

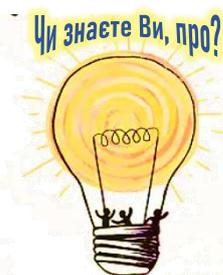


# ЗАБРУДНЕННЯ ВОДИ ТА ЙОГО НАСЛІДКИ

Вікторія БОГАТИРЕНКО,  
Наталія ПРИБОРА

кафедра хімії

Український державний університет імені Михайла Драгоманова



## Забруднення води як глобальна проблема

Тривалий час людство використовує водні ресурси як "стоки", куди скидає відходи, що виробляє. Така практика утилізації залишає більшість відходів не переробленими природно, що спричиняє забруднення. *Такі води називають стічними.*

*Стічні води визначаються як вода, що викидається після її забруднення різними способами та містить відходи, тобто рідкі, розчинені або тверді речовини.*

Стічні води є поєднанням комунальних та промислових відходів, що передаються річками, а також підземних вод, поверхневих вод та зливових вод, які, зрештою, опиняються і накопичуються у морях та океанах. За підрахунками, 80% забруднювачів, що потрапляють у прибережні води, головним чином із наземних джерел, передаються річками. В свою чергу, це впливає на опади, поверхневі та підземні води, а також деградацію екосистем.

Забруднення води наразі розглядається як глобальна проблема, і якщо люди не почнуть діяти, наслідки будуть серйозними. Всесвітня організація охорони здоров'я стверджує, що понад 2 мільярди людей у світі живуть у країнах з дефіцитом води, а це означає, що ці люди використовують як основне джерело забруднену питну воду.

Щодня понад 2 мільйони тон стічних вод, промислових та сільськогосподарських відходів потрапляють у світові води. Це рівноцінно вазі взятого разом всього населення Землі. Лише в Сполучених Штатах, за даними журналу "Earth Island Journal", у природні водойми щорічно скидається біля 120 мільйонів тон забруднювачів. У штаті Мехіко (Мексика) стічні води утворюються зі швидкістю близько 30 м<sup>3</sup> в секунду (м<sup>3</sup>/с), причому біля 19 % з них відкидаються безпосередньо без будь-якого очищення.

Вважають, що кожен літр стічних вод забруднює щонайменше 8 літрів прісної води. На основі цього співвідношення обчислено, що близько 12 000 км<sup>3</sup> водних ресурсів земної кулі не доступні для використання щороку. Якщо ця цифра відповідає зростанню населення, а очікуваний ріст населення до 2050 року становить 9 мільярдів, то водні ресурси світу будуть зменшуватись приблизно на 18 000 км<sup>3</sup> кожний рік.



## Проаналізуймо сумні факти про те, якими речовинами людина забруднює гідросферу Землі та які наслідки це має.

### Речовини, якими ми забруднюємо воду

За даними Організації економічного співробітництва та розвитку (ОЕСР), наразі на світовому ринку представлено близько 100 000 різних хімічних речовин. Тільки в Європі біля 10 000 хімічних речовин у кількості понад 10 тонн виробляється та продається щорічно. За підрахунками, від 1 до 3 відсотків цих хімічних речовин є проблематичними.

**Екологічно значимі забруднювачі** включають речовини, які викидаються в навколишнє середовище під час спалювання нафти, гірничої діяльності, а також з промисловими і сільськогосподарськими скидами, побутовими стоками та твердими побутовими відходами (ТПВ). Серед цих речовин особливі групи складають «важкі метали», пестициди, добрива, стійкі органічні забруднювачі, відомі як SOZ або CO3 тощо. Наприклад, лише в США промисловість щорічно виробляє близько 36,3 мільярда кг небезпечних органічних забруднювачів, і лише близько 10 % з них утилізуються екологічно.

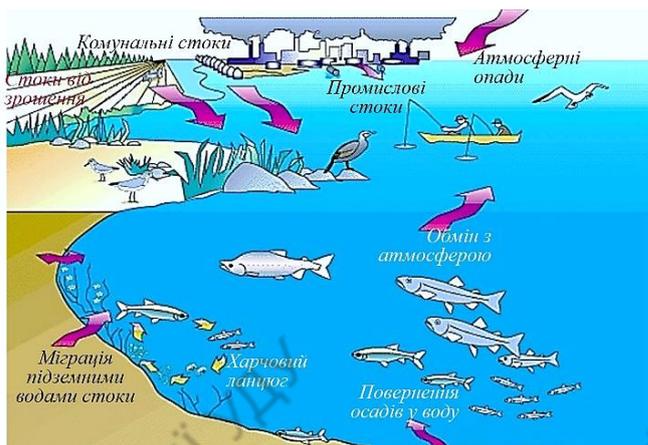


### Стійкі органічні забруднювачі

Стійкі органічні забруднювачі (SOZ, CO3) – це органічні хімічні речовини, які можуть зберігатися в навколишньому середовищі протягом тривалого періоду. Резистентність, токсичність, біоаккумуляція та перенесення на великі відстані – чотири основні властивості SOZ. Вони погано розчиняються у воді і добре розчиняються в ліпідах (звідси термін "ліпофільні"), що зумовлює їх біоаккумуляцію в жирових тканинах живих істот. Завдяки процесу, відомому як «ефект коника-стрибунця», їхня напівлетючість дозволяє їм легше переміщуватись у повітрі на великі відстані або поглинатись твердими частинками, присутніми у повітрі або воді.



**Ці властивості роблять SOZ високотоксичними для всіх живих організмів: рослин, тварин та людей.**



*Стойкі органічні забруднювачі надзвичайно шкідливі, оскільки вони просочуються в ґрунті та підземні води, а зі стоками потрапляють у річкові та озерні води, морські басейни. Люди в основному поглинають SOZ з їжі та питної води, а також з повітря (коли вдихають частинки пилу) та через шкіру (при прямому контакті з хімічними речовинами).*

Найвищі концентрації SOZ зазвичай трапляються у морських ссавців та людей, які перебувають у верхній частині харчового ланцюга. До SOZ відносять такі групи речовин:

- 1) *пестициди*: DDT, ацетохлор, карбарил, диметаклор тощо;
- 2) *промислові хімікати*: поліфторовані сполуки (PFOS, PFDA, PFOA); поліхлоровані, полібромовані біфеніли (ПХБ, ПББ); поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПЦАВ), ароматичні аміни (АА) та їх похідні тощо;
- 3) *діоксини* та діоксиноподібні речовини – небажані продукти процесів виробництва та згоряння.



### **Пестициди як найбільш небезпечна група SOZ!?**

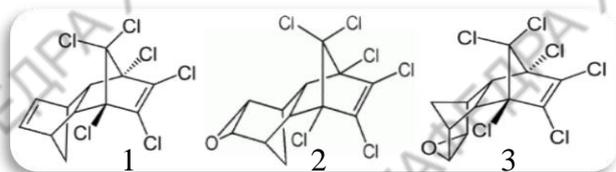
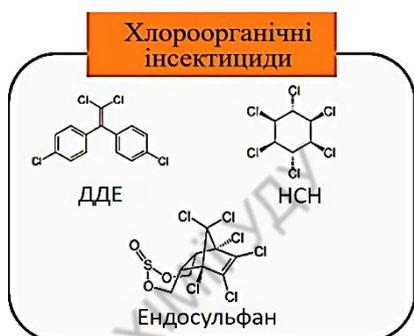
Використання в сільському господарстві є основною причиною забруднення води пестицидами, оскільки сільськогосподарські культури в основному вирощуються у водних умовах. У всьому світі налічують понад 1000 пестицидів: *гербіциди*, що згубно діють на рослини - бур'яни; *інсектициди*, за допомогою яких можна суттєво знижувати численність комах – шкідників садових та городніх культур; *фунгіциди*, які допомагають у боротьбі з грибковими ураженнями рослин. Розробляються також *акарициди* (для

знищення кліщів), *молюциди* (боротьба з равликами), *нематоциди*, *альгіциди* тощо. Близько 5,6 мільярдів пестицидів використовуються по всьому світу щорічно. На даний час у світі виробляється понад 4,10 мільйонів тон пестицидів, з яких 47,50 припадає на гербіциди, потім – інсектициди (29,50%), фунгіциди (17,50%) та інші (5,50%). Але виявляється, що лише 0,1% з них досягають цільових організмів (шкідників, бур'янів тощо)!



### Почнемо з інсектицидів

**Інсектициди** – це речовини, які забезпечують хімічний контроль над розмноженням і розвитком шкідливих комах. Усі відомі інсектициди можна розподілити на чотири великі групи: хлоро- та фосфоорганічні інсектициди, піретроїди та неонікотиноїди.



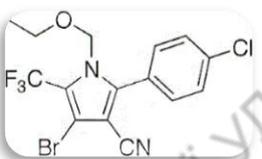
Найбільш відомим й історично першим **хлороорганічним** інсектицидом є славнозвісний ДДТ (дихлородифенілтрихлорометилметан), про історію застосування якого ми поговоримо нижче. Поширена його побутова назва ДДТ – «Дуст».

Одними з перших хлороорганічних інсектицидів були також альдрин (1), дільдрин (2) та ендрин (3), синтезовані німецьким хіміком Куртом Альдером у 1946-1949 рр. І вже з 1948 року почалося промислове одержання цих пестицидів. Ці речовини застосову-

валися як кишкові та контактні інсектициди, зокрема: альдрин – для боротьби з сараною (*Schistocerca gregaria*), термітами (*Isoptera*), кукурудзяним жуком (*Diabrotica*); дільдрин – для боротьби з ґрунтовими шкідниками, а ельдрин – для боротьби з такими шкідниками як гусінь та тля на кукурудзі, цукровому буряку, бавовнику та інших сільськогосподарських культурах.

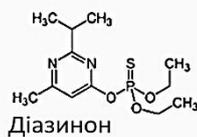
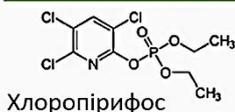


*Альдрин, дільдрин та ендрин виявились високотоксичними відносно холоднокровних тварин (ракоподібні, земноводні та риби). Сьогодні ці інсектициди повністю заборонені до використання, виробництва та реалізації.*



Найпопулярніші і широко використовувані сьогодні хлоро- та флуороорганічні інсектициди – це *хлорофенапір*, *індоксакарб* і *луфенурон*, які мають інші різні механізми дії. Наприклад, інсектицид *хлорофенапір* діє на мітохондрії клітин комах, на мембранах яких пригнічує трансформацію ферменту – багатофункціональну оксидазу комах.

### Фосфороорганічні інсектициди



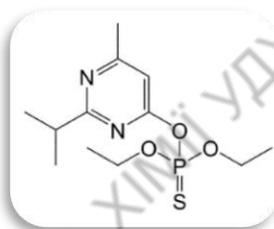
**Фосфороорганічні інсектициди** – найпоширеніші високоефективні інсектициди, які використовуються вже протягом більше 60 років. Фосфороорганічні інсектициди отруюють комах та інших членистоногих шляхом пригнічення специфічного ферменту (ацетилхолінестерази, AchE), який має вирішальне значення для передачі нервових імпульсів.



*Нейротоксичний механізм їх дії є універсальним для всіх живих істот, тому усі хребетні – земноводні, риби, птахи та ссавці чутливі до отруєння.*

У всіх цих тварин гостре отруєння інсектицидами викликає тремор, судоми і в кінцевому підсумку смерть.

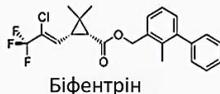
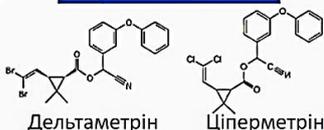
Одним з них є *фосфороорганічний* пестицид *діазинон*. Уперше цей інсектицид був зареєстрований у США в 1956 р.: він застосовувався для знищення мурах та гризунів. Згодом препарати на основі діазинону почали широко використовувати у сільському господарстві й у житлових приміщеннях як дієвий засіб проти комах, мишоподібних гризунів, проти ектопаразитів домашніх і свійських тварин.



**Піретроїди** – це продукти природних піретринів, отримані з рослини *Chrysanthemum cinerariaefolium*.

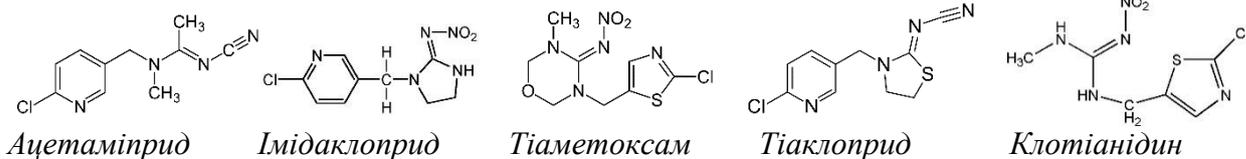
Вони складаються з естерів хризантемової кислоти (виділеної з квітки хризантеми) та спиртів, а також їх похідних. Високотоксичні та швидкодіючі інсектициди з класу *піретроїдів*, наприклад *біфентрин*, впливають на нервову систему комах-шкідників і ефективно діють на всі стадії розвитку комах: яйця, гусінь (німфи) та імаго. Вони спричиняють сильне збудження шкідника з наступним паралічем.

### Піретроїдні інсектициди

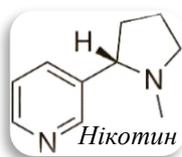


*Однак, піретроїди є отруйними для таких корисних комах як бджоли, дракози, однокітці, а також для деяких безхребетних, які є основою водних та наземних харчових ланцюгів. Через це піретроїди мають сильний отруйний вплив на водне життя, суттєво знижуючи морські популяції.*

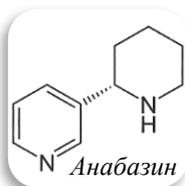
**Неонікотинοїди** є групою високоефективних «нервових» інсектицидів, які в організмі комах утворюють речовини, здатні зв'язувати рецептори нервових клітин і порушувати передачу нервових імпульсів. Сучасні неонікотинοїди на ринку зареєстровані з 1999 року, а до 2004 року список дозволених до застосування інсектицидів цієї групи включав вже 11 препаративних форм на основі п'яти активних речовин: *імдаклоприд* ( $C_9H_{10}ClN_5O_2$ , конфідор), *ацетаміприд* ( $C_{10}H_{11}ClN_4$ , моспілан), *тіаметоксам* ( $C_8H_{10}ClNO_3S$ , актара), *тіаклоприд* ( $C_{10}H_9ClN_4S$ , каліпсо) і *клотіанідин* ( $C_6H_8ClN_2O_5S$ ):



Їх використовують для протруєння, обробки листя для боротьби з сисними і листогризучими комахами (попелиці, цикадки, білокрилки, трипси, рисові довгоносики, колорадський жук та ін.), а також з ґрунтовими шкідниками (крихітка бурякова, ковалики тощо). Ці інсектициди мають малу фітотоксичність і токсичність щодо ссавців.



Препарати *нікотини* природного походження відомі здавна. Їх одержували настоюванням листя махорки і тютюну *Nicotiana tabacum*, який у Європу (Париж) як засіб для медичних застосувань був завезений з Бразилії ще в 1560 році. На ссавців, у тому числі і людину, нікотин діє як стимулятор, що і зумовлює, наприклад, сильне звикання до тютюнопаління. За даними Американської асоціації серця **«звикання до нікотину є історично однією з тих шкідливих звичок, побороти які найважче»**. Фармакологічні та поведінкові риси звикання до тютюну аналогічні рисам звикання до таких наркотиків, як героїн та кокаїн. Під час тютюнопаління з середньої сигарети в організм, поступає приблизно 1 мг нікотину.



