

УДК 504.4.054+504.054(1/9)

## Оценка загрязненности хлорированными фенолами бассейна реки Селенги

В. Б. БАТОВЕВ, Г. Г. НИМАЦЫРЕНОВА, Г. С. ДАБАЛАЕВА, С. С. ПАЛИЦЫНА

*Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)**E-mail: vbat@binm.bsc.buryatia.ru*

(Поступила 21.03.04; после доработки 06.10.04)

### Аннотация

В поверхностной воде р. Селенги и ее основных притоков, обеспечивающих 53 % водосбора оз. Байкал, определены концентрации хлорированных фенолов (ХФ). Обнаружено, что уровень загрязненности бассейна р. Селенги ХФ относительно невысок и суммарное содержание ХФ составляет 0.36–1.85 мкг/л. Присутствие ХФ в природной воде обусловлено в основном локальными антропогенными и природными источниками, для идентификации которых предлагается использовать соотношения суммарных концентраций 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенолов и 2,4- и 2,6-дихлорфенолов, а также 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенолов и 2-хлорфенола.

### ВВЕДЕНИЕ

Хлорированные фенолы (ХФ) являются токсичными для природы органическими загрязнителями, поступающими в водные экосистемы со сточными водами и отходами целлюлозно-бумажной и химической промышленности, с хозяйственно-бытовыми стоками [1], а также в результате спонтанного хлорирования природного органического вещества [2].

С увеличением числа атомов хлора в ароматическом кольце, как известно, повышаются токсичность ХФ, устойчивость к разложению и способность к биоаккумуляции [3]. Хлорфенолы являются предшественниками более опасных экотоксикантов – диоксинов [4]. Пентахлорфенол (ПХФ) и 2,4,6-трихлорфенол обладают мутагенными и канцерогенными свойствами [5], а ПХФ, кроме того, – это самый устойчивый и токсичный загрязнитель из ХФ. Согласно Программе ООН по окружающей среде (UNEP), в 2003 г. пентахлорфенол включен в список стойких органических загрязнителей [6].

В России в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового во-

допользования, а также водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, нормируются 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол (4 класс опасности) и ПХФ (2 класс опасности) [7, 8]. Согласно разработанному “Перечню веществ, вредных для экосистемы озера Байкал”, ХФ относятся к категории “особо опасных” веществ, содержание которых в воде Байкала и его притоков недопустимо [9]. Между тем ХФ поступают в Байкал со сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), расположенного непосредственно на берегу озера. Эти ХФ образуются из лигнина на стадии отбелки целлюлозы хлором [10]. Содержание ХФ в очищенных сточных водах БЦБК изменяется в основном в пределах 1–10 мкг/л [10], но может достигать и 21 мкг/л [11]. Хлорфенолы обнаружены также в донных отложениях южной акватории озера Байкал, в зоне влияния БЦБК [12].

Исследования загрязненности ХФ водных экосистем и источников их поступления в бассейн оз. Байкал ранее не проводились. Для анализа поступления ХФ в бассейн Байкала нами выбраны поверхностные воды р. Селен-

ТАБЛИЦА 1

Содержание ХФ в водных пробах, мкг/л

Номер станции	Станции отбора проб	Соединение				
		2-ХФ	ΣДХФ	ΣТХФ	ПХФ	ΣХФ
1	р. Селенга, пос. Наушки	0.35	0.21	0.16	0.13	0.85
2	То же, пос. Новоселенгинск	0.29	0.34	0.04	0.08	0.75
3	То же, 20 км ниже Улан-Удэ	0.95	0.76	0.01	–	1.72
4	То же, с. Кабанск	0.40	0.53	0.92	–	1.85
5	То же, пос. Мурзино	0.48	0.69	0.63	–	1.80
6	Дельта р. Селенги, протока Средняя	0.39	1.19	0.11	–	1.69
7	То же, протока Харауз	0.43	0.58	0.76	–	1.77
8	То же, протока Лобановская	0.39	Н/д	0.15	–	0.54
9	То же, протока Колпинная	Н/д	1.33	0.05	–	1.38
10	р. Уда, 0.5 км выше устья	0.28	0.74	0.01	–	1.03
11	р. Джида	0.24	0.39	0.11	–	0.74
12	р. Чикой	0.31	Н/д	0.05	–	0.36
13	р. Темник	0.31	Н/д	0.28	–	0.59
14	Озеро Байкал, 100 м ниже выпуска сточных вод БЦБК	0.47	1.11	0.03	0.25	1.86
15	Пруд-аэратор БЦБК	0.30	2.38	0.09	2.99	5.76

Примечание. Здесь и в табл. 2: Н/д – нет данных, прочерк – соединение не обнаружено в пробе.

