

УДК 547.5:574.64

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ НА ПРИМЕРЕ БАССЕЙНА РЕКИ АМУР

© 2009 г. С.Е. Сиротский^{1,2}, М.А. Климин¹

1 – Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск 680000

2 – Амурское бассейновое управление по рыболовству и сохранению водных биологических ресурсов (ФГУ «Амуррыбвод»), Хабаровск 680021

Представлены данные об источниках поступления фенольных соединений в природные воды. Дан обзор о лимитирующих концентрациях фенольных соединений на различные организмы водных объектов, прежде всего, рыб. Отмечено, что в бассейне р. Амур не наблюдалось содержаний фенольных соединений, соответствующих экстремально-высокому загрязнению. Наиболее высокие концентрации отмечены в пойменных озерах Нижнего Амура, а также в воде, отобранной в зарослях водных растений с иловыми остатками. Для прогнозирования поступления природных фенольных соединений в водные объекты представлен метод ландшафтного картирования наземных растительных сообществ Хабаровского края и Еврейской автономной области.

Фенолы относят к приоритетным загрязняющим веществам природных вод. Источником загрязнения поверхностных вод фенолами могут быть как антропогенные, так и природные факторы.

В феврале 1996 г. в бассейне р. Амур возникла «фенольная проблема». Рыба, выловленная в р. Амур в период ледостава, имела специфический неприятный запах. Рыбаки и местные жители, осуществляющие отлов рыбы, стали квалифицировать его как «аптечный» и «фенольный». По центральному телевидению была дана информация, что в устье р. Тунгуска (левый приток Амура ниже г. Хабаровска) обнаружено содержание фенолов на уровне 904 ПДК. Этот факт начал активно и непрофессионально обсуждаться в средствах массовой информации, причем наличие специфического запаха у рыбы напрямую связывалось с фенольными соединениями. Природоохранные организации взялись за поиск источника фенольного загрязнения. На Амуре была объявлена чрезвычайная ситуация. Активное обсуждение «фенольной» проблемы в СМИ осуществлялось в течение трех последующих лет.

В связи с данной проблемой вышло постановления Главы Администрации Хабаровского края от 07.07.97 г. №273 «О проведении исследований загрязнения воды, отравление рыбы и их влияние на здоровье населения Нижнего Амура». Институтом водных и экологических проблем ДВО РАН совместно с Институтом тектоники и геофизики ДВО РАН была разработана программа научных исследований «Механизмы образования токсичных соединений, вызывающих загрязнение воды и отравление рыбы в нижнем течении р. Амур». В результате исследований по этой программе было показано, что изменения органолептических свойств рыбы в период ледостава не связано с наличием фенольных соединений в р. Амур.

Фенольные соединения в промышленности

Известно, что производство фенолов в промышленности основано на выделении соединений из каменноугольной смолы, дегтя бурых углей, древесного угля, торфяной смолы и синтетически из бензола. Бензол C_6H_6 – простейший ароматический углеводород – содержится в продуктах сухой перегонки каменного угля (коксовом газе и, в небольшом количестве, в коксовой смоле). Бензол также получают каталитической циклизацией углеводородов нефти (Лурье, 1984). Иными словами, исходным сырьем для промышленного производства фенольных соединений являются органические соединения растительной природы – торф, древесина, уголь, нефть.

Многочисленные фенольные соединения отличаются между собой как по структуре, так и по свойствам. В органической химии к фенолам относят ароматические соединения, имеющие в молекуле гидроксильные группы, непосредственно связанные с атомами углерода ядра. По числу гидроксильных групп различают одноатомные, двухатомные и многоатомные фенолы. Простейший из всех фенолов, первый член гомологического ряда одноатомных фенолов – оксибензол C_6H_5OH – называют обычно просто фенолом или карболовой кислотой, окситолуолы $CH_3C_6H_4OH$ – так называемые крезолы, оксинафталины – нафтолы, катехол; двухатомные фенолы, например диоксибензолы $C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон, пирокатехин, резорцин); многоатомные, например, пирогаллол, флороглюцин и другие производные. Фенолы – наиболее распространенная и высокотоксичная группа загрязнителей, они обладают антисептическими свойствами, поэтому широко применяются для дезинфекции, как антисептическое средство, для приготовления взрывчатых и лекарственных веществ (салициловая кислота, салол, фенантрен), красителей пластмасс (карболиты и бекелиты), ионообменных смол, полимеров смазочных масел.

Хлорированием элементарным хлором в промышленности получают 2,4-дихлорфенол – продукт в производстве гербицидов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Конденсацией с альдегидами, главным образом с формальдегидом, – феноло-альдегидные смолы, с фталиевым ангидридом – фенолфталеин (индикатор и лекарственное средство). В фотографии пирокатехин, пирогаллол, гидрохинон используют в качестве проявителя (Лурье, 1984; Метелев и др., 1971).

Благодаря широкому спектру и масштабности применения фенольных соединений в народном хозяйстве, фенолы присутствуют в бытовых сточных водах и в разнообразных производственных сточных водах: в водах анилиноокрасочных, химико-фармацевтических заводов, заводов производящих пластические массы, лесохимических и многих других. Большой вред наносят фенолы, сбрасываемые в водоем в больших количествах со сточными водами предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Концентрация фенолов в сточных водах данных производств может превышать $10-20 \text{ г/дм}^3$ (Лурье, 1984).

Фенольные соединения в природе

Природный синтез фенольных соединений по своим масштабам ни в коей мере не уступает промышленному производству. Эмпирически установлено, что фенольные соединения обнаруживаются уже в низших растениях – водорослях, грибах, лишайниках, мхах, чрезвычайно распространены в растительном мире и встречаются во всех органах высших растений. Следует отметить, что синтезировать ароматические соединения могут только растения и микроорганизмы, причем растения обладают способностью синтезировать большое разнообразие фенольных соединений (полифенолов), начиная с простейших фенолкарбоновых кислот (оксибензойных и оксикоричных) и кончая полимерными формами (лигнины, дубильные вещества, меланины) (Козицкая, 1973; Сиренко, Козицкая, 1988). В настоящее время известно свыше 2 тыс. природных фенольных соединений (в подавляющем большинстве растительного происхождения). Из них более многочисленны флаваноиды (Сиренко, Козицкая, 1988).

Фенольные соединения в растительном мире представляют собой чрезвычайно пеструю группу органических соединений, весьма неоднородную по химическому составу. Растительные фенольные соединения могут содержать 1, 2 и более

фенольных групп в бензольном ядре. В зависимости от числа фенольных гидроксильных групп их разделяют на монооксипроизводные бензола, диоксипроизводные – с 2 ОН-группами, обычно в орто-положении (тип пирокатехина), реже в пара-положении (тип гидрохинона), в мета-положении (тип резорцина). Среди триоксипроизводных преимущественно встречаются соединения с гидроксильными группами в положении 1,2,3 (тип пирогаллола), реже в положении 1,3,5 (тип флороглюцина) и очень редко в положении 1,2,4 (тип оксигидрохинона).

Молекулы растительных фенольных соединений часто содержат углеродный скелет типа C_{15} с двумя бензольными ядрами, в которых находится более 2 фенольных гидроксильных групп и поэтому многие из них обозначаются как полиоксифенолы, если они существуют в мономерной форме. Полимеры именуются полифенолами (Сиренко, Козицкая, 1988).

Экспериментально подтвержден синтез водорастворимых фенольных соединений, в том числе и флаваноидов, в хлоропластах растений (Сиренко, Козицкая, 1988).

Важнейшая функция фенольных соединений заключается в энергетическом обмене веществ и защите растений от разнообразных вредных воздействий извне. Значительное количество растительных фенольных соединений, принадлежащих практически ко всем основным их классам, обладает антибиотической или фитонцидной активностью. Находясь постоянно в тканях и выделяясь в окружающую среду в ходе обменных процессов или их повреждениях, эти соединения являются важным фактором устойчивости и выживания растений. Выраженная антибиотическая активность отмечена у простых фенолов, способных к окислению в хиноны. Фенолкарбоновые кислоты участвуют в защите растений от вредителей, в основном грибковой природы, а также обладают антибактериальным эффектом. Например, фенольные гликозиды оболочки клеток сфагновых мхов предотвращают гниение отмершего мха, и таким образом способствуют образованию торфа. Аналогичное действие оказывают фенольные (лишайниковые) кислоты, угнетающие размножение грамположительных бактерий (Сиренко, Козицкая, 1988).

