

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПРОБАХ ВОДЫ И ИЛА, ОТОБРАННЫХ В РАЙОНЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (Херсонская область)

О.Н.Филина¹, И.М.Лукашенко², Г.А.Калинкевич², Е.С.Бродский²,
Н.А.Клюев², М.С.Брагар¹

¹Херсонская областная санитарно-эпидемиологическая станция,
325000, г. Херсон, ул. Проф. Уварова, д.3

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
117071, г. Москва, Ленинский пр., 33

Филина Ольга Николаевна - аспирантка Херсонского государственного технического университета.
Автор 5 работ.

Лукашенко Инна Михайловна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая химия, масс-спектрометрия.
Автор более 100 научных работ.

Калинкевич Галина Александровна - кандидат химических наук, ведущий инженер лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая химия, масс-спектрометрия.
Автор более 60 научных работ.

Бродский Ефим Соломонович - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая и аналитическая химия, масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия.
Автор 4 монографий и более 300 научных работ.

Клюев Николай Алексеевич - кандидат химических наук, заведующий лабораторией аналитической экотоксикологии ИПЭ и Э им. А.Н.Северцова РАН.
Область научных интересов: экологическая и аналитическая химия, органическая химия, масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия.
Автор более 400 научных работ.

Брагар Михаил Семенович - главный врач Херсонской областной санитарно-эпидемиологической станции.
Область научных интересов: санитарно-гигиенический контроль, экология.
Автор более 10 научных работ.

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав проб воды и ила, отобранных в районе Херсонского целлюлозно-бумажного комбината (ХЦБК). Показано, что в состав органических загрязнений воды, наряду с обычными антропогенными загрязнителями - жирными кислотами, их эфирами и фталатами входят специфические кислородсодержащие соединения и терпеноиды, характерные для ХЦБК. Во всех пробах воды присутствуют хлорсодержащие органические соединения, основную часть которых составляют хлорбензолы. Концентрация их почти во всех пробах воды превышает ПДК. В состав органических загрязнений илов входит большая часть органических загрязнений, характерных и для воды. Однако хлорсодержащие соединения в них представлены в основном хлоралканами и хлоралкенами.

Известно, что промышленные стоки целлюлозно-бумажных комбинатов загрязняют окружающую среду токсичными хлорорганическими соединениями, главным образом хлоралканами, хлорированными ароматическими соединениями, хлорфенолами и даже полихлорированными диоксинами [1,2]. Источником появления хлорорганических соединений служит делигнификация консервированной древесины и стадия отбеливания древесной целлюлозной массы [3].

Настоящая работа посвящена изучению загрязнения окружающей среды в районе Херсонского целлюлозно-бумажного комбината (ХЦБК), расположенного в г.Дюрупинске. После очистных сооружений ХЦБК промстоки сбрасываются в р. Конка, впадающую в р.Днепр

Таблица 1

Характеристика проб воды и ила

Точка отбора	Вид пробы и место отбора
1	Вода, ниже сброса ХЦБК, пляж р.Конка 1
1И	Ил
2	Вода, сброс стоков ХЦБК, контрольный створ (р.Конка)
2И	Ил
3	Вода, р.Конка, 1 км выше сброса ХЦБК
3И	Ил
4	Вода артезианская (водоснабжение г.Цюрупинска), скважина № 1.
5	Вода артезианская (г.Цюрупинск), скважина №2
6	Вода из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК
6И	Ил
7	Вода, пляж г.Цюрупинска (р.Конка)
7И	Ил

(водоемы рыбохозяйственного значения). Вода из них используется для производственного цикла на Цюрупинском и Голопристанском заводах по выращиванию мальков частиковых рыб.

Были отобраны пробы воды и ила в районе г.Цюрупинска Херсонской области. Отбор проб проводился в июле 1995 г. сотрудниками лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН (г.Москва) и Херсонской областной станции Санэпиднадзора Украины (согласно ГОСТ 17.4.3.11-83; 17.4.4.02-84; 17.1.5.01-80 ГОСТ РФ 11.12.92).

