

Л.А. Долматова, Л.С. Егорова, М.А. Михайленко
**Летучие фенолы в объектах
 экосистемы р. Барнаулки¹**

Введение. Река Барнаулка – левый и один из самых грязных притоков р. Обь. По протяженности (ранее была 207 км) она относится к средним рекам, по расходам воды (0,5–0,7 м³/с в межень и 3–8 м³/с в половодье) – к малым рекам. Площадь бассейна реки составляет 5720 км², в том числе действующая – 4500 км². Контур бассейна приходится на территорию г. Барнаула и 8 административных районов. Около 63% площади водосборного бассейна распаханно, 22% облесено, 7% заболочено. Барнаулка протекает вдоль ленточного бора, в верхнем и среднем течении мало подвержена антропогенной нагрузке. В нижнем течении (г. Барнаул и его окрестности) на берегах реки располагаются загородные лагеря, базы отдыха, размещены предприятия тяжелой и пищевой промышленности, сельскохозяйственные и промышленные производства. На этом участке, площадь которого невелика – 67 км², на реку приходится основная антропогенная нагрузка.

Фенолы и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды р. Барнаулки. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) суммы летучих фенолов для воды хозяйственно-питьевого водопользования составляет 1 мкг/л.

Фенолы в естественных условиях образуются в процессах метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ, протекающих как в водной толще, так и в донных отложениях. Фенолы – соединения нестойкие и подвергаются биохимическому и химическому окислению [1]. Концент-

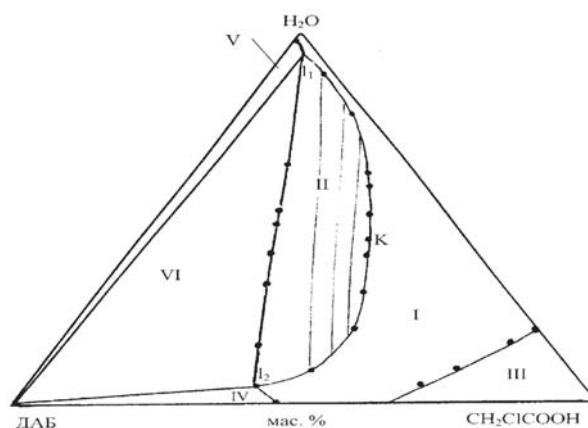


Рис. 1. Карта-схема реки Барнаулки [6]

рация фенолов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным изменениям. Важнейшим фактором, определяющим их режим, является температура: скорость распада всех фенолов увеличивается с ростом температуры, поэтому содержание их в воде обычно падает в летний период и увеличивается при понижении температуры воды [2–4].

Экспериментальная часть. Для наблюдения по длине реки были выбраны 7 створов от истоков к устью (табл, рис. 1).

Пробы снежных осадков отбирали один раз – в конце зимы (середина марта), хранили на холоде, таяли в стеклянной посуде и определяли сумму летучих фенолов спектрофотометрически с 4-аминоантипирином [1, 5].

Пробы воды отбирали 5 раз, соответственно: в марте (зимняя межень – ЗМ), апреле, мае (весенний паводок – ВП), июле, августе (летняя ме-

Створы отбора проб на анализ органических токсикантов

Металлид	–ΔH _{обр.} , кДж/моль ат	Металлид	–ΔH _{обр.} , кДж/моль ат	Металлид	–ΔH _{обр.} , кДж/моль ат
YGa ₂	23 [25]	YGa ₃	–	YGa	35,5
LaGa ₂	100,0±0,7	LaGa ₃	74,5±1,2	LaGa	84,1±2,1
CeGa ₂	99,2±1,7	CeGa ₃	72,0±1,7	CeGa	92,0±2,1
PrGa ₂	90,8±1,3	PrGa ₃	68,2±2,1	PrGa	85,8±2,0
NdGa ₂	83,3±1,7	NdGa ₃	64,4±0,8	NdGa	73,2±1,7
SmGa ₂	59,4±1,2	SmGa ₃	54,0±0,8	SmGa	47,7±1,2
GdGa ₂	110,0±2,5	GdGa ₃	71,2±1,2	GdGa	80,6±2,5
DyGa ₂	75,9±2,2	DyGa ₃	56,9±1,7	DyGa	62,6±2
HoGa ₂	72,1±2,1	HoGa ₃	63,1±2,0	HoGa	69,8
ErGa ₂	68,5±2,2	ErGa ₃	61,1±1,2	ErGa	69,8
TmGa ₂	66,4±2,1	TmGa ₃	56,2±1,3	TmGa	
YbGa ₂	71,8±1,4	YbGa ₃	48,6±2,0	YbGa	62,4±2,1

¹ Исследование уровня загрязненности органическими токсикантами различных объектов экосистемы р. Барнаулки проведено при поддержке РФФИ.