Фенольные соединения обнаружены как в клетках, так и среде обитания всех отделов морских и пресноводных водорослей. Качественный состав и количество фенольных соединений колеблется довольно в обширных пределах и в сухой массе морских водорослей может достигать 4%. В значительном количестве фенольные вещества накапливаются и в составе растворенного органического вещества (РОВ) воды. Например, бурые водоросли выделяют их до 1 г/м^2 . Образование фенольных соединений в больших количествах отмечается для разных отделов водорослей как в культуральных жидкостях, так и при их «цветении» в природных условиях (Козицкая, 1974; Сиренко, 1988).

Предельно допустимые концентрации фенольных соединений

Санитарные правила и нормы для питьевой воды (Питьевая вода..., 1996), водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Санитарные правила..., 1988), для рыбохозяйственных водоемов (Перечень..., 1999) регламентируют предельно допустимые концентрации для большого количества химических элементов и соединений, в том числе и фенольных.

Существующие ГОСТы качества природных вод регламентируют лишь наличие летучих (одноатомных) фенолов антропогенного происхождения. При химическом анализе сточных вод присутствующие в сточных водах фенолы разделяют на 2 группы: летучие с паром, частично летучие и нелетучие.

К группе летучих фенолов относят простой фенол C_6H_5OH , три крезол, шесть ксиленолов, гваякол (монометилловый эфир пирокатехина), тимол и многие их замещенные. К группе нелетучих фенолов относят гидрохинон, бетта-нафтол, частично летучие пирокатехин и альфа-нафтол.

Летучие с паром фенолы более токсичны, обладают более интенсивным запахом, чем нелетучие, и поэтому допустимые концентрации их чрезвычайно малы. Особенно жесткие требования в этом отношении предъявляют к воде, поступающей на водопроводные станции, где она подвергается обработке хлорированием, потому что хлорпроизводные простого фенола, о-крезола и м-крезола имеют неприятный запах даже в самых малых концентрациях. По этой причине при анализе вод, в первую очередь, определяют в них содержание группы летучих фенолов, а часто определением одних летучих фенолов ограничиваются (Лурье, 1984).

Для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Санитарные правила..., 1988), предельно допустимые концентрации (ПДКв) приводятся как для индивидуальных фенольных соединений, так и для суммы летучих фенолов. Для летучих фенолов приводятся две величины ПДК 0,001 мг/л и 0,1 мг/л. Первая ПДК фенолов в природных водах оценивается величиной 0,001 мг/л для суммы летучих фенолов, придающих воде хлорфенольный запах при хлорировании (метод пробного хлорирования). Эта ПДК регламентирована только для водных объектов хозяйственно-питьевого водопользования при условии применения хлора для обеззараживания воды в процессе ее очистки на водопроводных сооружениях или при определении условий сброса сточных вод, подвергающихся обеззараживанию хлором, то есть для данной ПДК оговорена конкретная область применения. В иных случаях допускается содержание суммы летучих фенолов в воде водных объектов в концентрации 0,1 мг/л (Санитарные правила..., 1988). Как отмечено выше, в общий состав определяемых летучих с паром фенолов могут входить и частично летучие (пирокатехин и альфа-нафтол). Поскольку при определении суммы летучих фенолов не определяется их компонентный состав, т.е. конкретные фенольные соединения, то нет основания приводить сумму фенольных соединений к какой-либо минимальной ПДК конкретного соединения. Это противоречит нормативным документам.

В таблице 1 представлены ПДК конкретных фенольных соединений для питьевой воды (Питьевая вода..., 1996). Эти значения аналогичны и для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Санитарные правила..., 1988). В этой же таблице представлена выборка ПДК фенольных соединений для рыбохозяйственных водоемов из источника (Перечень..., 1999). Видно, что ПДК для рыбохозяйственных водоемов имеют более низкие значения, чем для питьевой воды. Однако для ряда соединений, представленных в таблице 1, рыбохозяйственные ПДК отсутствуют. Для рыбохозяйственных водных объектов отсутствуют также ПДК для суммы летучих фенольных соединений и для суммы общих фенолов или фенольный индекс.

Таблица 1. Гигиенические нормативы содержания вредных веществ в питьевой воде (Питьевая вода..., СанПиН 2.1.4.559-96). В скобках ПДК_р для водоемов имеющих рыбохозяйственное значение (Перечень..., 1999).

Table 1. Sanitary Norms of Harmful Substance Concentrations in Drinking Water (Drinking Water..., SanPiN 2.1.4.559-96). Permissible concentrations for water objects of fishing importance are given in brackets (List..., 1999).

Наименование вещества	Синонимы	Величина норматива, мг/л	Показатель вредности	Класс опасности
3.1.1.2.2.1.1. Фенолы				
Фенол		0,001(0,001)	орг. зап.	4
м- и п- Крезол	м- и п- Метилфенол, 1-Гидрокси-2(и 4)-метилфенол	0,004(0,003)	с.-т.	2
о- и п- Пропил-фенол	1-Гидрокси-2(и 4)-пропилбензол	0,01		
Алкилфенол		0,1	орг.	3
Диметилфенол	Ксиленол	0,25 (0,01)	орг. зап.	
3.1.1.2.2.1.1.1. Галогенозамещенные				
Хлорфенол		0,001	орг.	4
Дихлорфенол		0,002 (0,0001)	орг. привк.	4
Трихлорфенол		0,004 (0,0001)	орг. привк.	4
3.1.1.2.2.2. Конденсированные				
альфа-Нафтол	Нафт-1-ол, 1-нафтол	0,1	орг. зап.	3
бета-Нафтол	Нафт-2-ол, 2-нафтол	0,4 (0,05)	с.-т.	3
3.1.3.2. Многоатомные фенолы				
Пирокатехин	1,2-Бензолдиол, 1,2-Диоксибензол	0,1	орг. окр.	4
Пирогаллол	1,2,3-Триоксибензол	0,1	орг. окр.	3
Гидрохинон	1,4-Диоксибензол	0,2 (0,001)	орг. окр.	4
5-Метилрезорцин	5-Метил-1,3-бензолдиол	1,0	орг. привк.	

При сопоставлении различных ПДК для фенольных веществ в питьевой воде необходимо обратить внимание на их концентрационные показатели, которые существенно отличаются по степени токсичности, а также на совокупность или сумму фенольных соединений, которая в ней допускается. Так, согласно санитарным правилам и нормам (Питьевая вода..., 1996), сумма фенольных соединений, выраженная в ПДК, в питьевой воде не должна превышать 0,25 мг/л. Суммарное содержание различных фенольных соединений в воде определяется таким понятием, как **фенольный индекс**.

Необходимо отметить, что методически сумму летучих с паром фенолов, общее количество нелетучих фенолов или суммарное их содержания в воде, принято выражать в пересчете на элементарный фенол C_6H_5OH , вне зависимости определяются фенолы антропогенного или природного происхождения, летучие или нелетучие, одноатомные или многоатомные фенолы. Совокупность фенольных соединений, выраженных через фенольный эквивалент (простой фенол – карболовая кислота), в химии называют фенольным индексом. Эта методическая форма выражения летучих и нелетучих фенолов в других случаях определения общей суммы фенольных соединений приводит к недоразумениям при интерпретации результатов, получаемых при мониторинге природных и сточных вод.

Так, при мониторинге природных вод в лабораториях Гидрометеослужбы определяют содержание суммы летучих фенольных соединений. Результаты представляются в сравнении с ПДК летучих фенолов 0,001 мг/л для условий хлорирования воды при водоподготовке.

Органы по охране окружающей среды на приборе «Флюорат» определяют сумму фенольных соединений. Результаты также идут в сравнении с ПДК для монофенола – 0,001 мг/л, что является некорректной формой представления получаемых результатов.

Следует отметить, что в нормативных документах ПДК для суммы общих фенолов отсутствует, поэтому в данном случае речь должна идти не о превышении ПДК, а о фенольном индексе. В другом случае можно говорить лишь о превышении природного фона конкретного водного объекта по содержанию общих фенольных соединений или требуется определение компонентного состава фенольных соединений для сопоставления с конкретными ПДК.

К фоновому содержанию фенольных соединений в чистых и слабозагрязненных водных объектах относят концентрацию на уровне 0,02 мг/л. Пороговая концентрация по влиянию на санитарный режим водоемов 0,3, по органолептическому показателю 0,05 мг/л. Критерием экстремально высокого загрязнения поверхностных вод суши и морских вод является максимальное разовое содержание для нормируемых веществ 1-2 класса опасности в концентрациях превышающих ПДК в 5 и более раз, для веществ 3-4 класса опасности в 50 и более раз. Содержание веществ в поверхностных водах суши и морских водах сопоставляются с наиболее «жесткими» ПДК в ряду одноименных показателей (Временное положение..., 1996).

