
ОТКРЫТАЯ НАУКА

УДК 504.4.054; 504.453; 504.064.36

DOI: 10.15372/KhUR2024568

EDN: JDSVAC

Целевой скрининг фенольных токсикантов в водах и донных отложениях среднего течения реки Дон

А. С. ГУБИН, П. Т. СУХАНОВ, А. А. КУШНИР

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, Россия**E-mail: goubinne@mail.ru*

(Поступила 20.10.2023; после доработки 18.02.2024; принята к печати 25.03.2024)

Аннотация

Выполнен целевой скрининг 11 фенольных токсикантов (фенол, хлорфенолы, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, октилфенол, нонилфенол, бисфенол А) в речных водах и донных отложениях (ДО) в среднем течении р. Дон в границах Воронежской области. Для количественного химического анализа были выбраны три точки – в зоне влияния сброса очистных сооружений крупного города (г. Воронеж), в районном центре (г. Лиски) и в зоне с незначительным антропогенным влиянием. Определение концентраций фенолов проводили с применением метода газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с предварительным концентрированием аналитов на магнитном сорбенте, функционализированном аминированным сверхсшитым полистиролом. Отбор проб осуществляли четыре раза в год с учетом сезонных климатических колебаний и выпадения осадков. Максимальные концентрации установлены для 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (1022 нг/л) и 2,4-дихлорфенола (557 нг/л) в весенний период. В ДО наибольшие концентрации достигаются для алкилфенолов и составляют 1.99 и 7.84 мкг/кг для октилфенола и нонилфенола соответственно. Бисфенол А не обнаружен в водах в детектируемых количествах, однако значительное его содержание установлено в ДО и составляет 3.18 мкг/кг. Также в ДО присутствуют 2,4,5-трихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол. Максимальные концентрации фенольных поллютантов в речной воде обычно наблюдаются весной во время паводка и после выпадения ливневых осадков. Концентрации фенолов в ДО менее подвержены сезонным колебаниям. Гидрофобность веществ и повышение устойчивости к деградации существенно влияют на их накопление в ДО.

Ключевые слова: скрининг фенолов, мониторинг, загрязнение вод, донные отложения, масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Фенолы широко применяются в производстве пластмасс, пестицидов, консервантов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), бумаги, фармацевтических препаратов и в нефтехимическом производстве [1–3]. Некоторые фенольные токсиканты (хлорфенолы) образуются в результате деградации пестицидов или взаимодействия галогенов с продуктами распада гумусовых веществ [4].

Несмотря на разнообразие фенольных поллютантов в целом, по токсическому действию

их условно можно разделить на вещества общетоксического действия, оказывающие негативное влияние на многие органы и ткани животных и человека, а также отрицательно влияющие на биоту водных экосистем (водоросли, простейших, беспозвоночных и позвоночных) и соединения, негативно влияющие на эндокринную систему (нарушающие гормональную функцию организма) [5–7]. К первым относятся большинство фенолов, к последним – алкилфенолы (АФ) и бисфенолы.

При нормировании фенолов обычно используют суммарный показатель – фенольный ин-

декс [8]. Данный показатель включает в себя группу фенольных поллютантов, существенно отличающихся по токсичности, физико-химическим свойствам, способности к деградации и концентрированию в природных средах и живых организмах. Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) в водоемах установлены для фенола, некоторых хлор- и алкилфенолов, но в целом определение конкретных фенолов при проведении санитарного контроля или мониторинга водного объекта проводят редко, предпочитая суммарный показатель. Системный мониторинг таких соединений в водных объектах не ведется. В Российской Федерации ПДК фенолов и их производных в водоемах рыбохозяйственного назначения колеблются в пределах 0.0001–0.03 мг/л [9], в остальных водоемах и питьевой воде ПДК несколько выше [10] (табл. 1).

В донных отложениях (ДО) фенолы не нормируются. Хотя ДО являются накопителями значительных количеств веществ особенно гидрофобного характера. Среди фенолов сродство к ДО проявляют галоген- и алкилзамещенные соединения. Матрица ДО часто загрязнена нефтепродуктами, маслами, а также содержит гуминовые вещества (гуминовые кислоты, фульвокислоты и продукты их микробиологического разложения), которые способствуют сорбции гидрофобных производных фенолов [11]. Накопленные в ДО токсиканты при определенных условиях могут снова возвращаться в речные воды. Эмиссия может происходить в результате изменения гидрохимических показателей, ре-

жима течения, проведения строительных работ, очистки русла реки и других факторов. Накопленные в ДО токсиканты могут включаться в пищевые цепи, что сопровождается эффектами биоконцентрирования [12].

Содержание фенолов в природных водах и ДО зависит от антропогенной нагрузки в месте протекания водоема. В густонаселенных районах концентрации могут достигать десятков мкг/л или мкг/кг, в фоновых местностях (с минимальным воздействием человека) могут детектироваться только отдельные фенолы в следовых количествах [13]. В России комплексный мониторинг фенолов проводился только для морей Северного Ледовитого океана [14], прибрежных акваторий Приморского края, Сахалина и Камчатки [15]. Известны также отдельные работы по точечному исследованию загрязненности отдельных рек [16–18], озер [19], морских вод [20].

С точки зрения распространенности в окружающей среде можно выделить группы фенолов, оказывающих наибольшее негативное воздействие на экосистему среды. В первую очередь к ним относятся хлорзамещенные фенолы особенно производные, содержащие три и более атома хлора в качестве заместителей [21]. Они являются потенциально канцерогенными соединениями. Источником эмиссии хлорфенолов в водные объекты выступает промышленность (нефтехимическая, кожевенная, текстильная). Существенное значение имеет применение хлорорганических пестицидов и дезинфицирующих средств, которые могут играть даже более зна-

ТАБЛИЦА 1

Предельно допустимые концентрации (ПДК, мг/л), установленные в Российской Федерации для фенолов и их производных в водоемах различного назначения

Наименование вещества	ПДК в водах рыбохозяйственного значения [9]	ПДК в остальных водоемах, питьевых и сточных водах [10]
ФЛ	0.001	0.1–0.001 ^а
Алкилфенолы (ОФ и НЛФ)	–	0.1–0.2
Оксиэтилированные фенолы	0.01–0.5 ^б	0.1
2,4-ДХФ	0.0001	0.002
2,4-Д	0.001–0.6 ^в	–
2,4,6-ТХФ	–	0.004
2-ХФ	0.0001	0.001
ПХФ	0.0005	0.009

Примечания. 1. Здесь и далее в табл. 3–6: ФЛ – фенол; ОФ – октилфенол; НЛФ – нонилфенол; 2,4-ДХФ – 2,4-дихлорфенол; 2,4-Д – 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота; 2,4,6-ТХФ – 2,4,6-трихлорфенол; 2-ХФ – 2-хлорфенол; ПХФ – пентахлорфенол. 2. Прочерк – ПДК не установлены.

^а ПДК указана для суммы летучих фенолов, придающих воде хлорфенольный запах, в остальных случаях – 0.1 мг/л.