жень – ЛМ), октябре (осенняя межень – ОМ). Отобранные в стеклянные литровые бутылки пробы воды консервировали добавлением щелочи и транспортировали в лабораторию для последующего анализа суммы летучих фенолов, как и в снеге. Донные отложения (ДО) отбирали в мае, июле, августе, октябре, хранили в замороженном виде, чтобы исключить окислительные и биохимические процессы. Анализ фенолов в ДО осуществляли, как в [7], расчет концентрации фенолов вели на сухую навеску пробы ДО.

Результаты и обсуждение

Снег. Графическая зависимость изменения концентрации фенолов в снеге по длине реки (рис. 2) носит скачкообразный характер. Как и для НП, в точках 1–3 происходит снижение концентрации летучих фенолов, а в точках 4–7 концентрация фенолов в снеге возрастает вследствие увеличения антропогенной нагрузки. Минимальное значение концентрации фенолов в снеге (4,9 мкг/л) приурочено к точке 3, а максимальное (11,6 мкг/л) – к точке 7. Аномально высокая концентрация фенолов в точке 1 (7,3 мкг/л) объясняется наличием природной составляющей – соснового бора и болотистой поймы. Вниз по реке постепенно происходит снижение концентрации фенолов в точках 2 и 3 до 5,8 и 4,9 мкг/л, соответственно. Далее, по мере продвижения вниз по реке, концентрация фенолов увеличивается практически в два раза и достигает значения 11,6 мкг/л в точке 7. В точках наблюдения, расположенных в городской черте, происходит увеличение антропогенной составляющей в виде выбросов газов от отопительных систем и автомобильного транспорта, а также от промышленных предприятий. Так, в точке 7 на повышение концентрации фенолов оказывает влияние очень загрязненный район Старого базара и свалка бытового мусора вблизи точки отбора проб снега. Данные, представленные на рисунке 2, показывают, что перманганатная окисляемость (ПО) в снеге изменяется, подобно фенолам: в точках 1–3 ПО снижается, затем резко увеличивается в точках 4–7. Минимальное значение (2,2 мгО/л) наблюдается в точке 3, максимальное (10,1 мгО/л) – в точке 7. Изменение ПО в снеге коррелирует с изменением концентрации фенолов в снеге (коэффициент корреляции $r = 0,97$).

Вода. Для пространственного изменения концентрации фенолов в поверхностных водах р. Барнаулки характерны определенные закономерности (рис. 3). В периоды зимней межени и весеннего паводка происходит снижение концентрации фенолов в створах 1–3 в результате убывания природной составляющей, четко пред-

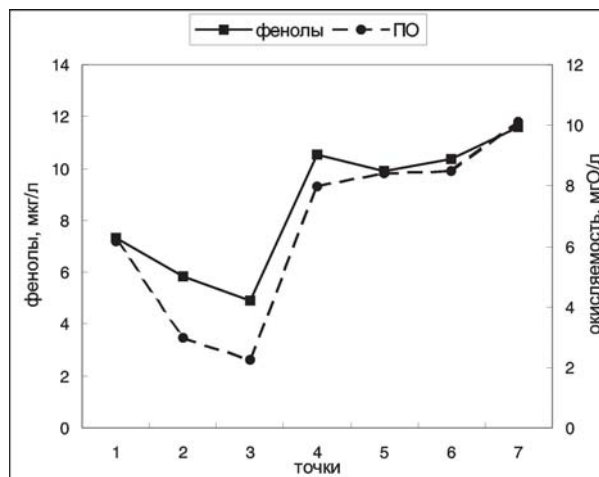


Рис. 2. Пространственное изменение концентрации фенолов и перманганатной окисляемости в снеге прибрежной части р. Барнаулки

ставленной в створе 1 (болотистая пойма, наличие хвойного леса), и рост концентрации фенолов в створах 4–7, находящихся в черте города и подверженных сильному антропогенному влиянию. В период летней межени происходит постепенное снижение концентрации фенолов в створах 2, 4, 5, 7 (в отсутствие сброса сточных вод промышленных предприятий), ввиду окисления последних. В створах 3 и 6, в результате сброса сточных вод концентрация фенолов возрастает в этот период. Период осенней межени характеризуется снижением концентрации фенолов на участке 4–6 створов и увеличением их концентрации на участке 2–4 и 6–7 створов, в результате поступлений загрязняющих веществ со сточными водами и с территории водосборного бассейна.

