

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 628.4

ВОДОРАСТВОРЕННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО ПИТЬЕВЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

© 2016 г. В.М. Швец

Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе,
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия. E-mail: hidrogeo@msgpra.ru

Поступила в редакцию 1.07.2015 г.

Рассмотрены и проанализированы литературные данные по содержанию и составу органических веществ в подземных водах. Показано их зональное распределение по глубине залегания подземных вод. Дана характеристика некоторых органических соединений (углеводороды и их производные, органические кислоты и др.) как загрязнителей подземных питьевых вод. Рассмотрена геохимия элементоорганических комплексов некоторых элементов. Отмечается влияние органических веществ на миграцию и осаждение элементов.

Ключевые слова: органическое вещество, элемент-органические комплексы, органические загрязнители, пресные подземные воды.

ВВЕДЕНИЕ

До 1950-х гг. изучению органического вещества (ОВ) подземных вод уделялось очень мало внимания. В литературе по нефтяной тематике приводилось содержание нафтеновых кислот, а в питьевых водах санэпидемстанции изучали перманганатную окисляемость, дающую косвенную оценку по кислороду общего содержания органических веществ в пресных питьевых водах.

О важности изучения водорастворенных органических веществ еще в 1930-е гг. в своих трудах по геохимии природных вод указывал В.И. Вернадский. Он считал, что “Органические вещества минеральных вод в буквальном смысле *terra incognita*. Несмотря на их малые количества значение их – бальнеологическое – может быть огромно. Оно должно быть огромно и в геохимическом эффекте” [3, с. 255]. И действительно, последующие исследования воднорастворенных веществ привели к созданию нового направления в геохимии подземных вод – органической гидрогеохимии.

Большую роль в создании и развитии этого направления сыграли исследования, выполненные во Всероссийском научно-исследовательском институте гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО) под руководством М.Е. Альтовс-

кого [1, 7, 11]. Были разработаны новые методы определения как общего содержания органических веществ в подземных водах по величине $C_{орг}$ и $N_{орг}$ так и отдельных групп, и индивидуальных соединений.

СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

В подземных водах содержится широкая гамма органических соединений. Компонентами органических веществ являются представители всех органических групп (углеводы, белки, липиды) и классов (карбоновые кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, эфиры), изучаемых в органической химии (рисунок, табл. 1).

Среднее содержание $C_{орг}$ в различных типах подземных вод приведено в табл. 2, из которой видно, что максимальное содержание органического вещества характерно для вод нефтегазовых месторождений, а минимальное для грунтовых вод аридных областей. Эти данные характеризуют содержание лишь природных органических веществ и не относятся к техногенным загрязняющим соединениям.

В составе органического вещества нефтяных вод преобладают летучие кислые соединения,



Состав органических веществ, растворенных в подземных водах [8].

такие как низкомолекулярные жирные кислоты (уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая и др.). Их количество максимально в водах газоконденсатных месторождений и достигает более 3 г/л. В водах вне нефтегазовых месторождений

Таблица 1. Состав органических веществ в подземных водах

Наименование индивидуальных соединений, групп и классов	Пределы содержания, мг/л
Жирные кислоты	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^3$
Битумы	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^2$
Нафтеновые кислоты	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^2$
Фенолы	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Бензол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Толуол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Аминокислоты (через $N_{\text{орг}}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$
Амины (через $N_{\text{орг}}$)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$
Спирты	$n \cdot 10^{-3} - n$
Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)	$n \cdot 10^0 - n \cdot 10^{-1}$
Сложные эфиры	$n \cdot 10^0 - n \cdot 10^1$

преобладают нейтральные соединения – эфиры, спирты, амины, углеводы. Во всех типах подземных вод содержатся гумусовые вещества, масла, смолы, высокомолекулярные кислоты. Особо следует обратить внимание на гуминовые кислоты и фульвокислоты, содержащие помимо групп COOH , обуславливающих их кислотный характер, также гидроксильные (OH), метоксильные (O-CH_3) и карбонильные (CO) группы. Это определяет активное участие гумусовых веществ в комплексообразовании.

Все содержащиеся в подземных водах органические вещества в той или иной степени участвуют в био- и геохимических процессах. М.Е. Альтовский среди них отметил гидролиз клетчатки и гумуса, поликонденсацию гуминовых и других органических кислот, каталитическую гидрогенизацию аминокислот, декарбоксилирование карбоновых кислот и др. [1]. В большинстве продуктов преобразования органических веществ присутствуют различные углеводороды (ароматические, парафины) и газы (CO_2 , CH_4 , H_2S).