^б Значения указаны в пересчете на ОФ и НЛФ.

^в ПДК зависит от типа применяемого препарата (соли или эфиры 2,4-Д).

чительную роль, чем промышленные источники [22–24]. Передача хлорзамещенных фенолов по пищевым цепям часто сопровождается эффектами биоаккумуляции и биомagnификации. Вторую группу составляют фенольные ксеноэстрогены, имеющие высокое структурное сходство с молекулой 17β -эстрадиола и оказывающие негативное влияние на эндокринную систему [21]. К ним относятся бисфенол А (БФА), октил- и нонилфенолы. Для человека они относительно малотоксичны, но представляют серьезную угрозу для водной биоты.

Большой вклад в загрязнение водных экосистем вносят некоторые производные фенолов. Наиболее часто это проявляется при использовании некоторых пестицидов. В частности, загрязнение вод 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой (2,4-Д) обычно сопровождается значительным загрязнением ее метаболитом – 2,4-дихлорфенолом (2,4-ДХФ) [19]. Препараты на основе 2,4-Д наиболее часто применяются в сельскохозяйственных районах Центрально-Черноземного региона по данным НПО “Тайфун” Росгидромета [25].

Комплексный мониторинг или скрининг содержания фенольных токсикантов в р. Дон не проводился. В основном определяли минеральные удобрения, хлорорганические пестициды, тяжелые металлы [26–28] и полициклические ароматические углеводороды [29, 30].

Цель исследования – проведение целевого скрининга 11 фенольных загрязнителей в среднем течении р. Дон с акцентом на наиболее стойкие в водных экосистемах вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объектов исследования были выбраны фенол (ФЛ), хлорфенолы – 2-хлорфенол (2-ХФ), 4-хлорфенол (4-ХФ), 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ), 2,4,5-трихлорфенол (2,4,5-ТХФ), 2,4,6-трихлорфенол (2,4,6-ТХФ), пентахлорфенол (ПХФ) и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), поскольку ранее при мониторинге Воронежского водохранилища было установлено их преобладание среди фенольных поллютантов [31, 32]. Также исследование проводилось в отношении алкилфенолов – октилфенола (ОФ), нонилфенола (НЛФ) – и бисфенола А (БФА). Это обусловлено малой изученностью распределения данных соединений в водных объектах и ДО на территории России.

Стандартные образцы ФЛ, 2-ХФ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ, 2,4,5-ТХФ, 2,4,6-ТХФ, ПХФ, 2,4-Д, ОФ, НЛФ, БФА содержали не менее 99 % основного вещества (Merck, США). Для подщелачивания и подкисления проб применялся HCl (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, Россия) и NaOH (99 % основного вещества, Ленреактив, Россия). Применяемые для отбора проб и анализа материалы и оборудование представлены в работах [31, 32].

Методики исследований

Отбор проб проводили в трех точках в границах Воронежской области в 2021 г.: в 800 м от сброса правобережных очистных сооружений в черте г. Воронежа (точка № 1), ниже речного порта г. Лиски (точка № 2), у кордона Рыжкин на р. Дон (точка № 3 с относительно небольшим антропогенным воздействием) при различных метеоусловиях – зимой, весной (в период активного снеготаяния), выпадении ливневых осадков, летом (в период сухой погоды). Данные о количестве выпадающих осадков принимали согласно информации ближайших метеостанций Воронеж (индекс WMO 34123), Лиски (индекс WMO 34231) и Богучар (индекс WMO 34336), где WMO – система геокодов Всемирной метеорологической организации. Расположение точек отбора проб на карте Воронежской области представлено на рис. 1, их координаты и условия отбора приведены в табл. 2.

В точках № 1 и 2 параллельно отбирали пробы выше по течению для оценки вклада фоно-

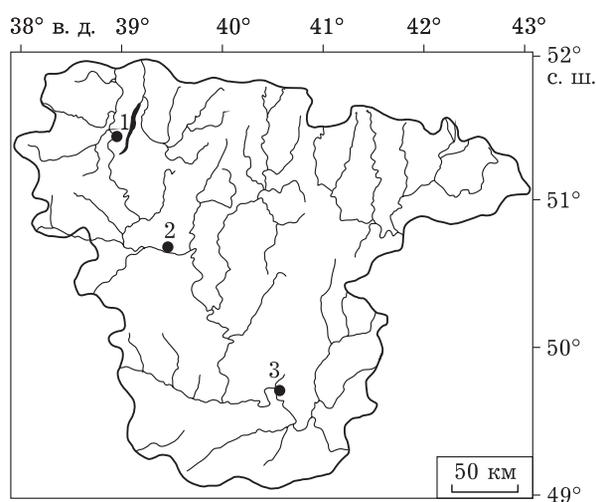


Рис. 1. Картограмма точек отбора проб на р. Дон в границах Воронежской области: 1 – г. Воронеж; 2 – г. Лиски; 3 – кордон Рыжкин.

ТАБЛИЦА 2

Условия отбора проб воды и донных отложений

Точка отбора проб	Координаты	Дата	H, м	t, °C	V, м/с
г. Воронеж (№ 1)	51°38'59" с. ш., 39°04'05" в. д.	28.02.2021	1.3/1.5	3.1/5.4	0.6
		12.05.2021 ^a		13.3/15.7	0.5
		20.07.2021		25.2/33.0	0.4
		22.12.2021		2.9/-16.1	0.4
г. Лиски (№ 2)	50°57'27" с. ш., 39°35'34" в. д.	27.02.2021	1.5/1.7	2.2/3.3	0.4
		21.04.2021 ^b		9.5/7.7	0.4
		18.07.2021		25.8/35.5	0.3
		23.12.2021		1.6/-18.3	0.3
Кордон Рыжкин (№ 3)	49°58'06" с. ш., 40°48'28" в. д.	27.02.2021	1.2/1.5	2.5/5.8	0.4
		21.04.2021 ^b		10.2/10.8	0.2
		19.07.2021		27.8/38.4	0.2
		23.12.2021		1.8/-17.7	0.2

Примечание. H – глубина отбора пробы для воды/донных отложений; t – температура воды/воздуха; V – скорость течения; с. ш. – северная широта; в. д. – восточная долгота.

^a Количество осадков за 12 ч составило 14 мм.

^b Количество осадков за 12 ч составило 20 мм.

^в Количество осадков за 12 ч составило 13 мм.