Влияние фенола на гидробионтов

Бактерии. Фенол в низких концентрациях (10 мг/л) оказывает подавляющее действие на бактерий из родов *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Micrococcus*. В интервале концентраций 50-200 мг/л происходит усиленное развитие бактерий родов *Pseudomonas*, *Micobacterium*. Бактериостатические свойства по отношению к этим видам фенол проявляет с 1 000 мг/л (Камшилов, Флеров, 1979).

Водоросли. Было изучено влияние фенола при концентрации 0,0025 до 3 000 мг/л на фотосинтез водорослей (Костяев, Вайнштейн, 1970). Было установлено, что фенол подавляет фотосинтез у всех водорослей, но у разных видов имеются характерные особенности. Так, фотосинтез каждого вида ингибируется определенной минимальной концентрацией фенола: *Asterionella* – 20 мг/л, *Scenedesmus* – 30, *Stephanodiskus* – 40 и *Chlorella* – 50 мг/л. Летальное действие на *Asterionella*, *Scenedesmus* и *Chlorella* фенол оказывал при концентрации 1 400 мг/л, а у *Chlorella* – при 2 600 мг/л. Опыты по выяснению действия фенола показали, что малые концентрации этого токсиканта (до 30 мг/л) увеличивают скорость фотосинтеза на всех стадиях развития. Концентрации фенола, начиная с 50 мг/л фенола, тормозят фотосинтез хлореллы на всех стадиях развития. Полное подавление фотосинтеза на всех стадиях развития отмечалось при концентрации фенола 900 мг/л (Лукина, 1976).

Таким образом, наиболее резистентны зеленые водоросли. Торможение их роста происходит при 30-60 мг/л, полное подавление – при 300-600 мг/л. Наименее резистентны представители золотистых водорослей: полное подавление их роста наблюдается при 8-15 мг/л. Диатомовые и синезеленые по устойчивости занимают промежуточное положение: у синезеленых размножение прекращается при 100 мг/л, у диатомовых – при 200 мг/л.

Полное подавление у всех водорослей происходит в интервале концентраций 700-1 400 мг/л. Устойчивость водорослей в значительной степени определяется составом среды. Чем богаче среда биогенами, тем резистентнее выращенные на ней водоросли (Камшилов, Флеров, 1979).

Беспозвоночные. Показано, что при культивировании в мягкой воде *Daphnia magna* погибает при концентрации фенола 8-10 мг/л, в то время как пороговая концентрация фенола для дафнии из озера при температуре 25 °С составляла 94 мг/л. Исследования фенольного отравления проводились Л.А. Луфериной и Б.А. Флеровым (1971) на представителях массовых видов зоопланктона волжских водохранилищ. В качестве объектов наблюдения использовались ракообразные подотряда Cladocera (*Sida cristalina*, *Daphnia longispina*, *D. pulex*, *Ceriodaphnia pulchella*, *Simocephalus vetulus*, *Bosmina coregoni*, *Chydorus sphaericus*) и подотряда Euphyllipoda – *Lynceus brachyurus*. Экспериментальные данные показывают, что размеры ракообразных и особенности их экологии не связаны с устойчивостью к фенолу. Устойчивость организмов к ядам зависит от их морфо-физиологических особенностей. Токсический раствор проникает в организм, прежде всего, на участках тела ракообразных, не защищенных хитином. Так, концентрация фенола, вызывающая 50% гибель животных в эксперименте (LC₅₀) при 48-часовой экспозиции, для *Sida cristalina* наблюдалась при концентрации фенола 6 мг/л, *Daphnia longispina* – 18 мг/л, *Chydorus sphaericus* – 20 мг/л, *D. pulex* – 35 мг/л, *Bosmina coregoni* – 37 мг/л, *Ceriodaphnia pulchella* – 42 мг/л, *Lynceus brachyurus* – 47 мг/л, *Simocephalus vetulus* – 60 мг/л (Луферинова, Флеров, 1971). Минимально действующая концентрация для *Daphnia longispina* оказалась равной 10 мг/л. В тоже время, существенное понижение плодовитости наблюдалось, начиная с концентрации 5 мг/л фенола. Веслоногие рачки *Cyclops sp.* оказались менее чувствительными к фенолу. Они ведут активный образ жизни, созревают, сбрасывают яйцевые мешки, размножаются в концентрации фенола 50 мг/л. Для *Bosmina coregoni* нормальный жизненный цикл наблюдался при концентрации чистого фенола 5 мг/л, для *Polyphemus pediculus* – 1 мг/л фенола, для *Daphnia longispina* – 10 мг/л (Семенова, 1972).

Действие малых доз фенола на бентосные организмы (личинки хирономид) изучалось в садках в естественных условиях их обитания (Алексеев, Флеров, 1972). Объектами исследования служили личинки *Chironomus plumosus*, *Tanytarsus gregarius*, *Procladius ferrugineus*. Концентрации фенола от 1 до 20 мг/л не вызывали угнетения роста и развития личинок хирономид, напротив, в фенольных садках с июня по август месяц, при концентрации фенола от 5 до 30 мг/л, численность хирономид возрастала в 14 раз по сравнению с контрольными садками, в которых фенол отсутствовал. Увеличение численности хирономид в фенольных садках объясняется большей выживаемостью личинок, поскольку условия питания в фенольном садке лучше, чем при отсутствии фенола. Максимально переносимая концентрация (МПК) фенола для личинок хирономид (*Ch. plumosus*) – 200 мг/л. Абсолютно смертельная концентрация – LC₁₀₀ при 48-часовой экспозиции – 1 400 мг/л. Для имаго водяного клеща *Limnochares aquatica* МПК по фенолу – 1 200 мг/л, LC₁₀₀ – 2 тыс. мг/л, то есть устойчивость к фенолу значительно выше, чем у хирономид (Алексеев, Флеров, 1972).

Исследования, проведенные на различных ракообразных, моллюсках, водных насекомых и паукообразных, показали, что устойчивость беспозвоночных к фенолу широко варьирует: при 48-часовой экспозиции LC₅₀ колеблется от 2 до 2 тыс. мг/л, однако, по резистентности организмы разделяют на 3 группы:

Низкоустойчивые беспозвоночные – личинки ручейников (отр. Trichoptera), поденок (отр. Ephemeroptera), веснянок (отр. Plecoptera), жуков (отр. Coleoptera), стрекоз (отр. Odonata), двукрылых (отр. Simuliida), ракообразных (подотр. Cladocera) с LC₅₀ от 2 до 50 мг/л.

Среднеустойчивые беспозвоночные – личинки двукрылых (сем. Culicidae и подсем. Ortocladinae), вислокрылых (отр. Megaloptera), имаго клопов родов *Sigara* и *Gerris* с LC_{50} от 50 до 300 мг/л.

Высокоустойчивые беспозвоночные – личинки двукрылых (за исключением семейств Simuliidae и Culicidae, подсем. Ortocladinae), имаго клопов (за исключением родов *Sigara* и *Gerris*), жуки, моллюски, пауки и клещи с LC_{50} от 400 до 2000 мг/л.

Различия в устойчивости водных беспозвоночных определяются многими факторами, к важнейшим из которых следует отнести морфофизиологические (толщина наружных покровов, их проницаемость, особенности дыхательной системы, ее площадь) и поведенческие (способность к избеганию, подвижность в токсической среде) (Камшилов, Флеров, 1979).

Влияние фенолов и их производных на рыб

Различные фенольные соединения присутствующие в водном растворе могут изменять органолептические и вкусовые свойства рыбы. Однако порог появления запаха в рыбах зависит от свойств фенольных соединений.

Неприятный запах появляется в мясе рыбы при концентрации фенола (гидроксibenзол – карболовая кислота) 0,01-0,1 мг/л. Крезолы придают неприятный запах и вкус мясу рыбы в концентрации 10 мг/л, резорцин (1,3-дигидробензол) – при 30 мг/л (каarp, плотва, пирокатехин (1,2-дигидробензол) при концентрации 2,5 мг/л (каarp, окунь, плотва), пирогаллол (1,2,3 тригидробензол) придает неприятный вкус мясу рыбы (каarp, окунь) в концентрации 20-30 мг/л (Флеров, 1977).

Токсичность различных фенолов и их производных не одинакова. Фенол и крезол по токсичности почти одинаковы. Более токсичны из фенолов ксиленол и гидрохинон, менее токсичен пирогаллол и флороглюцин.

