные и третичные; введение четвертого радикала приводит к образованию четвертичных солей аммония. По числу аминогрупп в молекуле различают моно-, ди-, три- и полиамины. Известны также циклические амины. Как правило, низшие амины более хорошо растворимы в воде, нежели высшие амины. В последние годы появились данные, показывающие, что наиболее нежелательной реакцией при дезинфекции воды хлором является реакция между ним и аммиаком, присутствующим в сточных водах в значительных количествах, которая протекает с образованием хлораминов.

Алифатические амины образуются как промежуточные продукты в химической и фармацевтической промышленности. Они применяются также в резиновой промышленности (в качестве антиокислителя), в нефтехимии (как средство защиты от коррозии), при горной добыче солей (как флотореагент). Сочетание гидрофильных и гидрофобных свойств придает алифатическим аминам высокую поверхностную активность. В воде они подвергаются ионизации и имеют характер оснований, более сильных, чем аммиак; обладают значительной реакционной способностью и могут образовывать комплексные соединения с тяжелыми металлами; ухудшают органолептические свойства воды, придавая ей специфический запах и привкус; тормозят БПК и развитие водной сапрофитной микрофлоры (некоторые из них, наоборот, стимулируют БПК и развитие указанных микроорганизмов). Многие соединения стабильны в воде в довольно широком диапазоне концентраций и отличаются политропной токсичностью, отрицательно влияют на органолептические свойства воды.

Ароматические амины (аминогруппа связана непосредственно с ароматическим ядром; наиболее известные соединения - аминопроизводные бензола, ди- и полифенилов, полиядерных конденсированных углеводородов) оказывают влияние на цвет и органолептические свойства воды; при определенных концентрациях тормозят БПК и задерживают процессы нитрификации. Некоторые из этих соединений обладают канцерогенностью. Изоцианаты представляют собой органические соединения, содержащие группу  $-N=C=O$ ; они, как правило, высоко реакционны. Известны их элементоорганические производные. Вода реагирует с изоцианатами с образованием карбаминных кислот, легко распадающихся с выделением  $CO_2$  и аминов. Ароматические амины являются полупродуктами в производстве красителей, оптических отбеливателей, фармацевтических препаратов, полимеров, антиокислителей. Наиболее известный представитель ароматических аминов – анилин (фениламин или амино-бензол), являющийся важным промежуточным продуктом в органической химии ароматических соединений.

Нитрилы (цианиды) содержат одну или несколько цианогрупп  $C\equiv N$ , связанных с органическим радикалом, и являются производными синильной кислоты. Основным источником их являются сточные воды различных промышленных производств, но особенно гальванических цехов. В основном это очень токсичные соединения, хорошо мигрирующие в природных водах. Токсичность цианидов зависит от формы присутствия их в воде. Обычно она возрастает с увеличением углеводородного радикала и его разветвленности. По данным В. Лейте [25], в сточных водах присутствуют: 1) свободная синильная кислота; 2) простые цианиды (щелочные и щелочноземельные

соли синильной кислоты); 3) легко разлагающиеся цианидные комплексные соединения (например, комплексные цианиды цинка); 4) трудно разлагающиеся цианидные комплексные соединения ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$  и др. Промежуточное положение по своей устойчивости занимают комплексные цианиды никеля и меди. Особенно ядовиты алифатические нитрилы с малой молекулярной массой. К сильно токсичным соединениям относятся синильная кислота, свободные CN-ионы, простые растворимые цианиды, комплексные цианиды цинка, кадмия, меди, никеля [10, 21]. Токсичность многих комплексных цианидных соединений в природных условиях может заметно возрастать при поступлении в воды каких-либо кислот или под действием солнечных лучей. В сточных и природных водах более 75% цианидов были комплексными [52]. В поверхностных водах уменьшение концентраций простых цианидов происходит под воздействием углекислоты, в результате окисления и гидролиза, образования нерастворимых соединений и сорбции взвешью и донными отложениями. Нитрилы способны резко изменять (как правило, ухудшать) санитарно-гигиенические показатели воды, снижать содержание в водах кислорода и повышать концентрацию и устойчивость аммонийного азота. Судя по всему, цианиды достаточно активно концентрируются в донных отложениях (табл. 7).