вого загрязнения фенолами (фоновый створ). Фоновый створ точки №1 расположен на 4.5 км выше по течению за пределами границ неорганизованного стока в черте г. Воронежа. Фоновый створ точки №2 расположен на 3.2 км выше по течению за границами г. Лиски. В точке №1 фоновые концентрации выше пределов определения в водах установлены только для 2,4-ДХФ (16–25 нг/л) с максимумом значений весной, а также для 2,4-Д (34 нг/л) только в весенний период. Фоновые концентрации остальных фенолов в точках №1 и №2 находятся на уровне ниже пределов определения или обнаружения. В точке №2 фоновая концентрация 2,4-ДХФ составляет 2–31 нг/л без выраженных сезонных колебаний. Высокая фоновая концентрация установлена в весенний период для 2,4-Д (280 нг/л). В остальное время 2,4-Д детектируется в водах на уровне следовых концентраций. Отобранные образцы воды (объем 1 л) профильтровывали через тefлоновый фильтр с размерами пор 45 мкм и подкисляли HCl до pH 3. Образцы ДО отбирали с помощью ковша Ван Вина (объем 0.5 л). Далее ДО высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния. Затем 50 г высушенных ДО помещали в емкость, добавляли 100 мл 0.1 M раствора NaOH и 3 ч перемешивали. Отстаивали раствор, отбирали верхний водный слой и подкисляли до pH 3. После подкисления проб воды и ДО проводили концентрирование фенольных токсикантов.

Методы исследования

Определение концентрации фенолов в водах проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с предварительным концентрированием на магнитном сорбенте, функционализированном аминированным сверхсшитым полистиролом ($Fe_3O_4@HCP-NH_2$). Для этого к 20 мл отобранной воды добавляли 0.02 г сорбента и перемешивали 10 мин. Извлекали сорбент методом магнитной сепарации и проводили десорбцию адсорбированных фенолов в 1 мл ацетонитрила. Синтез сорбента, его характеристики, а также процедура сорбционного концентрирования подробно изложены в работе [31]. После десорбции фенолов ацетонитрилом, проводили упаривание экстракта досуха при комнатной температуре в слабом токе азота и дегидратизацию уксусным ангидридом. Хроматографическое разделение выполняли с помощью хроматографа Agilent 7890B GC System с масс-детектором Agilent 5977A MSD (Agilent Technologies, США) при условиях [33]: инъектирование пробы объемом 1.0 мкл, деление потока 30:1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), фаза – (5 % фенил)-метилполисилоксан. Газ-носитель – He (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы 280 °C, температура источника ионов 250 °C. Применялось программирование температуры: стартовая температура (90 °C) удерживалась 1 мин, затем ее поднимали ступенчато со скоростью 3 °C/мин до 150, 6 °C/мин до

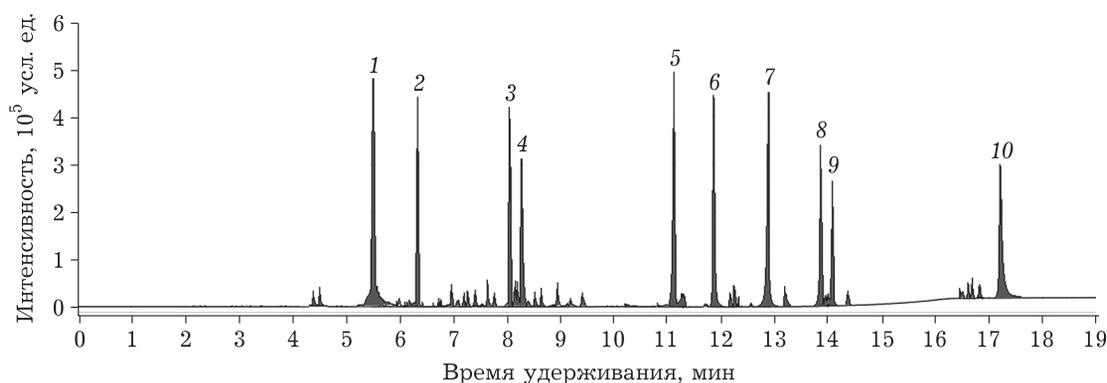


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси фенолов в донных отложениях. Идентификация пиков: фенол (1); 2-хлорфенол (2); 4-хлорфенол (3); 2,4-дихлорфенол (4); 2,4,6-трихлорфенол (5); 2,4,5-трихлорфенол (6); пентахлорфенол (7); октилфенол (8); нонилфенол (9); бисфенол А (10).

210, 10 °С/мин до 280 °С и удерживали при этой температуре 2 мин. Применялась электронная ионизация с энергией электронов 70 эВ. Хроматограмма модельного образца ДО, искусственно загрязненного фенолами, приведена на рис. 2. Обработку хроматограмм проводили в режиме сканирования и мониторинга (табл. 3).

Аналитические характеристики метода определения получали анализом стандартных смесей фенолов (полученных путем добавок к речной воде и ДО). Для этого отбирали модельные образцы воды и донных отложений из фоновой местности, отдаленной от потенциальных источников антропогенного загрязнения (оз. Тальниковое, Новохоперский заповедник, Воронежская область). Озеро Тальниковое находится на значительном удалении (более 3 км) от ближайших обрабатываемых земель. Водный объект является старицей р. Хопер (левый приток Дона)

и не связан большую часть года с рекой, поэтому содержит воды и донные отложения с минимальным риском воздействия антропогенных факторов, в том числе химического загрязнения. Однако в некоторых модельных образцах ДО, отобранных из фоновой местности, было отмечено присутствие 2,4-ДХФ в следовых количествах. В связи с повсеместной загрязненностью окружающей среды хлорорганическими соединениями и высокой степенью их вовлеченности в передачу по пищевым цепям и трансформации в объектах окружающей среды, избежать следовых концентраций фенолов с высокой устойчивостью к деградации практически невозможно. Поскольку такие концентрации находятся ниже предела определения метода, то их вклад в погрешность метода незначителен.

Далее загрязняли модельную пробу, добавляя в нее известное количество фенола в виде

ТАБЛИЦА 3

Аналитические характеристики метода определения фенолов

Вещество	Характеристические ионы в режиме мониторинга, m/z	Диапазон линейности градуировочного графика (вода, $нг/л$)	Диапазон линейности градуировочного графика (донные отложения, $мкг/кг$ сухой массы)
ФЛ	66, 94, 136	5–1500	0.10–8.0
2-ХФ	128, 130	5–1700	0.09–5.0
4-ХФ	128, 130	8–1400	0.08–5.0
2,4-ДХФ	162, 164	5–1500	0.07–9.0
2,4,5-ТХФ	196, 198	11–1500	0.12–7.0
2,4,6-ТХФ	196, 198	12–1500	0.11–6.0
ПХФ	266	16–1600	0.12–5.0
ОФ	107, 206, 248	8–1800	0.09–12.0
НЛФ	107, 220, 262	10–1700	0.12–17.0
БФА	213, 228, 270	11–1600	0.12–9.0

Примечания. 1. Здесь и далее в табл. 4–6: 4-ХФ – 4-хлорфенол; 2,4,5-ТХФ – 2,4,5-трихлорфенол; БФА – бисфенол А. 2. Обозначения других веществ см. примечание к табл. 1.

раствора в метаноле, метанол затем испаряли. Достоверность определения проверяли методом “введено-найдено”. Степени извлечения аналитов составили 82–96 % при анализе речных вод и 78–96 % при анализе донных отложений. Аналитические характеристики применяемого метода исследования фенолов (см. табл. 3).

