

УДК 504.4.064

МОНИТОРИНГ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕКЕ СЕВЕРНАЯ ДВИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАРАМЕТРА МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АДсорБИРУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ ГАЛОГЕНОВ

© 2025 г. Т. А. Королева^{а, *}, В. М. Быков^а, Е. А. Москалюк^б, Е. В. Корепина^б

^аФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова (ФИЦКИА)
УрО РАН, Архангельск, 163020 Россия

^бАО “Архангельский ЦБК”, Новодвинск, 164900 Россия

*e-mail: tataak@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 05.12.2024 г.

Проведено исследование воды крупнейшей реки Европейского Севера России Северной Двины на содержание галогенорганических соединений посредством мониторинга массовой концентрации адсорбируемых органически связанных галогенов (АОГ) на принятом как “условно чистом” участке реки и в 500 м ниже места сброса очищенных сточных вод интегрированного целлюлозно-бумажного предприятия. Одновременно проведено исследование влияния речного стока, количества атмосферных осадков, температуры воздуха на изменчивость параметра АОГ и количество сброса АОГ со стоком реки в течение 2022 г. Анализ полученных данных указывает на то, что данный параметр относительно нестабилен и напрямую зависит от количества и качества поверхностного и грунтового стока реки, поступающего со всей водосборной территории. Данные обстоятельства, безусловно, препятствуют определению предельно допустимой концентрации галогенорганических соединений в водоеме. Условно “фоновый” уровень АОГ в речной воде в 2022 г. выше места сброса сточных вод АО “Архангельский ЦБК” при выборке значений АОГ $n = 87$ составил 31.8 ± 8.2 мкг/л при максимальном и минимальном значениях 13.2 и 58.0 мкг/л соответственно; в 500 м ниже сброса сточных вод комбината при выборке значений АОГ $n = 24$ составил 34.3 ± 3.2 мкг/л при максимальном и минимальном значениях 14.9 и 71.0 мкг/л соответственно. Особенности формирования АОГ в воде и сравнительно малый вклад ($\leq 1.5\%$), привносимый со сточными водами комбината в общий природный сброс АОГ на исследуемом участке реки, не позволяют выявить какое-либо влияние сточных вод на изменение природного/естественного фона галогенорганических соединений в воде р. Северной Двины.

Ключевые слова: река Северная Двина, промышленные сточные воды, галогенорганические соединения, массовая концентрация адсорбируемых органически связанных галогенов, сток речной воды, предельно допустимая концентрация.

DOI: 10.31857/S0321059625030056 **EDN:** SYQTLN

ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразия органических соединений, вовлеченных в глобальный биогеохимический цикл, классу галогенорганических соединений уделяется особое внимание. Известно, что в общей массе идентифицированных природных галогенорганических соединений (ГОС), которыми насыщены слои атмосферы, гидросферы, литосферы, органические хлориды составляют 52.0%, органические бромиды 44.9%, органические йодиды и фториды 2.5% [34, 35].

Глобальное распространение органических галогенидов в окружающей среде обусловлено: протеканием фотохимических, каталитических реакций в атмосфере и гидросфере, геотермальных и геологических стихийных явлений; продуцированием живых систем (бактерий, грибов, лишайников, растений, морских организмов, насекомых, млекопитающих, животных и человека) [19, 21, 22, 24, 28, 29, 36, 38]. В результате естественных биогенных процессов образуются такие токсичные соединения, как полибромированные дифениловые эфиры и полихлори-

рованные диоксины и фураны с близкой или идентичной структурой соединениям антропогенного происхождения [18, 22, 30, 35]. Многие ГОС природного происхождения справедливо классифицируются как “химические вещества, вызывающие новые опасения” [22].

Природный/естественный фон ГОС в матрицах экосистем непостоянен во времени и обусловлен морфологическими/орографическими характеристиками места расположения природных объектов, климатическими условиями и химическими свойствами самих соединений. Сегодня изучение природных источников ГОС – одно из приоритетных направлений международных исследований в области охраны окружающей среды [22, 40].

Накопление и распределение ГОС в окружающей среде отчасти изменяется в результате влияния промышленной деятельности человека. Благодаря высокой реакционной способности ГОС применяются в качестве первичных производственных продуктов: растворителей, обезжиривающих средств, пестицидов, инсектицидов, фармацевтических препаратов, антипиренов и промежуточных продуктов для химического синтеза. В виде вторичных/побочных продуктов ГОС поступают в окружающую среду с промышленными отходами и сточными водами [18, 19, 21, 22, 24, 28, 29, 36, 38, 43], многие из этих соединений обладают токсичными свойствами и чрезвычайной стойкостью, способны к биоаккумуляции и биомагнификации в пищевых цепях [41, 43]. В частности, такие высокомолекулярные и липофильные соединения, как полихлорированные диоксины и фураны, полихлорбифенилы, гексахлорбензол, пентахлорфенол, гексабромциклододекан, гексабромдифенил и др., законодательно определены как стойкие органические загрязнители (СОЗ) и признаны символами глобального загрязнения окружающей среды [43]. Накопление СОЗ в тканях живых организмов и человека может привести к серьезным последствиям для здоровья (рак, врожденные дефекты, дисфункция иммунной и репродуктивной систем, повреждения центральной и периферической нервной системы и т. п.) [41, 43].

Сегодня в Российской Федерации процедуры контроля ГОС в природных матрицах и про-

мышленных сточных водах/отходах не имеют механизма закономерного взаимодействия. Несмотря на то, что органические галогениды используются и образуются как побочный продукт во многих отраслях промышленности, в России контроль ГОС в технологическом процессе и сбросе сточных вод в водоемы осуществляется только на целлюлозно-бумажных предприятиях в соответствии с информационно-техническим справочником по наилучшим доступным технологиям ИТС-1 2023 “Целлюлозно-бумажное производство” (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 декабря 2023 г. № 2795) [15]. Справочник – консенсусный документ между регулируемыми органами, промышленными предприятиями, научными, экспертными организациями. В соответствии с рекомендациями НДТ на предприятиях, производящих беленую целлюлозу, количество идентифицированных хлорорганических соединений в сточных водах, таких как хлорфенолы, хлорированные гомологи алифатических карбоновых кислот, катехолы, гваяколы, полихлорированные диоксины и фуранов, дифенилы, а также и не идентифицированных соединений контролируется по интегральному параметру – массовой концентрации адсорбируемых органически связанных галогенов (АОГ). Данный параметр в 2015 г. распоряжением Правительства № 1316-р был включен в перечень загрязняющих веществ в разделе “водные объекты” с аббревиатурой “АОХ”. Впоследствии в отношении АОГ появилась необходимость должного нормирования и введения мер государственного эколого-технологического регулирования в области охраны окружающей среды, что, возможно, потребует определения фонового уровня АОГ в водной толще природных объектов – приемников сточных вод предприятий. Однако на настоящий момент для водных объектов РФ практически нет информации о количестве и распределении ГОС в воде, донных осадках, биоте, что позволило бы рассмотреть возможность введения предельных концентраций АОГ в природной воде и сформировать экологические стандарты качества воды для объектов – приемников сточных вод.