Таблица 2. Среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в различных подземных водах [11]

Подземные воды	Области	Нефтегазоносность	$C_{\text{орг}}$, мг/л
Грунтовые	гумидные аридные	нет	35
		нет	25
Глубокие напорные	не нефтегазоносные нефтегазоносные	нет	40
		1. Газовые месторождения 2. Нефтяные месторождения: а) воды непродуктивных горизонтов, б) законтурные воды, в) в контуре нефтеносности. 3. Газоконденсатные месторождения	35 60 110 375 800

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

Многие химические элементы вступают в химическое взаимодействие с органическими веществами, образуя прочные комплексные элементоорганические соединения [6, 8]. Сейчас установлено, что более 50 элементов таблицы Д.И. Менделеева находятся во взаимодействии с органическим веществом, т.е. образуют с ним химические связи. Это U, Cu, Zn, Pb, Ni, Fe, Al, Nb, Ti, J, B и др.

Все органические вещества по склонности к комплексообразованию относятся к 2 категориям: 1) имеющим в строении своих молекул одну функциональную группу, способную к образованию одной координационной связи и 2) имеющим несколько таких групп. К первой категории относятся карбоновые кислоты (группа COOH), амины (NO), спирты (CO). Ко второй – полифункциональные молекулы, такие как гуминовые и фульвокислоты, полисахариды и др.

Особое значение для образования элементоорганических соединений имеет вещество гумусового происхождения – гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК). Содержание ФК в грунтовых водах и водах верхних водоносных горизонтов может достигать 100 мг/л и более. У таких катионов, как Cu^{+2} , Hg^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , доля органических форм в их общем содержании может достигать 95%. Например, известно, что даже при 10 мг/л ФК в под-

земных водах в них может находиться до 10 мг/л железа (при ПДК 0.3 мг/л).

Установлено, что ГК и ФК путем комплексообразования предохраняют многие элементы-гидролизаты (Fe, Al, Cu, Hg и др.) от процессов гидролиза и поэтому удерживают эти элементы в околонейтральных и даже щелочных средах. Исследования А.И. Германова и В.М. Пантелеева [6] ураноорганических соединений показали, что содержание $U_{\text{орг}}$ зависит от геохимической обстановки. Ураноорганические соединения отмечаются чаще всего в водах с пониженной величиной Eh: (например, содержание $U_{\text{орг}}$ при Eh+140 мв – 22%; при Eh+7 мв – 97%). Экспериментами тех же исследователей было показано, что переход урана из пород активизирует содержание в водах ФК и ГК путем образования соединений $U_{\text{орг}}$ (до 94%). В исследованиях ВСЕГИНГЕО было также показано влияние растворенного ОВ на формирование J-Vr промышленных вод [6].

Таким образом, образование и наличие элементоорганических соединений в подземных водах определяет их миграционную стабильность и влияет на состав вод, используемых для различных целей, в том числе для хозяйственно-питьевого водоснабжения.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД КАК ВОЗМОЖНЫЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ

В последние годы ужесточились требования к оценке безопасности питьевых вод, что связано с прогрессирующим их загрязнением, в том числе высокотоксичными органическими компонентами. В настоящее время, согласно данным ВОЗ, в промышленности используются до 500 тыс. органических соединений, из которых более 40 тыс. являются вредными для здоровья человека и 12 тыс. токсичными [2]. Европейским сообществом (ЕС) принят список приоритетных загрязнителей питьевой воды из 132 веществ, из которых часть состоит из органических загрязнителей. Среди них преобладают хлорорганические соединения, такие как хлорорганические пестициды, хлорфенолы, хлоранилы, хлорированные эфиры, нитрохлорбензолы и др. Кроме этих веществ в список включены ароматические углеводороды, фосфорорганические пестициды, амины, триазинные гербициды и др.