Изменение концентрации фенолов во времени в отдельных створах протекает скачкообразно (рис. 3). Повышенные значения концентраций в зимний и летний меженьный периоды для ство-

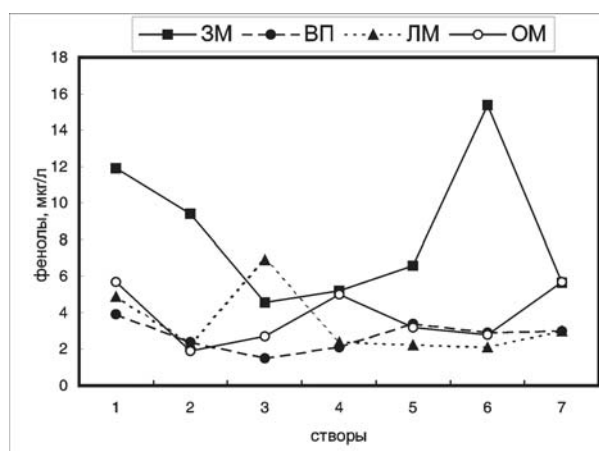


Рис. 3. Пространственное изменение концентрации фенолов в поверхностных водах р. Барнаулки

ров 2, 3, 6 чередуются с более низкими значениями в периоды весеннего паводка и осенней межени. В створах 1, 5, 7 повышенные концентрации фенолов приходятся на периоды зимней и осенней межени, а в период весеннего паводка происходит снижение концентрации до минимальной в период летней межени. В створе 4 высокая концентрация фенолов в зимний межени период сменяется более низкой в период ВП и далее возрастает в летний и осенний межени периоды. Концентрация фенолов в воде р. Барнаулки в течение года изменяется от <0,5 (створ 2, ЛМ) до 15,4 (створ 6, ЗМ) мкг/л.

В период зимней межени минимальная концентрация фенолов наблюдается в створе 3 (4,6 мкг/л), максимальная – в створе 6 (15,4 мкг/л). В створах с малой антропогенной нагрузкой (1–3) происходит снижение концентрации фенолов от 11,9 до 4,6 мкг/л с удалением от природной составляющей створа 1. В черте г. Барнаула (створы 4–6) происходит увеличение концентрации до 15,4 мкг/л, в связи с поступлениями загрязняющих веществ со стоками промышленных предприятий и с грязными водами р. Пивоварки. В выходном створе 7 в период ЗМ происходит снижение концентрации фенолов (5,7 мкг/л), так как в этом створе уменьшается число источников загрязнения, по сравнению с предыдущим створом.

В период весеннего паводка концентрация фенолов в воде р. Барнаулки имеет тенденцию к снижению по всей длине по сравнению с периодом ЗМ, потому что увеличиваются аэрация воды и ее температура, которые влияют на процесс распада фенолов. Самая высокая концентрация фенолов в этот период наблюдается в с. Зимино (створ 1) – 4,5 мкг/л, самая низкая – в створе 3 (1,1 мкг/л).

Вниз по течению в створах 1–3 в период весеннего паводка происходит постепенное снижение концентрации фенолов: 3,9–2,4–1,5 мкг/л (средние значения для двух месяцев ВП). В створах 4–7 происходит увеличение концентрации фенолов, так как сказывается влияние антропогенного источника загрязнения – г. Барнаула. В створе 4 концентрация фенолов возрастает до 2,1 мкг/л в результате поступления теплых канализационных вод. В створе 5 эта величина достигает значения 3,4 мкг/л в связи с поступлением грязных вод р. Пивоварки. В створах 6 и 7 концентрация фенолов имеет близкие значения: 2,9 и 3,0 мкг/л, соответственно. Небольшое расхождение в концентрациях со створом 5 связано, по-видимому, с ошибкой определения.

В период летней межени (июль) максимальная концентрация фенолов наблюдается в маловодном створе 3 (9,5 мкг/л), минимальная – в створе 5 (1,2 мкг/л). Зарегистрированная в этот

период повышенная концентрация фенолов в створе 2 (4,4 мкг/л) связана, очевидно, с развитием биоценоза в прогретой воде (21 °С). Повышение концентрации в створе 3 (9,5 мкг/л) может быть связано со сбросом сточных вод завода «Ротор». В створах 4, 5 и 7 концентрация снижается (до 1,9 мкг/л в створе 7), что объясняется окислением фенолов в этот период. Увеличение концентрации фенолов в створе 6 (3,5 мкг/л) может быть обусловлено сбросом сточных вод АЗА.