В текущей ситуации исследование качества воды крупнейшей реки Европейского Севера

России (ЕСР) – Северной Двины – первоочередная задача, так как на водосборной территории реки действуют крупные комбинаты лесохимической промышленности: АО “Архангельский ЦБК”, филиал АО “ГРУППЫ “ИЛИМ” в г. Коряжме, АО “Сыктывкарский лесопромышленный комплекс”, предприятия компании “Объединенные бумажные фабрики”, также базы федерального значения по добыче углеводородного сырья, алюминия, алмазов, судов речного и морского флота, черной металлургии, жилищно-коммунального и сельского хозяйства, теплоэлектростанции и множество других предприятий малого и среднего бизнеса.

АО “Архангельский ЦБК” расположен на левом берегу рук. Мечка Северной Двины в 20 км вверх по течению от г. Архангельска в черте г. Новодвинска. Речная вода Северной Двины на данном участке может условно характеризоваться качеством стока водосборного бассейна.

Таким образом, систематический контроль количества ГОС в водной толще Северной Двины по параметру – концентрация АОГ – на “условно чистом” участке и вблизи сброса очищенных сточных вод комбината АО “Архангельский ЦБК” позволит получить информацию о целесообразности введения предельно допустимой концентрации ГОС для данного водного объекта, а также даст возможность оценить влияние сточных вод предприятия на содержание ГОС в речной воде.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Крупнейшая река ЕСР Северная Двина образуется от слияния рек Сухоны и Юг, течет в северо-западном направлении и впадает в Двинскую губу Белого моря (рис. 1). Площадь водосбора реки составляет 357 тыс. км², в нее впадает 14077 притоков (преобладают малые реки и ручьи длиной <10 км).

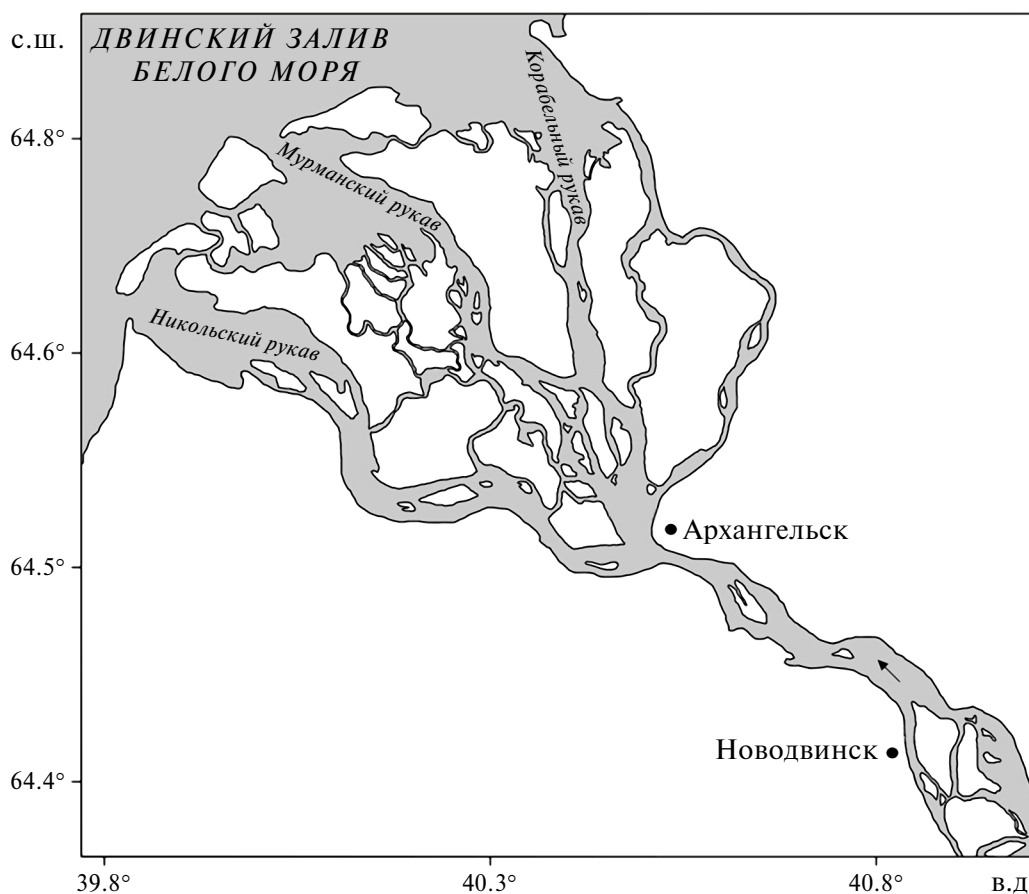


Рис. 1. Картограмма устьевой области Северной Двины.

Средний годовой слой стока в устье реки составляет 309 мм, за год река выносит в море в среднем 110 км³ воды. Наибольшая часть суммарного стока реки приходится на снеговые воды (45–50%), доля дождевого стока обычно составляет 22–28% и подземных вод 27–29% [3].

Бассейн реки (рис. 2) представляет собой обширную, слабо всхолмленную равнину, приподнятую по краям и понижающуюся в северо-западном направлении. Поверхность бассейна покрыта мощным слоем ледниковых отложений, подстилаемых песчаниками, мергелями и известняками с преобладанием подзолистых суглино-супесчаных почв. Бассейн находится в зоне тайги, представленной елью, сосной, лиственницей, общая залесенность территории достигает 80–85%. Значительная площадь бассейна (~8.5%) заболочена [3]. В болотных водах может быть растворено до 50–100 мг/л органических веществ гумусового происхождения [1],

что обеспечивает поступление в гидросеть реки большого количества гуминовых веществ. Как следствие, содержание растворенного органического углерода в водной толще Северной Двины составляет 17.7 ± 5 мг/л и превышает среднее значение для рек мира (5.75 мг/л) в несколько раз. [4, 5, 7, 16].