В настоящее время в РФ нормируемым документом качества питьевой воды является СанПиН 2.1.4.1074-01 [9], в котором нормируется несколько сотен органических веществ. Однако анали-

Таблица 3. Влияние на здоровье человека некоторых техногенных органических соединений [2]

Органические соединения	Норматив безопасности, мг/дм ³	Потенциальное влияние на организм человека
Бензол	0.01	Канцероген, анемия, уменьшение тромбоцитов крови, действие на центральную нервную систему, риск рака
Гексахлорбензол	0.001	Заболевание печени, действие на сердечно-сосудистую, центральную нервную системы
Трихлорбензол	0.03	Мутаген, изменение надпочечников, заболевание системы кровообращения
Фенол	0.001	Токсикант, нарушение кислородного обмена, заболевание нервной системы
Хлорфенол	0.001	Нарушение функции печени
Пентахлорфенол	0.001	Раздражение слизистой оболочки, заболевание печени, почек, риск рака
Толуол	0.5	Канцерогенное действие, заболевание нервной системы, почек и печени
Хлороформ	0.06	Заболевание печени, почек, центральной нервной системы, риск рака
Изобутанол	0.15	Действие на зрительный нерв, конъюнктивит
Хлорорганические пестициды:		Канцерогены, заболевание печени, почек, желудка
– альдрин	0.002	
– гептахлор	0.003	

тическое определение всех нормируемых компонентов и показателей – нереальная задача. Из органических веществ санитарными органами и научными организациями обычно определяются нефтепродукты, пестициды, фенолы, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), органические кислоты, гумусовые кислоты, бензапирен, линдан, ДДТ, четыреххлористый углерод и др. [2, 10].

В проектах юридических документов о питьевой воде сделана попытка по созданию приоритетного перечня органических компонентов и показателей с указанием их нормативов безопасности. В табл. 3 приведена характеристика некоторых техногенных органических соединений, потенциально присутствующих в подземных источниках водоснабжения [2].

Реализация использования на практике предложенных проектов в настоящее время затруднена из-за отсутствия и недоработанности методической базы. По данным ВСЕГИНГЕО, лабораторией физико-химических исследований разработаны и утверждены 4 инструкции, позволяющие определять содержание около 20 индивидуальных органических компонентов (гептахлор, хлороформ, дихлорэтан, фенол, крезолы, парафины и др.) [2]. Абсолютно правильно ВСЕГИНГЕО ставит зада-

чу технического перевооружения лабораторий, выполняющих анализы нормируемых компонентов и совершенствования применяемых методик анализа.

Следует обратить внимание на роль полигонов складирования твердых бытовых отходов (ТБО), активно загрязняющих подземных воды, в том числе органическими веществами. К сожалению, в РФ с каждым годом увеличивается число полигонов ТБО, тогда как нужно строить больше перерабатывающих (мусоросжигающих) предприятий. По некоторым данным в Японии перерабатывается 95% бытовых отходов с получением ценных продуктов (горючего газа, стройматериалов и др.), тогда как в РФ перерабатывается не более 10 % отходов. В результате полигоны ТБО, содержащие большое число загрязнителей, в том числе органических, влияют на загрязнение грунтовых вод, куда попадают загрязненные фильтраты свалок.

Фундаментальные исследования состава и минерализации фильтрата ТБО выполнены И.В. Галицкой с соавторами [4, 5]. На примере исследования фильтрата многих свалок ТБО (в частности, Воронежского полигона ТБО), была изучена трансформация органических веществ в течение нескольких лет от момента их захоронения до

Таблица 4. Содержание некоторых органических соединений в фильтрате свалок на ранней стадии их захоронения (стадия ацидофикации) [4]

Органические соединения	Содержания, мг/л	Рассчитанный органический углерод (C _{орг}), мг/л
Свободные летучие жирные кислоты		
Уксусная	11000	4400
Пропановая	3760	1829
Бутановая	9890	5395
Пentanовая	2510	1476
Гексановая	5770	3581
Летучие амины		
Метиламин	6	2
Триметиламин	83	51
Трет-бутиламин	41	28
Фтор-бутиламин	102	67
Изобутиламин	32	21
Спирты		
Этанол	277	145
Органические соединения, экстрагируемые гексаном		
Алифатические соединения	0.64	<1
Ароматические соединения	1.21	1
Поляризованные соединения	1.25	7
Высокомолекулярные соединения		
Молекулярные все > 50000	–	100
Молекулярные все 1000–50000	–	160

всего периода существования свалки. Было убедительно показано, что состав органического вещества в фильтрате зависит от возраста свалки, т.е. от времени метаморфизации (переработки) материала свалки. Так, в фильтрате молодых свалок (4 года) содержится более 70% низкомолекулярного органического вещества (ниже 500 молекулярной массы), а в фильтрате старых свалок (10 лет) количество ОВ с молекулярной массой до 100000 увеличивается. Одновременно на ранней стадии ферментации отходов (ацидофикации) содержание C_{орг} достигает 20 мг/л, и при этом преобладают летучие жирные кислоты (до 95%). На зрелой стадии свалки содержание C_{орг} увеличивается до 2 г/л, а основная масса ОВ представлена высокомолекулярными соединениями (гумусовые кислоты и др.). Содержание и состав ОВ в фильтрате свалок на ранней стадии захоронения показаны в табл. 4.