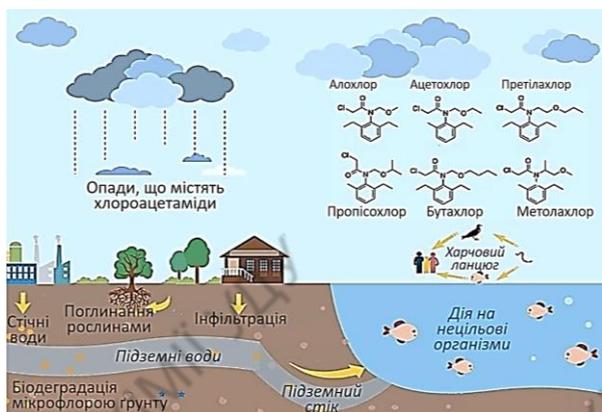
Перші **хімічно синтезовані** анабазин і нікотин почали застосовувати в боротьбі з комахами-шкідниками ще до Другої світової війни. Вони мали більшу токсичність для комах, але за певних умов могли спричинити шок і у людини. З пестицидами, які використовуються агрономами, більш детально можна

ознайомитись за посиланням: [https://agronomok.com.ua/template/information/pesticide\\_classes.php](https://agronomok.com.ua/template/information/pesticide_classes.php)



## Продовжимо знайомитись з пестицидами. Група гербіцидів

**Гербіциди** – це речовини, які забезпечують хімічний контроль над ростом бур'янів. Гербіциди також можуть виноситись стоками після зрошення і поширюватися з сільськогосподарських районів до навколишнього середовища. *Горизонтальний рух* водорозчинних гербіцидів та їх концентрування у зв'язаній ґрунтовими частинками воді, здатної переміщуватись уздовж похилої поверхні, називається їх *поверхневим стоком*. Гербіциди разом з ґрунтовими водами можуть рухатись також у *низхідному напрямі* в глибокі шари ґрунту, що відомо як *інфільтрація*, – це вже становить потенційну загрозу забруднення ґрунтових і підземних вод. Інфільтрація може збільшуватись, якщо вода проникає через піщаний ґрунт або гербіцид розчиняється у воді; якщо дощі випадають одразу після зрошення, а гербіцид не сильно утримується ґрунтом.



Виявилось, що лише 45 % гербіцидів досягають цільових рослин, тоді як 40 % виносяться з водою, а 15 % досягають ґрунту. Міграція гербіцидів у поверхневу воду через стік, вилуговування в ґрунтові води і накопичення у краплях води в повітрі згубно впливає на всі живі організми. Якщо стік (який в основному залежить від кількості опадів та зрошувальної води, що випадає на поле) швидше, ніж поглинання гербіцидів ґрунтом, то більше 5% від загальної кількості гербіцидів забруднюють поверхневі води навколишнього середовища.

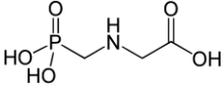
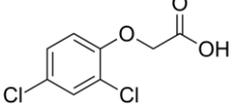
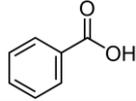
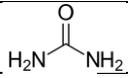
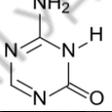
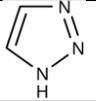
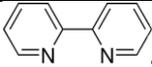
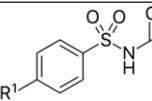
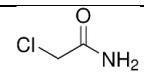
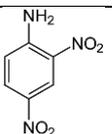


Застосування історично першого гербіциду «Раундап» на основі гліфосату (таблиця) постійно зростає з тих пір, як він був уперше синтезований у 1950 р. швейцарським хіміком, доктором Анрі Мартіном. Спочатку його гербіцидна здатність не була відома. Як гербіцид він став використовуватись лише з 1970 року. У 1974 році препарат отримав дозвіл у США, а незабаром після цього – в усіх європейських країнах. Препарат Roundup (RDT)

вперше був випущений на американський ринок для боротьби з бур'янами в області цукрової тростини, кави та рослин роду Citrus лише у 1998 році.

Таблиця

### Гербіциди, що використовують найчастіше

Група хімічних речовин	Хімічні та/або торгові назви	Хімічна формула	Дія на рослини-бур'яни
<b>Фосфороорганічні сполуки</b>	Гліфосат / Раундап, Ураган		Інгібує синтез ароматичних амінокислот
<b>Похідні карбонових кислот</b>	2,4-дихлорофеноксіацетова кислота / 2,4-Д		Блокують процес фотосинтезу та виробництва енергії
	Бензойна кислота / Дикамба		
<b>Сечовина</b>	Сечовина / Карбамід, Діурон		
<b>Діазини</b>	Піридазинон та його похідні		Блокують процес фотосинтезу та виробництва енергії
<b>Триазин та його похідні</b>	Атразин Симазин		
<b>Триазинон та його похідні</b>			Руйнують пігмент хлорофіл
<b>Триазол та його похідні</b>	Амітрол		Руйнують клітинну мембрану
<b>Біпіридилін та його похідні</b>	Паракват, Дикват		Руйнує клітинну мембрану
<b>Сульфонілсечовина та її похідні</b>	Метсульфурон метил (сарацин, ЗП); амідосульфурон (амадон, ВГ); тифенсульфуронметил (оріон, ВГ)		Пригнічення утворення амінокислот Зменшення утворення воску кутикули та пригнічення росту пагона
<b>Тіокарбамати (ізотіоціанати)</b>	Акваті, Просульфокарб, ЕРТС.	$R-N=C=S$	
<b>Хлороацетамід</b>	Диметенамід-П, Пропаніл, Ацетохлор, S-Метолахлор, Алахлор, Метазахлор		
<b>Динітроанілін</b>	Пендиметалін, Трифлуралін		Пригнічує поділ клітин у коренях рослин

У 2012 році в Таїланд було імпортовано 100 000 тон гліфосату, з яких за оцінками тільки 0,1% досягли цільових організмів. Решта потрапила в навколишнє середовище. Коли гліфосат потрапляє в ґрунт, він адсорбується на поверхні часточок глини, але не поглинається піском, що стає причиною забруднення водного середовища – як поверхневих, так і підземних вод. Відповідно водні організми піддаються впливу та забрудненню гліфосатом; в



синергізуються (підсилюють токсичність один одного) і дають більший комбінований ефект.

Пестициди та їх метаболіти можуть потрапляти у питну воду та ґрунтові води через поверхневий стік, «промивання» ґрунтів дощовою водою, снігом та зрошенням (інфільтрацію), та відкладення на поверхні або в тканинах рослин. Особливо це стосується людей, які проживають у сільськогосподарських районах, де найчастіше використовуються пестициди, оскільки близько 95 % цього населення залежать від ґрунтових і підземних вод для пиття.

До середини 1970-х років вважалося, що ґрунт діє як захисний фільтр, який заважає пестицидам досягати підземних вод. Дослідження показали, що це не так. Пестициди можуть дістатися до водоносних горизонтів під землею внаслідок використання на полях, просочення забруднених поверхневих вод, випадкових розливів та витоків, неправильної утилізації та навіть через відходів у свердловини.



### **Від триумфу до трагедії: історія інсектициду ДДТ**

ДДТ – один із найвідоміших пестицидів. Небагато сполук мають таку суперечливу історію, як цей інсектицид. Його синтезував у

1874 році Отмар Зайдлер (Австрія). Протягом десятиліть після цього він залишався однією з багатьох непотрібних хімічних сполук. І тільки 1939 року Пауль Герман Мюллер зі Швейцарії виявив, що ДДТ чинить смертельний вплив на комах, які є переносниками серйозних захворювань людини.

З цього моменту почався справжній «бум» його використання і в сільському господарстві, і для лікування людей. Протягом багатьох десятиліть ДДТ використовували широко і часто надмірно. Його вихваляли як «чудодійні ліки» і він досяг свого розквіту, проливаючись, як дощ, на великі поля по всьому світу. Однак до середини 1950-х років учені почали помічати появу стійких до нього видів, зокрема комарів. У 1960-х роках помітили, що почалася масова загибель комах-запилювачів, птахи отримували неврологічні ушкодження.



### **Виникло важливе питання «чи можемо ми бути наступними?».**

Стало очевидно, що в природі немає механізмів для швидкого розпаду ДДТ на менш токсичні речовини. Наприклад, період його напіврозпаду у водному середовищі становить до 150 років, але його токсичність не зникає і після розкладання. Він десятиліттями накопичується у





воді та ґрунті, а далі – у рослинах, птахів та тваринах, які їх споживають, просуваючись харчовими ланцюжками, доки його кількість не досягне смертельних рівнів. Особливо небезпечним ДДТ виявився для птахів.

Уперше про це дізнався весь світ після виходу в 1962 році книжки американської морської біологині Рейчел Карсон «Мовчазна весна». Історія, яку розповіла в книзі Рейчел Карсон, стала початком всесвітнього руху за охорону довкілля.

Виявилися небезпечними навіть сигарети: аналіз показав, що їхній дим містив ДДТ. А проведені нещодавно дослідження довели взаємозв'язок між вмістом ДДТ у крові матерів і народженням дитини з аутизмом.

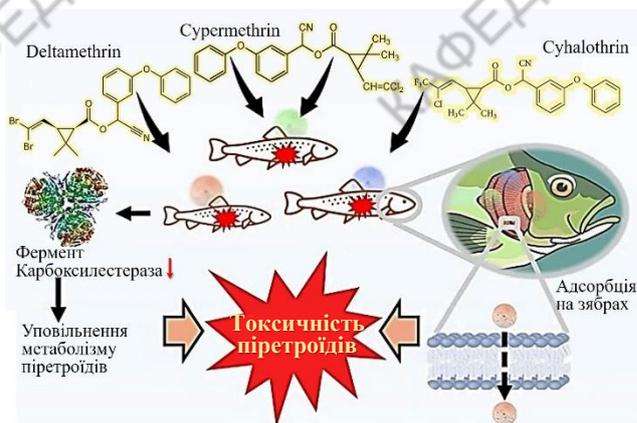
1940-х і 1950-х роках ДДТ у складі сульфатно-кислотних відходів був скинутий в океан поблизу берегів Південної Каліфорнії – біля острова Каталіни і берегів Палос-Вердес (скинуто було 100 тонн відходів). Через понад 50 років виявилось, що концентрації ДДТ були найвищими поблизу океанічних відкладень – «сміттєвих звалищ» – місць початкового скидання. Риби, виловлені з місць, в яких у морському дні визначались вищі рівні ДДТ+, також містили вищі концентрації пестициду, особливо донні риби.

Сьогодні відомо біля 45 сполук, які утворюються внаслідок тривалого розкладання ДДТ. Деякі з них є більш токсичними за ДДТ.



*Отже, пестициди негативно і сильно впливають на водні організми, які фізіологічно піддаються їх впливу, а наслідки їх біоаккумуляції опосередковано змінюють харчову мережу в прісноводних і морських басейнах.*

Ефект пестицидів класу *органофосфатів* проявляється у зменшенні кількості зоопланктону, збільшенні біомаси фітопланктону та зменшенні розмірів пуголоків. Дія *неонікотиноїдів та піретроїдів* проявляється у зменшенні кількості зоопланктону за практично не змінної кількості фітопланктону або розміру пуголоків.



Риба слугує показником цих забруднювачів водного середовища, оскільки близько 50 % пестицидів залишаються в рибі понад 30 днів. Виявилось, що зябри риб – це основні органи, за допомогою яких піретроїдні пестициди легко засвоюються і уражають тканини таких органів як печінка, нирки, м'язи, а на клітинному рівні – ДНК та ліпіди клітинних мембран. Крім того, у риб немає ферменту (карбоксилестерази), який метаболізує піретроїди, що і забезпечує тривалу токсичність впливу цих пестицидів.

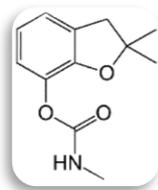
Синтетичні піретроїди потрапляють у ґрунт з ґрунтовою водою і за регулярного використання цих інсектицидів пригнічується корисна мікрофлора ґрунту і знижується його родючість.

Зворотний бік поширення органофосфатного пестициду *діазинону* першими відчули у США. Швидке накопичення діазинону у сполучених із міськими стоками забруднених річках та водних організмах (рибах, креветках, молюсках) стало причиною чисельних випадків масової загибелі птахів, розвитку неврологічних та психічних розладів у людей. Наприкінці 1980-х років було зареєстровано щонайменше п'ять випадків, коли цілі зграї казарки канадської (*Branta canadensis*) були вбиті за лічені хвилини, коли птахи харчувалися травою на полях для гольфу (<https://status.libretexts.org/>).

У водному середовищі діазинон утворює похідні, зокрема *сульфотен та монотен*, стійкіші та токсичніші за сам діазинон у 300 і 2500 разів відповідно. Тому з 1998 року його застосування було заборонено і препарати на його основі виведені з ринку країн Євросоюзу.



*Діазинон виключено зі списку дозволених активних речовин, а застосування похідних діазинону обмежено практично на 80 %.*



*З усіх пестицидів, використовуваних останнім часом у сільському господарстві, карбофуран, ймовірно, спричинив найбільшу нецільову смертність птахів та інших диких тварин.* Він може потрапляти навесні у поверхневі води і, якщо ґрунт і вода є кислими, це значно знижує швидкість розпаду карбофурану на менш токсичні хімічні речовини. Для карбофурану була задокументована велика кількість токсичних інцидентів, наприклад:

- Понад 2000 лапландських довгих подорожників (*Calcarius lapponicus*), в'юрків (*Fringilla Montifringilla*), загинули після вживання гранул карбофурану на щойно посадженому полі ріпаку в Саскачевані в травні 1984 року.

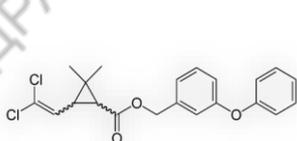
- Близько 1200 птахів, переважно горобцеподібних вівсянок саванових (*Passerculus sandwichensis*), були вбиті гранульованим карбофураном на полях ріпи та редьки в Британській Колумбії у вересні 1986 року.
- Більше 1000 зелено-крилатих чирянок американських (*Anas carolinensis*) були вбиті протягом декількох годин після посадки на затопленому полі ріпи в Британській Колумбії восени 1975 року.
- Щонайменше 50 крижнів (*Anas platyrhynchos*) та шилохвостів північних (*Anas acuta*) були отруєні в затопленому полі в Британській Колумбії в грудні 1973 року.
- 2450 мертвих свищів американських (*Mareca americana*) знайшли через день після обприскування поля люцерни в Каліфорнії в березні 1974 року.

Небажані наслідки для довкілля відзначаються і внаслідок застосування неонікотиноїдів («неоніки»), що пов'язано з високим ризиком для медоносних бджіл (було доведено у 2013 році). Чисельність цих життєво важливих запилювачів сильно знижується через синдром, який називають розладом колапсу колонії.

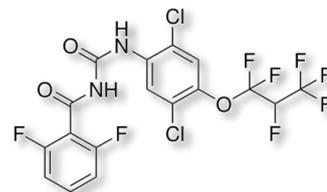
### Чи можуть бути пестициди корисними?



Пестициди на основі *перметрину* високотоксичні для комах та водних тварин, проте мало токсичні для людей. Тому *перметрин* застосовують як лікарський препарат для лікування корости і боротьби з вошами, кліщами та комарами. Його використовують у тропічних районах для запобігання захворюванням, що передаються комарами, таким як гарячка денге та малярія. Він входить до списку основних лікарських засобів Всесвітньої організації охорони здоров'я.