Орография местности, избыточное увлажнение, умеренно континентальный климат на водосборной территории – морской на северо-западе и субарктический на северо-востоке – располагают к аккумуляции галогенорганических соединений в почве и торфе болот [23, 39, 40]. В пробах болотной воды, отобранных в комплексе Иласского болотного массива, расположенном в 30 км юго-западнее г. Архангельска и являющимся стоковой частью бассейна Северной Двины, концентрация АОГ составила 0.95 мг/л, содержание хлорид- и бромид-анионов в среднем 1.13 и 0.12 мг/л соответственно,

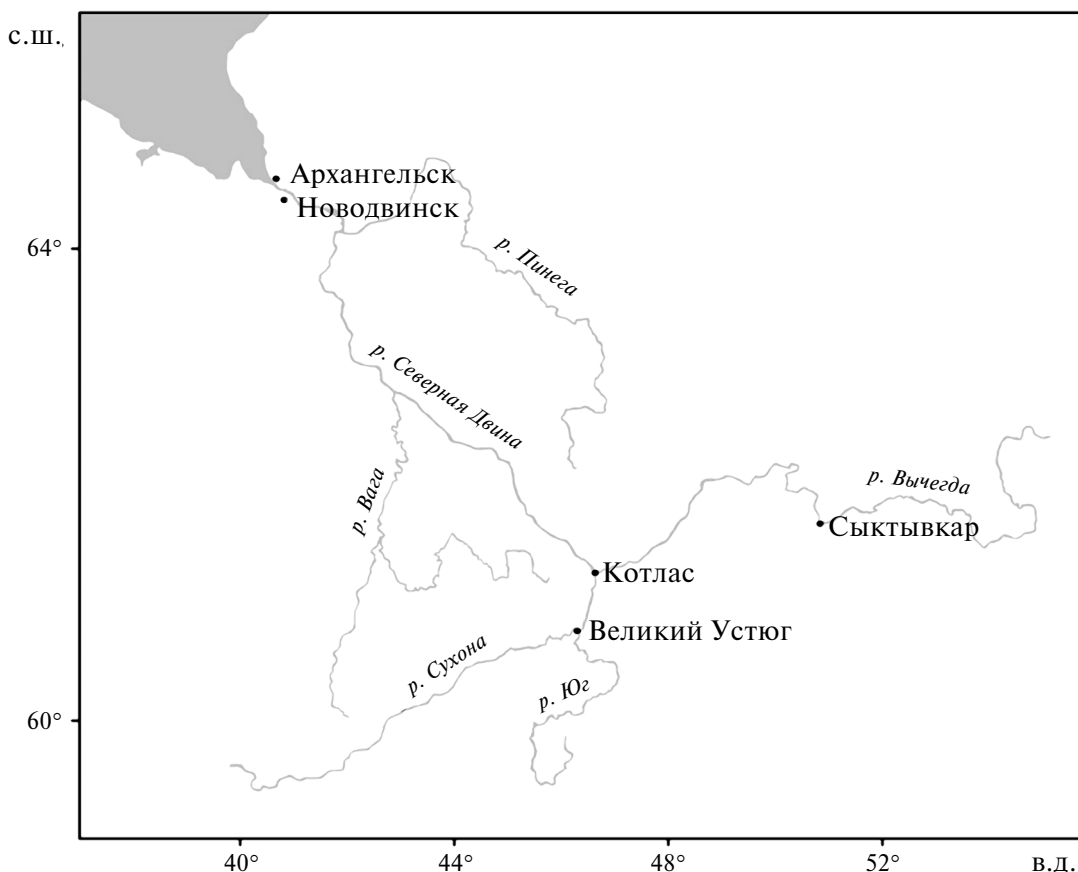


Рис. 2. Картограмма речной системы Северной Двины.

содержание фторид-ионов < 0.1 мг/л. Соединениями хлора, брома и йода богаты и глубинные подземные воды, которые залегают в северо-западной и юго-восточной частях водосборного бассейна и частично попадают в водоносный комплекс долины реки. Концентрация брома в подземных водах > 25 мг/л, йода 5–10 мг/л [11].

Результаты исследования анионного состава проб речной воды, отобранных в 3100 м выше сброса сточных вод, показали, что наряду с высоким содержанием хлорид-ионов в речной воде (6.82–7.22 мг/л) присутствуют бромид- и фторид-ионы, однако их количество значительно меньше, бромид-ионов ≤ 28 мкг/л, фторид-ионов < 0.1 мг/л. Реки, питающиеся болотными водами, обычно содержат фтор в воде в концентрациях ≤ 0.14 мг/л [2, 12].

Таким образом, условия, сложившиеся на территории водосборного бассейна Северной Двины: умеренно континентальный климат; малое количество солнечной радиации; из-

быточное увлажнение; подзолистые, дерновоподзолистые и болотноподзолистые почвы, богатые органическим веществом; близость к морю; присутствие глубинных подземных вод, насыщенных галогенид-ионами, — предполагают формирование определенного природного количества ГОС [8, 13, 20, 22, 39, 42] в воде Северной Двины.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб речной воды осуществлялся в рук. Мечка (левый берег р. Северная Двина), окаймляющем территорию АО “Архангельский ЦБК”, на протяжении 4 км и в русле реки с 15 февраля по 23 декабря 2022 г. с периодичностью 3–4 раза в месяц (рис. 3). Исследуемый участок реки несет только пресные воды, так как он расположен на расстоянии > 50 км от зоны смешения пресных и соленых вод [9]. На рис. 3 можно видеть следующие точки отбора речной воды: 1 – “условно чистый” участок в рук. Мечка в 3100 м выше выпуска сточных вод в придон-