На рис. 1 представлена карта-схема с указанием точек отбора, а в табл. 1 приведены характеристики проб, отобранных в этих точках. Пробы отбирались в районе сброса промстоков и из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК, а также из артезианских скважин, обеспечивающих водоснабжение г.Цюрупинска.

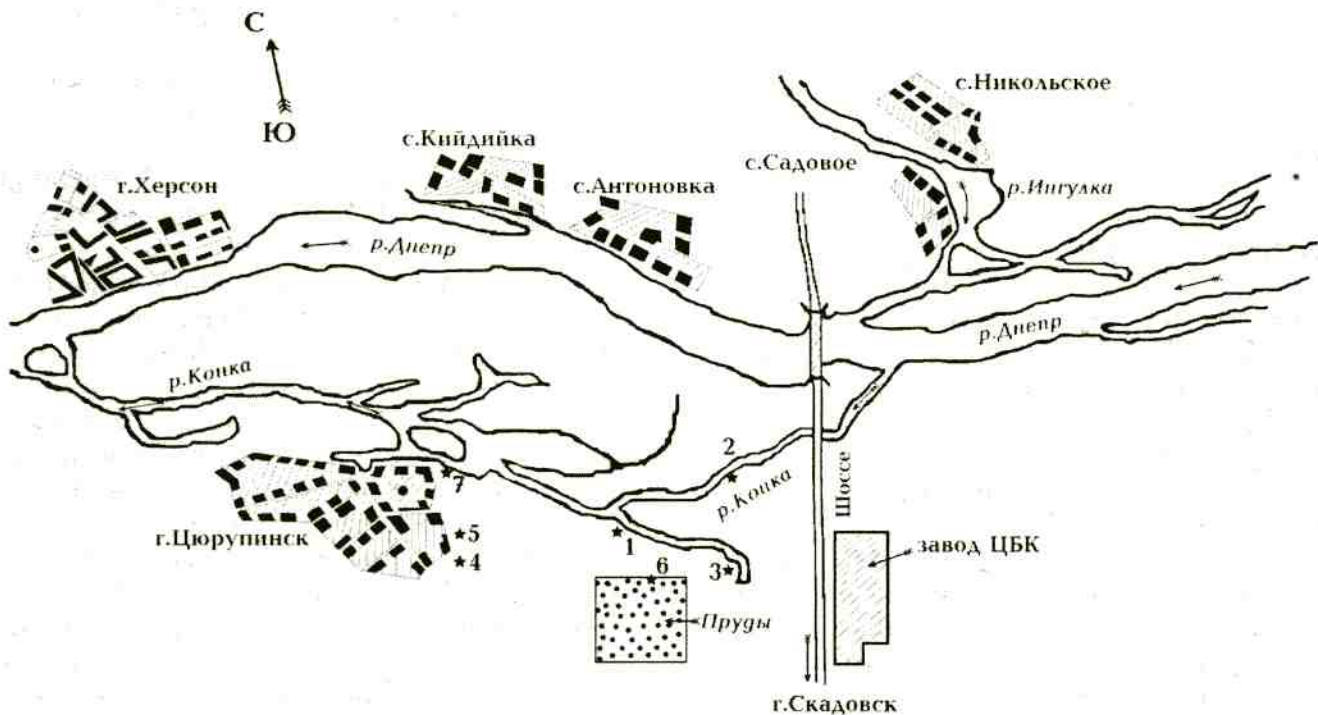


Рис.1. Схема отбора проб воды и ила в районе Херсонского целлюлозно-бумажного комбината

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы воды анализировали по методике, аналогичной методам 524.2 и 625 USEPA [4]. К 1 л отобранной воды добавляли смесь внутренних стандартов: по 2 мкг D_{18} -дибутилфталата, D_{10} -

антрацена, $D_{7-7-\alpha}$ -бромнафталина, D_8 -нафталина и 4-фторфенола в 0,1 мл ацетона. Пробы подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 1 и затем дважды экстрагировали 50 и 30 мл хлористого метилена. После этого

пробу подщелачивали 45%-м КОН и снова экстрагировали хлористым метиленом (2 x 30 мл). Объединенные экстракты сушили безводным сульфатом натрия, фильтровали, промывая осушитель 30 мл хлористого метилена, затем упаривали в колбе до объема в 3 мл.