Таблица 7. Содержание цианистых соединений в различных водах и в донных отложениях [52]

Место	Цианиды		
	общие, ppb	простые, ppb	комплексные, доля, %
Сточные воды:			
до очистки	119,2	30,2	75
после очистки	25,7	4,3	83
Осадки сточных вод (ppm)	160,6	21,6	87
Река Калумет:			
поверхностная вода	8,4	2,1	75
донные отложения (ppm)	0,16	0,02	88

Среди нитрозосоединений выделяют С-нитрозосоединения, N-нитрозосоединения, N-нитрозоамины и N-нитрозомочевиды. Как подчеркивают А.П. Ильницкий и соавт. [21], нет другой группы канцерогенных соединений, которая в последние десятилетия изучалась бы столь пристально, как группа N-нитрозосоединений. В настоящее время изучено около 350 подобных соединений, из которых почти 90% оказались в опытах канцерогенными для животных. Установлено также, что некоторые нитрозосоединения обладают мутагенной активностью и способностью вызывать кожные заболевания. N-нитрозосоединения включают две основные группы: N-нитрозамиды и N-нитрозоамины, важнейшей особенностью которых является относительная простота их синтеза в живых организмах из предшественников (нитритов, нитратов, аминов и др.). Многочисленные исследования свидетельствуют о присутствии N-нитрозосоединений в поверхностных водах, причем в значимых концентрациях. Считается даже, что по своей распространенности в окружающей среде они уступают лишь ПАУ. Однако проблема нитритно-нитратного загрязнения поверхностных вод с онкогигиенической точки зрения изучена чрезвычайно слабо.

## 5. Синтетические поверхностно-активные вещества

К распространенным в городских реках поллютантам принадлежат синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ, или тензиды) [9, 51, 54]. В обиходе под ПАВ (тензидами) обычно подразумевают продукт, который входит в состав моющих и чистящих средств (детергентов). Тем не менее в структуре своего потребления тензиды, используемые в детергентах, составляют лишь около 50%. На самом деле ПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своему составу, относящихся к разным химическим классам и широко применяемых также в качестве эмульгаторов, при флотационном обогащении руд, как текстильно-вспомогательные вещества, в сельском хозяйстве, химической технологии (производство синтетического каучука, химического волокна), в металлообработке, строительной промышленности и др. Но, тем не менее, основным источником поступления их в водотоки в промышленно-урбанизированных районах долгое время являлись детергенты, представляющие собой относительно сложные смеси различных веществ (табл. 8). До недавних пор детергенты являлись существенным источником поставки в поверхностные водные объекты фосфора, натрия, отчасти серы и калия. Например, по данным итальянских исследователей [61], наибольшая доля фосфатов в водах р. Офанто была обусловлена разложением ПАВ.

Молекула тензида состоит из малополярного радикала (алкил, алкиларил и т. д.) и одной или нескольких полярных групп. В зависимости от свойств, проявляемых ПАВ при растворении в воде, их делят на анионоактивные, катионоактивные, амфолитные и неионогенные. До 60% применяемых в настоящее время тензидов - анионоактивные вещества, которые в водном растворе ионизируются с образованием отрицательно заряженных органических ионов. Типичным примером является мыло, состоящее, как правило, из соединений солей щелочных металлов (до 10%) с высшими жирными кислотами. Долгое время (до 1960-х гг.) наиболее используемым из тензидов был биохимически устойчивый тетрапропиленбензолсульфонат [38]. Сейчас широкое применение находят соли сернокислых эфиров (сульфаты,  $R - O - SO_3 - Me$ ) и соли сульфокислот (сульфонаты,  $R - SO_3 - Me$ ), где  $R = C_{12} - C_{18}$ , а  $Me$  - щелочной металл, обычно натрий).