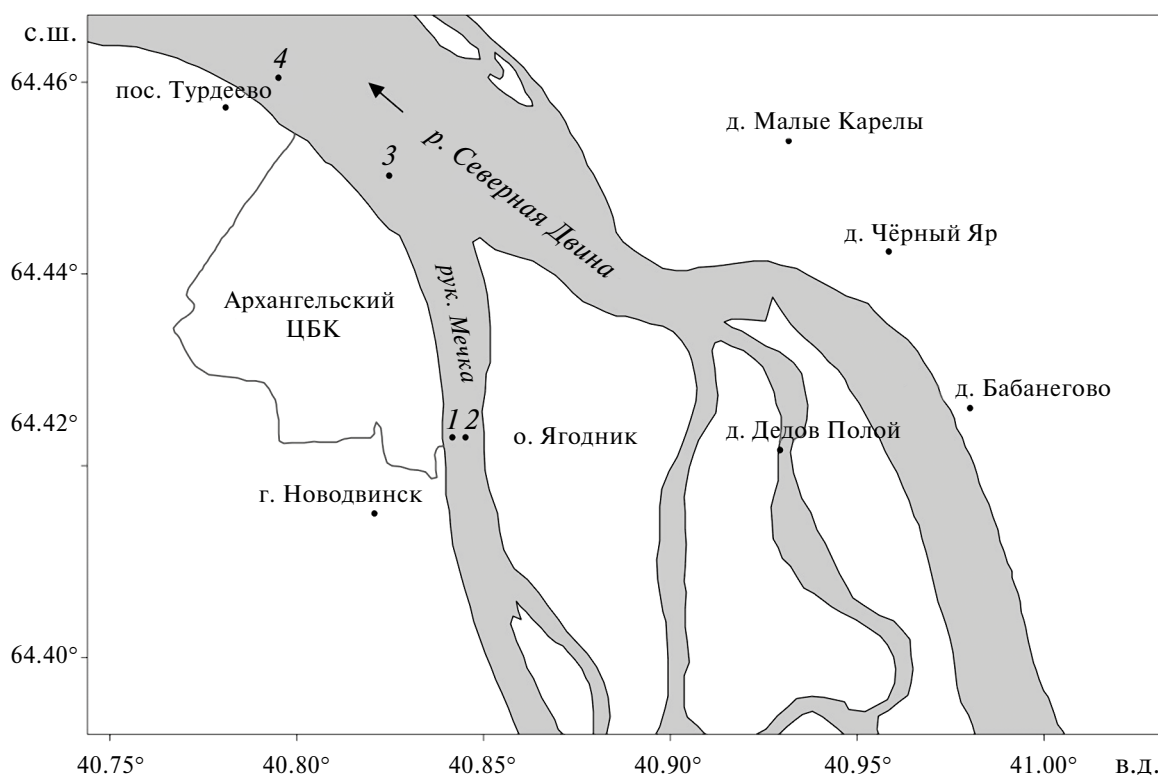


Рис. 3. Картограмма мест отбора проб речной воды в русле Северной Двины и на участке в рук. Мечка.

ном слое в 200 м от берега (насосная станция 1-го подъема); 2 – “условно чистый” участок в рукаве Мечка в 3100 м выше выпуска сточных вод в срединном и придонном слоях в 500 м от берега (район насосных станций); 3 – при выходе рук. Мечка в основное русло реки в 1000 м выше выпуска сточных вод в срединном и придонном слоях в 500 м от берега; 4 – при выходе рук. Мечка в основное русло реки в 500 м ниже выпуска сточных вод в срединном и придонном слоях в 500 м от берега.

Пробы воды отбирались в срединном слое на глубине 2 м и в придонном слое на глубине 4.0–4.2 м. Процедура отбора проб водной толщи соответствовала ГОСТ 31861-2012 “Вода. Общие требования к отбору проб”. Пробы консервировались посредством добавки концентрированной азотной кислоты до рН 2.0–2.5. При отборах контролировались температура и рН речной воды.

В течение 11 мес. было отобрано 111 проб речной воды. Водная толща реки на исследуемом участке характеризуется удовлетворительным кислородным режимом, в среднем концентрация кислорода составила 10.0 ± 0.05 мг O_2 /л, и слабощелочной средой, среднегодовое значение рН $\leq 7.34 \pm 0.08$. Такие условия благоприятны для поддержания жизнедеятельности гидробионтов и экологического состояния водного объекта. Содержание взвешенных веществ с января по март ≤ 5 мг/л, в безледный период с апреля по декабрь содержание взвешенных веществ в среднем составило 7.80 ± 2.6 мг/л с интервалом варьирования от 4.1 до 17.2 мг/л и максимальным пиком в мае во время весеннего половодья.

Параллельно отборам речной воды осуществлялся контроль сброса ГОС с очищенными промышленными водами комбината и хозяйственно-бытовыми стоками г. Новодвинска. Определение общего количества ГОС в речной и сточной воде проводилось по аттестованной методике – “Методика измерений массовых концентраций адсорбируемых органически связанных галогенов (АОХ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом микрокулонометрического титрования”, разработанной на

основе ISO 9562 и ISO 11480 в аккредитованной лаборатории экоаналитических исследований ФИЦКИА Уро РАН. Суть метода заключается в адсорбции галогенов (Cl, Br, I, F) пробы воды на активированном сверхчистом угле с последующим сжиганием угля в потоке кислорода при температуре 950–1000°C и измерении массовой концентрации выделившихся галогенов способом кулонометрического титрования в регистрирующем устройстве (титровальной ячейке анализатор “multi X 2500”). Концентрация адсорбируемых галогенорганических соединений (мкг/дм³) пересчитывается в единицы хлора. Данный параметр позволяет определить общую сумму всех галогенорганических соединений и той ее части, которая на данном этапе развития современной аналитической приборной базы не дает возможности их полной идентификации [25, 37].

Определение анионного состава воды выполнялось методом ионной хроматографии на жидкостном хроматографе “LC-20 Prominence” в центре коллективного пользования научным оборудованием “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова.

В период отбора проб речной воды ежедневно фиксировались среднесуточные данные по температуре окружающего воздуха и количеству осадков в сутки на сайте “Погода и климат” [14], а суточные значения уровня воды в Северной Двине на сайте “Уровень воды онлайн” [17] в соответствии с абсолютной отметкой 1.58 м Балтийской системы (единица измерения см). Точкой отсчета измерения уровня воды в реке являлся гидроствор Усть-Пинега, замыкающий поверхностные и грунтовые воды стока до 97.5% от всей площади водосборного бассейна реки [10], расположенный в 90 км выше от исследуемого участка реки. Регистрируемые в течение года суточные данные уровня воды были пересчитаны в сток воды (м³/с) с помощью эмпирической формулы – полинома в пятой степени $Y = 1.97 \times 10^{-20} X^5 - 1.59 \times 10^{-14} X^4 + 4.79 \times 10^{-10} X^3 - 7.30 \times 10^{-6} X^2 + 0.088 X - 194.25$ [10]. Далее для расчета сброса АОГ с речной водой данные по стоку воды были переведены в размерность (км³/(мес-ца, год)).

Таблица 1. Показатели математико-статистического анализа обработки данных по концентрации АОГ в речной воде

Показатели статистического анализа	Место отбора проб на участке Северной Двины						
	3100 м выше выпуска сточных вод			1000 м выше выпуска сточных вод		500 м ниже выпуска сточных вод	
	насосная станция (1 подъем)	район насосных станций					
	придонный слой	срединный слой	придонный слой	срединный слой	придонный слой	срединный слой	придонный слой
Количество проб	39	12	12	12	12	12	12
Максимальное значение	58.0	50.0	54.0	53.0	56.0	56.0	71.0
Минимальное значение	17.1	13.7	16.9	18.4	13.2	19.3	14.9
Среднее значение	31.8	30.2	28.3	32.4	30.9	33.4	35.3
СКО	10.4	9.3	10.5	10.3	12.0	10.4	15.2
Коэффициент вариации	32.8	30.7	37.1	31.9	39.0	31.0	43.1
Количество проб		24		24		24	
Среднее значение		29.3		31.7		34.3	
СКО	—	9.7		11.0		12.8	
Коэффициент вариации		33.3		34.7		37.1	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены показатели, полученные при математико-статистической обработке выборок данных по концентрации АОГ, для каждого участка отбора проб речной воды. Данные по срединному и придонному слоям для каждого участка исследования были объединены в общую выборку по причине незначительного интервала варьирования между их средними значениями в слоях ± 1.5–1.9 мкг/л (табл. 1). В результате обработки полученных массивов данных выявлено, что концентрация АОГ в воде в 3100 и 1000 м выше сброса сточных вод имеет близкие значения 29.3–31.8 мкг/л и в среднем меньше на 3.4 мкг/л, чем в 500 м ниже сброса сточных вод.