Фенол токсичен для окуней при концентрации 20 мг/л и экспозиции 4 часа, плотва и карпы в таких разведениях гибнут через 1-5 дней. Концентрация 10 мг/л токсична для части подопытных животных (молодь карпов, плотвы, окуней и форели) через 1-3 дня; другая часть гибнет лишь через 12 дней. Концентрация 6,7 мг/л у форели при наблюдении за подопытной рыбой в течение 8 дней вызывает лишь незначительное возбуждение без смертельного исхода. Пограничной токсической концентрацией фенола большинством авторов считается 6 мг/л, однако удушье рыб может наступить уже при концентрации 0,1 мг/л. Повреждающие концентрации фенола при 15 °C для ручьевой форели 9 мг/л; для голавля – 9,5 мг/л; для речного окуня – 12 мг/л; для трехиглых колюшек – 17 мг/л. У карпов, содержащихся в растворе фенола 12 мг/л, резко нарушается соотношение клеток белой крови и сильно повышается относительное число молодых форм эритроцитов. Токсикант в концентрациях 3,1 и 6,2 мг/л практически не влияет на соотношение клеток в лейкоцитарной формуле (Микряков, Флеров, 1971).

Пирокатехин [катехол, о-диоксибензол, $C_6H_4(OH)_2$]. В концентрации 10 мг/л у окуней (8 см) при 6-10 °C через 35 мин. наблюдается потеря равновесия, опрокидывание на бок и смерть через 4-5 ч. У карпов и карасей при этой концентрации отмечается лишь возбуждение, и они живут в течение трех дней без вреда, однако гибнут при концентрации 15 мг/л. Для золотых рыбок повреждающей концентрацией является 10 мг/л через 48 ч. и летальной – 20 мг/л пирокатехина. Токсическая концентрация для карпа – 15 мг/л пирокатехина.

Резорцин [мета-диоксибензол, $C_6H_8(OH)_2$] менее ядовит, чем пирокатехин и гидрохинон. Повреждающей концентрацией для золотых рыбок является 34 мг/л при 18-25 °С и экспозиции 48 ч., летальной – 100 мг/л. Токсической концентрацией для плотвы и карпов является 35 мг/л резорцина.

Гидрохинон [пара-диоксибензол, $C_6H_4(OH)_2$]. При 20-40 мг/л гидрохинона двухлетние окуни при 15 °С через 40 мин. теряют равновесие. Повреждающей концентрацией для золотых рыбок при 18-25 °С и экспозиции 48 ч. является концентрация 0,25 мг/л и летальной для карпов, окуней и трехиглых колюшек – 0,2 мг/л. Таким образом, отмечена высокая токсичность гидрохинона по сравнению с фенолом (почти в 100 раз). Ракообразные гибнут при концентрации гидрохинона 0,15 мг/л. Пороговая токсическая концентрация парахинона для плотвы – 0,1 мг/л, для леща – 0,2 мг/л, для карпа и линя – 1,0 мг/л.

Пирогаллол (1,2,3-триоксибензол) при концентрации 20-40 мг/л двухлетние окуни при 15 °С переносят без вреда. Повреждающей для золотых рыбок при 18-25 °С и экспозиции 48 ч. является концентрация 10 мг/л и летальной – 32 мг/л. Токсическая концентрация для плотвы – 20 мг/л, для карпов – 50 мг/л.

Флороглюцин [1,3,5-триоксибензол, $C_6H_3(OH)_3$] по токсичности значительно ниже других производных фенола. Повреждающей для золотых рыбок при 18-25 °С и экспозиции 48 часов является концентрация 400 мг/л и летальной – 1000 мг/л. 600 мг/л для карпов не токсичны.

Крезол ($CH_3C_6H_4OH$) имеет несколько изомеров, отличающихся по токсичности. Токсической концентрацией крезола является 1-15 мг/л; пара-крезол по токсичности равен фенолу. Молодь рыбы (*Lepomis humilis*) при 20 °С погибает при концентрации 55-75 мг/л в течении часа; при 5,0 мг/л – 345 мин.; при 3,3 мг/л не повреждаются. Концентрация крезола 10-15 мг/л токсична для угрей, линей и карпов при длительной экспозиции. Для сравнения: гаммарусы погибают при концентрации 50 мг/л через 1-3 дня на 100%, при 25 мг/л погибает часть животных, 10 мг/л крезола переносят без вреда. Для дафний и циклопов токсична концентрация 10 мг/л при экспозиции 20 ч. (Метелев и др., 1971).

Ксиленол [диметилфенол, $(CH_3)_2C_6H_3OH$] имеет шесть изомеров. Из изомеров мета-ксиленол менее токсичен, чем орто- и пара-ксиленол. Пограничной токсической концентрацией для окуней является 2 мг/л пара-, 4 мг/л орто-, и 10 мг/л мета-ксиленола. Токсической концентрацией для окуней и плотвы является 5-8 мг/л и для карпов – 10 мг/л 1,3,4-, 1,2,4- и 1,2,5-ксиленола. Токсическая концентрация для леща – 10-20 мг/л 1,3,5-ксиленола и 5 мг/л 1,2,4-ксиленола.

Нафтол ($C_{10}H_7OH$) более токсичен, чем ксиленол. Альфа-нафтол токсичен для карпа, окуня и плотвы в концентрации 2,3 и 4 мг/л; бета-нафтол – в концентрации 2 мг/л. Минимальной токсической концентрацией для рыб является 0,5 мг/л (Метелев и др., 1971).

Токсичность **хлорфенольных** соединений также имеет отличия. Она повышается с увеличением числа атомов хлора. Так, среднелетальная концентрация моноклорфенола для разных рыб составляет 20 мг/л, дихлорфенола – 5 мг/л, трихлорфенола – 0,35-7,70 мг/л, тетра- и пентахлорфенола – 0,06-0,5 мг/л, пентахлорфенолята натрия – 0,4 мг/л в течение 1-3 дней.

Фенольное отравление высокообратимо. Восстановление нарушенных функций происходит в порядке, обратном их нарушению. Основной путь обезвреживания

фенола у рыб состоит в быстром выведении токсиканта из организма: через 2-3 ч. он выводится практически весь (80-90%).

Широкий перечень приведенных примеров по воздействию фенолов на гидробионты убедительно показывает, что токсическое действие фенольных соединений проявляется при достаточно высоких концентрациях, которые в бассейне Амура никогда не отмечались.

Содержание фенольных соединений в бассейне р. Амур по материалам исследования за 1997 г. и результатам мониторинга за 1996-1998 гг.

Из материалов «Данные о содержании фенолов в природных водах в период ледостава. Конец 1996-1997 гг.», представленных Крайкомприродой следует, что общее содержание фенольных соединений за представленный период в природных водах составляло от 0 до 0,018 мг/л. Максимальные значения 0,013, 0,0139 и 0,018 отмечены в точке отбора проб у с. Богородское. В районе с. Найхин в ряде случаев фенолы не обнаружены, а в пр. Найхинская, где 11.02.97 г. на глубине 1 м содержание фенолов составляло 0,002 мг/л, рыба имела очень специфический запах.

Наблюдение за содержанием фенольных соединений в водных объектах бассейна р. Амур проводилось нами в период с августа по октябрь 1997 г. Данные представлены в таблице 2.

Результаты исследования показывают, что наиболее высокие концентрации фенольных соединений отмечаются в пойменных озерах Нижнего Амура. Максимальное их значение определено для оз. Джалунское – 0,026 мг/л. Это озеро находится вдали от основного русла Амура. В его бассейне нет источников антропогенного загрязнения. Содержание фенолов 0,015 мг/л отмечено у левого берега р. Амур (с. Славянка), 0,019 мг/л – у городского водозабора г. Амурска. Он расположен ниже устья оз. Падали. Интерес представляют данные о содержании фенолов в акватории Амурского лимана в период летнего паводка. Если содержание общих фенолов выше с. Астрахановка, м. Пронге, м. Джаорз составляло 0,002-0,004 мг/л, то у о. Оремиф в воде, отобранной в зарослях водных растений с иловыми остатками, их концентрация была 0,017 мг/л. Данная величина превышала окружающий фон в 4-8 раз.

Проводя анализ данных о содержании фенольных соединений в водных объектах бассейна р. Амур в период ледостава и период открытой воды можно отметить следующий факт. На общем фоне более высоких концентраций фенолов в период открытой воды рыба не имеет специфического запаха. С другой стороны, в зимний период, когда фенольные соединения в воде отсутствуют или составляют 0,002 мг/л (Нанайский район), рыба имеет ярко выраженный неприятный запах и привкус. При дегустации запахов зимней рыбы специалисты, которых в хорошем смысле называют «большой нос», не могут выделить типичный фенольный запах, а ведь он достаточно специфичен и порог его чувствительности по запаху лежит выше чувствительности определения фенолов инструментальными методами.