Для контроля процедуры анализа параллельно проводили холостой опыт, экстрагируя 1 л дистиллированной воды с добавленной к нему смесью внутренних стандартов. Потери при пробоподготовке для используемых внутренних стандартов составляют 10-15%.

К пробам ила (10 г) добавляли по 5 мкг внутренних стандартов: п-третбутилфенола, п-иодтолуола, фенилдекана, дибромдифенилового эфира в 0,5 мл ацетона. Затем пробы заливали смесью ацетона (60 мл) и хлористого метилена (140 мл) и экстрагировали в течение часа на ультразвуковой установке. После этого в пробу добавляли безводный сульфат натрия и перемешивали еще час при обработке ультразвуком. Растворы фильтровали и фильтрат упаривали в колбе до объема 3 мл.

Экстракты анализировали на хромато-масс-спектрометрической системе, включающей газовый хроматограф Varian 3400, масс-спектрометрический детектор "ионная ловушка" Finnigan ITD-700 и систему обработки данных. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 30 м x 0,32 мм с неподвижной фазой HP-5, программирование температуры от 50°C (выдержка 2 мин) до 280°C со скоростью 10°C/мин, температура инжектора и интерфейса 240°C, ионизация электронным ударом при энергии электронов 70 эВ, сканирование масс-спектров от 45 до 450 а.е.м. со скоростью 1 спектр в 1 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка экспериментальных данных, полученных методом ХМС, включала анализ масс-спектров с использованием библиотечного поиска и их интерпретацию на основании спектро-структурных корреляций: запись селективных ионных масс-хроматограмм по отдельным ионам, специфичным для определяемых классов веществ; использование времен удерживания (индексов удерживания) и измерение изотопных отношений, характерных для определенных элементов, в частности галогенов [5, 6, 7]. Количественное определение осуществляли по площадям пиков определяемых компонентов на масс-хроматограммах по отно-

шению к площади соответствующего пика внутреннего стандарта. Предел обнаружения для разных классов органических соединений, определяемых в воде, составлял 0,01 мкг/л, для соединений, определяемых в илах, - от 0,01 до 0,05 мг/кг.

Проведенное исследование проб воды и ила показало, что в состав загрязнений входят соединения, традиционные для промышленных зон, а также специфические для промстоков целлюлозно-бумажных комбинатов.

Результаты анализа проб воды и ила приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Как видно из табл. 2, в состав органических загрязнений изученных проб воды входят, в основном, кислородсодержащие соединения, такие как алифатические и ароматические спирты, альдегиды, кетоны, ароматические и жирные кислоты, а также их эфиры, фталаты, алкилфенолы и их производные. Наряду с указанными соединениями в исследуемых пробах воды присутствуют ароматические и алифатические углеводороды, а в ряде проб обнаружены терпеноиды. Во всех пробах воды отмечено присутствие хлорсодержащих соединений.

Следует отметить, что кислородсодержащими соединениями наиболее загрязнены пробы сточных вод. Так, в этих пробах в наибольшем количестве присутствуют алкилфенолы и их производные, причем в пробе 1, отобранной ниже сброса ХЦБК, и в пробе 3 обнаружены крезолы. Источником алкилфенолов и других кислородсодержащих соединений может являться ХЦБК. Так, в работе [8] показано, что в составе сбрасываемых вод бумажных комбинатов обычно присутствуют наряду с различными фенольными соединениями ингредиенты, относящиеся к классам альдегидов, кетонов, спиртов, жирных кислот и других кислородсодержащих соединений.

Обнаруженные во всех анализируемых пробах воды фталаты, n-алканы, ароматические углеводороды являются характерными антропогенными загрязнителями, наблюдаемыми практически в любых образцах воды. В качестве примера на рис. 2 приведена характерная масс-хроматограмма алкилфталатов. Идентификация проводилась по временам удерживания (стандарт D₁₈-дибутилфталат), групповой характеристике (m/z 149) и полного масс-спектра, полученного на максимуме хроматографического пика. Подобным образом осуществлялась интерпретация структуры остальных загрязнителей.