Для всех выборок данных были рассчитаны достаточно высокие значения коэффициента вариации > 31%, что свидетельствует о неоднородности полученных рядов данных (табл. 1). В условиях проведения исследования это указывает на то, что параметр АОГ в речной воде нестабилен и зависит от множества факторов.

Хаотичное изменение концентрации АОГ в речной воде было отмечено для срединного слоя, что, возможно, связано с динамичностью

срединного водного слоя и подверженности его влиянию ветровых, нагонных, приливно-отливных явлений. В придонном слое водной толщи для всех мест отбора проб в одни и те же временные отрезки наблюдались максимумы и минимумы концентрации АОГ. Впоследствии для оценки влияния стока реки, атмосферных осадков и температуры окружающего воздуха на изменение концентрации АОГ в речной воде были использованы данные, полученные только для придонного слоя с места отбора в 3100 м выше (насосная станция первого подъема) и в 500 м ниже сброса сточных вод (рис. 4).

На рис. 4 можно видеть, что на протяжении беспаводкового периода средний сток воды в реке был стабильно низким и не превышал 2.5 тыс. м³/с, в период весеннего паводка (апрель–июнь) средний расход воды увеличился до 10 тыс. м³/с. Кривая стока воды в весенний паводок имела четко выраженные максимумы, первый пик 20 тыс. м³/с наблюдался в течение двух суток 26 и 27 апреля, второй ~15 тыс. м³/с – 5 сут с 14 по 19 мая. Далее к 28 мая сток снизился до 9.2 тыс. м³/с и в течение последующих 12 сут был практически постоянным, к 26 июня сток воды достигнул 2.5 тыс. м³/с. Характер изменения кривой стока воды в паводковый период

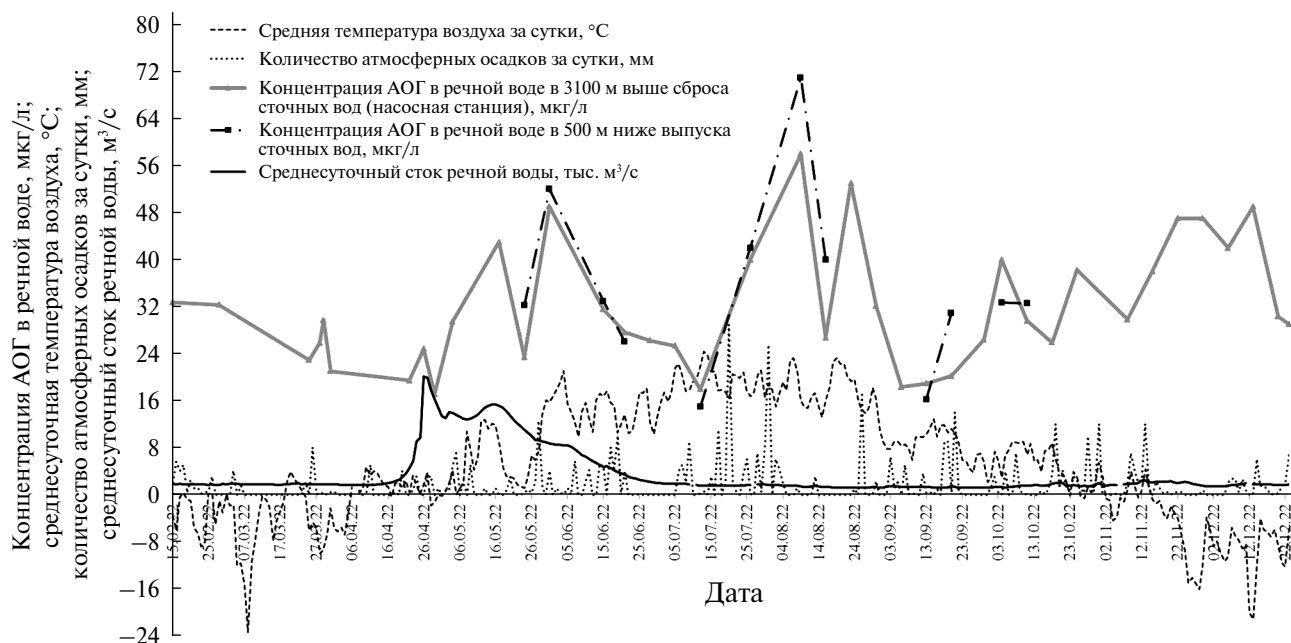


Рис. 4. Среднесуточный сток речной воды, количество атмосферных осадков, среднесуточная температура воздуха, концентрация АОГ в придонном слое воды.

каждый год индивидуален и зависит от времени вскрытия рек на всей территории водосборного бассейна. Следует отметить, что в паводковый период 2022 г. изменение расхода/стока воды согласуется с изменением концентрации АОГ в речной воде на участке отбора проб с временной задержкой 22–24 дня. Так, концентрация АОГ в воде имеет два максимальных пика 17 и 31 мая и последующее снижение к 12 июля: первый пик в середине мая обусловлен насыщением стока реки талой снеговой водой; второй, более высокий пик, наблюдаемый с конца мая по середину июня, скорее всего, был сформирован дополнительным поступлением снеговой воды уже с оттаявших к этому времени почв, болот и рек водосборной территории Северной Двины. Известно, что снег является мощным адсорбентом с относительно большой удельной поверхностью, в нем аккумулируется на два-три порядка больше загрязняющих веществ, чем в других атмосферных осадках, благодаря чему он является уникальным индикатором для оценки местных и трансграничных загрязнителей [26, 27, 31–33, 44]. Концентрация АОГ в талой снеговой воде в образце, отобранном в феврале в лесной зоне вблизи г. Архангельска, составила 19.3 мкг/л (содержание хлорид-ионов 1.14 мг/л, бромид-ионов

170 мкг/л, фторид-ионов < 0.1 мг/л), тогда как в дождевых водах, собираемых в августе и сентябре, концентрация АОГ ≤ 8.4 мкг/л (содержание хлорид-ионов 1.03 мг/л, бромид-ионов 68 мкг/л, фторид-ионов < 0.1 мг/л).

При рассмотрении беспаводкового летнего периода (рис. 4) хорошо видно, что формирование максимальных пиков концентрации АОГ в воде 23 августа обусловлено выпадением обильных дождевых осадков и их инфильтрацией из почв близлежащих территорий. Кроме того, август в 2022 г. отличался повышенной температурой атмосферного воздуха, среднесуточная температура составила +17.4°C (на +3.8°C выше нормы), что способствовало высокой степени активности гидробионтов в речной воде и, как следствие, повышенному продуцированию ими ГОС.