На початку 1990-х років, з'явився інсектицид *луфенурон*, який став першими для тварин ліками, що могли безпечно, ефективно і надійно розірвати життєвий цикл бліх і покласти край їх навалом. Це бензоїлфенілсечовина, яка інгібує синтез хітину і більш відома як інгібітор розвитку комах (IDI). Інгібування синтезу хітину зупиняє вилуплення яєць бліх.



Коли луфенурон вводили всім домашнім тваринам у будинку, зараження блохами усувалось протягом 60 днів. Сьогодні ветеринари мають доступ до ізоксазолінів – новітнього покоління ліків, які вбивають дорослих бліх і кліщів. Застосування луфенурону разом з ізоксазоліном збільшує термін дії і одночасне швидке знищення дорослих бліх і запобігання зараженню довкілля.



Інсектицид *тебуфенозид* (торгова назва Confirm™) має високу селективність щодо шкідників-дефоліантів лісу, таких як непарний шовкопряд, гусениці наметового шовкопряда, листокрутки, кілкоподібна міль і капустяний п'ядун. Після потрапляння в тіло шкідника пестицид протягом кількох годин імітує один з гормонів комах, 20-гідрозієкдизон, який регулює розвиток гусениці і, що найважливіше, запускає процес її линяння. Пестицид спонукає гусениць передчасно линяти і, таким чином, припиняти харчування, що призводить до їх смерті. Щодо інших організмів він не токсичний, оскільки кінцевими продуктами розпаду тебуфенозиду є спирти, карбонові кислоти та кетони з низькою токсичністю. У 1998 році Агентство з охорони навколишнього середовища США (EPA) присудило компанії Rohm and Haas (Філадельфія, США, існує з 1909 року), яка відкрила його, *Президентську премію «Green Chemistry Challenge Award» в галузі зеленої хімії* за свою розробку.

## Високотоксичні органічні речовини, які є в сучасних матеріалах, харчових продуктах та в продуктах промислових виробництв

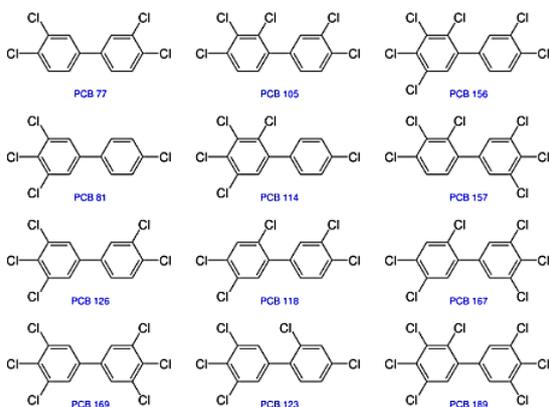
Чи знаєте Ви про?



### Перхлоровані та поліхлоровані сполуки

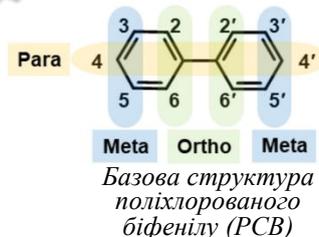
#### Поліхлоровані біфеніли (ПХБ або РСВ)

представляють групу з 209 різних хімічних сполук з загальною формулою  $C_{12}H_{(0-9)}Cl_{(1-10)}$ , які є типовими



токсичними речовинами для навколишнього середовища. Наприклад: 4,4'-дихлоробіфеніл включає дифеніл-структуру з двома замісниками – атомами Хлору – по одному біля кожного з 4 атомів Карбону у двох зв'язаних між собою ароматичних кільцях з утворенням біфенільної групи. (<https://www.epa.gov/pcb/learn-about-polychlorinated-biphenyls>).

РСВ почали виробляти з 1929 року до заборони на виробництво в 1979 році. Згідно з доступними звітами, з 1930 року у світі було вироблено та





більші. За шведськими дослідженнями у зразках крові людини, взятих з 1994 по 2000 рік, середня концентрація PFOS була в 20-50 разів вищою за



концентрацію поліхлорованих біфенілів, і приблизно в 300–450 разів вища, ніж концентрація гекса-хлоробензену ( $C_6Cl_6$ ) – двох типів «класичних» органічних забрудників, які вважаються небезпечним вже протягом десятиліть.

Великі концентрації PFOS потрапляють у річки з муніципальних та промислових очисних споруд, які не можуть видалити з води ці речовини. Потім річки, наприклад у Німеччині, змивають їх в Північне море. Звідси вони переносяться основними течіями Північного моря та Атлантичного океану до Арктики. Там їх поглинають водні організми. Таким чином PFOS та PFC, потрапляють у харчовий ланцюг, біоакумулюються у великих істотах і, зрештою, в органах білих ведмедів і людей.

## Особливе занепокоєння сьогодні викликають також феноли, фталати, формальдегід

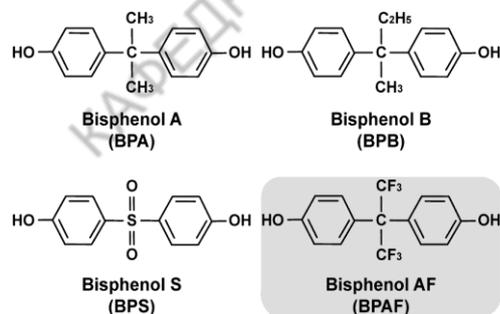
### Феноли



**Бісфеноли (BP)** – це речовини, які синтезуються у великих кількостях для використання переважно у виробництві полікарбонатних (65 %) пластмас і епоксидних смол (30 %).

Деякі стоматологічні герметики та композити також містять BP.

Перші наукові дані про **бісфенол А (BPA)** були опубліковані в 1905 році Томасом Цинке з Університету Марбурга в Німеччині. У 1957 році комерційне виробництво BPA розпочалося у Сполучених Штатах, а потім у Європі (з 1958 року), що збіглося зі зростанням використання пластмас.



*Значний інтерес до BPA пов'язаний з його здатністю пригнічувати окисну дегградацію пластмас в умовах впливу УФ-випромінювання.*

Бісфенол А є вкрай токсичним для організму, оскільки порушує дію ендокринної системи організмів. Водною він вимивається з пластиків і потрапляє в їжу.



Він вимивається:

- 1) із захисних внутрішніх покриттів консервних банок, які виготовлені з епоксидної смоли;
- 2) зі споживчих продуктів, таких як посуд з полікарбонату, контейнери для зберігання продуктів харчування, пляшки з водою та дитячі пляшки.

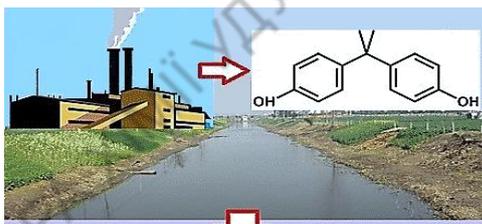


*Ступінь, до якого ВРА вимивається, наприклад, з полікарбонатних пляшок у воду, залежить більше від температури рідини або пляшки, ніж від віку тари.*

***Не можна наливати гарячу воду у пластиковий посуд!***

Деякі виробники замінюють ВРА на бісфенол-S (BPS) або бісфенол-F (BPF). Проте, навіть невеликі концентрації BPS і BPF можуть завдавати шкоди аналогічно ВРА.

Розчинність ВРА, BPF і BPS у воді пояснюється їхніми гідрофільними



властивостями. Навіть незначні концентрації БФА в поверхневих водах, визначені, наприклад, у Китаї – 96 нг/л, Кореї – 5,7/10,2 нг/г, США – 5,1 нг/г та Японії – 8,2 нг/г, вже вказують на забруднення вод і необхідність їх очищення. Період напіврозпаду бісфенолів у воді становить від 66 до 160 днів. Вміст бісфенолів у воді незначний, проте водні організми здатні до біоаккумуляції та біонакопичення бісфенолів у набагато більших кількостях.

ВРА виявляється в природному середовищі з 1990-х років і в даний час надзвичайно поширений. Це насамперед забруднювач річок; він також був виявлений у морському середовищі. Основними джерелами забруднення ВРА, BPF і BPS водного середовища (прісної води, ґрунтових вод, питної води) є виробничі потужності, що синтезують бісфеноли, звалища відходів, скидання стічних вод, очисні споруди, неконтрольована утилізація продуктів, які містять ці ксенобіотики та «сміттєві острови» океану.

У водних екосистемах ВР піддаються фотодеградації, а також адсорбуються на частинках суспензій. Бісфеноли також здатні до біодеградації



у воді за участю бактерій, грибів і водоростей. Наприклад, водорість *Ulva prolifera*, яку культивували у воді, забрудненій 100 мкг ВРА дм<sup>-3</sup>, змогла видалити цю фенольну

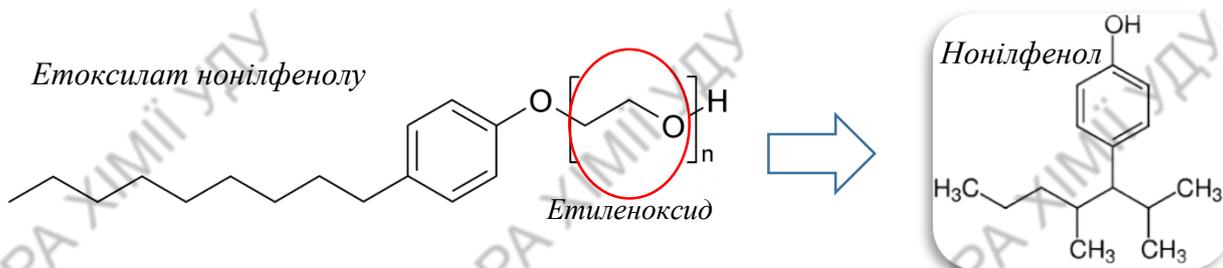
сполуку на рівні 98,5 %, а глива звичайна *Pleurotus ostreatus* повністю видалила ВРА з води за 12 днів.



## Етоксилати нонілфенолу та нонілфенол

**Етоксилати нонілфенолу (НФЕ) та нонілфенол (НФ)** десятиліттями використовуються як мийні засоби і засоби для чищення. Як емульгатори їх застосовують у виробництві фарби, паперу, пестицидів, нафтохімікатів, смол, сталі та текстилю. Вони також присутні як «інші інгредієнти» в пестицидах.

Ці хімічні забрудники потрапляють в навколишнє середовище зі скидами промислових і комунальних стічних вод. Значне застосування НФЕ призводить до присутності НФ у водних джерелах, а його концентрація може варіюватися від 644 мкг/л у поверхневих водах до 1350 мкг/л у неочищених стічних водах. У водному середовищі вони помірно стійкі, особливо в анаеробних умовах існування та в підземних водах.



Через низьку розчинність і високу гідрофобність, нонілфенол накопичується в екологічних осадах, що характеризуються високим вмістом органічних речовин, зазвичай в осадах стічних вод і річкових відкладів, де він і зберігається.



**Хронічний вплив може призвести до постійного накопичення НР у водних організмах.**

У воді НФЕ зазнають мікробної деградації з утворенням кількох продуктів розпаду: коротколанцюгових етоксилатів та їхніх карбонових кислот, нонілфенолу (НФ). **Швидкість біодеградації зменшується зі збільшенням довжини ланцюга етиленоксиду.** Нонілфенол стійкий до деградації та зберігається у водних екосистемах. Але інші метаболіти є біологічно токсичними, зокрема чинять естрогенні (гормональні) розлади: вони імітують жіночий гормон естроген, а високий рівень естрогену пов'язаний із вродженими дефектами, труднощами в навчанні та навіть деякими формами раку.

## Фталати (PhAEs)

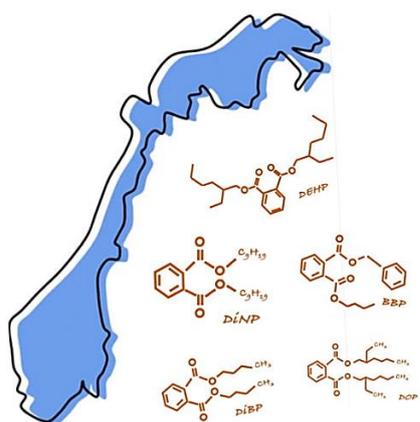


Це група синтетичних хімічних речовин, які є **естерами фталевої кислоти**. Вони використовуються як пластифікатори – для пом'якшення і підвищення гнучкості пластику і полімерних матеріалів.

Фталати присутні в багатьох споживчих товарах: в косметиці та засобах особистої гігієни, включаючи парфуми, лаки для волосся, мила, шампуні, лаки для нігтів та зволожувачі шкіри. Вони є в таких товарах, як гнучкі пластикові та вінілові іграшки, штори для душу, шпалери, вінілові міні-жалюзі, упаковка для харчових продуктів та поліетиленова плівка.

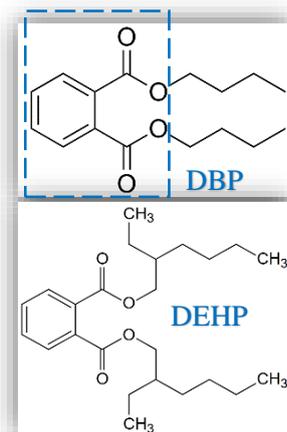
Поточне світове виробництво PhAEs оцінюють у 300 мільйонів тон, і очікується, що до 2050 року воно сягне 500 мільйонів тон. У всьому світі для виробництва пластикових виробів за хвилину виробляється понад 11 тон PhAEs. Серед них найпоширенішими фталатами є **дибутилфталат (DBP)** і **біс(2-етилгексил)фталат (DEHP)**: на частку DEHP припадає третина фталатів, вироблених у Європейському союзі (ЄС), і 80 % – в Китаї.

Ми можемо зазнавати впливу фталатів, вживаючи воду, яка містить ці речовини. Фталати поширені повсюдно і присутні у віддалених районах, навіть таких, як Арктика, куди вони можуть потрапляти з опадами або внаслідок вимивання з пластику, який переносять повітряні маси та океанічні течії. Оскільки забруднення океану пластиком, як очікують, значно зросте в наступному десятилітті, то відповідно і збільшиться кількість фталатів, які



вилугуюються у морське середовище. Останні дослідження виявили, що у водному середовищі (озера, річки і моря) розвинутих країн існує велике розмаїття і велика кількість PhAEs, а загальна їх концентрація навіть перевищує 200 мкг/л. Крім міграції та трансформації в морському середовищі, фталати можуть накопичуватися в організмах і спричиняти ендокринні порушення.

**Саме морські ссавці зазвичай накопичують найбільш високі концентрації цих ліпофільних забруднювальних речовин у своєму жиру.** Найбільша їх кількість визначена у синіх китів (*Balaenoptera musculus*) і фінвалів (*Balaenoptera physalus*). Токсичний вплив PhAEs на водні організми проявляється в **активації системи детоксикації і рецепторів ендокринної системи**, наслідками чого є окисидативний стрес, метаболічні



порушення та ендокринні розлади, зниження стійкості імунної системи. З рештою блокується ріст і розвиток організму.



## Тверді побутові відходи (POPs або ТПВ)

Згідно з оцінками, від 80 % до 90 % всього морського сміття – це пластик і щорічно у світовий океан потрапляє від 5 до 12 млн тон пластику. Якщо в кінці ХХ століття вміст сміття в воді становив в середньому 400 г/км, то до 2015 року цифра зросла до 1230 г/км. На великі частинки сміття припадає 92 % загальної маси («великими» вважаються фрагменти розмірами більше 5 см).