С октября 1997 г. по апрель 1998 г. Крайкомприроды, Дальгидрометом, Амуррыбводом и их подразделениями было отобрано 144 пробы поверхностных вод, из них в 60-ти пробах фенолы не обнаружены, а содержание фенолов свыше 0,01 мг/л (до 0,03 мг/л) было выявлено только в 7 пробах:

- р. Амур, выше г. Амурска – 0,018 мг/л (21.10.97);
- р. Амур, ниже г. Комсомольска-на-Амуре – 0,021 мг/л (10.10.97);
- р. Амур, с. Богородское, 191 км – 0,016 мг/л (03.12.97);

- р. Амур, с. Богородское – 0,025 мг/л (25.02.98);
 р. Амур, 7 км ниже г. Николаевска-на-Амуре – 0,022 мг/л (31.01.98);
 р. Амур, пр. Пальвинская – 0,0162 мг/л (19.01.98);
 р. Амур, пр. Пальвинская, пос. Маго – 0,029 мг/л (23.04.98).

Таблица 2. Содержание фенольных соединений в бассейне р. Амур по материалам исследования за 1997 г.
Table 2. Phenol Substance Concentrations in the Amur River Basin Based on 1997 Research Data.

Место отбора проб	Дата	Фенолы общ., мг/л
р. Анюй, в/м мост	04.08	0
р. Анюй, с. Славянка, лев. бер.	06.08	0,0155
р. Амур, г. Амурск, водозабор	10.08	0,0188
р. Амур, пос. Бельго, стрежень	12.08	0,0052
р. Горин, о. Бич-Хоуни	13.08	0,0043
р. Амур, выше оз. Хаванда	15.08	0,0028
р. Амур, п. Тыр	25.08	0,0018
пр. Пальвинская, ниже пос. Маго	28.08	0,0032
Амурский лиман		
пос. Астрахановка	31.08	0,003
о. Оремиф, макрофиты	31.08	0,0174
м. Озерпах	31.08	0,0093
м. Джаорэ	31.08	0,0022
м. Пронге	31.08	0,0039
Озера		
оз. Джалунское, 0,5 км от устья	08.08	0,0257
оз. Малая Шарга	08.08	0,0087
оз. Большая Шарга, середина	08.08	0,0083
оз. Большая Шарга, м. Дунькин	08.08	0,008
оз. Калтахун, середина	08.08	0,0218
оз. Падати	10.08	0,0118
оз. Мылка	12.08	0,0122
оз. Хумми, у руч. Холодный	12.08	0,0131
оз. Иркутское	19.08	0,0017
оз. Кизи, пос. Чильба	19.08	0,0046
оз. Удыль	23.08	0,0022
р. Амур и сток с озер		
р. Амур, ж/д мост, г. Хабаровск	30.09	0,0135
р. Амур, пос. Сикичи-Аля, прав. бер.	01.10	0,006
пр. Малышевская, выход	01.10	0,01
р. Амур, 665 км, пос. Малмыж	06.10	0,007
Сток из Шаргинских озер	06.10	0,018
пр. Сий, устье	06.10	0,013
оз. Хумми, устье	07.10	0,007
р. Амур, 547 км, пос. Бельго	07.10	0,0075
р. Амур, 437 км, пос. Черный мыс	08.10	0,005
р. Амур, 395 км, оз. Хаванда	08.10	0,0103
р. Амур, с. Богородское	10.10	0,005
пр. Ухта, пос. Кольчем	10.10	0,008
	<i>Средняя</i>	0,01

По результатам гидрохимического мониторинга, который осуществляется на Зейском водохранилище с 1986 г., показано, что в начале 2000 г. содержание фенольных соединений в водном объекте стабилизировалось на уровне 0,001-0,004 мг/л, хотя в предшествующие годы их содержание достигало 0,009 мг/л (пос. Бомнак) (Лопатко и др., 2005).

По данным Государственного доклада (Государственный доклад..., 2003), наиболее высокое содержание фенолов на территории Амурской области в последние годы установлено в Зейском водохранилище – 0,009 мг/л, и его нижнем бьефе (выше г. Зея) – 0,006 мг/л. Уступает этим значениям концентрация фенолов в р. Амур (с. Черняево –

0,004 мг/л, г. Благовещенск – 0,005 мг/л), которая в вышеупомянутом докладе объясняется воздействием на состояние воды китайской стороны, а также в других водотоках области ниже расположения городов и крупных производств (р. Кивда ниже г. Райчихинска – до 0,004-0,005 мг/л). В р. Буря до ввода в эксплуатацию Бурейской ГЭС максимальное содержание фенольных соединений на уровне 0,004 мг/л было отмечено у пос. Новобурейский.

Начиная с 2003 г, т.е. периода наполнения Бурейского водохранилища по настоящее время нами осуществляется комплексный гидроэкологический мониторинг названного водного объекта и впадающих в него водотоков. За период исследований 2003-2008 гг. было выполнено более 825 гидрохимических анализов по определению фенольных соединений. В большинстве случаев их содержание находится ниже пределов обнаружения метода применяемого анализа (0,002 мг/л). Обычное содержание на уровне – 0,002-0,003 мг/л). Максимальное содержание было отмечено в августе 2008 г. в устье р. Ургал ниже водовыпуска сточных вод г. Новый Ургал. По данным государственного мониторинга водных объектов в зоне деятельности Амурского бассейнового водного управления за 2008 г. содержание фенольных соединений в водных объектах бассейна реки Амур в среднем было в пределах 0,002-0,003 мг/л. Отмечены единичные концентрации на уровне 5-7 мг/л

Таким образом, за весь представленный период наблюдений в бассейне р. Амур не наблюдалось содержаний фенольных соединений, соответствующих экстремально-высокому загрязнению. Рассматриваемый порядок величин характеризует фоновое состояние Нижнеамурской водной экосистемы по данному показателю.

Карта ландшафтов как основа для прогноза природного загрязнения фенолами поверхностных вод

Многие проблемы сложных экологических ситуаций, которые существуют или могут возникнуть на определенной территории, с методологической точки зрения можно выделить и достаточно правильно спрогнозировать с помощью различных методов картографии. Реальная возможность представления прогнозной «фенольной» ситуации в бассейне р. Амур, рассматривается нами на примере ландшафтного картирования территории Хабаровского края и ЕАО (Сиротский и др., 1998).

Источники поступления фенольных соединений в водные объекты разнообразны. По генезису их можно разделить на антропогенные и природные (Гончарова и др., 1968; Денисова и др., 1989; Ланчикова, Каплин, 1970; Лурье, 1984; Метелев и др., 1971). Источники антропогенного загрязнения природных вод фенолами на рассматриваемой территории известны. Основными загрязнителями здесь являются предприятия деревообрабатывающей, нефтеперерабатывающей промышленности, АО «Дальхимфарм» и др. Практически все фенолсодержащие сточные воды крупных и мелких предприятий централизованы. Они поступают на городские очистные сооружения, откуда после определенной очистки или без нее с хозяйственно-бытовыми сточными водами попадает в водные объекты, в том числе в р. Амур, т.е. данный источник поступления фенолов поддается учету и контролю.

С другой стороны, существенную роль в формировании качества природных вод играет многообразный спектр органических веществ биологического происхождения, в том числе огромное количество различных фенольных соединений. Их называют общим термином – фенолы. Этот термин отличается от термина фенол, которым обозначают в нормативных документах карболовую кислоту, т.е. конкретное органическое соединение.

Основным генетическим источником фенолов являются продукты синтеза и разрушения растительности (наземной, водной, микроскопических водорослей фитопланктона и перифитона, болотные массивы и торфяники) (Гончарова и др., 1968; Криульков, Каплин, 1968; Ланчикова, Каплин, 1970; Цирульская, 1971; Козицкая, 1973; Козицкая, 1974; Несмеянов, Несмеянов, 1974; Черникова, Нарбут, 1983; Черникова, Нарбут, 1984; Сиренко, 1988; Сиренко, Козицкая, 1988; Денисова и др., 1989; Сиротский, 1995). В

количественном аспекте о порядке возможного поступления летучих и общих фенольных соединений в воду из разного рода растительности можно судить по данным, представленным в таблицах 3-6.

Таблица 3. Количество извлекаемых фенолов на 1 кг воздушно сухой древесины различных пород деревьев (Черникова, Нарбут, 1981; Черникова, Нарбут, 1983; Черникова, Нарбут, 1984; Сиротский, 1996).
Table 3. Extracted Phenol Amount per 1 kg of Dry Timber of Different Tree Species (Chernikova, Narbut, 1981; Chernikova, Narbut, 1983; Chernikova, Narbut, 1984; Sirotsky, 1996).