В периоды, когда река покрыта льдом (с 15 февраля по 22 апреля и с 16 ноября по 23 декабря) сток реки был стабильно низким — 1.5–2.2 тыс. м³/т, при этом средняя концентрация АОГ в 3100 м выше сброса сточных вод составила 26.2 мкг/л (интервал значений от 19.4 до 32.7 мкг/л) и 36.0 мкг/л (интервал значений

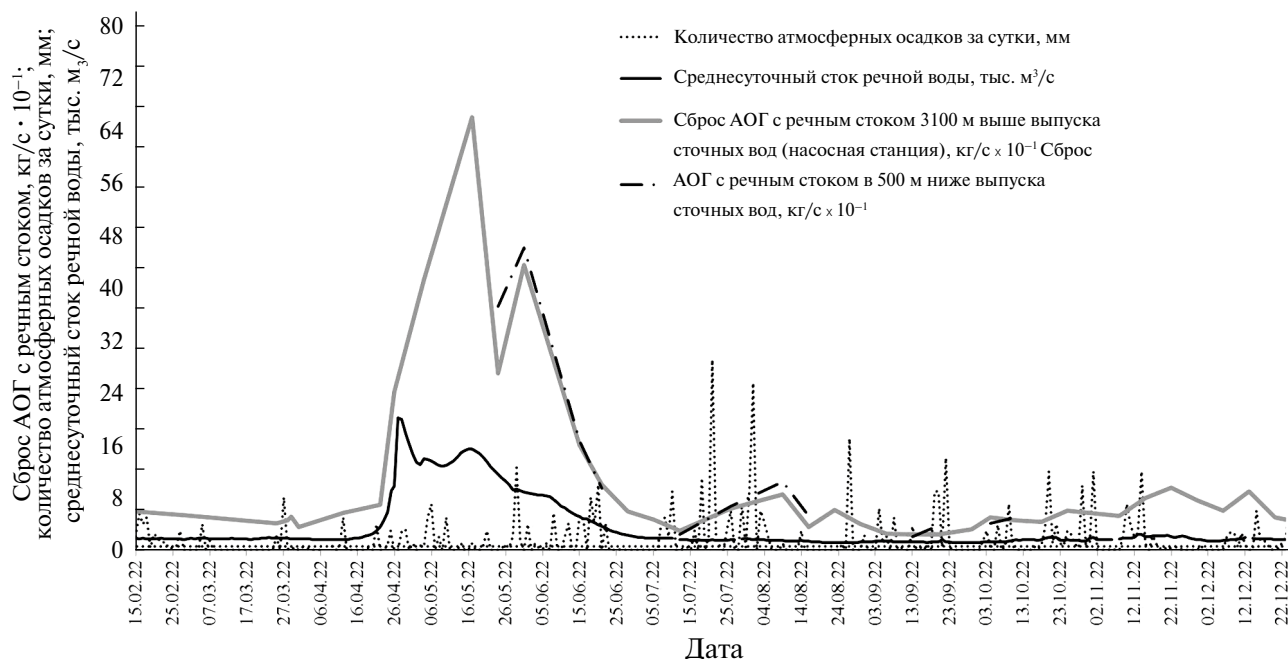


Рис. 5. Среднесуточный сток речной воды, количество атмосферных осадков, среднесуточный сброс АОГ с речной водой.

от 29.0 до 49.0 мкг/л) соответственно. В относительно одинаковых условиях “ледового” периода разница в средних значениях концентрации АОГ была существенной и составила 10 мкг/л.

Далее анализ данных эксперимента состоял в расчете посуточного количества сброса АОГ с речной водой. На рис. 5 можно видеть изменение кривой сброса АОГ в местах отбора проб – в 3100 м выше и в 500 м ниже сброса сточных вод. Изменчивость кривой сброса АОГ с речной водой повторяет характер поведения концентрации АОГ в течение всего периода мониторинга (рис. 4). Сброс АОГ также напрямую зависит от объема стока, повторяя пики с временной задержкой в 22–24 дня, максимальный сброс АОГ был отмечен во время половодья (май–июнь) и положительные пики сброса АОГ были в период обильных атмосферных осадков (рис. 5).

Нужно заметить, что суммарный вклад АОГ с очищенными сточными водами АО “Архангельский ЦБК” в общий/природный сброс АОГ с речной водой в течение 2022 г. не превысил 1.5% и в абсолютном значении меньше на 2 порядка по сравнению со сбросом АОГ с речной водой.

В табл. 2 приведены среднемесячные значения концентрации АОГ в речной воде и расчетные данные сброса АОГ относительно общего стока реки. Суммарный сброс АОГ с речным стоком в море составил 2980.8 т (табл. 2). Усреднение значений концентрации АОГ в речной воде не позволяет математически оценить зависимость данного параметра от объема стока речной воды (табл. 2). Причиной тому является удаленность мест отбора проб речной воды (до 90 км) от регистрации расхода/стока реки с территории водосборного бассейна. Тем не менее расчетные средние значения концентрации АОГ относительно общего стока реки позволяют получить среднемесячные данные сброса АОГ в основное русло реки и достаточно устойчивую корреляцию сброса АОГ от объема стока речной воды, которая в логарифмической форме описывается уравнением положительной линейной зависимости с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации – 0.963 ($n = 111$) (рис. 6).

Анализ концентрации АОГ в речной воде и расчетные данные сброса АОГ с речным стоком еще раз показывают, что на формирование уровня концентрации АОГ в речной воде

Таблица 2. Средние значения параметров при расчете годового выноса АОГ с речной водой на участке отбора проб за 2022 г.

Месяц	Расход воды, м ³ /с	Сток воды, тыс. м ³ (расход воды) × (количество секунд в месяц)	Сток воды, км ³ (тыс. м ³ × 10 ⁻⁹)	АОГ*, мкг/л	Сброс АОГ в основное русло реки, т
Январь	2145	5748600	5.75	—	—
Февраль	1763	4266460	4.27	32.5	138.7
Март	1735	4649800	4.65	24.9	115.5
Апрель	4833	12517470	12.52	20.4	255.8
Май	12829	34381720	34.38	36.2	1245.5
Июнь	5269	13646710	13.65	28.4	388.0
Июль	1660	4448800	4.45	27.7	123.4
Август	1326	3553680	3.55	42.5	150.9
Сентябрь	1249	3234910	3.23	21.0	67.8
Октябрь	1489	3990520	3.99	33.4	133.4
Ноябрь	1919	4970210	4.97	40.5	201.0
Декабрь	1598	4282640	4.28	37.6	160.9
Сброс АОГ с речным стоком в течение 11 мес.					2980.8

* Средняя концентрация АОГ в месяц на участке “Насосная станция 1-го подъема” — данные отсутствуют.