плавають на поверхні світового океану.

Найпоширенішими є пластикові пляшки, кришки для пляшок, пластикові пакети, соломинки, обгортки від їжі та недопалки (фільтри яких містять пластик). Це сміття з часом руйнується на дрібніші частинки й утворює мікропластик, який проникає в тіла живих істот разом з їжею. Він становить третину всього сміття в океані та збивається у сміттеві острови. В океані вже існують цілі острови з таких відходів, а в 2020 році між Гаваями і Каліфорнією була виявлена ще й глибоководна «Велика тихоокеанська сміттева пляма». Вона бере свій початок у північно-тихоокеанському кругообігу.

Основна проблема з пластиком полягає в тому, що він зазвичай не підлягає біодеструкції так, як дерево або папір, які розкладаються після тривалого перебування у воді. Пластик ніколи не зникає, але може фоторозкладатися – тобто розпадатися на дрібніші частини під впливом тривалого тепла та сонячного світла. Тому пластик і мікропластикові частинки залишаються, створюючи сміттеву пляму. Близько 80 % пластикового морського сміття походить із суші.

Мікропластик шкідливий для морських тварин. Вважається, що потенційна небезпека мікропластику для організмів зумовлена трьома аспектами:



Крім того, пластик виділяє органічні забрудники у воду. Національне управління океанічних і атмосферних досліджень (NOAA) підрахувало, що для очищення менш ніж 1 % північної частини Тихого океану від ТПВ знадобиться 67 суден за рік.



## Розливи нафти як екологічна катастрофа

Забруднення нафтою спричиняється будь-яким



розливом нафти або продуктів її переробки. Найбільші розливи пов'язані зі скиданням нафти чи бункерного палива в океан із затонулих танкерів або бурових платформ, а також у прісну воду зі свердловин, зламаного трубопроводу або нафтопереробного заводу. Крім того, деякі величезні розливи нафти стали наслідком навмисних дій війни. Розливи нафти в світовому океані наразі становлять близько 1,4 млн тон/рік.

Масивні розливи, пов'язані зі скидами, затонулими супертанкерами або платформами, складають великий обсяг нафти і становлять в середньому близько 170 000 тон/рік. Ці скиди відповідають за місцеве забруднення та забруднення вуглеводнями, що характерно для багатьох прибережних міст та гаваней. Найбільш сумнозвісним розливом став морський розлив нафти в Мексиканській затоці (США) внаслідок викиду і вибуху на борту нафтової платформи Deepwater Horizon (DWH). У період з 20 квітня до 15 липня 2010 р. в океан було скинуто близько 4,9 мільйонів барелів сирової нафти.

Ще одним суттєвим джерелом надходження нафти в океани є скиди масляних змивів з резервуарів, в яких транспортувались нафта та рідке паливо.

Після того, як танкер розвантажує нафту, ці резервуари заповнюються морською водою, яка діє як стабілізуючий баласт. У міру наближення танкера до місця призначення баласт скидають в океан. Якщо цю воду не очищати, вона містить залишки вуглеводнів, рівноцінні приблизно 1,5 % місткості танкера у випадку палива, менше 1% для нафти та близько 0,1% для легких продуктів переробки, таких як бензин. Сумарно це може скласти біля 800 тон вуглеводнів для великих нафтових танкерів.

Коли сира нафта розливається в океан, вона зазнає низку процесів вивітрювання, включно з **розчиненням, випаровуванням, емульгуванням, біодеградацією та фотоокисненням**. Деякі з цих процесів сприяють переміщенню нафти, тоді як інші – її перетворенню.

Унаслідок **розчинення і випаровування низькомолекулярні вуглеводні** переносяться з нафти в товщу води та повітря, але їх хімічний склад не змінюється. **Випаровування** зазвичай розсіює майже 100 % бензину, 30-50 % сирової нафти та 10 % моторного палива. Іншими словами, відносно легкі, леткі вуглеводневі фракції вибірково випаровуються, залишаючи більш важкі фракції нафти. **Розчинення** спричиняє забруднення води під масляною плямою. Легкі вуглеводні більш розчинні у воді, ніж важкі, а ароматичні речовини набагато більш розчинні, ніж алкани. Після того, як легші фракції пролітої нафти випаруються або розчиняться залишаються важчі фракції.

У морі ці речовини більш **важких залишкових фракцій нафти** захоплюють дрібні краплинки води, що змінює фізичні властивості нафти (збільшує її в'язкість). Цей процес **емульгування** зазвичай веде до утворення драглеподібної емульсії «вода в олії», відомої як «мус» через її схожість зі



збитим шоколадним десертом. Нафта, яка розливається на шельфі, зазвичай напливає на берегові лінії як мус, який потім може утворити **смоляний залишок**. Крім того, мус може поєднуватися з частинками осаду на пляжі, утворюючи липкі, схожі на дьоготь «пиріжки», які згодом або заглиблюються в пісок, або вимиваються назад в море під час шторму. Мус, який не потрапляє на берег, врешті-решт вивітрюється в напівтверді плаваючі залишки асфальту, відомі як «смоляні кулі».

Процеси **біодеградації та фотоокиснення** сприяють повільному розкладанню нафти через утворення нових сполук з іншими властивостями. Багато видів бактерій, грибів та інших мікроорганізмів можуть

використовувати вуглеводні як джерело енергії. Швидкість біодеградації сильно варіюється залежно від температури навколишнього середовища, концентрації кисню та наявності ключових поживних речовин, таких як Нітроген і Фосфор. Загалом, легші вуглеводні відносно легко розкладаються біологічним та неорганічним окисненням, тоді як більш важкі фракції стійкіші до деградації в навколишньому середовищі.



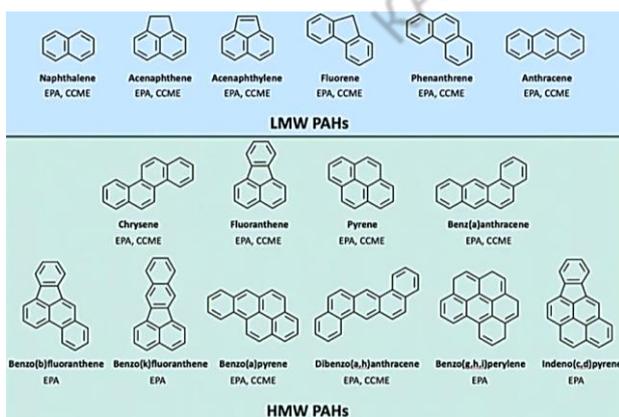
## Наслідки розливів нафти для водних екосистем

1. *Розчинення* компонентів нафти у воді може сприяти мікробній біодеградації, одночасно збільшуючи вплив шкідливих сполук на водні тварини.

2. *Випаровування* нафти з поверхні моря веде до переходу токсичних сполук у повітря.

3. Через *фотоокиснення легких компонентів нафти* утворюються вторинні органічні аерозолі та озон, що знижує якість повітря вздовж узбережжя. Фотоокиснення нафти ускладнює її очищення, сприяє вимиванню залишків нафти на берегові лінії, чим завдає серйозних пошкоджень водоростям, фітопланктону, коралам тощо.

Раніше вважали, що випаровування, емульгування та біодеградація є найбільш важливими процесами вивітрювання, що впливають на долю нафти, розлитої в море. Натомість фотоокиснення може вплинути тільки на невелику частку ароматичних сполук у нафті, що поглинають світло. Але з досвіду боротьби з розливом нафти в Мексиканські затоці виявилось, що протягом



тижня після спливання половина плаваючої нафти була перетворена сонячним світлом на нові сполуки з іншими фізичними і хімічними властивостями. Учені з'ясували, що є два природні шляхи фотоокиснення розливів нафти: прямий та опосередкований.

*Пряме фотоокиснення* відбувається, коли окиснюються сполуки,

що поглинають сонячне світло, зокрема *поліциклічні ароматичні вуглеводні*<sup>1</sup> (ПАHs). Якби це був домінуючий шлях, то окиснювалася би лише незначна частка компонентів нафти.

<sup>1</sup> Поліциклічні ароматичні вуглеводні є групою органічних сполук, що складаються з двох або більше конденсованих ароматичних кілець. Найменшу родонаціальну кільцеву структуру утворює нафталін (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) із двома ароматичними кільцями. Коронен (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) утворює найбільшу родонаціальну структуру із шістьма ароматичними кільцями.

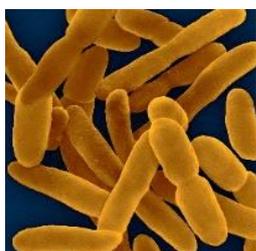


Через утворення токсичних РАНс розливи нафти можуть серйозно вплинути на морське середовище, оскільки ці речовини здатні до біоаккумуляції у водних тварин, включно з безхребетними. Загалом РАНс особливо широко виявлені у водному середовищі: у воді, відкладах, рибі, донних безхребетних, морських птахів і морських ссавців. Їх токсичність проявляється в канцерогенності та мутагенності. Ці речовини гідрофобні і легко транспортуються в клітини. У клітинах молекули цих речовин утворюють додаткові метаболіти і кілька проміжних продуктів, які можуть зв'язуватися з ДНК. Вбудовування в структуру ДНК – її хімічна модифікація – і є причиною високої мутагенності/канцерогенності. Були виявлені й інші типи токсичності цих РАНс: імунотоксичність, оксидативний стрес і порушення ендокринної системи.



Другий шлях **непрямого фотоокиснення нафти** є трохи складнішим. Коли сполуки в сирій нафті поглинають сонячне світло, утворюється широкий спектр активних форм Оксигену (АФО): синглетний

кисень, пероксидні радикали і гідроксильні радикали. Ці частинки активно окиснюють інші сполуки в нафті, і не тільки ті, які поглинають світло безпосередньо. Сонячне світло сприяє утворенню поверхнево активних сполук, які концентруються на межі поділу фаз нафта-вода, внаслідок чого в нафті формуються високов'язкі та стабільні емульсії.



Нещодавно були виявлені і мікроорганізми, здатні «харчуватися» нафтою. Професор Террі Хейзен, спеціаліст з екологічної мікробіології, називає ці організми «самонавідними протинафтовими торпедами». Очищення води у Мексиканській затоці до певної міри відбулося саме завдяки цим організмам.



### Забруднення «важкими металами»

**Термін «важкі метали» відноситься до металів і металоїдів з густиною понад 4 г/см<sup>3</sup> або такою, що в п'ять і більше разів перевищує густину води.**

Природне накопичення важких металів у воді пов'язане з вивітрюванням гірських порід, взаємодією води з ґрунтом, виверженням вулканів, лісовими пожежами, вологим і сухим осадженням атмосферних солей. Надмірна кількість важких металів у воді здебільшого спричинена антропогенною діяльністю. В озерах, річках, ґрунтових водах і різних водних джерелах вода забруднюється підвищеною концентрацією важких металів і металоїдів через викиди з шахт, утилізацію відходів з високим вмістом металів, збільшення промислових зон, викиди етильованого бензину та фарб, використання добрив, гною тварин, електронних відходів, каналізаційного мулу, пестицидів, зрошення стічними водами, вугілля тощо.

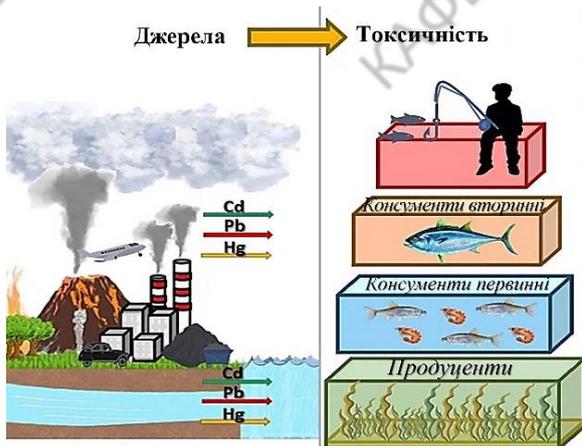


Найпоширенішими важкими металами з густиною понад 5 г/см<sup>3</sup> є титан (Ti), ванадій (V), хром (Cr), манган (Mn), ферум (Fe), кобальт (Co), нікель (Ni), купрум (Cu), цинк (Zn), арсен (As), молібден (Mo), аргентум (Ag), кадмій (Cd), олово (Sn), платина (Pt), аурум (Au), меркурій (Hg) і плюмбум (Pb).

Відомо, що присутність металічних елементів Cr(VI), As(III), Pb(III), Fe(II), Cd(II), Ni(II), Hg(II) і Co(II) у воді є високотоксичною навіть у невеликих кількостях. Проте деякі важкі метали, такі як Cr(III), Co(III), Zn(II), Fe(III), Mo(VI), K(I) і Cu(II), є необхідними та беруть участь у різноманітних метаболічних процесах у живих організмах.

#### Джерела важких металів у воді

Йон важкого металу	Загальні джерела
Купрум (Cu <sup>2+</sup> )	Добрива, дублення та фотоелектричні елементи,
Нікель (Ni <sup>2+</sup> )	Гальванопокриття
Цинк (Zn <sup>2+</sup> )	Пайка, косметика та пігменти
Аргентум (Ag <sup>+</sup> )	Переробка міді, золота, нікелю, цинку, ювелірні вироби та гальванопокриття
Хром (Cr <sup>6+</sup> )	Шкіряна промисловість, дублення та хромування
Арсен (As <sup>3+</sup> , As <sup>5+</sup> )	Дерев'яні стовпи ліній електропередач, оброблені консервантами на основі Арсену; пестициди, добрива, викиди неочищених стічних вод, окиснення піриту (FeS <sub>2</sub> ) і арсенопіриту (FeAsS)
Меркурій (Hg <sup>2+</sup> )	Спалювання вугілля, спалювання твердих побутових відходів і вулканічні викиди; виробництво каустичної соди, пестицидів, фунгіцидів, добування золота
Кадмій (Cd <sup>2+</sup> )	Фарби, пігменти, кераміка, гальванічні деталі, батареї, пластмаси, синтетичний каучук, фотографічні та гравірувальні процеси, фотопровідники та фотоелектричні елементи; для покриття поверхні суден, а також у виробництві ПВХ (полівінілхлориду), мийних засобів, фосфатних добрив і нафтопродуктів
Плюмбум (Pb <sup>2+</sup> )	Свинцево-кислотні акумулятори, боеприпаси і металеві вироби: труби з ПВХ у санітарії, а також у пристроях захисту від рентгенівського випромінювання. У сільському господарстві; у виробленні свинцевих фарб; у ювелірних виробках; ланч-боксах тощо.



*Лише надмірне споживання цих металічних елементів* може чинити шкідливий вплив і, в першу чергу, на тваринні організми та людину, які є екологічно стійкими та здатними до біоаккумуляції. Потрапляючи в природні екосистеми ці важкі метали не метаболізуються, а накопичуються – як в харчовому ланцюзі (у внутрішньо- або позаклітинних ділянках органів тіла),

так і в джерелах питної води. Найчутливішими до токсичного впливу ВМ є костисті риби, які можуть накопичувати їх в організмі через пряме поглинання з води, через зябра і через живлення. Саме тому їх розглядають як біоіндикатори наявності металів у воді.