ги и ее основных притоков, обеспечивающих 53 % водосбора озера [13], а также оз. Байкал, в той части, которая расположена ниже выпуска сточных вод БЦБК, и пруда-аэратора, куда поступают очищенные сточные воды БЦБК.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб поверхностной воды р. Селенги производился от границы с Монголией (пос. Наушки) до оз. Байкал, включая дельту реки Селенги и ее основные притоки – реки Уду, Джиду, Темник, Чикой. Пробоподготовка состояла в бромировании ХФ в кислой среде (дериватизации), удалении избытка брома раствором тиосульфата натрия и экстракционным концентрированием образовавшихся бромпроизводных хлорфенолов толуолом [14]. Полученные экстракты анализировали на газовом хроматографе Hewlett-Packard HP 6890 (электрозахватный детектор с микроячейкой, капиллярная колонка HP 5 длиной 30 м, с внутренним диаметром 0.32 мм). Условия газохроматографического определения: температура испарителя 250 °С, температура де-

тектора 330 °С, газ-носитель гелий, поддув детектора азотом 60 мл/мин, без деления потока. Температура термостата колонки увеличивалась от 40 °С (время выдержки 2 мин) до 70 °С (время выдержки 1 мин) со скоростью 30 °С/мин, далее до 200 °С (время выдержки 3 мин) со скоростью 20 °С/мин и до 255 °С (время выдержки 1 мин) со скоростью 20 °С/мин.

В экстрактах определены следующие хлорфенолы: 2-хлорфенол (2-ХФ), изомеры дихлорфенола (2,4-ДХФ и 2,6-ДХФ), изомеры трихлорфенола (2,4,5-ТХФ и 2,4,6-ТХФ) и пентахлорфенол. Концентрацию ХФ рассчитывали методом добавления стандарта. Использовались стандарты ХФ производства ЗАО “НПО Экрос” (С.-Петербург).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты определения ХФ в поверхностной природной воде и воде пруда-аэратора БЦБК.

**2-ХФ.** Во всех пробах концентрация 2-ХФ не превышает ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бы-

тового водопользования (1.0 мкг/л) [7], но превышает ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0.1 мкг/л) [8]. В пробе, отобранной в р. Селенге в 20 км ниже г. Улан-Удэ, обнаружена максимальная концентрация 2-ХФ (0.95 мкг/л), сопоставимая с его содержанием в Гданьском заливе (Польша) (0.80 мкг/л), куда поступают ХФ, главным образом, антропогенного происхождения [15]. В остальных водных пробах концентрация 2-ХФ изменяется в интервале от 0.24 до 0.48 мкг/л, что находится на уровне содержания 2-ХФ в реках бассейна Северного моря (0.50 мкг/л) [16], Нидерландов (0.60 мкг/л) [3] и ниже его содержания в реках южного полушария (1.21–8.88 мкг/л) (ЮАР) [17]. Следует отметить, что повышенное содержание 2-ХФ (до 0.48 мкг/л) в воде Селенги характерно как для придельтовой части (пос. Мурзино), так и для самой дельты реки (протоки Средняя, Харауз, Лобановская), и сопоставимо с его содержанием в воде оз. Байкал в той его части, что находится ниже сброса сточных вод БЦБК (0.47 мкг/л), и пруда-аэратора (0.30 мкг/л). В притоках Селенги концентрация 2-ХФ ниже и составляет в среднем 0.28 мкг/л.