Определение концентраций 2,4-Д (в виде метилового эфира) проводили отдельно с применением метода ГХ-МС по методике [34] с предварительным концентрированием пробы магнитным сорбентом на основе сверхсшитого полистирола [31]. Предел определения составил 12 нг/л (вода) и 0.09 мкг/кг (ДО), интервал линейности градуировочного графика 12–1500 нг/л (вода) и 0.09–5.0 мкг/кг (ДО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная методика определения позволяет количественно определить фенолы на уровне 5–16 нг/л в воде (см. табл. 3). В ДО чувствительность существенно снижается, что связано с их сильной загрязненностью жирами, нефтепродуктами и фенолкарбоновыми кислотами, которые образуются при разложении гуминовых и фульвокислот [8]. Поэтому в ДО чувствительность определения фенолов приблизительно на порядок ниже по сравнению с водными пробами и составляет 0.07–0.12 мкг/кг сухой массы. Донные отложения обычно выступают концентраторами загрязняющих веществ, проявляющих гидрофобные свойства, поэтому концентрации загрязнителей обычно значительно выше, чем в воде.

Установлено, что во всех точках отбора проб присутствует 2,4-ДХФ (табл. 4–6). Он находится в детектируемых количествах, как в воде, так и в ДО. Максимальные концентрации 2,4-ДХФ составили 233 (точка № 1), 557 (точка № 2) и 106 (точка № 3) нг/л. Наличие двух атомов галогена в качестве заместителей в бензольном ядре 2,4-ДХФ существенно увеличивает его гидрофобность и способствует накоплению в ДО, где его концентрации достигают 2.28–2.43 мкг/кг. Присутствие 2,4-ДХФ обусловлено деградацией пестицида 2,4-Д. Известно, что такой путь деградации является основным [35].

Потенциально препараты на основе 2,4-Д могут применяться не только при обработке сельскохозяйственных угодий, но и использоваться в частных подворьях, а также городскими службами при обработке лужаек и парков, борьбы с кустарниками и зарослями вдоль железных дорог и автомагистралей [36]. Именно широкое при-

менение 2,4-Д и его деградация до 2,4-ДХФ обуславливает его повсеместное распространение в качестве основного фенольного загрязнителя вод и донных отложений в среднем течении р. Дон. Аналогичные результаты получены ранее при мониторинге Воронежского водохранилища [31] и морей полярных районов Российской Федерации [14].

Высокая полярность 2,4-Д и быстрая деградация под действием факторов внешней среды и микроорганизмов препятствует его накоплению в ДО. Обычно 2,4-Д в значительных количествах присутствует в водах, в ДО детектируется только в следовых количествах [10]. Концентрация 2,4-ДХФ во всех точках отбора проб намного выше, чем установленная ранее в водах и ДО Воронежского водохранилища в черте г. Воронежа. Особенно высокие концентрации достигаются в период выпадения осадков.

Широкое применение 2,4-Д создает высокую фоновую концентрацию в водах, которая формируется за счет стока выше точки отбора проб (см. табл. 4). В г. Лиски в весенний период после выпадения осадков установлены значительные концентрации 2,4-Д, превышающие 1 мкг/л. Через несколько дней после выпадения осадков, концентрация 2,4-Д в водах резко снижается и не превышает 353 нг/л (см. табл. 5). Значимые фоновые концентрации в воде установлены для 2,4-Д и 2,4-ДХФ, содержание остальных фенолов находится ниже предела определения или предела обнаружения (см. табл. 4 и 5). Особенно велики фоновые концентрации 2,4-Д вблизи точки № 2, где они превышают 25 % от установленной концентрации пестицида в контрольном створе, что свидетельствует о высоком вкладе этого токсиканта в загрязнение других источников выше по течению реки. Фоновые концентрации 2,4-ДХФ составляли 5–20 % от установленных в точках № 1 и 2.

Существенную роль также играет время года и рельеф местности. В районе г. Лиски р. Дон является разделом между Среднерусской возвышенностью и Окско-Донской равниной. Правый (южный) берег р. Дона в этом районе представляет собой Донское Белогорье, сформированное меловыми холмами. Перепад высот между рекой (урезом воды) и обрабатываемыми полями, находящимися на расстояниях 0.5–1 км, составляет более 100 м. Периоды переувлажнения или достаточного увлажнения почв обычно сохраняются еще несколько недель после снеготаяния. Если этот период совпадает с выпадением интенсивных осадков, то влага, не успевая

ТАБЛИЦА 4

Концентрации фенолов в воде и донных отложениях в точке № 1 ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Концентрация фенолов			
	Дата отбора проб			
	28.02.2021	12.05.2021	20.07.2021	22.12.2021
В воде, нг/л				
ФЛ	119±27 (9.2)	157±32 (9.0)	105±25 (8.0)	120±43 (14.7)
2-ХФ	89±20 (8.7)	100±23 (8.1)	77±25 (12.5)	90±18 (8.4)
4-ХФ	147±25 (7.7)	188±33 (7.2)	128±25 (7.6)	143±29 (8.1)
2,4-ДХФ	202±35 (6.8)	233±32 (5.6)	178±31 (7.0)	224±36 (6.3)
2,4-Д	143±23 (7.1)	282±31 (6.2)	120±24 (7.1)	102±21 (7.8)
2,4,5-ТХФ	98±29 (12.5)	108±31 (11.8)	*	102±28 (11.0)
2,4,6-ТХФ	99±28 (12.2)	107±30 (11.7)	*	104±28 (10.6)
ПХФ	*	*	–	*
ОФ	295±38 (5.2)	299±45 (5.3)	249±40 (6.3)	302±34 (4.5)
НЛФ	329±39 (4.7)	329±40 (4.9)	299±38 (5.0)	337±38 (4.5)
БФА	–	–	–	–
В донных отложениях, мкг/кг сухой массы				
ФЛ	0.45±0.11 (9.8)	0.40±0.11 (9.9)	0.37±0.11 (10.2)	0.45±0.14 (11.0)
2-ХФ	0.28±0.10 (10.9)	0.28±0.10 (10.7)	0.25±0.09 (10.9)	0.29±0.10 (10.5)
4-ХФ	0.81±0.16 (7.8)	0.99±0.15 (5.9)	0.92±0.21 (8.1)	0.94±0.20 (7.8)
2,4-ДХФ	2.21±0.21 (3.8)	2.43±0.22 (3.6)	2.27±0.18 (2.7)	2.25±0.19 (3.1)
2,4-Д	*	*	*	*
2,4,5-ТХФ	0.45±0.15 (13.2)	0.49±0.13 (11.0)	0.44±0.11 (12.2)	0.45±0.13 (11.2)
2,4,6-ТХФ	0.47±0.12 (11.7)	0.58±0.14 (11.0)	0.53±0.15 (12.5)	0.52±0.14 (11.6)
ПХФ	0.52±0.14 (11.5)	0.57±0.14 (10.8)	0.56±0.15 (10.7)	0.56±0.12 (9.5)
ОФ	1.94±0.19 (4.0)	1.99±0.18 (3.8)	1.91±0.18 (3.8)	1.95±0.15 (3.6)
НЛФ	7.29±0.46 (2.5)	7.84±0.45 (2.2)	6.95±0.40 (2.5)	7.12±0.47 (2.7)
БФА	3.18±0.25 (3.1)	3.15±0.23 (2.9)	3.11±0.22 (2.9)	3.12±0.25 (3.2)

Примечания: Здесь и в табл. 5 и 6: 1. n – число параллельных измерений; P – доверительная вероятность. 2. В скобках указано относительное стандартное отклонение, %. 3. Прочерк – концентрация ниже предела обнаружения. 4. Обозначения веществ см. примечания к табл. 1 и 3.