Катионоактивные СПАВ, доля которых достигает 30%, представляют собой вещества, ионизирующихся в водном растворе с образованием положительно заряженных органических ионов (метиламин, этиламин, пропиламин и другие алифатические амины). Амфолитные СПАВ ионизируются в воде различным образом в зависимости от условий среды: в кислом растворе они проявляют катионоактивные свойства, в щелочном - анионоактивные свойства. Неионогенные СПАВ в водном растворе не образуют ионов. Они представляют собой высокомолекулярные продукты присоединения окиси этилена или окиси пропилена с соединениями, имеющими подвижный атом водорода (алкил-фенолами, жирными спиртами, кислотами, фенолами и т. д.).

Таблица 8. Типовые рецептуры универсальных моющих средств (стиральных порошков), % [33]

Группы активных веществ	Фосфатосодержащие средства	Безфосфатные средства
Тензиды: анионные неионные	5 - 10 1 - 5	5 - 10 1 - 5
Вещества, составляющие основу средств (усиливающие действие тензидов): Фосфаты (смеси полифосфатов с триполифосфатом натрия) Цеолит-А (алюмосиликат натрия) Поликарбоксилаты (продукты полимеризации мономеров акриловой и малеино вой кислот) Отбеливатели (пербораты и перкарбонаты) Стабилизаторы отбеливания (фосфонаты) Активаторы отбеливания (тетраацетилэтилендиамин) Ингибиторы пены Ингибиторы коррозии (щелочные силикаты, преимущественно натрия и калия) Ингибиторы вторичного загрязнения (химически модифицированные целлюлоза и крахмал) Оптические отбеливатели Ферменты (протеазы, амилазы и др.) Регуляторы (сульфат натрия) Отдушка Подкраска	15 - 25 0 - 30 0 15 - 30 0,2 - 2 0 - 4 1 - 5 2 - 7 1 - 4 0,1 - 0,3 0,3 - 1 2 - 20 0,05 - 0,3 0 - 0,001	0 15 - 25 0 - 6 15 - 35 0,2 - 2 1 - 4 1 - 5 2 - 7 0,5-2 0,1 - 0,3 0,3 - 1 2 - 20 0,05 - 0,3 0 - 0,001

В слабозагрязненных речных водах концентрации ПАВ обычно колеблются в пределах тысячных и сотых долей миллиграмма на 1 л воды; в зонах сильного загрязнения они могут достигать нескольких миллиграммов в 1 л воды. Мигрируют ПАВ в поверхностных водах в растворенном и сорбированном (на взвесах) состоянии, чрезвычайно интенсивно концентрируясь в поверхностной пленке воды [54]. Последнее явление - главная причина образования устойчивой пены на водной поверхности. Сорбция ПАВ взвесью обуславливает их накопление в донных отложениях, что, в свою очередь, не исключает вторичного поступления этих веществ в водную толщу [30].

Долгое время считалось, что ПАВ не являются высокотоксичными веществами. В последние годы получены многочисленные факты, свидетельствующие об их безусловной экологической опасности. Действие, оказываемое различными ПАВ, изменяется в широком диапазоне - от высокотоксичного до неспецифического, которое выражается в евтрофировании воды, в результате чего эти соединения косвенно влияют на водные биоценозы [44]. Важным следствием их повышенных содержаний в речных водах является изменение многих гидрохимических и гидрофизических процессов и параметров. Они существенно ухудшают кислородный режим водотоков и органолептические свойства природных вод.

Процессы деструкции многих ПАВ в природных водах происходят очень медленно, так как у микробного населения водных объектов отсутствует адаптация к этим веществам. Тем не менее они подвержены процессам биохимического окисления, скорость которых зависит от структуры

их молекул, температуры воды (чем выше температура, тем интенсивнее идет окисление), pH, содержания взвешенных веществ и т. д. К числу наиболее легко окисляющихся ПАВ относятся первичные и вторичные алкилсульфаты нормального строения, а наиболее трудно разрушаются алкилбензолсульфонаты, приготовленные на основе тетрамеров пропилена. Единственной группой организмов, вносящей реальный вклад в разрушение ПАВ в воде, являются бактерии.