**2,4-ДХФ и 2,6-ДХФ.** В воде р. Селенги и ее притоков суммарное содержание изомеров ДХФ, как и в случае 2-ХФ, не превышает ПДК согласно ГН 2.1.5.689-98 (2.0 мкг/л) [7], но выше, чем ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0.1 мкг/л) [8]. Повышенные концентрации ДХФ найдены в воде р. Селенги в 20 км ниже Улан-Удэ (0.76 мкг/л) и р. Уды в 0.5 км выше устья (0.74 мкг/л). В дельте р. Селенги обнаружены максимальные концентрации изомеров ДХФ (0.58–1.33 мкг/л), сопоставимые с уровнем загрязненности ДХФ воды оз. Байкал, отобранной в месте, расположенном ниже места сброса сточных вод БЦБК (1.11 мкг/л). Это ниже их содержания в воде, например, Уводьского водохранилища (г. Иваново) (до 2.1 мкг/л) [18], рек Великобритании (до 2.0 мкг/л) [19]. Концентрации изомеров ДХФ в остальных водных пробах коррелируют с данными по содержанию ДХФ в природных водах Нидерландов (0.33 мкг/л) [3], Польши (0.20–0.60 мкг/л) [15], Японии (0.20 мкг/л) [20].

**2,4,5-ТХФ и 2,4,6-ТХФ.** Изомеры ТХФ обнаружены во всех исследованных водных пробах. 2,4,6-ТХФ считается самым распространенным ХФ природного происхождения, обнаруженным до настоящего времени в незагрязненных озерных и речных водах в Швеции и Финляндии, насыщенных гумусовыми веществами [3, 21, 22]. Поэтому присутствие ТХФ в воде р. Селенги у границы с Монголией (0.16 мкг/л), р. Темник (0.28 мкг/л) и р. Чикой (0.05 мкг/л) может быть обусловлено продуцированием его, главным образом, в результате естественного хлорирования растворенных в воде гумусовых веществ. Максимальные концентрации изомеров ТХФ обнаружены в пробах воды р. Селенги, отобранных в районах с. Кабанск и пос. Мурзино (0.92 и 0.63 мкг/л соответственно), протоке Харауз в дельте реки (0.76 мкг/л), что обусловлено преимущественно природными источниками, поскольку значительно превышают содержание ТХФ в воде Байкала ниже выпуска сточных вод БЦБК и пруда-аэратора (антропогенный источник). В пробах, отобранных в р. Селенге в 20 км ниже Улан-Удэ и р. Уде в 0.5 км выше устья, содержание ТХФ ниже и не превышает ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0.1 мкг/л) [8]. Полученные данные сопоставимы с уровнями загрязненности ТХФ природных вод Нидерландов (0.32–0.74 мкг/л) [3], Швеции (0.01 мкг/л) [21], Италии (0.04 мкг/л) [23], Португалии (от 0.02 мкг/л) [24].

**ПХФ.** ПХФ обнаружен в воде р. Селенги у границы с Монголией (пос. Наушки) и в районе пос. Новоселенгинск в количестве 0.13 и 0.08 мкг/л соответственно, сравнимым с фоновыми содержаниями ПХФ в природных водах Канады (до 0.05 мкг/л) [25], в воде оз. Роторуа (Новая Зеландия) (0.01–0.34) [26] и не превышающим ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0.5 мкг/л) [8]. Максимальное содержание ПХФ обнаружено в воде пруда-аэратора БЦБК (2.99 мкг/л).

Как известно, антропогенными источниками поступления ХФ в водные экосистемы являются промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Хлорфенолы обра-

ТАБЛИЦА 2

Соотношения содержаний ХФ в исследованных пробах

Соотношение	Номера станций														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$	0.76	0.12	0.01	1.74	0.91	0.09	1.31	Н/д	0.04	0.01	0.28	Н/д	Н/д	0.03	0.04
$\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$	0.46	0.14	0.01	2.30	1.31	0.28	1.77	0.38	Н/д	0.04	0.46	0.16	0.90	0.06	0.30
$2\text{-ХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$	1.67	0.85	1.25	0.75	0.70	0.33	0.74	Н/д	Н/д	0.38	0.61	Н/д	Н/д	0.42	0.13

зуются при обеззараживании питьевой воды хлором и при использовании антисептических средств в медицине [3, 5]. Кроме того, ХФ поступают в экосистемы в результате дезинфекции оборудования на пищевых предприятиях и использования хлорсодержащих средств для отбеливания и чистки в быту. Полагаем, что относительно высокое содержание ХФ в пробе станции № 3 (20 км ниже Улан-Удэ) обусловлено вносом его при фильтрации стоков городских очистных сооружений. Применение в сельском хозяйстве фенольных пестицидов, промежуточными продуктами разложения которых являются ХФ, также обуславливает рассеянное поступление этих экотоксикантов в водные экосистемы в результате вымывания из почвы их остаточных количеств [25].