Авторы указанных статей [4, 5] установили влияние ОВ на формы нахождения и содержание тяжелых металлов в фильтрате. На примере Воронежского полигона ТБО показано присутствие 58 органических веществ с суммарным содержа-

нием 3361 мг/л, причем все они, особенно карбоновые кислоты и фенол, способны формировать элементоорганические комплексы с тяжелыми металлами. Среди них наиболее прочные салицилаты с Fe⁺³ – Fe(Sal)₃⁻³. Авторы сделали убедительные предположения о полной закомплексованности ионов металлов в фильтрате на стадии ацидофикации. Среди металлов чаще всего закомплексована медь (45%), реже кадмий, свинец, железо, марганец.

Таким образом, миграция органических и неорганических (металлов) загрязнителей из фильтрата свалки в подстилающие грунтовые воды зависит от типов захороняющих отходов, природных органических соединений и возраста свалки. Важны условия для образования комплексных соединений с металлами (элементоорганических соединений), условия перевода их в растворимые формы (рН, Eh) и миграции в подземные воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В подземных водах, в том числе и питьевого назначения, находится несколько сотен индивидуальных органических соединений различных

групп и классов, как природного, так и техногенного происхождения. Общее содержание водорастворенных органических веществ, выраженное через $C_{орг}$, достигает нескольких граммов в литре воды.

2. Все содержащиеся в подземных водах ОВ участвуют в физико-химических и биохимических процессах, приводящих к их метаморфизации и сохранению в подземных водах, имеющих возраст более 10 лет наиболее устойчивых высокомолекулярных соединений, например, углеводов.

3. Более 50 химических элементов могут находиться в составе элементоорганических комплексов, лигандами которых чаще всего могут быть карбоновые кислоты, гумусовые вещества, амины, спирты, сахараиды и др. Наличие в подземных водах элементоорганических комплексов активно влияет на миграцию в водах как элементов-комплексобразователей (Fe, Al, Cu, Hg и др.), так и органических лигандов (гумусовые и фульвокислоты и др.)

4. Основные органические загрязнители, по данным Европейского сообщества, – хлорорганические соединения, ароматические углеводороды, фосфорорганические пестициды, амины, гербициды и др.

Для многих приоритетных органических загрязнителей еще не разработаны методы их анализа, что является одной из ближайших задач органической гидрогеохимии и санитарных органов контроля качества пресной питьевой воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-14-00791).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альтовский М.Е.* Гидрогеологические показатели нефтегазоносности М.: Недра, 1967. 121 с.
2. *Антипин М.А., Безденежных Н.А., Чугунова Н.Н.* Актуальные проблемы аналитической гидрогеохимии на современном этапе // Разведка и охрана недр. 2009. № 9. С. 64–68.
3. *Вернадский В.И.* История природных вод. Избр. сочинения. Т. IV. Кн. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 651 с.
4. *Галицкая И.В., Путилина В.С., Юганова Т.И.* Поведение органического вещества в фильтрате и подстилающих породах свалки. Влияние на миграцию тяжелых металлов // Геоэкология. 2007. № 6. С. 483–493.
5. *Галицкая И.В., Путилина В.С., Юганова Т.И.* Роль органического вещества в миграции тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов // Геоэкология. 2005. № 5. С. 411–422.
6. *Германов А.И., Пантелеев В.М., Швец В.М.* Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М.: Недра, 1975. 124 с.
7. *Кирюхин В.К., Мелькановицкая С.Г., Швец В.М.* Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976. 190 с.
8. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Изд-во “ЦентрЛитНефтеГаз”, 2012. 657 с.
9. СанПиН 2.1.4-1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW>.
10. *Тихомиров В.В.* Основы гидрогеохимии. Ч. I Химическое состояние подземных вод. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2012. 244 с.
11. *Швец В.М.* Органические вещества подземных вод М.: Недра, 1973. 191 с.