Экспериментальные исследования свидетельствуют, что низшие гомологи анионных ПАВ практически полностью остаются в объеме воды, тогда как высшие практически полностью сорбируются взвешенными в воде минеральными частицами [54]. Присутствующие в поверхностных водах ПАВ способны формировать устойчивые хелаты с химическими элементами и оказывать на них десорбирующее действие. Многие ПАВ способствуют отмыванию прилипшей к твердым взвесям нефтяной пленки. Они, как отмечалось, интенсифицируют процессы пенообразования, что затрудняет гидравлическое осаждение взвеси. Анионные ПАВ способны образовывать с минеральными частицами тонкосuspendированные и коллоидные трудносаждающиеся взвеси. Все это способствует увеличению мутности воды, снижению фотосинтеза и содержания кислорода. В присутствии ПАВ растворимость в речной воде многих углеводов заметно повышается. Тензиды придают воде специфический горький привкус и мыльно-керосиновый запах, причем хлорирование воды еще более их усиливает. Некоторые алкиларилсульфонаты препятствуют растворению кислорода из воздуха, которое может уменьшаться примерно на 15% по сравнению с водой, не загрязненной ПАВ. Даже незначительная концентрация ПАВ в речной воде (0,05-0,1 мг/л) достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на взвешенных веществах – и донных отложениях [50].

Как и для многих поллютантов, для ПАВ в зонах влияния источников загрязнения характерна заметная временная вариабельность распределения. Так, по данным японских исследователей [74], суточная динамика концентраций неионогенных ПАВ в водах р. Сакаи в течение 1980-1982 г. достигала по амплитуде 3-кратных значений. Наблюдалась также тесная связь содержания ПАВ с распределением БПК, общим органическим углеродом, общим фосфором (коэффициенты корреляции 0,7 и более). Большую роль в колебании концентраций ПАВ играл расход воды. Исследования, выполненные на реках Сура и Алатырь, также свидетельствуют о существовании короткопериодной и сезонной динамики концентраций ПАВ в речных водах (табл. 9, 10) [59].

В водах р. Суры наиболее низкие концентрации СПАВ закономерно установлены для весеннего половодья, что может быть связано с разбавлением речных вод талыми, а также обусловлено более высоким содержанием в речных водах взвеси, что приводит к активной сорбции этих соединений и выводу их из раствора. Максимальные концентрации установлены для осеннего периода, отличающегося минимальными значениями мутности вод. Показательно, что наибольшая суточная неоднородность распределения СПАВ характерна для осени, что может быть связано с резкими изменениями температурного режима вод; более стабильное распределение – для летнего периода.

Таблица 9. Распределение ПАВ в водах р. Суры

Сезон	Концентрация, мг/л		Коэффициент вариации, %	Кратность ПДК, среднее (пределы)
	Среднее	Пределы		
Лето	0,150	0,08 - 0,20	20	0,3 (0,16 - 0,40)
Осень	0,184	0,125 - 0,260	50	0,4 (0,3 - 0,5)
Зима	0,160	0,10 - 0,20	31	0,32 (0,20 - 0,40)
Весна	0,055	0,05 - 0,07	37	0,02

*Примечание.* Створ наблюдения расположен выше пос. Бол. Березняки; приведены результаты 8-дневного периода наблюдения в каждый сезон.

Таблица 10. Распределение ПАВ в водах р. Алатырь

Сезон	Концентрация, мг/л		Коэффициент вариации, %	Кратность ПДК, среднее (пределы)
	Среднее	Пределы		
Лето	0,25	0,08 - 0,46	150	0,5 (0,20 - 0,92)
Зима	0,16	0,10 - 0,24	28	0,32 (0,20 - 0,50)
Весна	0,07	0,05 - 0,10	21	0,14 (0,10 - 0,20)

*Примечание.* Створ наблюдения расположен выше г. Ардатов; приведены результаты 8-дневного периода наблюдения в каждый сезон.

В водах Алатыря фиксируются в целом более высокие концентрации СПАВ. Максимальные уровни (приближающиеся к ПДК) и более динамичное распределение этих соединений установлено для летней межени, что может быть связано с неоднородность их поставки в поверхностные воды со сточными водами, с поверхностным стоком и другими источниками. Минимальные концентрации закономерно приурочены к весеннему половодью (разбавление и более активная сорбция взвесью).