* Концентрация ниже предела определения.

впитаться, стекает по рельефу сразу в реку. За счет большого перепада высот это может произойти за короткое время. Вместе с потоком воды в периоды выпадения ливневых осадков и активного снеготаяния в реки могут уноситься и частицы почвы вместе с адсорбированными на них поллютантами. В основном это относительно устойчивые продукты разложения, которые могут находиться в почве после осенней обработки озимых культур. Наступление зимы резко снижает деградацию ксенобиотиков за счет отсутствия жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Весной они могут выноситься в реки с талыми или ливневыми водами, что подтверждается резким увеличением концентрации 2,4-ДХФ в ДО в период осадков.

В черте г. Воронежа содержание 2,4-Д в 8–10 раз ниже, чем в районе г. Лиски (см. табл. 4

и 5). Возможной причиной этого является относительное удаление районов активного земледелия от точки отбора проб № 1. В ДО концентрации метаболита 2,4-ДХФ слабо подвержены сезонным колебаниям, поскольку хлорзамещенные фенолы менее подвержены деградации. Максимальное содержание наблюдается летом по окончании периода внесения 2,4-Д. Наличие 4-ХФ в речных водах, вероятно, связано с использованием 2,4-Д, поскольку 4-ХФ также является продуктом распада хлорфеноксикарбоновых кислот, но обычно такой путь деградации не является основным [18].

Наиболее вероятной причиной наличия в речных водах и донных отложениях 2-ХФ, 2,4,5-ТХФ и 2,4,6-ТХФ является взаимодействие с хлором органических ароматических соединений. Благодаря практически повсеместному распростра-

ТАБЛИЦА 5

Концентрации фенолов в воде и донных отложениях в точке № 2 ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Концентрация фенолов			
	Дата отбора проб			
	27.02.2021	21.04.2021	18.07.2021	23.12.2021
В воде, нг/л				
ФЛ	*	*	*	*
2-ХФ	–	–	–	–
4-ХФ	*	343±56 (6.5)	225±46 (6.8)	90±30 (13.2)
2,4-ДХФ	*	557±63 (4.5)	285±36 (5.0)	134±22 (6.7)
2,4-Д	*	1022±75 (2.9)**	334±43 (5.1)	182±33 (7.2)
2,4,5-ТХФ	*	*	*	*
2,4,6-ТХФ	*	*	*	*
ПХФ	–	–	–	–
ОФ	118±27 (9.2)	110±28 (10.4)	145±40 (11.2)	105±27 (10.5)
НЛФ	109±29 (10.9)	117±39 (12.8)	158±40 (11.0)	337±38 (4.5)
БФА	–	–	–	–
В донных отложениях, мкг/кг сухой массы				
ФЛ	0.25±0.09 (15.7)	0.21±0.10 (16.1)	*	0.20±0.09 (15.9)
2-ХФ	*	*	*	*
4-ХФ	0.61±0.13 (8.2)	0.69±0.10 (5.8)	0.77±0.11 (6.1)	0.45±0.11 (7.7)
2,4-ДХФ	0.82±0.08 (8.7)	2.28±0.16 (3.7)	1.51±0.11 (2.9)	0.94±0.21 (9.1)
2,4-Д	*	*	*	*
2,4,5-ТХФ	0.37±0.11 (11.7)	0.35±0.11 (11.8)	0.31±0.12 (16.1)	0.33±0.09 (12.0)
2,4,6-ТХФ	0.45±0.12 (11.3)	0.52±0.12 (10.4)	0.50±0.10 (10.5)	0.49±0.09 (9.5)
ПХФ	–	–	–	–
ОФ	0.82±0.17 (8.1)	0.92±0.15 (6.7)	0.89±0.15 (6.8)	0.96±0.17 (7.6)
НЛФ	2.85±0.20 (2.7)	2.82±0.22 (3.2)	2.90±0.25 (3.5)	2.53±0.18 (2.9)
БФА	1.33±0.13(3.8)	1.18±0.11 (3.8)	1.10±0.11 (3.9)	1.47±0.16 (4.7)

Примечание. Обозначения см. примечания к табл. 1, 3 и 4.

* Концентрации веществ ниже предела определения.

** Проводился дополнительный замер концентрации 2,4-Д в речной воде 25.04.2021 г., установлено – 353±22 нг/л.

нению хлорорганических соединений (в виде дезинфицирующих средств, препаратов бытовой химии) образование хлорфенольных токсиантов возможно как в результате прямого взаимодействия, так и вследствие биохимических реакций в почвах, сточных и природных водах [22–24]. Препараты на основе 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты в РФ не используются, и считать их возможным источником образования 2,4,5-ТХФ нет оснований. Трихлорфенолы и 2-ХФ в детектируемых количествах присутствуют в речных водах вблизи сброса очистных сооружений г. Воронежа. Максимальные концентрации 2-ХФ, 2,4,5-ТХФ и 2,4,6-ТХФ в водах составляют 100, 108 и 107 нг/л соответственно (см. табл. 4). В ДО концентрации этих соединений ниже – 0.29, 0.49 и 0.58 мкг/кг соответственно. В районах со значительно меньшим сбросом сточных вод (точка № 2), они определяются

только в ДО (см. табл. 5), а в местности с малым антропогенным воздействием (точка № 3) – не обнаруживаются (см. табл. 6).

Пентахлорфенол отсутствует в речных водах или присутствует в них только в следовых количествах, при этом в точке №1 в ДО его концентрации (0.35–0.56 мкг/кг) значительны благодаря высокому сродству с гидрофобной матрицей ДО. Основным источником эмиссии ПХФ обычно являются предприятия целлюлозно-бумажной промышленности и переработки древесины [36]. Однако такие предприятия в регионе отсутствуют. До начала 90-х годов источником ПХФ являлся хлорорганический фунгицид – гексахлорбензол, применяемый для протравливания семян и запрещенный к применению в России уже более 30 лет [37, 38]. Возможно, эмиссия происходит эпизодически в результате консервации древесины с применением антисептиче-

ТАБЛИЦА 6

Концентрации фенолов в воде и донных отложениях в точке № 3 ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Концентрация фенолов			
	Даты отбора проб			
	27.02.2021	21.04.2021	19.07.2021	23.12.2021
В воде, нг/л				
ФЛ	–	–	–	–
2-ХФ	–	–	–	–
4-ХФ	–	–	–	–
2,4-ДХФ	–	106±25 (8.4)	85±24 (12.0)	–
2,4-Д	–	578±39 (2.7)	*	*
2,4,5-ТХФ	–	–	–	–
2,4,6-ТХФ	–	–	–	–
ПХФ	–	–	–	–
ОФ	–	–	–	–
НЛФ	–	–	–	–
БФА	–	–	–	–
В донных отложениях, мкг/кг сухой массы				
ФЛ	–	–	–	–
2-ХФ	–	–	–	–
4-ХФ	*	*	*	*
2,4-ДХФ	0.38±0.07 (7.8)	0.45±0.06 (6.3)	0.40±0.06 (6.5)	0.38±0.07 (7.1)
2,4-Д	–	*	–	–
2,4,5-ТХФ	–	–	–	–
2,4,6-ТХФ	–	–	–	–
ПХФ	–	–	–	–
ОФ	*	*	*	*
НЛФ	*	*	*	*
БФА	*	*	*	*

Примечание. Обозначения см. примечания к табл. 1, 3 и 4.