Внаслідок накопичення в морському харчовому ланцюзі «важкі метали» (ВМ) становлять велику загрозу спочатку для водних організмів, а потім і для людини. Навантаження забрудненням важкими металами (СL) у воді можна обчислити за допомогою рівняння:

$$CL = HC \times Q \times 86,4,$$

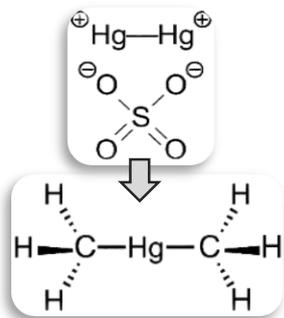
де СL – навантаження забруднення важкими металами (кг/добу), HC – забруднення важкими металами води (мг/л), а Q – витрата води (м<sup>3</sup>/с).

Йони важких металів мають різні впливи на здоров'я людини. Зокрема, Pb(II), Cr(VI), Cd(II), As(III) і Ni(II) є канцерогенами і спричиняють кілька видів раку, включно з раком шкіри і шлунку. Токсичність Ni(II), Cd(II) і Hg(II) пов'язана з респіраторними розладами. Серед усіх токсичних металів кадмій, плумбум і ртуть відомі як «токсичне тріо» через їхні вкрай небезпечні характеристики.

**Меркурій: хвороба «Посмішка Мінамата».** Щорічно із забрудненого ґрунту в річки і озера викидається близько 260 тон Меркурію. За останні 100 років через діяльність людини кількість Hg у верхніх шарах Світового океану і на глибинах до 100 метрів збільшилася вдвічі, а на великих глибинах – майже на 25 %. Наразі з антропогенних джерел щорічно вивільняється 2000-2500 тон Hg. Слід зазначити, що жоден інший хімічний елемент першого класу небезпеки не має такого широкого застосування у виробничих процесах, виробках та речовинах. Hg постійно доступний (застосовується в медичних термометрах, люмінесцентних лампах, технічному виробництві тощо) і можливість його проникнення в організм висока (із повітрям, продуктами харчування, водою, через шкіру).

Зазвичай там, де немає зазначення на забруднення Hg, її рівні в питних водах рідко перевищують 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>. Низький рівень вмісту ртуті у

природних водах пояснюється тим, що її сполуки міцно зв'язуються породами донних відкладів. Вміст ртуті у техногенних мулах, які активно накопичуються в річках і водоймах, куди надходять стічні води промисловості, досягає 100–300 мг/кг і більше (при фоні до 0,1 мг/кг). При зміні фізико-хімічних умов ця ртуть може назад переходити в водне середовище.



Хвороба під назвою «Посмішка Мінамата» пов'язана з тривалим скиданням компанією «Тіссо» у воду затоки Мінамата (Японія) неорганічної ртуті (1932-1968 роки). Меркурій був присутній у складі сполуки меркурій(II) сульфату  $\text{HgSO}_4$ , яка використовувалася як каталізатор у виробництві ацетилену ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), оцтової кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) і деяких інших речовин. У результаті побічних реакцій з  $\text{HgSO}_4$  утворювалася невелика кількість диметилртуті, яка викидалася у воду затоки Мінамата понад 30 років з моменту початку цього виробництва. Крім того, донні сульфаторудуючі ( $^{\text{VI}}\text{SO}_4^{2-} \rightarrow ^{\text{II}}\text{S}^{2-}$ ) мікроорганізми у своєму метаболізмі перетворювали  $\text{HgSO}_4$  на диметилртуть – один із найсильніших нейротоксинів, набагато токсичніший за неорганічні сполуки Меркурію. Біометилування під дією бактерій донних осадів зазнають й інші металічні елементи – Плюмбум, Станум, Кадмій, Талій, Селен, Телур, Аурум.

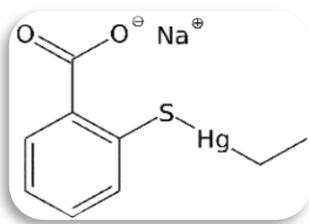
Перший хімічний завод компанії «Тіссо» був побудований у місті Мінамата ще в 1908 році. Негативні екологічні наслідки почали спостерігатися вже у 1920-40-ті роках, і проявлялися в зниженні рибних запасів. Сполука  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  накопичується в організмі (біоакумулюється), внаслідок чого її концентрація в тканинах збільшується і далі підвищується зі зростанням положення організму в харчовому ланцюзі. Так, у рибі в затоці Мінамата вміст диметилртуті становив від 8 до 36 мг/кг, в устрицях – до 85 мг/кг, тоді як у воді її містилося не більше ніж 0,68 мг/л. Потрапляючи з рибою в організм людини диметилртуть за рахунок ліпофільності вражає головним чином центральну нервову систему. При нанесенні на шкіру декількох мікролітрів препарату, причому навіть через латексні рукавички, можливий смертельний результат.



### Чому саме посмішка, запитаєте ви?

*Відповідь жахлива:* люди, які жили в рибальських селах, що розташовані вздовж затоки Мінамата на південному заході Японії, помирили від цієї хвороби. Кожен із них гинув у страшних муках. На обличчі людини, яка помирала, навічно застигала гримаса болу, схожа на посмішку. Ось чому хворобу назвали «посмішка Мінамата». За приблизними підрахунками недугою тією чи іншою мірою виявилися вражені понад 50 тисяч людей.

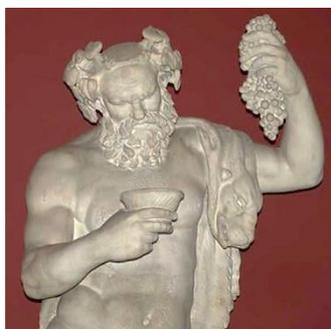
Інші органічні хлоровмісні сполуки Hg – це етилмеркурохлорид (гранозан), фенілмеркуробромід (агронал) і метоксіетилмеркуроацетат (радосан), а також меркурбензен і меркурогексан (препарати комплексної дії, які представляють суміш гранозана з хлороорганічними сполуками), донедавна застосовували як пестициди. Проте найбільшу небезпеку має диметилртуть  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . Наразі ці препарати виключено з переліку компонентів препаратів, передбачених Конвенцією ООН зі Стійких органічних забруднювачів (СОЗ) для будь-якого сільськогосподарського застосування.



Широко використовуваною сьогодні хлоровмісною сполукою Hg є *тіомерсал* (натрій ортоетилртутьтіосаліцилат,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{HgNaO}_2\text{S}$  з 50 % Hg), яка входить до складу консерванту вакцини для щеплень від грипу. В одній щеплювальній дозі (0,5 мл) міститься 50 мкг тіомерсалу. Він також є складовою у препаратах імуноглобулінів, шкірних тестах на антигени, протиотрутах, офтальмологічних і назальних препаратах, а також у *чорнилі для татуювання*. Ця речовина виявляє виражені антисептичні та протигрибкові властивості. Тіомерсал (торгова назва Мертіюлят) швидко розкладається у водних сольових розчинах на етилртуть гідроксид  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HgOH}$  та етилртуть хлорид  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HgCl}$ .

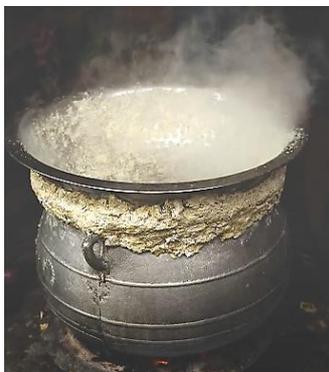
**Кадмій: хвороба «Ітай-ітай».** Промислове виробництво кадмію становить близько 14 000 тон на рік, при цьому найбільшими виробниками є Канада, США, Австралія, Мексика, Японія і Перу.

Уперше хворобу з назвою «ітай-ітай» офіційно зафіксували в 1950 році, хоча перші її прояви відносяться ще до 1912 р. Причина – отруєння солями Кадмію, які гірничо-металургійна компанія «Міцуї» десятиліттями скидала в річку Дзіндзу в Японії. У хворих з'являвся сильний біль – у кістках, суглобах і хребті, що супроводжувалось деформацією кісток, а також кашель і розвиток анемії.



**Плюмбум.** Історія забруднення Плюмбумом вод гідросфери починається з давніх часів. У стародавньому Римі у будинках знаті для подання води будували спеціальні свинцеві водопровідні труби. По них Плюмбум частково потрапляв у воду. Оскільки у прісній воді завжди присутні гідрогенкарбонат-іони, катіони  $\text{Pb}^{2+}$  в результаті взаємодії з ними утворювали важкорозчинний карбонат  $\text{PbCO}_3$  (тому в жорсткій воді міститься менша кількість розчинного Плюмбуму), який пошарово осаджувався усередині труб. Цей осад виконував функцію захисного покриття

для свинцю, що знаходився під ним. Для його розчинення римляни часто на свята заповнювали труби вином, з яким шари  $PbCO_3$  взаємодіяли з утворенням «свинцевого цукру» – плумбум(II) ацетату  $(CH_3COO)_2Pb$ .



Для того, щоб зробити солодкий сироп «sapa», винороби часто упарювали незброжений виноградний сік у особливих ємностях із свинцю. Вміст  $Pb^{2+}$  у таких винах приблизно в 1000 разів перевищував гранично допустиму концентрацію. «Свинцевий цукор» використовували і для приготування їжі: приблизно п'ята частина рецептів у римській кулінарній книзі четвертого століття містить серед інших інгредієнтів саме цю речовину. Ця небезпечна сполука була відома і під іншими назвами, зокрема як сіль Сатурна або порошок Гуларда (з XVIII століття).

Величезне споживання свинцю в давньоримській імперії призвело до того, що римляни почали страждати від отруєння Пліумбумом. Деякі симптоми отруєння – блювота, когнітивні труднощі, втома, дратівливість і втрата апетиту. Це отруєння було відоме також як «плумбізм» або «сатурнізм», оскільки вважалося, що ці симптоми нагадують меланхолійну та похмуру натуру Сатурна (римського еквівалента Кроноса).

Ще в 19 столітті люди застосовували цю речовину. Її приємний солодкий смак був головною причиною її тривалого використання як підсолоджувача, незважаючи на високу токсичність. Дослідження 2019 року засвідчили, що більше половини населення Лондона римської епохи стикалися з проблемами зі здоров'ям, спричиненими отруєнням  $Pb$ .

У гірничодобувній промисловості одержання сполук Пліумбуму зі свинцевих руд теж призводило до забруднення води – про це вперше було згадано архітектором Вітрувієм ще у 20 р. до н. е., коли він попереджав про негативний вплив  $Pb$  на здоров'я. У Римі свинець часто викидався як побічний продукт видобутку срібла.



Франсиско Хосе де Гойя-і-Лусьєнтес (18-19 ст.) у лікарі

**«Наскільки глибоким має бути отруєння свинцем, щоб стати легендарним художником?»**

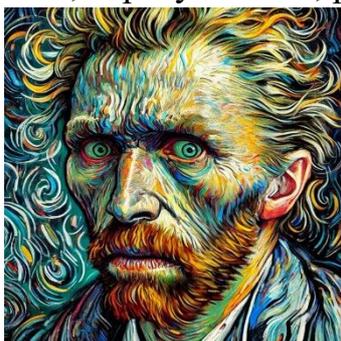
Хуліо Монтес-Сантьяго,  
іспанський лікар

Сполуки на основі Пліумбуму, імовірно, спочатку використовували як ліки, а не пігменти. Це підтвержує, наприклад, папірус Еберса (~ 1550 р. до н.е.), в якому свинцевий сурик вказується як засіб для боротьби з такими

захворюваннями, як птеригіум (наростання плівки зі сполучної тканини на рогівку ока з боку кон'юнктиви) та інші проблеми з зором і очима, алопеція, тремор пальців і ураження стрічковими черв'яками (цестоди). Свинцевий жовтий, мабуть, виник у скляному виробництві, і є деякі свідчення його використання як пігменту в склі, виготовленому ще близько 400 р. н. е. Вцілому, застосування пігментів Pb у мистецтві з 2-го століття до н. е. по 1-е століття н. е. було поодиноким, тоді як у наступні століття спостерігався стрімкий ріст їх використання у різних техніках живопису. Найбільш раннє використання свинцевого жовтого в живописі, ймовірно, належить Джотто близько 1300 р. Цей пігмент завжди був присутній у творах мистецтва багатьох великих майстрів до 1750 року, коли він зник до його повторного відкриття у 1940 році. Найпоширеніші пігменти Плюмбуму, які в епоху середньовіччя використовували в олійному живописі, такі:

Назва	Хімічна формула	Колір пігменту
Церусит	$PbCO_3$	Білила
Гідроксицерусит	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	
Свинцевий сурик	$Pb_3O_4$	Червоний або помаранчевий пігмент
Массікот	$PbO$	Жовтий пігмент
Крокоїт	$PbCrO_4$	Яскраві кольори від червоного до гіацинтово-червоного, червонувато-помаранчевого, помаранчевого і жовтого
Міметит	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	

Вважається, що «божевілля художників» періоду середньовіччя пов'язане саме з отруєнням цими пігментами. Отруєння відбувалось з плином часу, поки Pb накопичувався в організмі. Ця кумулятивна отрута концентрувалась в кістках, печінці й інших органах, спричиняючи повільне та підступне пошкодження. Симптоми отруєння включали болі в животі, головні болі, втрату пам'яті, розлади настрою, а у важких випадках – судоми та кому.



Щодо художників, то отруєння Плюмбумом часто пов'язували з божевіллям або крайньою емоційною нестабільністю. Ці симптоми можна було легко сплутати з психічним захворюванням, і тому багато постраждалих митців вважалися психічно хворими. Насправді ж їхні страждання могли бути спричинені **токсичним впливом Pb на мозок**. Підступна природа отруєння Pb означала, що митці не усвідомлювали своє отруєння, поки не ставало занадто пізно. Деякі історики та медичні експерти вважають, що знаменитий художник **Вінсент Ван Гог** ймовірно страждав від отруєння сполуками Плюмбуму, оскільки широко використовував ці пігменти у своїх роботах – він часто наносив їх товстим шаром, щоб домогтися характерних сміливих мазків і яскравих кольорів. Свої яскраво жовтий (плюмбум(II) хромат) і синій він створював за допомогою пігментів на основі Плюмбуму.

**Мікеланджело Буонарроті** також міг страждати від отруєння Плюмбумом. Його робота над стелею Сікстинської капели є одним із найвідоміших прикладів мистецтва епохи Відродження. У своїх фресках він теж використовував пігменти на основі цього хімічного елемента, які наносив на вологу штукатурку, даючи змогу кольорам стати частиною самої стіни.



Процес створення цих фресок щодня супроводжувався впливом Pb. Пігментний пил міг бути в повітрі; митець міг контактувати з ним через шкіру і вдихати його. Згодом цей вплив призвів до накопичення Pb в організмі, що спричинило низку проблем зі здоров'ям із хронічними симптомами отруєння Pb.

Історія іспанського придворного художника **Франсиско Гойя**, батька сучасного мистецтва, є яскравою ілюстрацією потенційних небезпек, з якими



стикалися митці під час використання токсичних матеріалів. Творчість Гойї значно еволюціонувала впродовж його життя: від безтурботних зображень іспанського життя до похмуріших, тривожніших образів. Ці зміни в його мистецькому стилі збіглися з початком важкої хвороби, яка залишила його глухим і мучила виснажливими симптомами, включно з неврологічними розладами і втратою слуху, які відповідають отруєнню Pb.

Через надзвичайну токсичність пігменти на основі сполук Плюмбуму більше не застосовуються. Сьогодні неорганічні сполуки свинцю необхідні в основному для виробництва свинцевих акумуляторів, деяких видів скла, боєприпасів.



### Які екологічні наслідки вмісту сполук Pb у воді?

Сполуки Плюмбуму(II) є токсичними забрудниками; їх відносять до 2-го класу небезпеки для води.