Таблица 2

Состав органических загрязнений в пробах воды, отобранных в районе г.Цюрупинска, мкг/л

№ п/п	Наименование	Т.с.	1	2	3	4	5	6	7
1	Алкилбензолы	300-600	4,12	0,70	0,01	—	—	—	0,51
2	Нафталины и их производные	580-930	11,5	1,95	2,21	0,38	0,60	4,05	1,22
3	Фенантрен/Антрацен	1017	0,72	—	—	—	—	0,03	—
4	Триметилбицикло-(3, 1, 1)гептан-3-он	954	20,9	16,6	13,9	12,8	6,54	6,61	1,52
5	Гидроксиметокси-бензальдегид	834	43,6	13,2	84,2	—	—	—	0,20
6	2н-1-бензопиран-2-он	886	32,7	15,6	12,6	1,63	1,71	0,35	0,24
7	Бензойная кислота	479	1,6	—	0,3	—	—	—	—
8	2-гидрокси-фенилметилловый эфир бензойной кислоты	1155	142	102	346	96,7	100	29,1	14,8
9	Фталевый ангидрид	801	1,70	0,15	0,03	0,77	0,46	0,33	0,14
10	Алкилфенолы	500-700	46,2	0,38	10,2	0,34	1,16	0,41	—
11	Крезол	441	12,5	—	0,05	—	—	—	—
12	2, 6-Дитретбутил-4-метилфенол	890	8,14	0,23	6,1	—	—	—	—
13	Ароматические эфиры	1029, 1037	0,05	0,18	0,07	0,34	1,16	0,41	—
14	Жирные кислоты и их эфиры	300-1200	18,8	—	5,1	0,48	3,55	0,54	—
15	Метилловые и этиловые эфиры α-метилловых жирных кислот	800-1520	29,1	229	145	1,68	5,67	48,3	92,8
16	Фталаты, в том числе:	870-1700	12,7	18,5	26,4	21,9	24,3	5,92	18,9
	диметил-	872	0,24	0,07	0,02	0,44	0,13	0,24	0,14
	диэтил-	976	0,96	1,90	2,6	2,31	3,10	0,54	2,08
	дибутил-	1177	6,10	11,8	12,0	14,7	17,7	3,66	13,3
	ди-(2-этилгексил)-	1485	5,03	4,60	7,04	1,66	2,75	1,34	2,14
17	Третбутилфосфат	925	0,36	2,96	1,67	1,30	1,45	0,52	0,21
18	Трифенилфосфат	1593	0,11	0,67	0,50	0,52	0,61	0,36	0,06
19	Н-алканы С11 - С30	520-2000	256	137	122	106	372	182	70,7
20	Терпеноиды, в том числе:	400-1600	441	3,15	268	0,16	—	2,9	0,19
	сесквитерпены	650-1000	61,0	—	71,5	—	—	—	—
	смоляные кислоты	1000-160	145	0,89	98,9	—	—	2,9	—
21	Хлорсодержащие соединения, в том числе:		8,27	110	21,7	48,1	48,4	124	35,5
	три- и тетрахлорбутадиены	300-500	1,51	16,9	3,0	15,6	13,2	20,8	3,31
	ди- - гексахлорбензолы	380-430	3,03	82,7	15,0	28,4	32,4	93,8	29,1
	моно- - пентахлорнафталины	770-1190	1,02	3,91	1,21	0,53	0,42	2,53	1,04
	хлоралканы	300-1100	2,71	6,53	2,52	3,53	2,41	6,82	2,04

Интересно отметить, что в пробах воды, отобранных в районе сброса сточных вод ХЦБК, содержатся в значительных количествах различные терпеноиды, в том числе смоляные кислоты. В работе [8] показано, что длинноцепо-

чечные смоляные кислоты токсичны в концентрациях от 1 до 5 мг/л для различных рыб, а в концентрациях от 1 до 2 мг/л - для микрофлоры. Там же отмечено, что соли смоляных кислот ответственны за большинство пенных стоков