* Концентрации веществ ниже предела определения.

ских препаратов или хранения обработанных пентахлорфенолятом натрия древесных материалов при проведении строительных работ. Также возможна эмиссия ПХФ из обработанных деревянных опор линий связи и других деревянных строительных конструкций [39]. Значительное загрязнение ПХФ отмечено только вблизи г. Воронежа. В остальных точках в водах и ДО он не обнаружен. У г. Лиски обнаружены следовые концентрации ПХФ в ДО. Следует отметить, что ранее при мониторинге Воронежского водохранилища ПХФ был обнаружен в ДО в следовых количествах [31].

Нонил- и октилфенолы широко применяются в качестве ПАВ, антиоксидантов и эмульгаторов. Чаще всего они используются в виде эфиров с длинноцепочечными спиртами, которые частично гидролизуются в водных средах [40]. Из-за многообразия областей применения эмиссия АФ в водные объекты очень значительна. Поскольку АФ и их эфиры слабо растворимы в

воде, основное их накопление происходит в ДО. Особенно высоко сродство к матрицам, загрязненным нефтепродуктами. Концентрации НЛФ в ДО у г. Воронежа достигают 7.84 мкг/кг (см. табл. 4), в районе г. Лиски 2.90 мкг/кг (см. табл. 5). Концентрации ОФ приблизительно в 2–2.5 раза ниже. В речной воде концентрация АФ приблизительно в 15–20 раз ниже по сравнению с ДО.

Концентрации БФА в водах во всех точках отбора проб находятся ниже предела обнаружения. Однако в ДО установлены достаточно высокие концентрации (см. табл. 4, 5), достигающие 3.18 (точка № 1) и 1.33 (точка № 2) мкг/кг. Бисфенол-А используется в производстве пластиков, в основном поликарбоната [41]. Вероятно, эмиссия свободного БФА в воды незначительна, что доказывается отсутствием детектируемых концентраций в воде при достаточно высокой чувствительности метода определения. Этот поллютант чаще попадает в воды в составе микропластиков [40], которые постепенно под влиянием

ТАБЛИЦА 7

Концентрации фенолов в природных водах
и донных отложениях по данным мониторинга в различных странах

Страна	Наименование водного объекта	Вещество	Концентрация, мкг/л (мкг/кг)*	Литература
Китай	Река Хэйхе	БФА	0.193	[44]
		ОФ	0.154	
		НЛФ	0.255	
Китай	Жемчужная река	БФА	0.63	[45]
		ОФ	0.64	
		БФА (донные отложения)	29.3	
		ОФ (донные отложения)	8.5	
ЮАР	Река Баффало	ФЛ	0.140	[46]
		2-ХФ	0.295	
		2-НФ	0.540	
		2,4-ДХФ	0.885	
		2,4,6-ТХФ	0.416	
		2,4-ДНФ	0.774	
		4-НФ	Следы	
		ПХФ	0.629	
Аргентина	Канал Сан Мартин	Фенольный индекс	580	[47]
Индия	Река Паталганга	2,4,6-ТХФ	до 10	[48]
		2,4-ДХФ	до 7900	
Китай	Реки в различных частях Китая	2,4-ДХФ	макс. 19950	[49]
Россия	Баренцево море	2-ХФ	0.0034	[14]
		3-ХФ	0.0033	
		4-ХФ	0.00007	
		2,4-ДХФ	0.01	
		2,6-ДХФ	0.0038	
		2,4,5-ТХФ	Следы	
		2,4,6-ТХФ	0.046	
		ПХФ	Следы	
США и Канада	Великие озера	НЛФ (донные отложения)	до 37800	[50]
Румыния	Река Дунай	НЛФ	до 470	[51]

Примечания. 1. 2-НФ – 2-нитрофенол; 4-НФ – 4-нитрофенол; 2,4-ДНФ – 2,4-динитрофенол; 2,6-ДХФ – 2,6-дихлорфенол. 2. Обозначения других веществ см. примечания к табл. 1, 3.

* Концентрация в водах выражена в мкг/л, в донных отложениях – мкг/кг.

факторов внешней среды и водных микроорганизмов частично разрушаются с выделением свободного БФА [42]. Используемый тип пробоподготовки с применением щелочной экстракции вызывает гидролиз поликарбонатов. Метод показывает суммарное количество БФА как свободного, образовавшегося в результате деградации полимеров, так и входящего в состав микропластиков, осевших в ДО.

Фенол находится в водах рек в относительно небольших количествах. Он значительно легче разрушается микроорганизмами и под влиянием условий внешней среды. Обычно при отсутствии явных источников эмиссии, ФЛ является промежуточным продуктом деградации других фенольных токсикантов [43]. Его содержание в воде не превышает 157 нг/л вблизи г. Воронежа (см. табл. 4). В точках № 2 и 3 данный токсикант присутствует в следовых количествах (см. табл. 5

и 6). Фенол относится к полярным соединениям и его гидрофобность выражена значительно меньше, чем у хлор- и алкилфенолов, поэтому его концентрации в ДО незначительны.

Анализ полученных результатов показал превышения значений ПДК отдельных хлорфенолов в водах, особенно 2,4-ДХФ в период весеннего внесения пестицидов. Показаны также существенные скачки концентраций 2,4-Д в водах весной, в том числе фоновых концентраций в период выпадения интенсивных осадков. Ранее при проведении мониторинга Росгидрометом [31] устанавливались концентрации 2,4-Д на уровне 0.01–0.1 долей ПДК. Вероятно, требуется корректировка программы мониторинга с учетом погодных условий и сроков внесения препаратов. Постоянное присутствие 2,4-ДХФ не только в воде, но и в ДО, и его преобладание над остальными фенольными загрязнителями потенциально является

ся индикатором существенного загрязнения водных экосистем 2,4-Д.