Свинець обмежує синтез хлорофілу рослин. Проте рослини можуть поглинати високі рівні Pb до 500 ppm<sup>2</sup> з ґрунту. Більш високі концентрації негативно впливають на ріст рослин. Через поглинання рослинами свинець потрапляє в харчові ланцюги. Відтак, застосування свинцевих пестицидів заборонене в більшості країн. Свинець накопичується в організмах, відкладах і шламі. Свинець у стічних водах здебільшого надходить із вулиць і дахів.

<sup>2</sup> ppm - одиниця вимірювання будь-яких відносних величин, що дорівнює  $1 \cdot 10^{-6}$  від базового показника (1 % = 10000 ppm; 1 ‰ = 1000 ppm; ppm = мг/л або мг/кг).

У 2018 році у відповідь на дедалі більший обсяг знань про токсичні властивості Плюмбуму і його постійне накопичення в навколишньому середовищі, Pb було додано до списку речовин, що викликають особливу стурбованість. Вважається, що 35-50 % від загальної кількості Pb, який надходить в організм дорослої людини, надходить через питну воду. У дітей цей показник може перевищувати 50 %. Найважливішими джерелами забруднення навколишнього середовища свинцем, як і раніше, залишаються гірничодобувна промисловість і пірометалургійне виробництво кольорових металів. Було підраховано, що наприкінці двадцятого століття на них припадало 60 % його світових викидів: це близько 44 000 тонн на рік. Плюмбум найчастіше зустрічається у складі сполук з Оксигеном та Сульфуром.

**В яких формах накопичуються «важкі метали» у водах гідросфери?**

Чи знаєте Ви про?



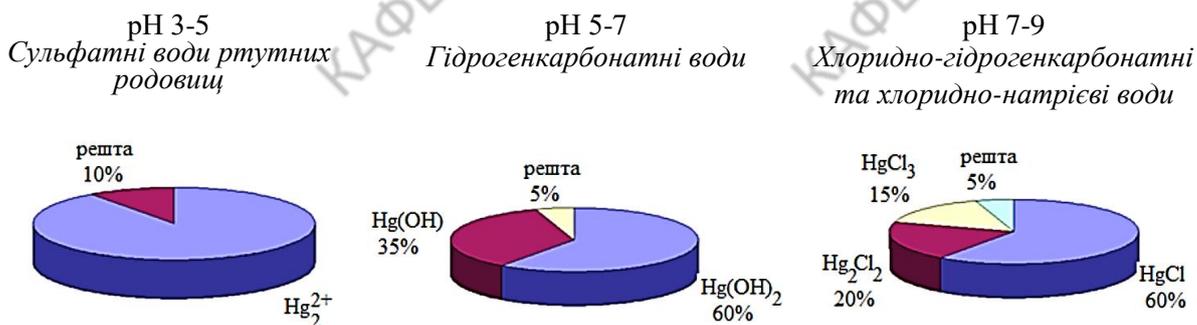

Після потраплення у водне середовище важкі метали розподіляються між водною фазою і донними відкладеннями.



**Вплив кислотності водного середовища.** Нижчий рН і вища температура сприяють виділенню важких металів у водне середовище, тоді як вищий рН спричиняє осадження металів та їхню адсорбцію на поверхні відкладень. Наприклад, стабільна форма Плюмбуму в навколишньому середовищі – Pb<sup>2+</sup>. Його розчинність у воді може регулюватися гідроксидами, карбонатами, сульфідами та сульфатами. За рН нижче 5,4 кількість

розчиненого Pb<sup>2+</sup> обмежується утворенням плюмбум(II) сульфату. У прісній воді за 4,5 < рН < 7,5 Pb часто існує у формі двовалентного катіона (Pb<sup>2+</sup>). Однак у лужних умовах за рН вище 7,5 він утворює вже нерозчинний PbCO<sub>3</sub>.

Інший приклад – сполуки Меркурію – диметилртуть і метилртуть, існування яких у воді визначається величиною рН. Диметилртуть (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg існує при рН 8–9, а за більш низьких значень рН переважає метилртуть (CH<sub>3</sub>)Hg<sup>+</sup>.



Саме йон  $(CH_3)Hg^+$  має високу здатність до акумуляції в живих організмах. Він легко проникає через клітинні мембрани і блокує клітинні ферменти, що і зумовлює його надзвичайні токсичні властивості. Натомість  $(CH_3)_2Hg$  є легкою речовиною і легко випаровується в атмосферу, в якій під впливом ультрафіолету сонячної радіації розкладається до елементарної ртуті.

**Кількість розчиненого кисню**, що впливає на швидкість окиснення органічної речовини, також впливає на швидкість вивільнення металів у воду, що над донним осадом. У насиченій киснем воді осаджуються переважно оксиди важких металів, але в безкисневому середовищі за присутності сполук Сульфуру будуть утворюватись важкорозчинні сульфіді. Загалом тільки невелика кількість вільних йонів «важких металів» знаходиться у воді у розчинній формі; інша частина відкладається у відкладеннях. За оцінками, від 30 % до 98 % від загальної кількості «важких металів» може транспортуватися у річці у формі, зв'язаній з осадами.

Щодо Меркурію, то майже 80 % глобальних відкладень  $Hg(II)$  відбувається в аерозолях над океанами, що пояснює присутність Броду в солоній воді. З них близько 49 % утворюється в тропічних океанах через легку доступність  $SO_2$  і  $NO_2$ .

Природа сполук «важких металів», які накопичуються в донних осадах залежить і **від солоності води**. Наприклад, у прісній воді Кадмій трапляється здебільшого у вигляді  $Cd^{2+}$ ,  $Cd(OH)_2$  і  $CdCO_3$ . Однак там, де у високих концентраціях присутні високомолекулярні органічні речовини (наприклад, у складі ґрунтових гумусових речовин), понад половини вмісту Кадмію може перебувати у формі розчинних органічних комплексів. У морській воді, через те, що ймовірність комплексоутворення Кадмію з хлорид-іонами збільшується з ростом солоності,  $Cd$  присутній в основному у формі хлоридів. У морській воді основними сполуками  $Pb$  є переважно  $PbCl_2$ , а також  $PbCO_3$ .

Йони важких металів	Hg	Cr	Pb	As	Cu	Mn	Se	Cd	Ag	Fe	Zn
Допустима межа за даними ВООЗ, (мг/л)	0.001	0.003	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.05	0.1	0.30	3.00

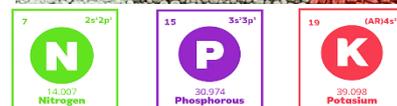
Про вплив важких металів на водні організми можна прочитати за посиланням <https://www.intechopen.com/chapters/82246>.



## Добрива – тільки користь, чи ще і небезпека?



Фосфор (P) та Нітроген (N)  
відіграють центральну роль у



біологічній продуктивності водних систем. У прісних водах розчинені неорганічні N,P-сполуки діють як лімітуючі поживні речовини залежно від молярних співвідношень N:P, але зазвичай саме Фосфор обмежує продуктивність наземних і водних систем.

Забруднення поживними речовинами відбувається, коли їх надлишкова кількість у формі сполук Нітрогену і Фосфору потрапляє у водні екосистеми, часто через вилуговування<sup>3</sup> або поверхневий стік води. Ці надлишкові поживні речовини сприяють деградації екосистем і спричиняють шкідливе цвітіння водоростей, яке блокує сонячне випромінювання та перешкоджає росту водних рослин. Згодом інтенсивне розмноження і цвітіння водоростей веде до зниження рівня розчиненого у воді кисню. Далі починається уповільнення фотосинтезу і загибель водних рослин; зростають популяції бактерій, які харчуються водоростевими матами і відмерлими рослинами – це ціанобактерії. Ці мікроорганізми здатні і до фотосинтезу, і до фіксації азоту з повітря для синтезу своїх білків. Вони продукують ціанотоксини – токсичні речовини для водної біоти. Під дією токсинів в умовах нестачі кисню водні рослини і тварини гинуть. Цей процес відомий як **евтрофікація**.

Надлишкова доступність Фосфору та Нітрогену виникає здебільшого через діяльність людини, в першу чергу, внаслідок широкого використання фосфатних та нітратних добрив.



<sup>3</sup> Вилуговування. У гідросфері це процес переведення з твердої речовини у стан водорозчинних простих або складних йонів одного або декількох хімічних елементів. Вилуговування відбувається під час розчинення або дії на тверді речовини водних розчинів, в яких присутні кислоти, розчинні основи, окисники або відновники.



## Розподіл Фосфору у водоймах

Розподіл фосфору у водоймах з глибиною пов'язаний із його донним осадженням у вигляді важкорозчинних фосфатів, що зазвичай підтримує високу доступність Фосфору для фітобіоти.

У гідросфері Фосфор присутній у різних неорганічних та органічних формах: *органічні сполуки Фосфору* зазвичай мігрують у розчиненому стані, а *неорганічні утворюють колоїдний* (розмір часток 1-1000 нм) та *дисперсний* (розмір часток > 1 мкм) стани. Органічний Фосфор становить основну частину пулу розчиненого Фосфору у складі решток відмерлих організмів. Дисперсні і колоїдні фракції (з рослинних, тваринних і бактеріальних джерел) можуть бути присутніми у вигляді фосфатів, адсорбованих на оксидах металів, гідроксидах і глинах. Такі дисперсні осади поступово ущільнюються (літифікуються), утворюють конкреції, а з часом виникають *фосфорити* –



осадові гірські породи морського походження, сформовані головним чином з кальцій фосфату ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Таким чином основним мінералом фосфоритів є апатит.

Надлишкове вивільнення Р внаслідок антропогенної діяльності призвело до поширеної евтрофікації та цвітіння водоростей у водоймах, особливо прісноводних річках та озерах у зонах з незначним водотоком.

Процес внутрішньої рециркуляції Фосфору в *озерах і ставках* складний і залежить від багатьох чинників: утворення фосфатів внаслідок хімічних взаємодій, процесів біомінералізації, перемішування та температурних факторів. Органічна речовина (ОР), що містить Фосфор, надходить у нижні

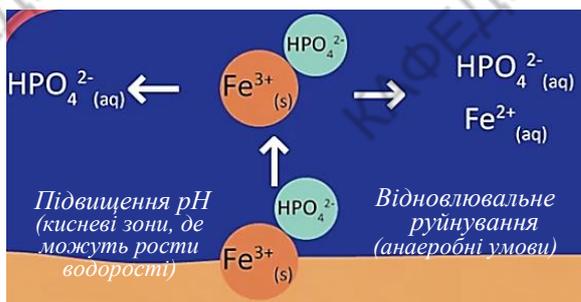
### Рециркуляція

### Фосфору в річках та озерах



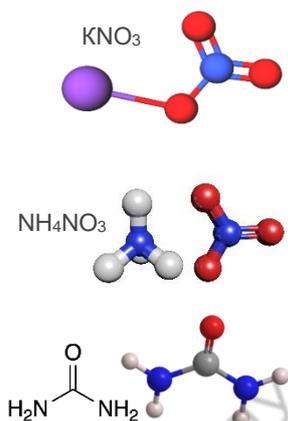
зони водойм через осадження разом зі зваженими твердими часточками – зазвичай водними колоїдами Феруму, які мають розвинену поверхню і поверхневий заряд. Під час мінералізації таких осадів ОР споживається кисень і вникають окисно-відновні процеси між сполуками Феруму(II) та Феруму(III), присутніми в осадах.

З відкладів Фосфор може знову перейти у розчинний стан. Цьому переходу сприяють два фактори. По-перше, підвищення рН у *зонах інтенсивного росту водоростей*, які використовують для фотосинтезу  $\text{PO}_4^{3-}$ -аніон, забираючи його з твердих частинок осаду.



I, по-друге, відновлювальне руйнування сполук Феруму(III) *донних відкладів*, що відбувається у анаеробних умовах (<https://www.encyclopedie-environnement.org/en/water/phosphorus-and-eutrophication-2/>).

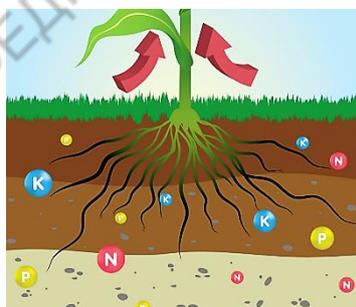
## Розподіл Нітрогену у природних водах



Висока розчинність **азотних добрив** – у вигляді амоніаку ( $\text{NH}_3$ ), сечовини ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) і особливо нітратів (амонієва та калієва селітра) – сприяє їхній дифузії в ґрунти та полегшує їхнє засвоєння рослинами. Але це також є причиною їхнього виходу з кореневої зони в періоди сильних дощів та міграції в ґрунтові води, підземні води або річки.



Споживання низьких доз нітратів у нашому раціоні та у воді, яку ми п'ємо, практично неминуче і вважається таким, що не чинить шкідливого впливу на наше здоров'я. Однак споживання надмірних доз нітратів з питною водою або продуктами харчування з високим їх вмістом має певні ризики.



Нітрати можуть природним чином перетворюватися на нітрити мікроорганізмами в нашому травному тракті. Нітрити потрапляють в кров і, якщо їх утворюється велика кількість, зв'язуються з гемоглобіном, пригнічуючи його функцію з перенесення кисню. Розвивається хвороба – **водно-нітратна метгемоглобінемія**. Здебільшого на основі ризику цієї патології ВООЗ визначила стандарт максимально допустимої концентрації нітратів у питній воді як 50 мг/л.

Іншим можливим джерелом небезпеки є можливість утворення канцерогенних сполук з тих же нітритів. Нітрит-йони ( $\text{NO}_2^-$ ) вступають в реакції із вторинними аміносполуками ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{-NH}$ ) з утворенням нітрозоамінів, канцерогенні властивості яких широко відомі (<https://www.encyclopedie-environnement.org/en/life/nitrates-in-environment/>):





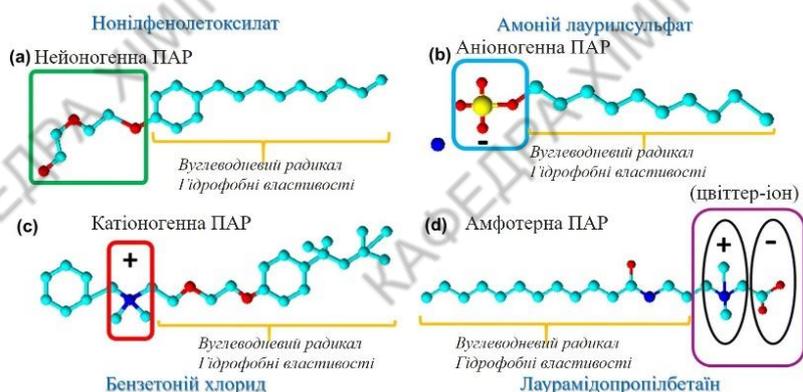
## Поверхнево-активні речовини як одні з нових забрудників, що потрапляють з антропогенними джерелами в екосистеми

Або про «молекули, що відіграють роль посередника між олією і водою»

Поверхнево-активні речовини (ПАР) використовують для змочування та диспергування бруду або порошоків, як емульгатори для змішування двох рідин, які взаємно нерозчинні і самі по собі не можуть утворювати суміші, для піноутворювання та флотації під час очищення стічних вод тощо. Тому вони завжди присутні у сучасних матеріалах та тканинах, промислових товарах (найбільше у мийних засобах), харчових продуктах, фармацевтичних препаратах, косметиці та засобах особистої гігієни, гербіцидах, інсектицидах та засобах дезінфекції.



Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це речовини, які виявляють як гідрофільні (полярні), так і гідрофобні (ліпофільні) властивості.



За будовою в молекулах таких речовин одночасно присутні і функціональні групи – відповідають за гідрофільність, і вуглеводневий залишок, який зумовлює гідрофобність. У міру

підвищення гідрофобності (збільшення вуглеводневого залишку) підвищується токсичність поверхнево-активних речовин. Залежно від будови і здатності функціональних груп дисоціювати у водному середовищі ці речовини групують на аніонні, катіонні, амфотерні та нейоногенні ПАР.

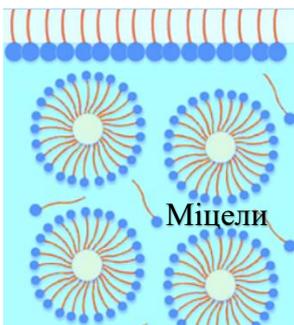
Здебільшого через широке застосування поверхнево-активних речовин, їхня величезна кількість у міських або промислових і побутових стічних водах може потрапляти на муніципальні очисні споруди (МОС) або одразу скидатися в довкілля.

Ці речовини потрапляють у води гідросфери і за оцінками їх вміст становить від декількох  $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$  до сотень (або навіть тисяч)  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ . Навіть на станціях з водоочищення стічних вод (промислових та комунальних) їх повне вилучення або деградація не досягається. Потрапляння ПАР у природні води супроводжується екотоксикологічним ризиком для водних організмів.

### Найпоширеніші ПАР у гідросфері

ПАР в довкіллі	Клас ПАР	Використання	Ризики
Лінійні алкілбензен-сульфонати	Аніонні	Мийні засоби і засоби особистої гігієни	обмежують здатність водної біоти до відтворення та розвитку; сприяють евтрофікації через підвищення розчинності забруднювачів
Перфторовані ПАР	Аніонні	Покриття для текстилю, паперу та килимів, протипожежні хімікати, споживчі товари: поліролі для підлоги та шампуні	Стійкі, токсичні
Четвертинні амонієві етоксилати і хлорид цетримонію	Катіонні	Пом'якшувачі тканин, дезінфікуючі засоби, кондиціонери для волосся, косметична промисловість, біоциди та змочувальні речовини	Дуже токсичні для довкілля
Алкілфенол-етоксилати	Нейоногенні	Мийний засіб, емульгатори і змочувальні агенти	Продукти розпаду (ноніл-/октилфенолетоксилати) токсичні та стійкі в довкіллі.
Етоксильовані спирти	Нейоногенні	Побутова, мийна, косметична, текстильна, паперова, сільськогосподарська галузі та нафтопродукти	Висока гідрофобність і адсорбційна здатність на твердих частинках і відкладах. Вплив на водні організми

Поверхнево-активні речовини впливають на приповерхневий шар Світового Океану. Оскільки океан покриває 362 мільйони км<sup>2</sup> (~71%) поверхні Землі, то міжфазова поверхня океан/атмосфера є однією з найбільших і найважливіших регуляторних систем на планеті. Вона контролює швидкість обміну енергією і речовиною між повітрям і морем і у такий спосіб впливає на різні процеси в системі Землі, включно з біогеохімічними циклами і регулюванням клімату. Кожна речовина, що надходить до океану з атмосфери або навпаки, проходить через цю поверхню. З боку води верхні 1-1000 мкм цієї поверхні називають *мікрошаром морської поверхні* (SML).



«морський шум».

**Розчинні ПАР** зазвичай домінують в об'ємній водній фазі. За певних концентрацій вони утворюють у воді міцелярні структури. В гідрофобне ядро

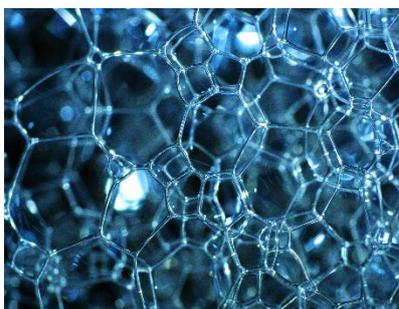
таких міцел можуть проникати гідрофобні органічні сполуки (нафта та продукти її розпаду, CO<sub>2</sub>) та тверді частинки мікропластику. Завдяки цій структурі гідрофобні органічні забрудники можуть розчинятися, залишатися у водному розчині і з течіями та вітрами розсіюватися у водах Світового океану.



*Молекули ПАР приповерхневої зони морських вод створюють фізичний бар'єр для газообміну і масообміну між водою та атмосферою.*



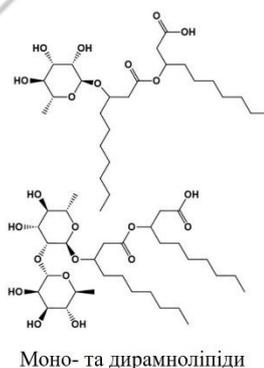
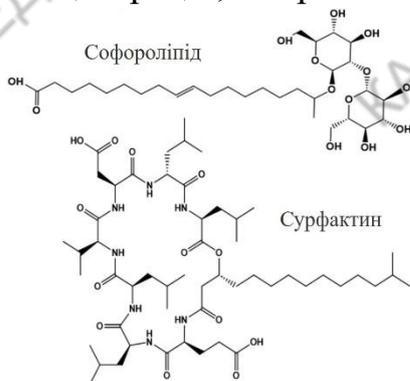
*Міцелярні структури ПАР підвищують розчинність та розсіювання гідрофобних речовин-забрудників.*



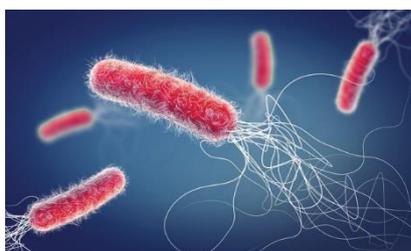
**Біосурфактанти** – це ПАР, які

виробляються широким спектром мікроорганізмів – бактерій, грибків і дріжджів, та деякими рослинами. Головна перевага біосурфактантів полягає в тому, що вони екологічно безпечні, менш токсичні, біоактивні та біорозкладні. Особливі властивості біосурфактантів – це низькі критичні концентрації

міцелоутворення (ККМ), сильне зниження поверхневого натягу, комплексоутворення з йонами металічних елементів. Низька ККМ передбачає, що такі біосурфактанти проявляють свою функцію за набагато нижчих концентрацій, порівняно з хімічно отриманими поверхнево-активними



речовинами. Класифікуються вони як **сапоніни**, які виробляються рослинами, або мікробні, які переважно синтезуються бактеріями чи дріжджами. Сапоніни зазвичай отримують назву рослини, яка їх продукує; таким чином, більш ніж один біосурфак-



тант може мати одну й ту саму назву. Більшість **мікробних біосурфактантів є гліколіпідами**, такими як рамноліпіди, софороліпіди і трегалоліпіди. Рамноліпіди продукуються бактерією *Pseudomonas aeruginosa*.

У водах океанів та морів біосурфактанти були ідентифіковані в основному в угрупованнях, пов'язаних з фільтруючими безхребетними, такими як губки та оболочники, і в забруднених нафтою середовищах. Загалом вважають, що морське середовище є перспективним

джерелом великої різноманітності поверхнево-активних метаболітів, а їхня хімічна різноманітність набагато більша, ніж було описано дотепер. Крім того, океани містять велику різноманітність місць проживання і набагато більше організмів, що продукують біосурфактанти, які ще мають бути виявлені.



## Природні чинники забруднення вод

Природні геологічні процеси вивітрювання гірських порід, ерозія або вулканічна активність, роблять свій невеликий внесок у забруднення



вод Світового Океану.

У процесі *вивітрювання*<sup>4</sup> гірські породи, ґрунти і мінерали руйнуються. У результаті *фізичного вивітрювання* важкі метали вивільнюються у складі дрібних частинок, які виникають після розкладання мінералів і порід під впливом високих температур, води, льоду, тиску та інших умов мікроклімату. Такі частинки легко переносяться на великі відстані.

Хімічне вивітрювання відбувається, коли «важкі метали» вивільнюються з ґрунтових матриць під час розчинення у воді, карбонізації, під дією різних активних розчинів, природних окисників або відновників. Речовини, що утворюють такі розчини – це кислоти, основи та органічні сполуки. Зазвичай сполуки металічних елементів вилуговуються, коли дощові або снігові опади потрапляють у тріщини гірських порід та в ґрунти на поверхні землі. Основним природним окисником є кисень. Однак, в процесах, що відбуваються за участі мікробіоти, окисниками можуть бути також  $N(5+)$  у складі нітрат-іона в процесах денітрифікації,  $Mn(4+)$ ,  $Fe(3+)$ ,  $S(6+)$  у складі сульфат-іона в процесах сульфаторукції та навіть  $C(4+)$  у складі вуглекислого газу в процесах метаногенезу.

На вилуговування впливають багато чинників, зокрема здатність катіону металічного елемента до комплексоутворення, рН, присутність або відсутність кисню, здатність до розчинення, взаємодія з органічними речовинами тощо. Розглянемо кілька прикладів.

**Cd.** Щорічно в середньому 15 000 тон Кадмію скидаються в океани разом із водами внаслідок ерозії та вивітрювання гірських порід, близько 820 тон Cd щороку викидається в атмосферу внаслідок вулканічної активності та 70 тон на рік унаслідок лісових пожеж.

<sup>4</sup> Вивітрювання – це процес механічного руйнування та хімічної зміни гірських порід і мінералів земної поверхні та приповерхневих шарів літосфери під впливом різноманітних атмосферних агентів, ґрунтових та поверхневих вод, життєдіяльності організмів та продуктів їхнього розкладання.

**Hg.** Природні викиди становлять близько 500 тон на рік і здебільшого відбуваються через вивітрювання гірських порід і виверження вулканів.

**As.** За поширеністю As посідає двадцяте місце серед усіх хімічних елементів земної кори, чотирнадцяте – в морській воді та дванадцяте – в організмі людини. У прісноводному і морському середовищі Арсен трапляється по всьому світу, особливо загрожуючи виживанню водних організмів. У воді Світового Океану можна знайти природні неорганічні та органічні форми Арсену, в яких неорганічна форма (оксиди та сульфід As) більш небезпечна, ніж органічна.



Неорганічні форми Арсену – це природні мінерали, відомі здавна, наприклад, сполука  $As_2O_3$  має запах часнику. Органічна форма As є менш токсичною і домінувальною для більшості водних організмів, зокрема риб та молюсків. Арсен здатний до біоаккумуляції та перенесення з одного трофічного рівня на інший у водному харчовому ланцюзі.

Найбільше As потрапляє в організм людини з їжею або водою. Арсен у питній воді є проблемою багатьох країн світу, у тому числі Бангладеш, Чилі, Китаю, В'єтнаму, Тайвані, Індії, Мексики та США. Концентрації Арсену до 25 мкг/л були зареєстровані в ґрунтових водах у деяких місцевостях Мексики. В інших країнах, таких як Болівія, Бангладеш, Камбоджа, Тайвань, Пакистан, Таїланд і В'єтнам, у ґрунтових водах було виявлено концентрації As: 45.9, 4600, 178, 1800, 2580, 5000 і 159 мкг/л відповідно.

Накопичення Арсену у ґрунтах унаслідок міцного зв'язування з гірськими породами ґрунтових часточок створює довгострокове джерело впливу цього елемента протягом сотень років. Ґрунтові води, що омивають такі гірські породи, поступово переносять As у питні води. Тобто взаємодія гірських порід і води у водоносних системах є основною причиною викиду Арсену, що і спричиняє погіршення якості вод. Це означає, що вода може бути забруднена сполуками цього елемента тільки на основі природної геології. Проте тривале вживання забрудненої води, навіть у дуже малих кількостях, може становити небезпеку для здоров'я: цей елемент відомий як «**король отруту**», оскільки є високотоксичним і посідає перше місце в списку пріоритетних небезпечних речовин. За відомими оцінками, забруднення Арсеном ґрунтових вод впливає на 500 мільйонів людей по всьому світу.



Вміст As в питній воді має встановлену ЕРА<sup>5</sup> межу – 10 г/л або 0,01 частин на мільйон (ppm), хоча ця цифра є лише орієнтовною, оскільки As важко видалити з питної води. Якщо рівень його в питній воді перевищує 35 ppb (0,035 ppm), то піддаються ризику діти. Коли рівень Арсену в питній воді стає більшим за 130 ppb (0,130 ppm), то ризику піддаються вже і дорослі. Однак рівні As можуть регіонально змінюватися не тільки через природні геологічні процеси, а й внаслідок сільськогосподарської та промислової діяльності.

Арсен також може бути знайдений в продуктах харчування, особливо в рисі, деяких видах риб та моллюсках, в яких він присутній через поглинання з ґрунтової вологи та води. Отруєння Арсеном спричиняє різноманітні симптоми і серйозні стани здоров'я. Дослідники виявили, що Арсен, навіть за низьких концентрацій, може втручатися в ендокринну систему організму. Він також відомий як мутаген і канцероген людини, пов'язаний з виникненням таких хвороб, як рак шкіри, легенів, сечового міхура, нирок та печінки. Постійне вживання води з високим вмістом As викликає пігментацію і гіперкератоз.

**Fe.** Ферум (Fe), четвертий за поширеністю елемент у земній корі, присутній майже у всіх водних середовищах. Цей мікроелемент тепер визнано важливим у регулюванні величини і динаміки первинної продуктивності океану, що робить його невід'ємним компонентом біогеохімічних циклів океану. Сполуки Феруму у складі мінералів та порід впливають на міграцію і



трансформацію органічних і неорганічних сполук у водному середовищі, на доступність поживних речовин та забрудників, чим визначають перебіг природних процесів у водних екосистемах. Залізовмісні глинисті мінерали повсюдно поширені в навколишньому середовищі.

Основними джерелами сполук Феруму у гідросфері є процеси хімічного вивітрювання гірських порід, які супроводжуються їх механічним руйнуванням та розчиненням, що вивільняє Ферум в поверхневі та підземні води. Проте, значні кількості Феруму надходять не лише з підземним стоком. Велику частину їх складають стічні води підприємств металургійної, металообробної, текстильної, лакофарбової промисловості та з

<sup>5</sup> ЕРА - Агентстві з охорони навколишнього середовища США. <https://www.epa.gov/>

сільськими стоками. З геологічної точки зору оксиди, силікати, карбонати та сульфіді Феруму виявляють різну поведінку у взаємодії з природними водами.