Порода древесины	Количество фенолов, мг/кг	Отношение фенолов к воздушно-сухой древесине, %
<i>Хвойные породы</i>		
Ель	10,60	0,0011
Кедр	6,70	0,0007
Пихта	10,60	0,0011
Лиственница	1,90	0,0002
<i>Лиственные породы</i>		
Ясень	6,90	0,00062
Береза	2,15	0,00022
Дуб	1,06	0,00016
		Отношение фенолов к воздушно-сухому весу, %
Обезвоженный твердый активный ил		0,002
Жидкий активный ил		0,012
Диатомовая ледовая водоросль (р. Амур)		0,019

Таблица 4. Количество извлекаемых летучих фенолов из 1 г сухого растительного материала в 1 л воды (Ланчикова, Каплин, 1970).

Table 4. Amount of Volatile Phenols Extracted from 1 g of Dry Vegetative Matter in 1 litre of Water (Lanchikova, Kaplin, 1970).

Вид растительного материала	Количество летучих фенолов, мг/л	Отношение фенолов к воздушно-сухому материалу, %
Листовой опад	0,14	0,014
Травы луговые	0,30	0,030
Камыш	0,13	0,013
Древесина сосны	0,04	0,004
Смесь веток ивы с листьями	0,12	0,012

Таблица 5. Содержание растворенных фенолов и растворенного органического вещества (ОВ) в культурах водорослей (Цирульская, 1971).

Table 5. Concentrations of Dissolved Phenols and Dissolved Organic Matter (OM) in Algae Cultures (Tsirulskaya, 1971).

Вид водоросли	Количество штаммов	Фенолы, мг/л	Органическое вещество, мг/л	% фенолов от ОВ
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	6	0-2,5	50-169	0-1,8
<i>Sc. quadricauda</i>	8	0-2,1	15-143	0-4,4
<i>Sc. bijugatus</i>	3	0-1,3	80-166	0-1,1
<i>Sc. arcuatus</i>	1	0,85	105	1,7
<i>Oocystis lacustris</i>	1	1,30	147	0,87
<i>O. submarina</i>	1	0,05	105	0,05
<i>Chlorella vulgaris</i>	2	1,4-1,9	101-231	0,82-1,4
<i>Kirchneriella irregularis</i>	1	1,3	188	0,69
<i>Tetradron minima</i>	1	0	107	0
<i>Ankistrodesmus angustus</i>	1	1,45	126	1,14
<i>Ankistrodesmus sp.</i>	1	0,1	145	0,07
<i>Lambertia occellata</i>	2	0-1,8	62-200	0-0,9
<i>Characium simplicissimum</i>	1	2,7	901	0,03
<i>Micractinium quadrisetum</i>	4	0-4,2	40-550	0-2,2

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<i>Dyctiosphaerium pulchellum</i>	5	0-3,1	44-360	0-0,68
<i>Coelastrum microporum</i>	3	0,6-1,2	61-191	0,3-2,0
<i>C. sphaericum</i>	4	0-0	36-133	0-0
<i>Anabaena</i> sp.	2	0-3,7	294-395	0-0,95

Таблица 6. Выход водорастворимых соединений при полукоксовании торфов низинного и верхового типов (Маль, 1982).

Table 6. Output of Water-Soluble Compounds at Peat Semicarbonization in Bogs of Lowland and Upland Types (Mal, 1982).

Вид торфа	Степень разложения, %	Выход, % на ОВ	
		фенолы летучие	фенолы нелетучие (бромирующийся остаток)
Магелланикум	10	0,24	0,75
	10	0,16	0,92
	25	0,64	0,52
	30	0,71	0,35
Фускум	5-10	0,25	0,72
	15	0,32	0,68
	30	0,23	0,45
Пушицевый	40-45	0,13	0,29
Осоковый	15	0,21	0,25
	25	0,25	0,32
	35	0,23	0,49
Тростниковый		0,18	0,26
Древесный	45-50	0,08	0,15

Примечание: Фенолы даны в пересчете на карболовую кислоту.

Note: Phenols are given in carbolic acid equivalent.

Исходя из представленного табличного материала, мы пришли к мнению, что анализ «фенольных ситуаций» в водных объектах может быть представлен на основе картографического материала, характеризующего растительный покров водосборных бассейнов водоемов и водотоков на любой территории. Существенным моментом для решения поставленной задачи является также анализ данных, отражающих внутриводоемные процессы на рассматриваемой территории. Направленность внутриводоемных процессов определяется степенью развития водорослей фитопланктона и перифитона (Сиротский, 1993; Сиротский, Медведева, 1995).

На Ландшафтно-индикационной карте Хабаровского края и ЕАО масштаба 1:1000000 (фонды Дальневосточного геологического комитета) детально представлены все разновидности ландшафтов, развитых в их пределах. Для более отчетливого выражения рассматриваемой проблемы на картографическом материале, выделенные на вышеупомянутой карте ландшафты были генерализованы в 5 крупных ландшафтных таксонов-типов ландшафтов и отражены на схеме (рис. 1).

Наземная растительность в пределах выделенных на схеме ландшафтов образует многокомпонентные биоценозы в составе древесных, кустарниковых, травянистых и мохово-лишайниковых формаций. При этом основная масса отмершего растительного материала биоценозов, поступающая на поверхность почвы, представлена многолетней биомассой деревьев и кустарников. В процессе многолетнего цикла почвообразовательных процессов, происходящих под покровом наземной растительности, на поверхности почвы происходит ежегодно отчуждение лишь части этой биомассы – растительного материала (листьев, хвои, веток, плодов, коры) и трансформация ее в лесную подстилку с образованием разнообразных по составу водорастворимых (в том числе фенольных) и минеральных продуктов ее разложения. Вымывание последних атмосферными осадками создает предпосылки для формирования природных вод специфического химического состава (Кауричев и др., 1989).

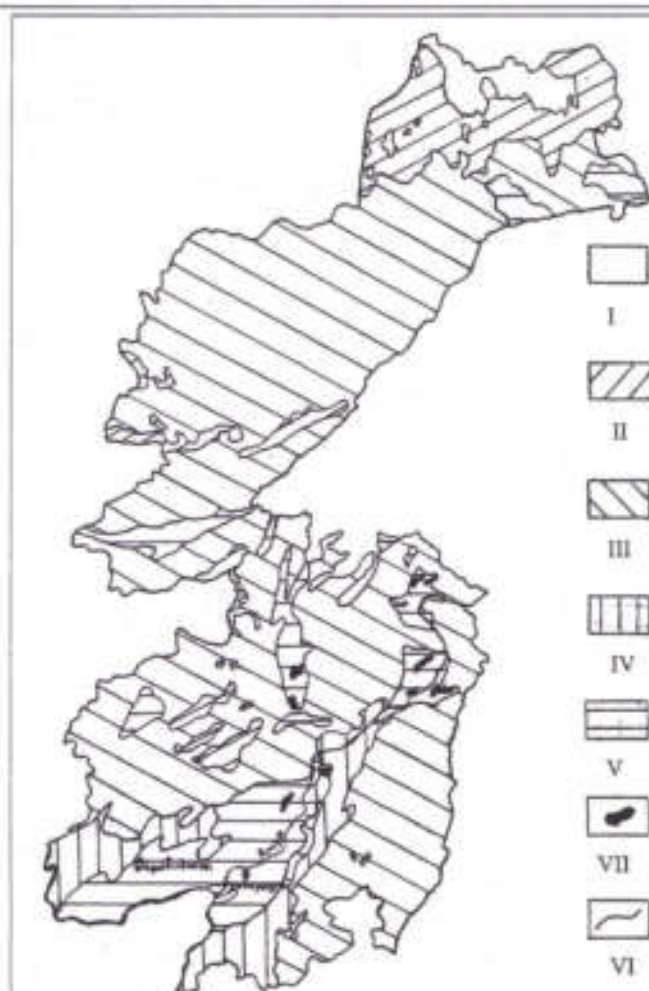


Рис. 1. Схема типов ландшафтов Хабаровского края и Еврейской автономной области.

Условные обозначения: I – гольцовое высокогорье, практически лишенное растительности, с участками горных тундр в долинах; II – гольцово-тундровые и редколесно-тундровые среднегорья (горная тундра) с каменистыми и каменисто-лишайниковыми тундрами, отдельными участками (пятнами) кедрового стланника, в долинах рек – с участками лиственничных редколесий, часто заболоченных; III – стланиково-редколесное (север), таежное и редколесно-таежное среднегорья и низкогорья (горная тайга); IV – лесное низкогорье с широколиственно-хвойными и широколиственными лесами; V – межгорные заболоченные равнины, поросшие угнетенным березово-лиственничным редколесьем, ерниковыми зарослями, вдоль русел рек – мелколиственно-хвойными пойменными лесами и кустарниками; VII – крупные долинные озера; VI – границы типов ландшафтов.