В природных условиях ХФ образуются в результате взаимодействия активного хлора (продукта ферментативного и фотолитического окисления хлорид-ионов) и фенолов, входящих в состав гумусовых веществ (в основном гуминовых и фульвокислот) [2, 4, 21, 22]. Активный хлор и исходные фенолы, в свою очередь, могут быть и антропогенного происхождения. Генерация ХФ происходит также при разложении природных хлорированных фульвокислот, в состав которых, в частности, входят 4-гидроксихлорбензойная и 4-гидроксидихлорбензойная кислоты [27]. Кроме того, ХФ продуцируют некоторые виды почвенных грибов, лишайников, насекомых [28]. В частности, 2,4-дихлорфенол синтезируется в качестве гормона роста почвенным грибом *Penicillium* sp. [29], хлор- и дихлорфенолы продуцируются грибом *Caldariomyces fumago* [30]. Половой гормон 2,6-дихлорфенол найден у некоторых видов паразитов сем. Ixodoidea [31], 2,4,6-трихлорфенол также является продуктом жизнедеятельности почвенных микроорганизмов [22, 32].

Для идентификации источников поступления органических загрязнителей используют определенные соотношения концентраций соединений, указывающих на природу их происхождения [33]. Подобную попытку идентификации источников поступления ХФ можно предпринять, используя результаты настоящей работы. Отправной точкой могут быть пробы станций № 14 и 15 (зона влияния БЦБК и пруд-аэрактор БЦБК), где природа ХФ заведомо антропогенная. Как видно из табл. 2, значения соотношений  $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$  и  $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$  составляют 0.01–1.74 и 0.01–2.30 соответственно. Причем низкие значения также характерны для станций отбора проб, расположенных ниже Улан-Удэ по течению р. Селенги (станция № 3), выше устья р. Уды (в черте Улан-Удэ, станция № 10) и ниже выпуска сточных вод БЦБК (станция № 14), где природа ХФ антропогенная. Соотношение  $2\text{-ХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$  в данном случае не может быть таким критерием. Следовательно, можно предполагать, что при  $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ} < 0.1$  и при  $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ} < 0.1$  преобладают антропогенные источники поступления хлорфенолов. Напротив, максимальные значения соотношений  $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$  и  $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$  найдены для станций отбора проб, расположенных в дельте Селенги и придельтовой части реки в районе с. Кабанск (станция № 4) и пос. Мурзино (станция № 5), что позволяет говорить о преобладании природных источников ХФ. Следовательно, можно предполагать, что при  $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ} > 0.1$  и при  $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ} > 0.1$  преобладают природные источники поступления ХФ.

Вышеизложенное позволяет предложить соотношения концентраций  $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$  и  $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$  в качестве критерия для идентификации природы источников ХФ.

В отличие от моно-, ди- и трихлорфенолов ПХФ имеет только антропогенное про-

исхождение [34]. Источником поступления ПХФ в экосистему р. Селенги, по нашему мнению, является атмосферный перенос, хотя и не исключено локальное поступление с отходами деревообрабатывающих предприятий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования загрязненности вод ХФ и анализ соотношений концентраций ХФ для идентификации источников их поступления в водные экосистемы позволяют прийти к следующим выводам:

– Уровень загрязненности ХФ природных вод в бассейне р. Селенги относительно невелик, суммарное содержание исследованных ХФ находится в интервале 0,36–1,85 мкг/л.

– Поступление ХФ со сточными водами БЦБК имеет локальный характер и не вносит существенного вклада в загрязнение ХФ бассейна оз. Байкал.

– Присутствие 2-ХФ и изомеров ДХФ в природных водах, насыщенных гумусовыми веществами, вызвано как поступлением из антропогенных источников, так и из природных.

– Повышенное содержание 2,4,5-ТХФ и 2,4,6-ТХФ в воде дельты р. Селенги и придельтовой части обусловлено преимущественно природными источниками.

– Концентрации ПХФ в природной воде низкие и сравнимы с фоновыми.