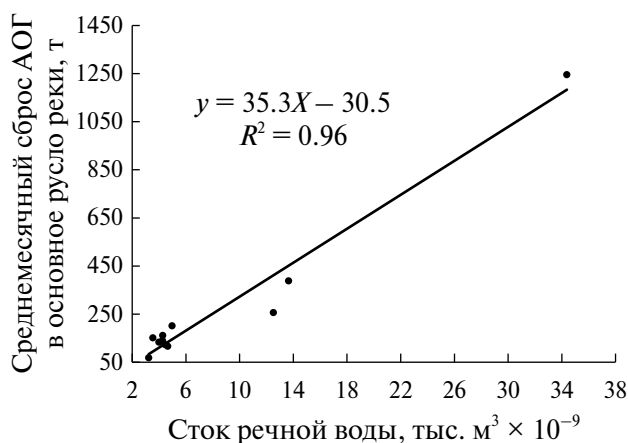


Рис. 6. График корреляции между среднемесячными величинами сброса АОГ в основное русло реки и стоком речной воды.

в первую очередь влияет сток с водосборной территории, качество которого зависит от климатических условий, природных явлений и техногенной нагрузки на всей водосборной территории реки.

Многолетний мониторинг водной толщи и донных осадков на содержание галогенорганических соединений в группе озер, не испытывающих прямой антропогенной нагрузки, и

озер под многолетним техногенным влиянием, расположенных на юго-западе Архангельской области, также показал, что параметр АОГ нецелесообразно применять для контроля загрязнения воды галогенорганическими соединениями в природных экосистемах [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Орография водосборной территории Северной Двины, избыточное увлажнение, обширные бореальные леса с преимущественно морским климатом на северо-западе и субарктическим на северо-востоке, достаточная урбанизация территории располагают к аккумуляции хлор-, бром-, йод- и фторорганических соединений в поверхностных почвах и торфах болот, расположенных на водосборной территории, что, в свою очередь, способствует формированию определенного количества ГОС в водных экосистемах.

Результаты полевого мониторинга концентрации адсорбируемых галогенорганических соединений в воде Северной Двины в 2022 г. показали, что данный параметр относительно нестабилен и, главным образом, зависит от количества и качества поверхностного и грунтового стока, поступающего со всей обширной

водосборной территории, формируемого под воздействием климатических условий. Данные обстоятельства, безусловно, препятствуют определению предельно допустимой концентрации галогенорганических соединений в речной воде.

Условно “фоновый” уровень АОГ в речной воде в 2022 г. выше сброса сточных вод АО “Архангельский ЦБК” при выборке значений АОГ ($n = 87$) составил 31.8 ± 8.2 мкг/л при максимальном и минимальном значениях АОГ в воде 13.2 и 58.0 мкг/л соответственно, в 500 м ниже сброса сточных вод АО “Архангельский ЦБК” при выборке значений АОГ ($n = 24$) составил 34.3 ± 3.2 мкг/л при максимальном и минимальном значениях АОГ в речной воде 14.9 и 71.0 мкг/л соответственно.

Особенности формирования АОГ в водной толще реки и сравнительно малый вклад ($\leq 1.5\%$) АОГ со сточными водами АО “Архангельский ЦБК” в общий природный сброс АОГ с речной водой не позволяют выявить какое-либо влияние сточных вод предприятия на изменение природного/естественного фона ГОС в речной воде.

В международной практике параметр – концентрация адсорбируемых галогенорганических соединений в водной среде нашел широкое законодательное применение для контроля качества сточных вод предприятий в различных отраслях промышленности. Установленные нормы для параметра АОГ в промышленных сточных водах обязывают предприятия совершенствовать действующие и внедрять современные экологически безопасные технологии производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бреховских В.Ф., Волков З.В.* Проблемы качества поверхностных вод в бассейне Северной Двины. М.: Наука, 2003. 233 с.
2. *Брусиловский С.А., Дворов В.И.* Некоторые черты геохимии фтора в термальных и других типах природных вод // Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. М.: Недра, 1967. С. 298–308.
3. Гидрология устьевой области Северной Двины / Под ред. *М.И. Зотина*. М.: Гидрометеиздат, 1965. 376 с.
4. *Гордеев В.В., Шевченко В.П., Коробов В.Б., Коченкова А.И., Стародымова Д.П., Белоруков С.К., Лохов А.С., Яковлев А.Е., Чульцова А.Л., Золотых Е.О., Лобковский Л.И.* Концентрация химических элементов в воде и взвеси реки Северная Двина и годовой валовый сток в Белое море // Докл. наук о Земле. 2021. Т. 500. № 1. С. 787–793.
5. *Гордеев В.В., Шевченко В.П., Новигацкий А.Н., Коченкова А.И., Стародымова Д.П., Лохов А.С., Белоруков С.К., Яковлев А.Е.* Зона перехода река–море (маргинальный фильтр) реки Северная Двина как эффективная ловушка речного осадочного вещества на пути в открытую зону Белого моря // Океанология. 2022. Т. 62. № 2. С. 221–230.
6. *Королева Т.А., Вельямидова А.В., Колпакова Е.А.* Интегральный параметр контроля качества воды – концентрация адсорбируемых галогенорганических соединений // Экология и пром-сть России. 2023. Т. 27. № 8. С. 36–41.
7. *Коченкова А.И., Новигатский А.Н., Гордеев В.В., Коробов В.Б., Белоруков С.К., Лохов А.С., Яковлев А.Е.* Особенности сезонного распределения взвеси и органического углерода по данным обсерватории “маргинальный фильтр реки Северная Двина” // Океанологические исследования. 2018. Т. 46. № 2. С. 96–111.
8. *Кузнецов В.С., Мискевич И.В., Зайцева Г.Б.* Гидрохимическая характеристика крупных рек бассейна Северной Двины. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 195 с.
9. *Луначев Ю.В., Макарова Т.А.* Проникновение морских вод в рукава дельты Северной Двины и его возможные изменения // Тр. ГОИН. 1976. Вып. 172. С. 117–125.
10. *Макарова Т.А.* Сток и уровни воды в устьевой области Северной Двины и их возможные изменения // Тр. ГОИН. 1976. Вып. 172. С. 110–117.
11. *Малов А.И.* Подземные воды Юго-Восточного Беломорья: формирование, роль в геологических процессах. Екатеринбург: Уро РАН, 2003. 234 с.
12. *Мягченко А.П., Портянко В.Ф.* Содержание фторидов в водах Северного Приазовья // Гигиена и санитария. 1985. № 10. С. 58–59.
13. Общая гидрология: учебник / Под ред. *А.Д. Добровольского, М.И. Львовича*. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 462 с.
14. Погода и климат. <https://www.pogodaiklimat.ru> (дата обращения: 15.11.2023)
15. Information Technology Handbook on Best Available Technologies ITН-2023. Production of Pulp. Paper