Fig. 1. The Scheme of Landscape Types in Khabarovsk Krai and Jewish Autonomous Oblast.

Symbols: I – bald mountains with almost no vegetation and with mountain tundra in the valleys; II – bald mountain – tundra and tundra – sparse tree-growths of middle mountains (mountain tundra) with rocky and rocky-lichen tundras and with separate spots of dwarf Siberian pine; in river valleys with larch sparse growths, often swamped; III – dwarf Siberian pine – sparse tree-growths (north), taiga and taiga – sparse tree-growths of middle and low mountains (mountain taiga); IV – low mountains with coniferous – broad-leaved and broad-leaved forests; V – swamped valleys between mountains, covered with depressed sparse growths of birch and larch, dwarf birch thickets; small-leaved – coniferous floodplain forests and bushes along the rivers; VII – big valley lakes; VI – boundaries of landscape types.

Важно, что в выделенных нами 5 типах ландшафтов в направлении с севера на юг количество биомассы в лесной подстилке закономерно возрастает, что реально сказывается на повышении ее «фенолообразующей» функции. Например, запасы органических остатков в горной арктической тундре оцениваются в 35 ц/га; в березняках, ельниках сосняках южной тайги соответственно в 300, 350, 449 ц/га; в сфагновых лесных болотах – >1 000 ц/га (Кауричев и др. 1989). Таким образом, приведенные данные могут характеризовать увеличение органических остатков в

выделенных нами ландшафтах в пределах порядка: от II-го к III-IV типам – в 10 раз, от III-IV к V типу – в 3-10 и более раз.

Ландшафты II-IV развиты преимущественно в пределах среднегорий и низкогорий, расчлененных горными водотоками. Водная растительность последних представлена микроводорослями перифитона, развивающимися, как правило, на гравийно галечном субстрате. В водотоках данного типа, как отмечалось выше, в пределах населенных пунктов источниками фенольных соединений могут являться как хозяйственно-бытовые, так и фенолсодержащие сточные воды отдельных предприятий. Источником природного происхождения фенольных соединений в этих водных объектах служит аллохтонное органическое вещество лесной подстилки (почвенного покрова), поступающее с площади водосбора в периоды выпадения осадков и таяния снежного покрова. Подчиненное значение, по всей видимости, играет деструкция водорослей перифитона. Количество органического вещества, синтезируемое автотрофными организмами в водных объектах определяет их трофический статус. Как правило, трофический статус водотоков горного типа Дальнего Востока имеет определенную зависимость от порядка водотоков и изменяется от верховьев последних (олиготрофные, мезотрофные участки) к их устьям (эвтрофные участки) (Сиротский, 1993; Сиротский, Медведева, 1995). Скорость сноса и поступления аллохтонного органического вещества в русла водотоков определяется метеорологическими условиями и сезонами года. В летний период вынос органического вещества осуществляется дождевыми осадками. Осенью его накопление в реках происходит в период листопада. Весной залповый выброс органического вещества возможен талыми водами в половодье. В период ледостава в непромерзающих до дна реках необходимо учитывать снос аллохтонного органического вещества от верховьев к устьям рек по мере укрупнения их порядка.

Наибольший фенолпродуцирующий потенциал представляет растительность межгорных заболоченных равнин (V тип ландшафта) и крупных долинных озер. В пределах тех и других в условиях избыточного увлажнения наблюдается накопление большого количества органического материала растительного происхождения. Например, фенольные гликозиды оболочки клеток сфагновых мхов предотвращают гниение отмершего мха, и таким образом способствуют образованию торфа. Аналогичное действие оказывают фенольные лишайниковые кислоты, угнетающие развитие грамположительных бактерий (Сиренко, Козицкая, 1988). Кроме того, в данном типе ландшафта образуется значительное количество гуминовых кислот, источником которых являются многие соединения растительного происхождения, например, лигнины, белки, целлюлоза, дубильные вещества, фенолы и др.) (Гончарова и др., 1968; Криульков, Каплин, 1968; Сиренко, Козицкая, 1988).

Трансформированное органическое вещество с поверхности равнин поступает в водные объекты в период выпадения дождевых осадков, а пойменные участки долин рек подвергаются, кроме того, затоплению во время паводков. Доказано, что в эти периоды в речной воде могут наблюдаться повышенные концентрации фенолов, например, в р. Амур – до 0,05 мг/л (Нарбут и др., 1984).

В период летней межени концентрация хлорофилла «а» в фитопланктоне основного русла р. Амур может достигать 30 и более мг/м³, что характеризует амурские воды как сильно эвтрофные (Сиротский, 1993; Сиротский, Медведева, 1995; Сиротский, 1996). По этой причине концентрация летучих фенольных соединений может поддерживаться на уровне 0,01 мг/л.

Период ледостава на р. Амур осложняет гидроэкологическую ситуацию. Во-первых, это связано с тем, что сброс централизованных хозяйственно-бытовых сточных вод в течение года остается практически постоянным, в то время как зимний расход воды в реке, по сравнению с периодом открытой воды, может быть в 5-20 раз меньше. Низкая температура воды зимой, маловодность и резкое увеличение концентрации загрязняющих веществ снижает самоочищающую способность реки в 4-6 раз. На этом фоне зимой нагрузка на водную экосистему по сравнению с летним периодом возрастает в 60-120 раз. Во-вторых, на фоне повышенной концентрации хозяйственно-бытовых сточных вод наблюдается массовое развитие ледовых водорослей, что отражает и создает ситуацию вторичного загрязнения со всеми вытекающими из этого последствиями (Сиренко, 1988). Кроме того, в зимний период происходит постепенный снос из верховьев реки и ее притоков органического вещества в виде мелких веточек, листового опада, луговой травы, мха, водорослей перифитона. Массовое скопление водорослей и органических остатков растительности, различных химических соединений от сточных вод наблюдается в углублениях дна, в протоках с замедленным течением и лимане реки (конечная область стока). В результате трансформации органических веществ растительного и антропогенного происхождения в водную среду выделяются фенольные соединения, меркаптаны и другие биологически активные вещества. Рыба, обитающая в таких местах, приобретает посторонние запахи, изменяет свои вкусовые качества, становится непригодной для промысла. Водоросли, являясь первичным звеном трофической цепи, помимо выделения фенольных соединений и других биологически активных веществ, способны накапливать повышенные концентрации тяжелых металлов и радиоактивных элементов, в результате чего являются потенциальными и реальными загрязнителями водных экосистем (Сиротский, 1996; Ивашов, Сиротский, 1997).

Большие долинные или пойменные озера Нижнего Амура по своему трофическому статусу относятся к категории высокoeвтрофных, а в отдельные периоды водности р. Амур – гипертрофных водных объектов (Сиротский, 1993). В летний период основным источником фенольных соединений в них являются синезеленые водоросли, вызывающие «цветение» воды. Хлорофильная биомасса водорослей в пойменных озерах может достигать до 300 мг/м³. Судя по сходным процессам и масштабам евтрофирования в водохранилищах Днепровского каскада и долинных озерах Нижнего Амура, реальное содержание фенольных соединений в последних в естественных условиях может составлять 0,2-0,6 мг/л (Козицкая, 1971, 1973; Сиренко, 1988; Сиротский, 1993). К примеру, в шести рыбоводных прудах Московской области по данным З.И. Цирульской (1971) среднегодовое содержание летучих фенолов составляло от 0,47 до 0,57 мг/л при максимуме 2,8 мг/л. Высокое содержание летучих фенольных соединений в рыбоводных прудах обусловлено массовым развитием синезеленых водорослей. В то же время сходные концентрации водорастворимых фенольных соединений от 0,8 до 2,6 мг/л отмечены и в бассейне для вымачивания древесины одного из деревообрабатывающих комбинатов Дальнего Востока (Черникова, Нарбут, 1984).

Таким образом, рассмотренный круг вопросов с позиций ландшафтного картирования территории Хабаровского края и ЕАО и общего представления об источниках антропогенного и природного происхождения фенольных соединений позволяет:

- а) рассматривать возникшую на р. Амур «фенольную» проблему комплексно;

- б) наметить наиболее приоритетные направления исследования возникшей проблемы;
- в) территориально определить ландшафты с повышенными «фенолообразующими» функциями;
- г) наметить наиболее приоритетные станции для мониторинга природных вод;
- д) обратить особое внимание на динамику «фенольных» природных процессов для анализа проблем, связанных с водоподготовкой питьевой воды с использованием метода хлорирования, а часто и гиперхлорирования;
- е) обратить внимание на процессы, происходящие при обеззараживании сточных вод с использованием хлора.