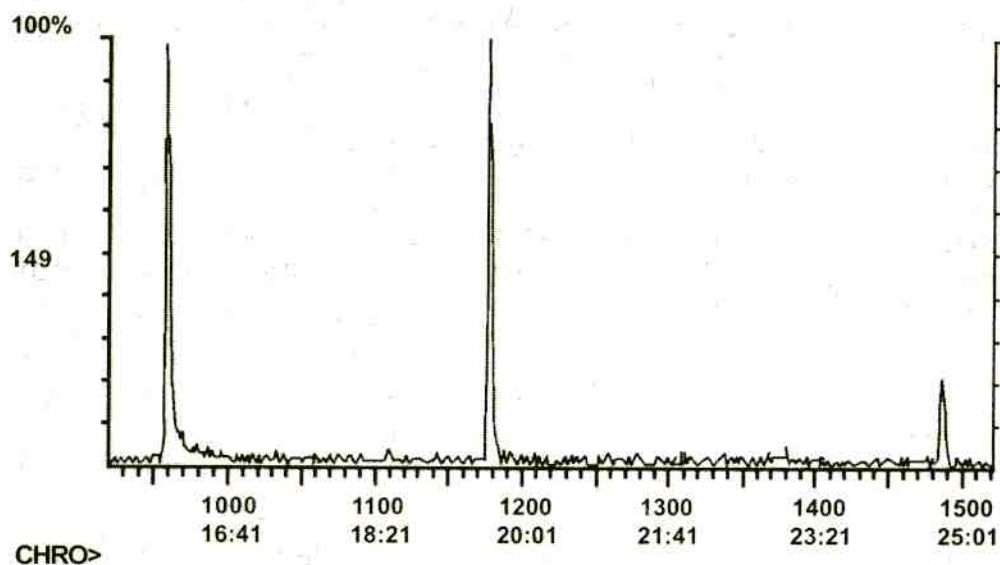


Рис.2. Масс-хроматограмма алкилфталатов в пробах воды, построенная по характеристическому пику m/z 149: 1-диэтилфталат, 2-дибутилфталат, 3-ди-(2-этилгексил)фталат

от бумажных комбинатов, а пена требует дополнительной очистки этих стоков, так как может распространяться на большие расстояния. Как следует из табл.2, концентрации смоляных кислот в исследуемых пробах воды являются достаточно высокими, хотя и не превышают указанные опасные концентрации. Терпеноиды практически отсутствуют в пробах артезианской воды.

Во всех пробах воды отмечено присутствие хлорсодержащих соединений (ХОС), основную часть которых составляют хлорбензолы (рис.3). Хлорбензолы были идентифицированы с использованием данных работы [9]. Использовались масс-хроматограммы по изотопным пикам молекулярных ионов (M^+), времена удерживания и изотопные соотношения в кластере M^+ . Наибольшее количество хлорбензолов в пробе