В период ОМ наблюдается тенденция повышения концентрации фенолов вниз по длине реки вследствие вторичного загрязнения и от поступления загрязняющих веществ с территории водосборного бассейна. Минимальная концентрация (1,9 мкг/л) зарегистрирована для створа 2, максимальная – для створов 1 (5,8 мкг/л) и 7 (5,7 мкг/л) в этот гидрологический период.

В пробах воды р. Барнаулки в разные сезоны 2000 г. методами ТСХ по [1] и ГЖХ на НР-хроматографе с ПИД были идентифицированы следующие фенолы: фенол, гваякол, о-, м- и п-крезолы, пирокатехин, резорцин, α - и β -нафтолы.

Донные отложения. Содержание летучих фенолов в донных отложениях р. Барнаулки в течение 2000 г. изменяется в интервале 0,3 (створ 5, летняя межень) – 9,2 (створ 4, осенняя межень) мкг/г (рис. 4).

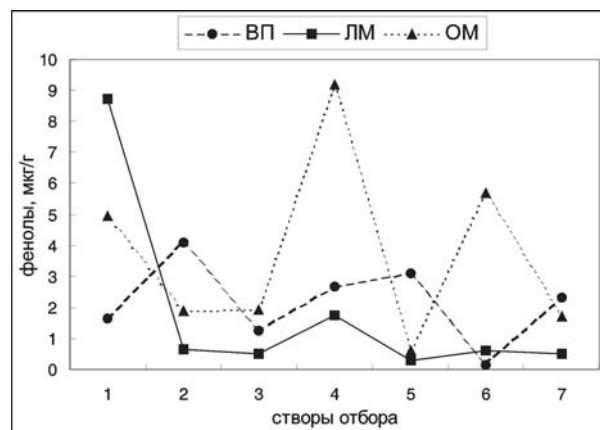


Рис. 4. Пространственное изменение концентрации летучих фенолов в донных отложениях р. Барнаулки

Большое влияние на содержание фенолов в донных отложениях оказывает тип донных наносов (ил, песок и т.д.). Из работ В.Т. Каплина известно, что процессы адсорбции и соосаждения фенолов выпадающими в осадок гидроксидами железа и марганца, а также донными отложениями и взвешенными веществами, близкими по составу к монтмориллониту, каолину, силикагелю и окиси алюминия, играют незначительную роль [7]. Наоборот, в случае илов проявляется

так называемый «иловый эффект», обнаруживающийся в распаде и убыли концентрации фенолов в результате преобладания биохимических процессов окисления фенолов над физико-химическими процессами (окислением растворенным в воде кислородом, адсорбцией донными отложениями и др.).

Пространственное изменение концентрации фенолов в ДО было следующим. В период весеннего паводка концентрация летучих фенолов в ДО изменяется неравномерно, скачкообразно. Трудно выявить какую-либо тенденцию в этих изменениях. Из рисунка 4 видно, что в створах 1, 3, 6 концентрация фенолов испытывает минимумы, а в створах 2, 5, 7 – максимумы. На участке 3–5 створов концентрация фенолов постепенно возрастает (1,3–3,1 мкг/г). В периоды ЛМ и ОМ (рис. 3) прослеживается четкая тенденция снижения концентрации фенолов в ДО р. Барнаулки по всей длине реки, за исключением створов 4 и 6. В этих створах, вследствие регулярного поступления канализационных и сточных вод, концентрация фенолов имеет повышенные значения.

Временные изменения концентрации фенолов в ДО различных створов также были неравномерны. Для створа 1 минимумы концентраций фенолов приходятся на период весеннего паводка и осенней межени, максимум – на летний меженный период. Для ДО створов 2–4 и 7 характерны минимумы концентраций фенолов в летний меженный период и максимумы – в весенний паводковый и осенний меженный периоды. В створе 5 происходит снижение концентрации фенолов в ДО во все периоды этого года: от периода ВП до периода ОМ. В створе 6 в течение года наблюдается обратный процесс: постепенное повышение концентрации фенолов от ВП до ОМ.