Сравнение степени загрязненности фенолами р. Дон с другими речными системами и морями [44–51] показывает в целом ее низкую загрязненность (табл. 7). Это не связано с высокой степенью очистки сточных вод или малым количеством источников эмиссии фенолов в водные объекты. Большинство результатов мониторинга, представленных в табл. 7, касаются густонаселенных и урбанизированных территорий со значительным уровнем воздействия на окружающую среду, что выражается в высоких концентрациях фенолов и их производных в водах и донных отложениях. Следует отметить, что в мировом масштабе при выполнении мониторинга природных вод акцент делается на хлорфенолах, длинноцепочечных АФ и БФА, как представляющих наибольшую угрозу для водных экосистем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целевой скрининг фенольных поллютантов успешно применен для установления степени загрязненности вод и ДО р. Дон. Показано, что среди фенолов в водах преобладают 2,4-Д и 2,4-ДХФ с превышением ПДК последнего в весенний период. Также высокие концентрации АФ и БФА наблюдались в ДО. Гидрофобность веществ и повышение устойчивости к деградации существенно влияют на их накопление в ДО. Установлена связь между выпадением осадков и резким повышением концентраций некоторых поллютантов в водах. Разработанные подходы к целевому скринингу могут быть использованы в дальнейшем для комплексного мониторинга фенольных токсикантов и установления зависимостей их накопления в водных экосистемах от природы вещества, сезонных колебаний погодных условий, режима рек, рельефа местности и других особенностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pradeep N. V., Anupama S., Navya K., Shalini H. N., Idris M., Hampannavar U. S. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review // *Appl. Water Sci.* 2015. Vol. 5, No. 2. P. 105–112.
- Sun J., Mu Q., Kimura H., Murugadoss V., He M., Du W., Hou C. Oxidative degradation of phenols and substituted phenols in the water and atmosphere: a review // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2022. Vol. 5, No. 2. P. 627–640.
- El-Ashtouky S. Z., El-Taweel Y. A., Abdelwahab O., Nassef E. M. Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8, No. 1. P. 1534–1550.
- Annachatre A. P., Gheewala S. H. Biodegradation of chlorinated phenolic compounds // *Biotechnol. Adv.* 1996. Vol. 14, No. 1. P. 35–56.
- Hansch C., McKarns S. C., Smith C. J., Doolittle D. J. Comparative QSAR evidence for a free-radical mechanism of phenol-induced toxicity // *Chem. Biol. Interact.* 2000. Vol. 127, No. 1. P. 61–72.
- Zhang Z., Ren N., Kannan K., Nan J., Liu L., Ma W., Qi H., Li Y. Occurrence of endocrine-disrupting phenols and estrogens in water and sediment of the Songhua River, Northeastern China // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2014. Vol. 66, No. 3. P. 361–369.
- Maggioni S., Balaguer P., Chiozzotto C., Benfenati E. Screening of endocrine-disrupting phenols, herbicides, steroid estrogens, and estrogenicity in drinking water from the waterworks of 35 Italian cities and from PET-bottled mineral water // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. Vol. 20, No. 3. P. 1649–1660.
- Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73, № 6. С. 446–454.
- Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс] : приказ Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. № 552 (с изм. на 22 авг. 2023 г.). Доступ из электрон. фонда правовых и нормативно-техн. док. “КОДЕКС”. URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения 05.02.2024).
- Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания” [Электронный ресурс] : (с изм. на 30 дек. 2022 г.). Доступ из электрон. фонда правовых и нормативно-техн. док. “КОДЕКС”. URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 05.03.2024).
- Сурсякова В. В., Бурмакина Г. В., Рубайло А. И. Оптимизация условий определения фенолов в природных и питьевых водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с сорбционным концентрированием // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70, № 1. С. 83–91.
- Garba Z. N., Zhou W., Lawan I., Xiao W., Zhang M., Wang L., Chen L., Yuan Z. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: a review // *J. Environ. Manage.* 2019. Vol. 241. P. 59–75.
- Peñalver R., Jacobs M. R., Hegarty S., Regan F. Assessment of anthropogenic pollution by monitoring occurrence and distribution of chemicals in the river Liffey in Dublin // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. Vol. 28, No. 38. P. 53754–53766.
- Покрышкин С. А., Косяков Д. С., Кожевников А. Ю., Лахманов Д. Е., Ульяновский Н. В. Высококочувствительное определение хлорфенолов в морской воде методом газовой хроматографии–тандемной масс-спектрометрии // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73, № 10. С. 768–775.
- Ростов И. Д., Рудых Н. И. Многолетняя динамика химического загрязнения вод прибрежных акваторий Приморского края, Сахалина и Камчатки // *Метеорология и гидрология.* 2018. № 7. С. 67–79.