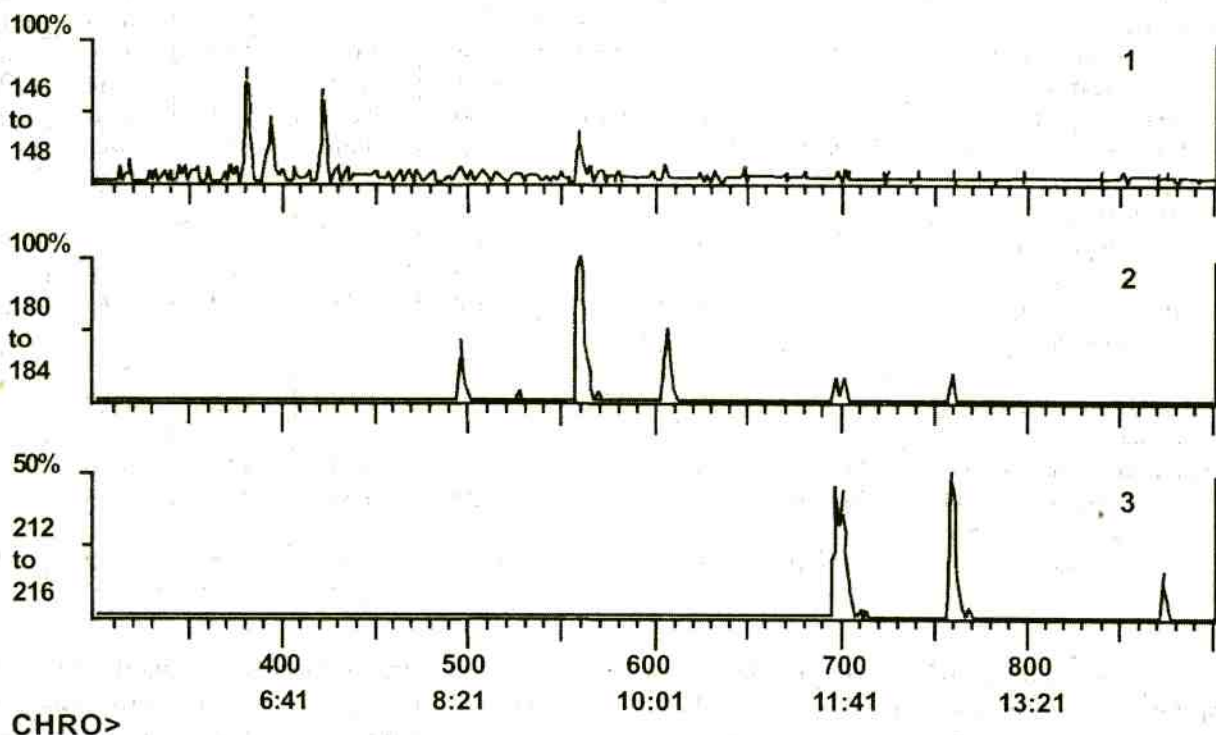


Рис.3. Масс-хроматограммы 1 - дихлорзамещенных бензолов (m/z 146-148), 2 - трихлорзамещенных (m/z 180-182) и 3 - тетрахлорзамещенных бензолов (m/z 212-216) (3), присутствующих в пробе артезианской воды, отобранной в точке 5

воды, отобранной из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК. Концентрация дихлорбензола превышает ПДК (2 мкг/л) практически во всех пробах воды, концентрация 1,2,4-трихлорбензола превышает ПДК (30 мкг/л) в пробах воды (2 - сброс стоков ХЦБК) и (6 - вода из сбросного канала), в остальных случаях концентрация ХОС не превышает ПДК. Наряду с ароматическими хлорсодержащими соединениями в исследуемых пробах присутствуют хлоралканы.

Следует отметить, что состав ароматических хлорсодержащих соединений в анализиру-

емых пробах воды аналогичен тому, что наблюдалось в пробах воды, отобранных в тот же период времени в Каховском водохранилище и в низовьях р.Днепр [10], поэтому можно предположить, что источник ароматических хлорсодержащих соединений во всех указанных пробах один и тот же. Что касается хлоралканов, то их присутствие в анализируемых пробах может быть связано и с ХЦБК.

Состав органических загрязнений илов приведен в табл.3.

Таблица 3

Состав органических загрязнений илов, отобранных в районе г.Цюрупинска, мкг/л

№ п/п	Наименование	Т.с.	1И	2И	3И	6И	7И
1	Алкилбензолы, в том числе: ксилолы	180-500	4,77	—	7,86	0,58	1,48
		182, 205	4,28	—	3,72	0,58	1,48
2	2-третбутил-4-метокси-фенол	681	1,29	0,37	0,90	1,10	0,94
3	2, 6-дитретбутил-4-метилфенол	722	0,31	0,12	0,27	1,05	0,22
4	Триметилбицикло-(3, 1, 1)гептанон	881	4,49	4,80	4,37	3,33	16,1
5	Фенилметилловый эфир гексадекановой кислоты	1079	4,51	4,55	2,31	0,88	—
6	Жирные кислоты и их эфиры	270-1000	133	96,5	151	45,1	14,6
7	Фосфаты	741	16,9	8,11	13,7	10,5	5,06
8	1н-пирол-2, 5-дион	344	0,62	—	—	—	—
9	3-этил-4метил-1н-пирол-2, 5-дион	597	2,67	—	—	—	—
10	Терпеноиды, в том числе: сесквитерпены	670-940	12,3	10,8	10,6	0,64	5,36
			0,27	4,45	0,46	0,18	—
11	Фталаты, в том числе: диметил- диэтил- диизобутил- дибутил- ди-(2-этилгексил)-	800-1400	53,3	44,8	28,5	61,5	25,3
		802	0,64	0,58	0,96	0,55	0,16
		886	3,73	2,72	2,37	2,40	0,62
		1034	20,2	13,8	14,3	14,8	5,01
		1102	25,4	24,5	11,0	39,1	16,1
		1385	1,25	0,85	0,79	1,65	0,36
12	Н-алканы С11 - С30	520-2000	236	124	—	47,6	88,9
13	Хлорсодержащие соединения, в том числе: хлорацетилангидрид дихлорацетилхлорид оксибисдихлорметан хлоралканы хлоралкены		33,1	51,2	70,6	3,20	28,2
		328	5,78	15,6	—	—	8,68
		384	6,48	6,30	6,95	1,77	2,21
		625	2,27	6,51	—	—	3,72
		300-700	9,96	8,45	35,1	—	3,52
		300-820	2,60	14,9	25,9	1,20	7,94