В период весеннего паводка концентрация фенолов в ДО р. Барнаулки изменяется в пределах 0,2 (створ 6) – 3,1 (створ 5) мкг/г. Невысокая концентрация фенолов в ДО створов 1 и 6 в период ВП (1,6 и 0,2 мкг/г) связана, по-видимому, с «иловым эффектом». Тип донных отложений в этих створах (ил) позволяет предположить, что в них будет наблюдаться убыль фенолов, что, по-видимому, и происходит. В створе 2 накопление фенолов (4,1 мкг/г) в ДО происходит в результате зарегулирования стока выше места отбора проб и изменения типа грунта (песок). Снижение концентрации в створе 3 обусловлено процессами окисления фенолов в ДО этого, самого маловодного створа. Повышенные концентрации фенолов в створах 4 (2,7 мкг/г), 5 (3,1 мкг/г) и 7

(2,3 мкг/г) связаны с поступлением загрязняющих веществ со сточными и канализационными водами в этих створах.

В период ЛМ концентрация фенолов в ДО имеет тенденцию к снижению вниз по длине реки и колеблется от 0,3 мкг/г в створе 5 до 8,7 мкг/г в створе 1. Высокая концентрация в створе 1 связана с преобладанием процессов накопления над процессами окисления фенолов, в результате развития биоценоза. Снижение концентрации фенолов в створах 2–7 (0,6–0,5 мкг/г) обусловлено, очевидно, процессом их распада под действием температуры воды. В этот гидрологический период концентрация фенолов в ДО р. Барнаулки коррелирует с содержанием органического углерода $C_{\text{орг}}$ ($r = 0,87$).

В целом в период осенней межени в результате окисления происходит снижение концентрации фенолов в ДО. В этот период концентрация фенолов изменяется в пределах 0,6 (створ 5) – 9,2 (створ 4) мкг/г. Понижение концентрации фенолов в донных отложениях в период ОМ на участке 1–3 створов (4,9–1,9 мкг/г) связано с удалением от природной составляющей створа 1. Высокие концентрации фенолов в ДО створов 4 (9,2 мкг/г) и 6 (5,7 мкг/г) обусловлены поступлением канализационных и сточных вод с территории водосборного бассейна.

Выводы. 1. Снег в прибрежной зоне р. Барнаулки повсеместно загрязнен фенолами. Концентрация фенолов в снеге возрастает с ростом антропогенной нагрузки на местность и изменяется в интервале от 4,9 до 11,6 мкг/л. Изменение концентрации фенолов в снеге коррелирует с изменением концентрации легкоокисляемого органического вещества ($r = 0,97$).

2. Концентрация фенолов в поверхностных водах р. Барнаулки в различные гидрологические периоды 2000 г. изменяется от $< 0,5$ до 15,4 мкг/л. В период ЗМ наблюдаются повышенные концентрации фенолов, связанные с их накоплением при низких температурах. В периоды ВП и ЛМ происходит снижение концентрации фенолов вследствие их окисления и распада при повышенных температурах и аэрации потока.

3. Концентрация фенолов в донных отложениях р. Барнаулки изменяется в интервале: 1,3–9,2 мкг/г. Большое влияние на содержание фенолов в ДО оказывает тип донных наносов (ил или песок), так как имеет место проявление «илового эффекта».

Авторы выражают благодарность инженеру Т.С. Серых за выполнение анализов перманганатной окисляемости в снеге.

Литература

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л., 1977.
2. Каплин В.Т., Панченко С.Е., Фесенко Н.Г. Распад многоатомных фенолов и нафтолов в загрязненной природной воде в зависимости от температуры // Гидрохимические материалы. 1966. №42(262).
3. Каплин В.Т., Перельштейн Е.И., Фесенко Н.Г. О механизме самоочищения поверхностных вод суши от фенольных соединений // Гидрохимические материалы. 1966. №42(281).
4. Каплин В.Т., Фесенко Н.Г., Бабешкина З.М., Си-миренко В.И. К вопросу о влиянии температуры на скорость распада одноатомных фенолов в природной воде // Гидрохимические материалы. 1964. №37(158).
5. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина. З.Н. Методы исследования качества воды водоемов / Под ред. А. П. Шицковой. М., 1990.
6. Михайлов С.А., Папина Т.С., Третьякова Е.И., Яков-ченко С.Г. Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск, 2000.
7. Каплин В.Т., Перельштейн Е.И., Фесенко Н.Г. Роль донных отложений в процессе самоочищения водоемов от фенольных соединений // Гидрохими-ческие материалы. 1966. №42 (287).