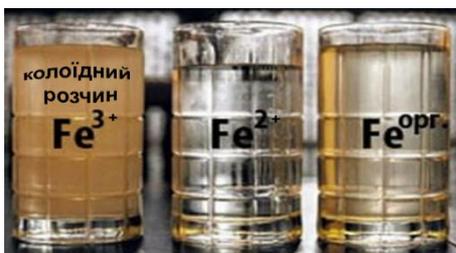
### Ферум у взаємодії з природними водами

Клас	Назва/формула	Існування у водах гідросфери
Оксиди	Гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	З'являється в районах з гарячими джерелами або стоячою водою і накопичується шарами на дні джерел, озер або іншої стоячої води
	магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Існує у вигляді уламкових частинок в океанічних озерах і відкладах, а також у вигляді скам'янілостей магнетиту
	лимоніт ( $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )	Утворюється внаслідок гідратації магнетиту і гематиту і осідає у стоках від різних видів гірничодобувної діяльності
Силікати	олівін ( $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ )	Найменш стабільний мінерал, який легко вивірюється у воді та перетворюється на глину, оксиди та гідроксиди Феруму
	піроксен ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ )	Зазвичай зустрічається у вулканічній лаві, з якою потрапляє у воду
	слюда - біотит ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$ )	
Карбонати	сидерит $\text{FeCO}_3$	Зустрічається в осадових породах і гідротермальних жилах <sup>6</sup>
Сульфіді	пірит $\text{FeS}_2$	легко потрапляє у воду через інфільтрацію дощової води



### У яких формах існують сполуки Fe і в яких водах їх можна знайти?

У водному середовищі мінерали Феруму рідко існують у чистій і кристалічній формі, вони зазвичай з'єднуються з природною органічною речовиною, адсорбуються аніонами



та катіонами, змішуються з іншими мінералами, замінюють катіони в мінералах або утворюють нанорозмірні агрегати та розчинні комплекси. У наслідок взаємодії з мінеральними та органічними речовинами у гідросфері утворюється складний комплекс сполук

Феруму, які перебувають у чотирьох основних формах: у розчиненому, колоїдно-осадженому, завислому станах та в клітинах залізобактерій.

1. *Нерозчинний стан.* Це важкорозчинні сполуки Феруму(III), переважно гідроксиди, на присутність яких указує коричнево-бурий колір або яскраво виражені пластівці у прозорій воді.

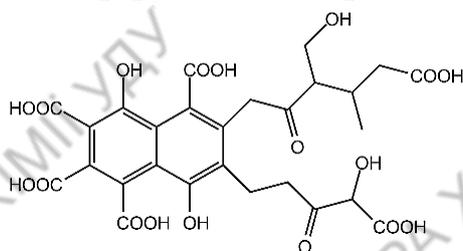
<sup>6</sup> - Гідротермальні жили – це скупчення мінералів, які відклалися у порожнинах і тріщинах континентальної або океанічної кори, в які потрапили збагачені леткими компонентами залишкові гарячі водні розчин, що виділяються з магматичного осередка.

2. *Істинно розчинний стан*, коли сполуки Феруму мігрують з водами у формі гідратованих простих або комплексних йонів. У йонній формі мігрує переважно як Fe(II). Сполуки Fe(II) утворюють прозорі безбарвні природні розчини, які можуть існувати тільки у *підземних водах*, тобто за умов відсутності кисню повітря і часто за досить високого вмісту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

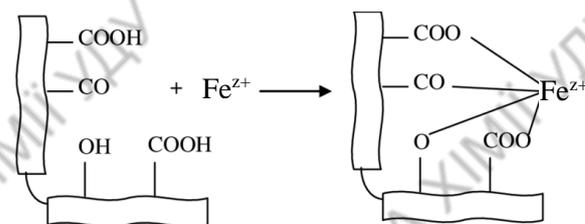
У *підземних водах* з низькими значеннями рН спостерігаються найбільші концентрації Феруму(II) – до кількох десятків і сотень міліграмів на 1 л. Вміст Феруму(II) в 1 літрі *поверхневих вод суші* становить десяті частки міліграма, поблизу боліт – одиниці міліграмів, тобто він дещо вищий у *болотних водах*.

У *прісних поверхневих водах* і особливо в *болотах* йони Феруму зазвичай стабілізовані органічними молекулами розчинних гумусових речовин: гумінових та переважно фульвокислот.

У *насичених киснем поверхневих морських водах* можуть бути присутні добре розчинні у воді солі Феруму(III): до 15 % ферум(III) хлориду ( $\text{FeCl}_3$ ) та до 9 % ферум(III) сульфату ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ).



Молекула фульвокислоти гумусу



Взаємодія фульвокислот з йонами Феруму

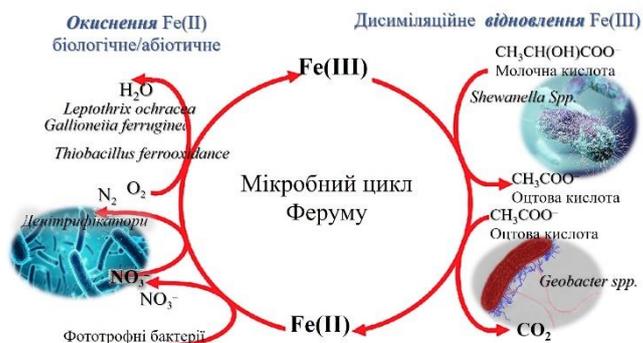
3. *Колоїдний стан* – це одна з основних форм існування Феруму у поверхневих водах, тобто в річках, озерах, ґрунтових водах. Вони утворюються шляхом гідролізу й окиснення Fe(II) на межі кисневих та безкисневих умов водного середовища. Свідченням присутності колоїдів Феруму є забарвлена у жовтувато-коричневий колір вода з ефектом опалесценції; у такій воді осад не випадає навіть за тривалого відстоювання. Дослідження показали, що рухомими колоїди Fe будуть



тоді, коли діапазон їх розмірів від 0,05 до 0,5 мкм. В колоїдному стані нанорозмірні частинки нерозчинних сполук Феруму(III) – оксидів, гідроксидів та глинистих мінералів – стабілізуються у завислому стані *ферумоорганічними сполуками*. Ці солі Феруму та ґрунтових кислот завжди містяться у прозорій воді, яка має жовтувато – коричневий відтінок.

З колоїдного стану Ферум може бути переведений в осад двома шляхами. Природний шлях відбувається за участю бактерій, що руйнують органічну речовину. Штучний пов'язаний із знищенням захисних колоїдів під дією сильних окисників, а також з дією коагулянтів – наприклад, золів силікатної кислоти.

4. Ферум у клітинах залізобактерій. Ознакою присутності залізобактерій є утворення з часом коричневого слизу, наприклад, на водопровідних трубах. Коричневий колір слизу надає бурий осад ферум(III) гідроксидів, які утворюються внаслідок біохімічного окиснення безбарвних розчинних форм Fe(II). Мікробне окиснення або відновлення Феруму – це повсюдний біогеохімічний процес, керований різноманітними мікроорганізмами в



різних середовищах. Часто буває важко відокремити біологічний контроль цих процесів від геохімічного. Бактеріальний метаболізм: дисиміляційне відновлення Fe(III) і біотичне разом з абіотичним окиснення Fe(II) формує основу біогенного кругообігу Феруму.

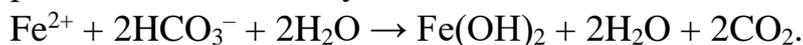


**За яких умов усі форми існування Феруму у гідросфері між собою урівноважуються?**

Рівновага між різними формами, в яких міститься Ферум у природних водах, залежить від хімічного складу вод, їх кислотності та температури.

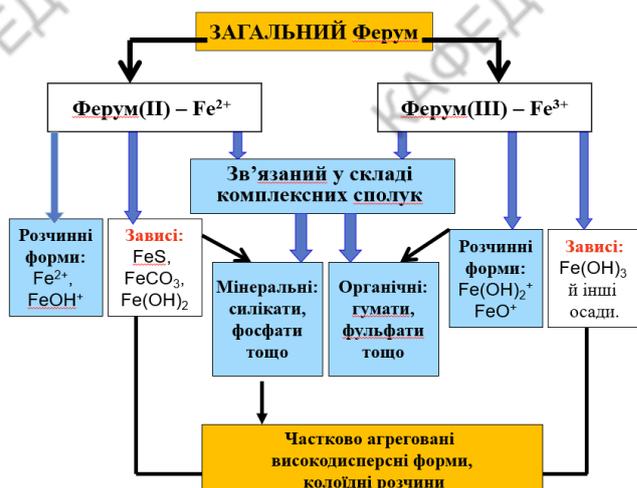
Домінантною формою існування Феруму(II) у підземних водах є гідроген карбонат  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , стійкий тільки за великої концентрації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  та відсутності розчиненого кисню. Вода в цьому випадку прозора і безбарвна, але під час стояння на повітрі двовалентний Ферум окиснюється і вода набуває бурого відтінку.

За умови зменшення концентрації  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , тобто з підвищенням рН і появою у воді розчиненого кисню або інших окисників, відбувається процес гідролізу, і  $\text{Fe}^{2+}$  переходить спочатку у малорозчинний гідроксид, який далі окиснюється до трьохвалентного стану:



При цьому утворюється ряд проміжних сполук, і у воді одночасно присутні як недисоційовані, так і йонні форми:  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  (рН > 8,3),  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  та  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .

Процес окиснення двовалентного Феруму у тривалентній у багатьох випадках у природних умовах відбувається або хімічно, коли підземні води піднімаються на поверхню, або за участю мікроорганізмів – залізобактерій, які використовують енергію реакції хімічного окиснення Феруму(II). Утворений внаслідок окиснення ферум(III) гідроксид малорозчинний у воді. Так, за рН 4 у воді може міститися до 0,05 мг/л  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



Якщо вміст Fe у питній воді вищий за 1-2 мг/л, це значно погіршує її органолептичні властивості і надає воді неприємний в'язкий смак. Смак води стає схожим на смак чорнил, якщо вміст сполук Феруму досягає 1,5 мг на 1 л води. Високий вміст Fe у воді спричиняє в масловиробництві прогресуюче розкладання жирів і додає маслу металічний присмак.

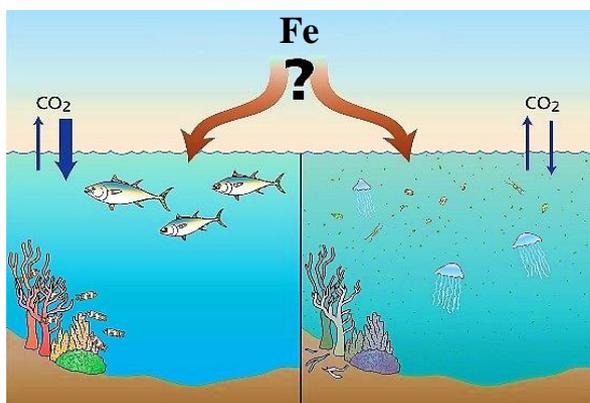
### Вміст Феруму у природних водах та водних організмах

Тип води або водного організму	Вміст Феруму	Примітки
Морська вода	1-3 ppb <sup>7</sup>	Кількість сильно варіюється і відрізняється в Атлантичному і Тихому океанах.
Річки	0,5-1 ppm	
Ґрунтові води	100 ppm	
Питна вода	не більше 200 ppb	Деякі бурі водорості можуть накопичувати до 4000 ppm. Біологічний фактор концентрації водоростей у морській воді становить приблизно 10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup> . Моллюски мають зуби з магнетиту або гетиту.
Водорості	від 20 до 200 ppm	
Морська риба	10-90 ppm	
Устриці	195 ppm	



### Що означає вислів «удобрювати залізом»?

Усім організмам для життя і росту потрібні поживні речовини. Водні організми не є винятком. Крихітний фітопланктон дрейфує поверхнею води, перетворюючи сонячне світло, воду і вуглекислий газ з атмосфери на їжу і кисень. Як і іншим фотосинтезуючим організмам (наземним рослинам), цим водоростям і ціанобактеріям потрібні поживні речовини для фотосинтезу – сполуки Нітрогену (N) та Фосфору (P). На суші сполуки цих елементів часто є обмежувальними поживними речовинами, але в багатьох частинах



<sup>7</sup> ppb (мільярдна частка) - одиниця вимірювання концентрації, аналогічна за змістом відсотку, яка являє собою одну мільярдну частину (1% = 10000000 ppb; ppb = мкг/л або мкг/кг).

відкритого океану ці речовини зазвичай доступні. Бракує інших – мікроелементів, і Ферум є одним із ключових гравців у цій системі.

Як біологічно активний елемент, Ферум певною мірою впливає на інтенсивність розвитку фітопланктону та якісний склад мікрофлори у водоймі. Концентрація Феруму змінюється залежно від пори року. Зазвичай у водоймах з високою біологічною продуктивністю в період літньої та зимової стагнації концентрація Феруму в придонних шарах води помітно збільшується. Осінньо-весняне перемішування водних мас (гомотермія) супроводжується окисненням Fe(II) до Fe(III) та випаданням осаду Fe(OH)<sub>3</sub>.

Додавання невеликої кількості сполук Феруму на поверхню океану спричиняє цвітіння фітопланктону, досить значне і його можна побачити з космосу. Такі явища відбуваються природним чином, наприклад, коли вітри разносять пил із пустелі Сахара або попіл від виверження вулкана чи лісових пожеж. Коли шлейф пилу або попелу осідає на поверхні океану, він спричиняє масове цвітіння фітопланктону, який при цьому поглинає значні кількості вуглекислого газу з атмосфери.

Наприклад, попіл від виверження вулкану Касаточі у 2008 році на Алеутських островах зумовив цвітіння водоростей, яке, за оцінками, видалило 10 мільйонів тон CO<sub>2</sub> з освітленої сонцем зони. Сажа від австралійських лісових пожеж 2019-2020 років спричинила цвітіння фітопланктону між Новою Зеландією і Південною Америкою, яке могло видалити від 150 до 300 мільйонів тон CO<sub>2</sub>.

Якщо відносно невелику кількість Феруму можна додати на поверхню океану, щоб ефективно видалити великі обсяги вуглекислого газу з атмосфери, то «удобрення залізом» може зіграти ключову роль у зниженні негативних наслідків, пов'язаних зі зміною клімату. Але це спрацює тільки в тому разі, якщо виведений з атмосфери Карбон опуститься в глибини океану, де він буде замкнений принаймні на століття.



Таким чином «удобрювання залізом» – це метод штучного додавання Феруму на поверхню океану для видалення вуглекислого газу з атмосфери стимуляцією росту фітопланктону, який імітує природну систему.

**Природний викид вуглеводнів у океани.** Крім розливів нафти, відбувається великий природний викид в океани вуглеводнів, які не є

нафтовими. Ці хімічні речовини синтезуються і вивільняються фітопланктоном, і за оцінками їх кількість сягає 26 мільйонів тон/рік. Ці величезні біологічні викиди сприяють фоновій концентрації вуглеводнів близько 1 ppb (1 мкг/л) у морській воді. Біогенні викиди є природним забрудненням, які не супроводжуються токсичною дією на морську біоту.

Існують також природні викиди від підводних просочень, які становлять близько 0,6 мільйона тон/рік. Іноді вони можуть спричинити локальну екологічну шкоду.

## Підсумуємо

### 1. Загальні причини забруднення води та їх наслідки:

Причина	Наслідки
Зміна клімату	Погіршує якість води та екосистем
Забруднення ядерними відходами	Викликає радіоактивність та ризики для здоров'я
Забруднення органічними речовинами, твердими побутовими відходами та розливи нафти	Забруднює воду та берегові лінії, що загрожує життю водної біоти
Забруднення важкими металами	Загрожує життю водної біоти
Забруднення мийними засобами та добривами	Знищує розчинений у воді кисень і сприяє виникненню мертвих безкисневих зон, веде до евтрофікації та цвітіння водоростей
Патогенні мікроорганізми	Поширює інфекції та хвороби



2. «Безумовно, наш обов'язок – зробити все можливе, щоб створити планету, яка стане домівкою не тільки для нас, а й для всього життя на Землі».

*Сер Девід Аттенборо*

3. «Вода і повітря, дві основні **рідини**, від яких залежить усе життя, перетворилися на світові сміттєві баки».

*Жак-Ів Кусто*

4. «Наші дії протягом наступних 10 років визначають стан океану на наступні 10 000 років».

*Сільвія Ерл*