REFERENCES

1. Al'tovskii, M.E. *Gidrogeologicheskie pokazateli neftegazonosnosti* [Hydrogeological indices of oil-and-gas content]. Moscow, Nedra, 1967, 121 p. (in Russian).
2. Antipin, M.A., Bezdenezhnykh, N.A., Chugunova, N.N. *Aktual'nye problemy analiticheskoi gidrogeokhimi na sovremennom etape* [Actual problems of analytical hydrogeochemistry at the present stage]. *Razvedka i okhrana neдр*, 2009, no.9, pp. 64–68. (in Russian).
3. Vernadskii, V.I. *Istoriya prirodnykh vod* [History of natural water]. Selected papers, vol. IV, book 2, Moscow, AN SSSR Publ., 1960, 651 pp. (in Russian).
4. Galitskaya, I.V., Putilina, V.S., Yuganova, T.I. *Povedenie organicheskogo veshchestva v fil'trate i podztilayushchikh porodakh svalki. Vliyanie na migratsiyu tyazhelykh metallov* [Organic matter behavior in filtrate and underlying dump deposits. Influence on heavy-metal migration]. *Geoekologiya*, 2007, no. 6, pp. 483–493 (in Russian).
5. Galitskaya, I.V., Putilina, V.S., Yuganova, T.I. *Rol' organicheskogo veshchestva v migratsii tyazhelykh metallov na uchastkakh skladirovaniya tverdykh bytovykh otkhodov* [Role of organic matter in heavy metal migration at the storage sites of solid domestic waste], *Geoekologiya*, 2005, no. 5, pp. 411–422 (in Russian).
6. Germanov, A.I., Panteleev, V.M., Shvets, V.M. *Geneticheskie svyazi organicheskogo veshchestva*

- i mikrokomponentov podzemnykh vod* [Genetic relationship between organic matter and groundwater microcomponents], Moscow, Nedra, 1975, 124 p. (in Russian).
7. Kiryukhin, V.K., Mel'kanovitskaya, S.G., Shvets, V.M. *Opreделение organicheskikh veshchestv v podzemnykh vodakh* [Determination of organic substances in groundwater], Moscow, Nedra, 1976, 190 p. (in Russian).
 8. Krainov, S.R., Ryzhenko, B.N., Shvets, V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, TsentrLitNefteGaz Publ., 2012, 657 p. (in Russian).
 9. SanPiN 2.1.4-1074-01. *Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody tseentralizovannykh sisyem pit'evogo vodosnabzheniya. Kontrol'kachestva.* [Sanitary Rules and Standards 2.1.4-1074-01. Potable water. Hygienic requirements to water quality in centralized networks for drinking water supply. Quality control. Available at: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW>.
 10. Tikhomirov, V.V. *Osnovy gidrogeokhimii. Chast' 1. Khimicheskoe sostoyanie podzemnykh vod* [Fundamentals of hydrogeochemistry. Part 1. Chemical status of groundwater]. St. Petersburg, SPbGU Publ., 2012. 244 pp. (in Russian).
 11. Shvets, V.M. *Organicheskie veshchestva podzemnykh vod* [Organic substances in groundwater]. Moscow, Nedra, 1973. 191 pp. (in Russian).

AQUEOUS ORGANIC SUBSTANCES AND THE ASSESSMENT OF THEIR IMPACT ON THE QUALITY OF DRINKING GROUNDWATER

V. M. Shvets

*Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University (MGRI-RGGRU),
ul. Miklukho-Maklaya 23, Moscow, 117997 Russia. E-mail: hidrogeo@msgpa.ru*

The earlier published data on the content and composition of organic compounds in groundwater are reviewed and analyzed. Their zonal distribution by the depth of groundwater occurrence is shown. Some organic compounds (hydrocarbons and their derivatives, organic acids, etc.) are characterized as pollutants of drinking groundwater. The geochemistry of element-organic complexes is considered for some elements. The influence of organic matter on the migration and deposition of elements is noted. It is known that one liter of groundwater containing fulvic acid may include up to 10 mg/l iron (for the maximal acceptable concentration equal to 0.3 mg/l iron). Currently, the household- and drinking water supply is normalized for over 1400 organic compounds, with most often about 100 substances being found in water.

Keywords: *organic substance, element-organic complexes, organic pollutants, fresh groundwater.*