## 6. Углеводы

Особую группу органических соединений, присутствующих в речных водах, составляют углеводы (мносахариды, дисахариды и полисахариды). Они являются важными природными веществами, способными образовывать сложные и простые эфиры; моносахариды с металлами дают алголяты (сахараты). Углеводы входят в состав всех живых организмов. В водах углеводы присутствуют в растворенном и взвешенном состоянии в виде свободных редуцирующих сахаров и сложных соединений, соотношение между содержанием которых определяется рядом факторов (интенсивностью процессов фотосинтеза, температурой, значениями рН, потреблением бактериями под действием ферментов и др.). Концентрация в речных водах свободных редуцирующих сахаров и сложных углеводов в пересчете на глюкозу составляет 100-600 и 250-1000 мг/л. Очень часто свободных редуцирующих сахаров больше, нежели сложных [20]. Как правило, наблюдается корреляция между содержанием углеводов и интенсивностью развития фитопланктона.

В естественных условиях в поверхностные воды углеводы поступают главным образом вследствие процессов посмертного и прижизненного их выделения водными организмами, а также

с поверхностным стоком в результате их вымывания из почв, горных пород, торфяников, с атмосферными осадками. В городские реки углеводы попадают со стоками пищевых (особенно дрожжевых, пивоваренных, сахарных) предприятий, целлюлозно-бумажных заводов и др.

### Заключение

В настоящее время в воде рек, испытывающих воздействие городов, содержатся разнообразные органические соединения, поступающие со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий, что кардинальным образом изменяет геохимию водотоков и их экологическое состояние и биологические особенности. Следует отметить, что на многие свойства речной воды оказывают влияние не только индивидуальные органические соединения, но и вся совокупность содержащегося в водах органического вещества (включая микроорганизмы и другие гидробионты), качественная структура которого в зонах техногенного загрязнения принципиально отличается от фоновых условий. Рост содержания в загрязненных речных водах легкоокисляющихся органических веществ приводит к заметной активизации деятельности аэробных микроорганизмов, потребляющих растворенный кислород, и, как следствие, к возникновению его дефицита. Увеличение общего количества органики в речных водах уменьшает их прозрачность, изменяет цвет, придает специфические запах и привкус, увеличивает альбедо загрязненных вод, способствует поглощению видимых лучей и т. д. В сточных водах содержатся разнообразные микроорганизмы, простейшие, гельминты, которые, поступая в реки, играют важную роль в формировании их гидрохимического режима и во многом определяют качество речных вод. Как правило, в речной воде, загрязненной органическими веществами, различные патогенные микробы размножаются намного быстрее, чем в чистой.

Обычно в загрязненных водах возникают новые биоценозы, за развитие которых ответственны в основном два механизма [31]: 1) угнетение роста и размножения или гибели типичных видов под воздействием неметаболитов, в результате чего в реках снижается видовое разнообразие и величина общей биомассы; 2) развитие конкурирующего перемещения исходных членов сообщества и чрезмерный рост новых видов, поддерживаемых загрязнением. Эти два механизма не всегда могут быть четко разграничены, тем более, что в результате биологических процессов самоочищения в загрязненных водах или в обогащенных органическим веществом донных отложениях могут выделяться продукты ферментации, токсичные для многих организмов.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в загрязненных речных водах часто заметно снижается относительное содержание природных органических веществ типа «водный гумус» и увеличивается доля техногенной органики, особенно низкомолекулярной, комплексообразующая способность которой в отношении ряда металлов намного ниже, чем у гумусовых веществ. Поэтому не исключено, что в условиях загрязнения могут преобладать (или, по крайней мере, активно формироваться) комплексы тяжелых металлов с неорганическими лигандами, а также ионные

формы, что может увеличивать токсичность многих из них. Известно, что комплексные (координационные) соединения некоторых металлов обладают высокой токсичностью (например, органические соединения ртути; комплексные соединения кадмия с некоторыми составляющими моющих средств обладают тератогенными свойствами). При их образовании происходит изменение свойств как лигандов, так и иона-металла-комплексобразователя, характерных для них в свободном состоянии [23]. Это, в свою очередь, существенно меняет реакционную способность соединений, поскольку координированный лиганд находится в особом химическом состоянии, при этом их геохимическое поведение удается предсказать далеко не всегда.