В состав органических загрязнений илов входит большая часть органических загрязнений, обнаруженных в пробах воды. Однако пробы илов отличаются по составу ХОС. В них практически нет хлорированных ароматических соединений, а в основном содержатся хлоралканы и хлоралкены. Это дает возможность

предположить, что источником загрязнений ароматическими хлорсодержащими соединениями аналогичных проб воды не является ХЦБК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исучен состав проб воды и ила, отобранных в районе ХЦБК. Показано, что в состав

органических загрязнений воды, наряду с обычными антропогенными загрязнителями, такими как алкилфталаты, ароматические и алифатические углеводороды, жирные кислоты, входят специфические кислородсодержащие соединения, характерные для ХЦБК, такие как алкилфенолы, альдегиды, кетоны, спирты. В пробах воды, отобранных в районе сброса ХЦБК, характерно присутствие терпеноидов, источником которых является ХЦБК.

Во всех пробах воды присутствуют хлорсодержащие соединения, основную часть кото-

рых составляют хлорбензолы. Наибольшее их количество в пробе воды, отобранной из сбросного канала очистных сооружений ХЦБК. Концентрация их практически во всех пробах воды превышает ПДК.

В состав органических загрязнений илов входит большая часть органических загрязнений, обнаруженных в пробах воды. Однако в них практически нет хлорсодержащих ароматических соединений, а в основном содержатся хлоралканы и хлоралкены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобрин В.С., Кузубова Л.И.. Опасные органические отходы (технология управления). Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1995. 122 с.
2. Brodsky E.S., Kluev N.A., Yufit S.S. Organohalogen Compounds, Submitted Papers, 17th Internat. Symposium Dioxin-97, August 25-29, Indianapolis, Indiana, USA, vol.32. P. 407-410.
3. Попова Н.М., Харук Е.В.. Консервирование древесины: проблемы, решения, экологические аспекты. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 1991. 171 с.
4. US EPA - Method 625.
5. Бродский Е.С., Ключев Н.А.. Определение органических загрязнителей окружающей среды с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии// Экологическая химия. 1994. Т.3, N 1. С.49-57.
6. Сониясси Р., Сандра П., Шлеп К.. Анализ воды: органические микропримеси. С.-Пб: ТЕЗА, 1995. 248 с.
7. Ключев Н.А., Бродский Е.С.. Использование ХМС системы типа "ионная ловушка" в эколого-аналитическом контроле.// Зав. лаб. 1993. Т.59, N8. С. 1-6.
8. Lawrence H.Keith in "Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water". 1976. P. 671-707.
9. Питерских И.А., Кириченко В.И., Замуреев В.А., Ключев Н.А., Бочаров Б.В. Определение чистоты гексахлорбензола при разработке стандартного образца на его основе.// Высокочистые вещества. 1990. N1. С. 169-174.
10. Филина О.Н., Лукашенко И.М., Калинин Г.А., Бродский Е.С., Ключев Н.А., Брагар М.С.. Исследование состава органических загрязнений в низовьях р.Днепр (Херсонская область).// Ж. экологич. химии. В печати.

* * * * *