– Соотношения концентраций  $\Sigma$ ТХФ/ $\Sigma$ ДХФ и  $\Sigma$ ТХФ/2-ХФ позволяют сделать оценку природы источников ХФ.

Авторы выражают благодарность Сибирскому отделению РАН (Интеграционный проект № 90, экспедиционные гранты) за финансовую поддержку исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. С. Елин, Фенольные соединения в биосфере, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001.
- 2 Naturally Produced Organohalogen, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht Hardbound, 1995.
- 3 ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology. Toxicological Profile for Chlorophenols: Potential for Human Exposure, GA, Atlanta, 1999.
- 4 Л. А. Федоров, Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы, Наука, Москва, 1993.
- 5 Environmental Handbook, vol. III: Compendium of Environmental Standards, Vieweg, Leverkusen, 1995.
- 6 СОЗ: в опасности наше будущее, ЭКО-Согласие, Москва, 2003.
- 7 Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.689–98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ, Минздрав России, Москва, 1998.
- 8 Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, Изд-во ВНИРО, Москва, 1999.
- 9 Перечень веществ, вредных для экосистемы озера Байкал. Проект МПР РФ, Москва, 2004.
- 10 А. М. Бейм, Г. В. Белявцева, В. Г. Горохова и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 5 (1997) 383.
- 11 D. C. McNaught and A. M. Beim, *Siberian J. Ecol.*, 2 (1997) 199.
- 12 Г. В. Белявцева, Ж. В. Дубовенко, *География и природ. ресурсы*, 2 (1994) 61.
- 13 Байкал: Атлас, Федеральная служба геодезии и картографии России, Москва, 1993.
- 14 Я. И. Коренман, И. В. Груздев, Б. М. Кондратенко, *Журн. прикл. химии*, 9 (2000) 1451.
- 15 M. Gryniewicz, Z. Polkowska and A. Kot-Wasik, *Polish J. Environ. Studies*, 1 (2002) 85.
- 16 Monochlorophenols Marine Risk Assessment with Special Reference to the OSPARCOM Region North-Sea, EuroChlor, Brussels, 2003.
- 17 D. F. Grobler, J. E. Badenhorst and P. L. Kempster, *Marine Pollut. Bull.*, 7 (1996) 572.
- 18 Т. В. Извекова, В. И. Гриневиц, В. В. Костров, *Инж. экология*, 3 (2003) 49.
- 19 W. A. House, D. Leach, J. L. A. Long *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 194–195 (1997) 357.
- 20 S. Nakamura, M. Takino and Sh. Daishima, *The Analyst*, 126 (2001) 835.
- 21 The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment, World Chlorine Council, Brussels, 1999.
- 22 F. Hodin, H. Boren, A. Grimvall and S. Karlsson, *Water Sci. Technol.*, 24 (1991) 403.
- 23 N. Cardellicchio, S. Cavalli, V. Piangerelli *et al.*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358 (1997) 749.
- 24 D. de Almeida Azevedo, S. Lacorte, T. Vinhas *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 879 (2000) 13.
- 25 Guidelines for Canadian Water Quality: Supporting Documentation, Water Quality and Health Bureau, Ottawa – Ontario, 2003.
- 26 J. S. Gifford, S. J. Buckland, M. C. Judd *et al.*, *Chemosphere*, 11 (1996) 2097.
- 27 C. Flodin, M. Ekelund, H. Boren and A. Grimvall, *Ibid.*, 11 (1997) 2319.
- 28 В. М. Дембицкий, Г. А. Толстикова, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (2003) 579.
- 29 K. Ando, A. Kato and S. Suzuki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 39 (1970) 1104.
- 30 M. C. R. Franssen, M. A. Posthumus and H. C. van der Plas, *Phytochemistry*, 27 (1988) 1093.
- 31 R. S. Berger, *J. Med. Entomol.*, 20 (1983) 103.
- 32 A. Nystrom, A. Grimvall, C. Krantz-Rulcker *et al.*, *Water Sci. Technol.*, 25 (1992) 241.
- 33 В. Б. Батоев, Л. Вайсфлог, К.-Д. Венцель и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 6 (2003) 837.
- 34 K. Machera, G. E. Miliadis, E. Anagnostopoulos and P. Anastasiadou, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59 (1997) 909.