Безусловно, оценка экологического состояния речных систем в зонах влияния городов должна выполняться с учетом миграции в водах максимально широкого круга органических соединений, поступающих с промышленно-урбанизированных территорий в составе сточных вод и поверхностного стока.

#### Литература

1. Андрюков В.П. Глобальный цикл бенз(а)пирена // Тр. Института прикладной геофизики, 1982, вып. 41, с. 71-80.
2. Афанасьев М.И., Загрузина А.Н. Хлорированные диоксины в окружающей среде (обзор мировых данных) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Вып. 7. - Л.: Гидрометеодиздат, 1991, с. 81-99.
3. Батоян В.В. К исследованию самоочищения поверхностных вод от загрязнения нефтью // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. - М.: Наука, 1981, с. 128-133.
4. Башкин В.Н., Учватов В.П., Кудеяров А.Ю. и др. Эколого-агрогеохимическое районирование Московской области. - Пущино: ОНТИ НБЦИ РАН, 1992. - 170 с.
5. Бобовникова Ц.И., Дибцева А.В., Ковнацкий Е.Ф. и др. Влияние Серпуховского конденсаторного завода на загрязнение окружающей среды города // Тр. ИЭМ, 1990, № 18, с. 101-110.
6. Бродский Е.С., Клюев Н.А., Тарасова О.Г. и др. Хромато-масс-спектрометрическое исследование состава загрязнений воды Килийского рукава Дуная // Гидробиологический журнал, 1992, 28, № 5, с. 98-102.
7. Бруевич Т.С. Бластомогенность продуктов переработки нефти. - М., 1980. - 272 с.
8. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 4, кн. 2. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 651 с.
9. Волощенко О.И., Мудрый И.В. Гигиеническое значение поверхностно-активных веществ. - Киев: Здоровья, 1991. - 174 с.
10. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. - Л.: Химия, 1992. - 432 с.
11. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов: Справ. изд. - Л.: Химия, 1990. - 732 с.

12. Вредные химические вещества. Галоген- и кислородсодержащие органические соединения: Справ. изд. - СПб.: Химия, 1994. - 688 с.

13. *Галиулин Р.В., Башкин В.Н., Галиулина Р.А. и др.* Распределение стойких хлорорганических соединений в агроландшафтах различных регионов. Прикубанская низменность // *Агрохимия*, 1993, № 1, с. 111-116.

14. *Голубковская Э.К.* Биологические основы очистки воды. - М.: Высшая школа, 1978. - 268 с.

15. *Горелова Л.П.* Формы миграции нефтепродуктов в водотоках бассейна р. Москвы // Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния. Материалы XXVII Всес. гидрохим. сов., 11-13 мая 1978 г. Ч. 1. - Л.: Гидрометеиздат, 1979, с. 96-97.

16. *Губергриц М.Я., Трапидо М.А., Волль М.А.* Проблема неравномерности загрязнения канцерогенами экосистемы Балтийского моря // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана (МОНОК), т. 2. - Л.: Гидрометеиздат, 1985, с. 408-414.

17. *Дорожукова С.Л., Янин Е.П.* Экологические проблемы нефтегазодобывающих территорий (на примере Тюменской области) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2002, № 6, с. 57-92.

18. *Драчев С.М.* Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками. - М.-Л.: Наука, 1964.- 274 с.

19. *Зверев В.П., Варварина О.Ю., Путилина В.С.* Массопотоки нефтепродуктов в природных водах России // *Геоэкология*, 1996, № 2, с. 3-11.

20. *Зенин А.А., Белоусова Н.В.* Гидрохимический словарь. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 239 с.

21. *Ильницкий А.П., Королев А.А., Худолей В.В.* Канцерогенные вещества в водной среде. - М.: Наука, 1993. - 222 с.

22. *Курсо У.Э., Стом Д.И., Белых Л.И., Ирха Н.И.* Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере. - Таллин: Валгус, 1988. - 271 с.

23. *Кукушкин Ю.Н.* Соединения высшего порядка. - Л.: Химия, 1991. - 112 с.