- 16 Житарь С. В., Глебов А. Н. Экологический мониторинг фенолов малых рек Чувашской Республики // Вест. Казанского технолог. ун-та. 2010. № 2. С. 307–310.
- 17 Темерев С. В., Петров Б. И., Егорова Л. С. Химический мониторинг фенолов в водах // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2014. № 3–1 (83). С. 230–236.
- 18 Локтионова Е. Г., Яковлева Л. В., Болонина Г. В. Мониторинг загрязнения фенолами, нефтепродуктами и синтетическими поверхностно-активными веществами внутренних водоемов г. Астрахани // Вест. Оренбургского гос. ун-та. 2012. № 6 (142). С. 112–116.
- 19 Маслов Н. В., Мовчан Н. И., Трутнева В. А. Применение статистических методов при мониторинге содержания фенола в составе поверхностных вод озер экосистемы Кабан // Вест. Технолог. ун-та. 2015. Т. 18, № 6. С. 179–184.
- 20 Мезенцева И. В., Мальченко Ю. А. Комплексный подход в организации мониторинга загрязнения морских вод в прибрежных акваториях Севастополя // Тр. Гос. океаногр. ин-та. 2015. № 216. С. 326–339.
- 21 Michałowicz J., Duda W. Phenols – sources and toxicity // Pol. J. Environ. Stud. 2007. Vol. 16, No. 3. P. 347–362.
- 22 Igbinsola E. O., Odjadjare E. E., Chigor V. N., Igbinsola I. H., Emoghene A. O., Ekhaise F. O., Igiehon N. O., Idemudia O. G. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: the public health perspective // Sci. World J. 2013. Vol. 2013. Art. 460215.
- 23 Van Maele-Fabry G., Duhayon S., Lison D. A systematic review of myeloid leukemias and occupational pesticide exposure // Cancer Causes Control. 2007. Vol. 18, No. 5. P. 457–478.
- 24 Hooveld M., Heederick D. J. J., Kogevinas M., Boffetta P., Needham L. L., Patterson D. G., Bueno-de-Mesquita H. B. Second follow-up of a Dutch cohort occupationally exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols, and contaminants // Am. J. Epidemiol. 1998. Vol. 147, No. 9. P. 891–901.
- 25 Состояние загрязнения пестицидами объектов природной среды Российской Федерации в 2021 году [Электронный ресурс] : ежегодник. Обнинск: Тайфун, 2022. 88 с. URL: https://www.rpatyphoon.ru/upload/medialibrary/ezhegodniki/pest/pest_2021.pdf (дата обращения 05.03.2024).
- 26 Минкина Т. М., Федоров Ю. А., Невидомская Д. Г., Манджиева С. С., Козлова М. Н. Особенности содержания и подвижность тяжелых металлов в почвах поймы реки Дон // Аридные экосистемы. 2016. Т. 22, № 1 (66). С. 86–98.
- 27 Dzhamalov R. G., Kosolapov A. E., Vlasov K. G., Myagkova K. G., Reshetnyak O. S., Safronova T. I. Pollution degree of the Don River water // Water Resour. 2019. Vol. 46, No. S1. P. S1–S10.
- 28 Павленко Л. Ф., Кораблина И. В., Барабашин Т. О., Экилик В. С. Приоритетные токсиканты в элементах экосистемы Нижнего Дона // Вод. ресурсы. 2022. Т. 49, № 3. С. 298–304.
- 29 Dudnikova T., Minkina T., Sushkova S., Barbashev A., Antonenko E., Konstantinova E., Shuvaev E., Nevidomskaya D., Ivantsov A., Bakoeva G., Gorbunova M. Background content of polycyclic aromatic hydrocarbons during monitoring of natural and anthropogenically transformed landscapes in the coastal area soils // Water. 2023. Vol. 15, No. 13. Art. 2424.
- 30 Sazykin I. S., Sazykina M. A., Khammami M. I., Kostina N. V., Khmelevtsova L. E., Trubnik R. G. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of lower reaches of the Don River (Russia) and their ecotoxicologic assessment by bacterial lux-biosensors // Environ. Monit. Assess. 2015. Vol. 187, No. 5. Art. 277.
- 31 Gubin A., Sukhanov P., Kushnir A., Shikhaliev Kh., Potapov M., Kovaleva E. Monitoring of phenols in natural waters and bottom sediments: preconcentration on a magnetic sorbent, GC–MS analysis, and weather observations // Chem. Pap. 2021. Vol. 75, No. 4. P. 1445–1456.
- 32 Gubin A., Sukhanov P., Kushnir A., Shikhaliev Kh., Potapov M., Kovaleva E. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments // Environ. Nanotechnol. Monit. Manage. 2022. Vol. 17. Art. 100652.
- 33 Kartal A. A., Hol A., Akdogan A., Elci A., Ozel M. Z., Elci L. Determination of chlorophenols and alkylphenols in water and juice by solid phase derivative extraction and gas chromatography-mass spectrometry // Anal. Lett. 2015. Vol. 48, No. 3. P. 408–423.
- 34 Dong F., Liu X., Cheng L., Chen W., Li L., Qin D., Zheng Y. Determination of metaflumizone residues in cabbage and soil using ultra-performance liquid chromatography/ESI-MS/MS // J. Sep. Sci. 2009. Vol. 32, No. 21. P. 3692–3697.
- 35 Tang L., Zhang S., Zeng G.-M., Zhang Y., Yang G.-D., Chen J., Wang J.-J., Wang J.-J., Zhou Y.-Y., Deng Y.-C. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon // J. Colloid Interface Sci. 2015. Vol. 445. P. 1–8.
- 36 Karlsson L., Cragin L., Center G., Giguere C., Comstock J., Boccuzzo L., Sumner A. Pentachlorophenol contamination of private drinking water from treated utility poles // Am. J. Public Health. 2013. Vol. 103, No. 2. P. 276–277.
- 37 Khan F., Prakash D. Jain R.K. Development of an HPLC method for determination of pentachloronitrobenzene, hexachlorobenzene and their possible metabolites // BMC Chem. Biol. 2011. Vol. 11. Art. 2.
- 38 Ширапова Г. С., Утюжникова Н. С., Рабина О. А., Вялков А. И., Морозов С. В., Батоев В. Г. Загрязнение хлорорганическими пестицидами и полихлорированными бифенилами бассейна озера Байкал: озеро Гусиное // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, № 2. С. 197–205.
- 39 Yadav S., Kumar S., Haritash A. K. A comprehensive review of chlorophenols: fate, toxicology and its treatment // J. Environ. Manage. 2023. Vol. 342. Art. 118254.
- 40 Lalonde B., Garron C. Nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol ethoxylates dissemination in the Canadian freshwater environment // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2021. Vol. 80, No. 2. P. 319–330.
- 41 Arnold S. M., Clark K. E., Staples C. A., Klecka G. M., Diamond S. S., Caspers N., Hentges S. G. Relevance of drinking water as a source of human exposure to bisphenol A // J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. 2013. Vol. 23, No. 2. P. 137–144.
- 42 Liu X., Shi H., Xie B., Dionysiou D. D., Zhao Y. Microplastics as both a sink and a source of bisphenol A in the marine environment // Environ. Sci. Technol. 2019. Vol. 53, No. 17. P. 10188–10196.
- 43 Chowdhury P., Nag S., Ray A. K. Degradation of phenolic compounds through UV and visible-light-driven photocatalysis: technical and economic aspects [Electronic resource] // Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications / M. Soto-Hernández, M. Palma-Tenango, R. Garcha-Mateos (Eds.). Rijeka, 2017. P. 395–418. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/52914> (accessed: 20.03.2024).
- 44 Lei K., Pan H.-Y., Zhu Y., Chen W., Lin C.-Y. Pollution characteristics and mixture risk prediction of phenolic environmental estrogens in rivers of the Beijing-Tianjin-Hebei urban agglomeration, China // Sci. Total Environ. 2021. Vol. 787. Art. 147646.
- 45 Chen Y., Xie H., Junaid M., Xu N., Zhu Y., Tao H., Wong M. Spatiotemporal distribution, source apportionment and risk

- assessment of typical hormones and phenolic endocrine disrupting chemicals in environmental and biological samples from the mariculture areas in the Pearl River Delta, China // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 807. Art. 150752.
- 46 Yahaya A., Okoh O. O., Agunbiade F. O., Okoh A. I. Occurrence of phenolic derivatives in Buffalo River of Eastern Cape South Africa: exposure risk evaluation // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. Vol. 171. P. 887–893.
- 47 Acosta C. A., Pasquali C. E. L., Paniagua G., Garcinuño R. M., Hernando P. F. Evaluation of total phenol pollution in water of San Martin Canal from Santiago del Estero, Argentina // *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 236. P. 265–272.
- 48 Darade S. S., Bandela N. N. A study and abatement of phenolic content in water from various sampling points in the vicinity of River Patalganga // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* 2017. Vol. 7. P. 1–8.
- 49 Gao J., Liu L., Liu X., Zhou H., Huang S., Wang Z. Levels and spatial distribution of chlorophenols – 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China // *Chemosphere.* 2008. Vol. 71, No. 6. P. 1181–1187.
- 50 Jeon H.-K., Chung Y., Ryu J.-C. Simultaneous determination of benzophenone-type UV filters in water and soil by gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1131, No. 1–2. P. 192–202.
- 51 Micić V., Kruge M. A., Hofmann T. Variations of common riverine contaminants in reservoir sediments // *Sci. Total Environ.* 2013. Vol. 458–460. P. 90–100.