Два последних пункта связаны с реальными факторами образования наиболее токсичных хлорфенольных соединений в питьевой воде и сточной воде, а также способностью остаточных количеств активного хлора к образованию хлорорганических соединений в природных водах.

Следует подчеркнуть, что сложные экологические ситуации, возникающие в водных экосистемах, нельзя однозначно связывать с фенолами, поскольку они представляют только одну из частей сложного мира биологически активных органических и неорганических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.А., Флеров Б.А. Действие фенола на фотореакции и устойчивость *Chironomus plumosus* и *Limnochares aquatica* // Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР. 1972. №13. С. 33-37.

Временное положение о порядке взаимодействия федеральных органов исполнительной власти при аварийных выбросах и сбросах загрязняющих веществ и экстремально высоком загрязнении окружающей природной среды. М., 1995. Зарегистрировано Министерством юстиции РФ 11 сентября 1995 г. №946 // Рыбоохрана. Сб. нормат. актов. М.: Экспедитор, 1996. С. 451-463.

Гончарова Т.О., Кульков В.А., Панюшкин В.Т., Каплин В.Т. О природе гуминовых кислот, фульвокислот и лигнина // Гидрохимические материалы. 1968. Т. XLVIII. С. 112-116.

Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Амурской области за 2002 год / под редакцией Воропаевой А.А. Благовещенск, 2003. 150 с.

Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К., Басс Я.И. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ. Киев: Наукова думка, 1989. 213 с.

Ивашов П.В., Сиротский С.Е. Тяжелые металлы в биообъектах пресноводных экосистем Японии // География и природные ресурсы. 1997. №1. С. 175-180.

Камшилов М.М., Флеров Б.А. Экспериментальное исследование фенольного отравления гидробионтов и деструкция фенола в модельных биоценозах // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. Л.: Наука, 1979. С. 168-177.

Кауричев И.С., Панов Н.П., Розов Н.Н., Стратонович М.В., Фокин А.Д. Почвоведение. М.: Агропромиздат, 1989. 719 с.

Козицкая В.Н. К вопросу об источниках накопления фенолов в водохранилищах днепровского каскада // Гидробиологический журнал. 1971. Т. 7. №4. С. 57-62.

Козицкая В.Н. Фенольные соединения синезеленых водорослей, вызывающих «цветение», и их роль в формировании качества воды: Автореф. диссерт. на соиск. уч. степени кандидата биол. наук. Киев, 1973. 21 с.

Козицкая В.Н. Внеклеточные продукты фенольной природы некоторых синезеленых водорослей // Физиология растений. 1974. Т. 21. Вып. 2. С. 51-55.

- Криульков В.А., Каплин В.Т. О механизме распада водорастворимого лигнина под действием ультрафиолетовых лучей // Гидрохимические материалы. 1968. Т. XLVIII. С. 129-134.
- Костяев В.Я., Вайнштейн М.Б. Действие фенола на фотосинтез водорослей // Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР. 1970. №6. С. 5-8.
- Ланчикова О.Е., Каплин В.Т. О режиме биогенных и органических веществ в некоторых водохранилищах Краснодарского края // Гидрохимические материалы. 1970. Т. LIV. С. 43-52.
- Лопатко А.С., Карандашов А.И., Юдина И.М., Пискунов Ю.Г. Состав воды Зейского водохранилища спустя 30 лет с начала его заполнения // Научные основы экологического мониторинга водохранилищ: Мат. Всерос. научн.-практ. конф. Хабаровск, 28 февр.-3 марта 2005 г. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2005. (Дружининские чтения. Вып. 2). С. 69-71.
- Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
- Лукина Г.А. Действие фенола на фотосинтез хлореллы различных стадий развития // Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР. 1976. №16. С. 10-12.
- Лухерова Л.А., Флеров Б.А. Исследование фенольного отравления дафний // Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР. 1971. №10. С. 42-46.
- Маль С.С. Углеводы и азотсодержащие вещества торфа. Минск: Наука и техника, 1982. 232 с.
- Метелев В.В., Канаев А.И., Дзасохова Н.Г. Водная токсикология. М.: Пищевая промышленность, 1971. 247 с.
- Микряков В.Р., Флеров Б.А. Картина крови карпов (*Cyprinus carpio* L.) при хронической фенольной интоксикации // Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод. АН СССР. 1971. №9. С. 52-54.
- Нарбут Н.А., Мордовин А.М., Черникова Э.Н. Содержание фенолов в реке Амур в пределах Амурско-Комсомольского ТПК под влиянием хозяйственной деятельности // Изменение природной среды Амурско-Комсомольского ТПК под влиянием хозяйственной деятельности. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 101-106.
- Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т. 2. М., 1974. 310 с.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
- Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.4.599-96. М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. 111 с.
- Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. 4 июля 1988 г. №4630-88. М., 1988. 68 с.
- Семенова Л.М. Токсическое действие фенола на некоторых ракообразных // Информационный бюллетень Института биологии внутренних вод АН СССР. 1972. №13. С. 31-33.
- Сиренко Л.А., Козицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. Киев: Наукова думка, 1988. 256 с.
- Сиренко Л.А. Проблемы евтрофирования водоемов // Экологическая химия водной среды. Мат. I Всесоюз. школы. Кишинев, 24-26 октября 1985 г. М., 1988. С. 125-147.
- Сиротский С.Е. Значение первичной продукции в оценке состояния водной экосистемы реки Амур // Биогеохимическая экспертиза состояния окружающей среды. Владивосток: Дальнаука, 1993. С. 49-69.
- Сиротский С.Е., Медведева Л.А. Пигментные характеристики водорослей перифитона Дальнего Востока // Биогеохимические и экологические исследования природных и техногенных экосистем Дальнего Востока, Владивосток: Дальнаука, 1995. С. 86-96.
- Сиротский С.Е. Продукционные характеристики водорослей перифитона водотоков Дальнего Востока // Современные проблемы гидроэкологии. Тез. и аннот. докл. СПб., 1995. С. 52.

Сиротский С.Е. Роль водорослей перифитона в формировании качества воды реки Амур в период ледостава // Эколого-физиологические исследования водорослей и их значение для оценки состояния природных вод. Ярославль, 1996. С. 92-93.

Сиротский С.Е., Шаров Л.А., Климин М.А. Карта ландшафтов как основа природного загрязнения фенолами поверхностных вод (на примере территории Хабаровского края и Еврейской автономной области) // Геолого-геохимические и биогеохимические исследования на Дальнем Востоке. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 101-110.

Флеров Б.А. Физиологические действия токсических веществ и приспособления к ним водных животных // Гидробиологический журнал. 1977. Т. 13. №4. С. 80-86.

Цирульская З.И. О выделениях водорослей // Бюллетень МОИП. 1971. Т. 76. Вып. 4. С. 118-122.

Черникова Э.Н., Нарбут Н.А. Задачи и методы изучения загрязнения сточных вод фенолами // Рациональное природопользование в условиях Дальнего Востока (задачи и направления). Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1981. С. 85-94.

Черникова Э.Н., Нарбут Н.А. Биологическое воздействие фенолов и методы их определения в речных и сточных водах // Формирование природных вод Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1983. С. 145-156.

Черникова Э.Н., Нарбут Н.А. К вопросу об определении фенолов в активном иле Амурского целлюлозно-картонного комбината в связи с его утилизацией // Изменение природной среды Амурско-Комсомольского ТПК под влиянием хозяйственной деятельности. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 122-127.

SOURCES OF THE ENTERING OF PHENOL CONNECTIONS INTO THE NATURAL WATERS BASED ON THE EXAMPLE OF AMUR RIVER BASIN

© 2009 y. S.E. Sirotsky^{1,2}, M.A. Klimin¹

1 – Institute of Aquatic Resources and Ecological problems, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk

2 – The Amur State Regional Department for reproduction of water biological resources and fisheries management (FSD «Amurrybvod»), Khabarovsk

Data on the sources of phenol compound emission into natural waters are presented. The impact of phenols in different concentrations on water organisms (first of all, of fishes) is described. In the pond Amur river it was not observed the contents of the phenol compounds, which correspond to extreme high pollution. The highest concentrations are noted in the floodland lakes of lower Amur, and also in the water, selected in the brushwood of aqueous plants with the slimy remainders. The method of landscape mapping of land plant communities is developed for forecasting natural phenol compound emission from the methodological point of view.