24. *Левин Г.М., Пантелют Г.С., Вайнштейн И.А., Супрун Ю.М.* Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии. - М.: Металлургия, 1978. - 216 с.

25. *Лейте В.* Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод: Пер. с нем. - М.: Химия, 1975. - 200 с.

26. *Лембик Ж.Л.* О некоторых природных факторах деструкции бенз(а)пирена в пресноводных водоемах // Канцерогенные вещества в окружающей среде. - Л.: Гидрометеиздат, 1979, с. 56-60.

27. *Лукьяненко В.И.* Токсикология рыб. - М.: Пищевая промышленность, 1967. - 216 с.

28. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1971.

29. *Мамаев А.Б., Нестерова М.П., Удовенко А.В.* Об испарении нефтяных пленок с водной поверхности // Водные ресурсы, 1991, № 3, с. 192-195.
30. *Маняхина Л.Г.* Влияние синтетических поверхностно-активных веществ на качество воды р. Москвы // Тр. Моск. центра по гидрометеорологии и наблюдению природной среды Госкомгидромета, 1990, № 2, с. 105-109.
31. Микробиология загрязненных вод: Пер. с англ. - М.: Медицина, 1976. - 320 с.
32. *Михайлов Л.В.* Особенности загрязнения рек нефтепродуктами // Изучение процессов формирования химического состава природных вод в условиях антропогенного воздействия. Мат-лы XXVIII Всес. гидрохим. сов., май 1984. Ч. 1. - Л.: Гидрометеоиздат, 1987, с. 113-114.
33. Окружающая среда: энциклопедический словарь-справочник: Пер. с нем. - М.: Прогресс, 1993. - 640 с.
34. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека: Гигиенические нормативы. - М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1995. - 17 с.
35. *Петросян В.С., Сергеева Т.А.* Антропогенные органические вещества в природных водах России // Геоинформатика. - М.: Изд-во МГУ, 1995, с. 49-55.
36. *Пиковский Ю.И.* Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. - М.: Изд-во МГУ, 1993. - 208 с.
37. *Плескачевская Г.А., Бобовникова Ц.И.* Гигиеническая оценка загрязнения хлорированными бифенилами окружающей среды в Серпухове // Гигиена и санитария, 1992, № 7-8, с. 16-19.
38. *Поллер З.* Химия на пути в 3-е тысячелетие: Пер. с нем. - М.: Мир, 1982. - 401 с.
39. Полихлорированные бифенилы и терфенилы: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып. 2: Пер. с англ. - Женева-Москва: ВОЗ-Медицина, 1980. - 98 с.
40. *Ревелль П., Ревелль Ч.* Среда нашего обитания: Кн. 2. Загрязнение воды и воздуха: Пер. с англ. - М.: Мир, 1995. - 296 с.
41. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. - Л.: Гидрометеоиздат, 1988. - 224 с.
42. Россия: речные бассейны. - Екатеринбург: Изд-во «Аэрокосмозология», 1999. - 520 с.
43. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 2.: Пер. с англ. - Женева: ВОЗ; Москва: Медицина, 1987. - 325 с.
44. *Ставская С.С.* Взаимодействие ПАВ с организмами в водной среде // Химия и технология воды, 1990, 12, № 3, с. 265-272.
45. *Страдомская А.Г., Тарасова К.П., Семенов А.Д.* Полициклические ароматические углеводороды в природных водах и методы их определения. - Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1987. - 35 с.
46. Токсикологическая оценка галогенизированных ароматических соединений в связи с загрязнением подземных вод: Доклады рабочей группы ВОЗ: Пер. с англ. - М.: Медицина, 1981. - 67 с.

47. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. - М.: Стройиздат, 1978. - 590 с.
48. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспектива. - М.: Наука, 1993. - 266 с.
49. Федоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы // Успехи химии, 1990, 59, с. 1818-1866.
50. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. - М.: Мир, 1997. - 232 с.
51. Химия окружающей среды: Пер. с англ. - М.: Химия, 1982. - 672 с.
52. Химия промышленных сточных вод: Пер. с англ. - М.: Химия, 1983. - 360 с.
53. Хоменко А.Н., Лапина Т.П., Лебедева А.Т., Петросян В.С. Компонентный состав органических веществ некоторых рек // Гидрохимические материалы, 1990, т. 109, с. 35-45.
54. Черняева Л.Е., Черняев А.М., Шаманаев Ш. и др. Гидрохимия СПАВ (синтетических поверхностно-активных веществ). - Л.: Гидрометеиздат, 1982. - 141 с.
55. Цырлов И.Б. Хлорированные диоксины: биологические и медицинские аспекты: Аналитический обзор. - ГПНТБ СО АН СССР, 1990. - 209 с.
56. Экологическая химия: Пер с нем. - М.: Мир. 1996. - 396 с.
57. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде (эколого-гигиенические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1997. - 35 с.
58. Янин Е.П. Электротехническая промышленность и окружающая среда (эколого-геохимические аспекты). - М.: Диалог-МГУ, 1998. - 281 с.
59. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города. - М.: ИМ-ГРЭ, 2002. - 100 с.
60. Янин Е.П. Источники и пути поступления загрязняющих веществ в реки промышленно-урбанизированных районов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2002, № 6, с. 2-56.
61. Agostiano A., Caselli M., Della Monica M., Gatti C. Indagone sul fiume Ofanto. Nota 4. Determinazione di tensioattivi, fosfati e azoto minerale (NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>) // Inquinamento, 1979, 21, № 5, p. 75-80.
62. Bennett B.G. Exposure of man to environmental PCBs an exposure commitment assessment // Sci. Tot. Environ., 1983, 29, № 1-2, p.101-111.
63. Chevreuil M., Chesterikoff A., Letolle R. Modalites du transport des PCB dans la rivere Seine // Rev. sci. eua., 1988, 1, № 4, p. 312-337.
64. Dorner W.G. Phenole im Wasser // Umweltmagazin, 1983, 12, № 1, s. 69-70.
65. Doucette W.J., Johnson P.K., Caple R. Use of volatile chlororganics as a measure of the rehabilitation of the St. Louis River and Bay // J. Great Lakes Res., 1985, 11, № 1, p. 77-81.

66. *Harrison R.M., Perry R., Wellings R.A.* Effects of water chlorination upon levels of some polynuclear aromatic hydrocarbone in water // *Environ. Sci. Technol.*, 1976, № 10, p. 1151-1156.
67. *Hellmann H.* Verhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen in Fließgewässern // *Z. Wasser- und Abwasser-Fersch.*, 1985, 18, № 5, s. 210-216.
68. *Kaiser K.L.E., Lum Ken R., Comba M.E., Palabrica V.S.* Organic trace contaminants in St. Lawrence River water and suspended sediments, 1985-1987 // *Sci. Total Environ.*, 1990, 97/98, p. 23-40.
69. *Keith L.M.* Organic pollutants in water: identification and analysis // *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 15, № 2, c. 156-162.
70. *Kuntz K.W., Warry N.D.* Chlorinated organic contaminants in water and suspended sediments of the lower Niagara river // *J. Great Lakes Res.*, 1983, 9, № 2, p. 274-280.
71. *Ludzack F.J., Ingram W.M., Ettinger M.B.* Characteristics of a stream composed of oil refinery and activated sludge effluents // *Sewage Industr. Wastes*, 1957, № 29, p. 1177-1189.
72. *Moore J.W., Ramamorty S.* Organic chemicals in natural Waters. Applied monitoring and impact assessment. - N.Y. Inc.: Springer-Verlag, 1984. - 289 p.
73. *Rübelt C., Dietz F., Kickuth R. et al.* Schadstoffe in Wasser. Bd. 2. - Bonn: Harald Boldt Verl., 1982. - 168 s.
74. *Setsuda S., Naito S.* The seasonal and daily variations of concentrations in the Sakai River // *Jap. J. Water Pollut. Res.*, 1983, 6, № 5, p. 335-342.
75. *Wegman R.C.C., Van Den Broek H.H.* Chlorophenols in river sediments in the Netherlands // *Water Res.*, 1983, 17, № 2, p. 227-230.