- and Board (In Russian). https://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=2101&etkstructure_id=1872 (дата обращения: 19.02.2023)
16. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 174 с.
 17. Сводка измерений по гидропосту с. Усть-Пинега на р. Северная Двина. <https://allrivers.info/gauge/severnaya-dvina-ust-pinega> (дата обращения: 15.11.2023)
 18. Atashgahi S., Häggblom M.M., Smidt H. Organohalide respiration in pristine environments: implications for the natural halogen cycle // *Environ. Microbiol.* 2018. V. 20. № 3. P. 934–948.
 19. Avino P., Capannesi G., Rosada A. Source identification of inorganic airborne particle fraction (PM 10) at ultratrace levels by means of INAA short irradiation // *Environ. Sci. Pollution Res.* 2014. V. 21. P. 4527–4538.
 20. Benavent N., Mahajan A.S., Li Q. et al. Substantial contribution of iodine to Arctic ozone destruction // *Nature Geo-sci.* 2022. V. 15. № 10. P. 770–773.
 21. Berry W.L., Wallace A. Toxicity: The concept and relationship to the dose response curve // *J. Plant Nutrition Soil Sci.* 1981. V. 3. P. 13–19.
 22. Bidleman T.F., Andersson A., Jantunen L. et al. A review of halogenated natural products in Arctic, Subarctic and Nordic ecosystems // *Emerging Contaminants.* 2019. V. 5. P. 89–115.
 23. Biester H., Keppler F., Putschew A. et al. Halogen retention, organohalogens, and the role of organic matter decomposition on halogen enrichment in two Chilean peat bogs // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. № 7. P. 1984–1991.
 24. Campanella L., Crescentini G., Avino P., Moauro A. Determination of macrominerals and trace elements in the alga *Spirulina platensis* // *Analisis.* 1998. V. 26. № 5. P. 210–214.
 25. Chen B. et al. Methods for total organic halogen (TOX) analysis in water: Past, present, and future // *Chem. Engineering J.* 2020. V. 399. № article 125675.
 26. Dinu M., Moiseenko T., Baranov D. Snowpack as indicators of atmospheric pollution: the Valday upland // *Atmosphere.* 2020. V. 11. № 5. P. 462.
 27. Du Z., Ding S., Xiao R., Fang C., Song W., Jia R., Chu W. Does Snowfall Introduce Disinfection By-product Precursors to Surface Water // *Environ. Sci. Technol.* 2022. V. 56. № 20. P. 14487–14497.
 28. Dulka J.J., Risby T.H. Ultratrace metals in some environmental and biological systems // *Analytical Chem.* 1976. V. 48. № 8. P. 640A–653A.
 29. Edmonds M., Grattan J., Michnowicz S. Volcanic gases: silent killers // *Observing the Volcano World: Volcano Crisis Communication.* 2018. P. 65–83.
 30. Field J., Sierra-Alvarez R. Natural production of organohalide compounds in the environment // *Organohalide-Respiring Bacteria.* 2016. P. 7–29.
 31. Finkel R.C., Langway C.C., Clausen H.B. Changes in precipitation chemistry at Dye 3, Greenland // *J. Geophys. Res. Atmospheres.* 1986. V. 91. Is. D9. P. 9849–9855.
 32. George C., Ammann M., D’Anna B. et al. Heterogeneous photochemistry in the atmosphere // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 10. P. 4218–4258.
 33. Goto-Azuma K., Koerner R.M., Demuth M.N., Watanabe O. Seasonal and spatial variations of snow chemistry on Mount Logan, Yukon, Canada // *Annals of Glaciol.* 2006. V. 43. № 1. P. 177–186.
 34. Gribble G.W. Amazing organohalogens: Although best known as synthetic toxicants, thousands of halogen compounds are, in fact, part of our natural environment // *Am. Sci.* 2004. T. 92. № 4. P. 342–349.
 35. Gribble G.W. Naturally occurring organohalogen compounds – A comprehensive Review. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* 121. 2023. 546 p.
 36. Gustavsson M. et al. Organic matter chlorination rates in different boreal soils: the role of soil organic matter content // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 3. P. 1504–1510.
 37. Kinani A., Kinani S., Richard B., Lorthioy M., Bouchonnet S. Formation and determination of organohalogen by-products in water. Pt I. Discussing the parameters influencing the formation of organohalogen by-products and the relevance of estimating their concentration using the AOX (adsorbable organic halide) method // *TrAC Trends in Analytical Chem.* 2016. V. 85. № 4. P. 273–280.
 38. Krebs R.E. The History and Use of Our Earth’s Chemical Elements: A Reference Guide. Greenwood Publishing Group. Westport, 2006. 90 p.
 39. A.C., Ravel B. Abiotic bromination of soil organic matter // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. № 22. P. 13350–13359.
 40. Lijuan J., Baoliang C. Natural origins, concentration levels, and formation mechanisms of organohalogens in the environment // *Progress in Chem.* 2017. V. 29. № 9. P. 1093.
 41. Russo M.V., Notardonato I., Rosada A., Ianiri G., Avino P. Halogenated Volatile Organic Compounds in Water Samples and Inorganic Elements Levels in

- Ores for Characterizing a High Anthropogenic Polluted Area in the Northern Latium Region (Italy) // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. V. 18. № 4. № article 1628.
42. *Spólnik G., Wach P., Wróbel Z. et al.* 2-Iodomalonaldehyde is an abundant component of soluble organic iodine in atmospheric wet precipitation // Sci. Total Environ. 2020. V. 730. № article 139175.
43. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) (2019) Text and Annexes. [http://www.pops.int/The_Convention/Overview/Text_of_the_Convention/ tabid/ 2232/ Default. aspx](http://www.pops.int/The_Convention/Overview/Text_of_the_Convention/tabid/2232/Default.aspx). Accessed 15 September 2021/
44. *Whitlow S., Mayewski P.A., Dibb J.E.* A comparison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the South Pole and Summit // Atmospheric Environment. Pt A. General Topics. Greenland, 1992. V. 26. Is.11. P. 2045–2054.
45. *Xu R., Xie Y., Tian J. et al.* Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: a review of sources and removal technologies // J. Cleaner Production. 2021. V. 283. № article 124645.

Monitoring of organohalogen compounds in the Northern Dvina River using the parameter of mass concentration of adsorbed organically bound halogens

T. A. Koroleva^{a,*}, V. M. Bykov^a, E. A. Moskalyuk^b, E. V. Korepina^b

^a*N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk 163020 Russia*

^b*JSC “Arkhangelsk Pulp and Paper Mill”, Novodvinsk, 164900 Russia*

**e-mail: tataak@mail.ru*

The study of the water of the largest river in the European North of Russia, the Northern Dvina, for the content of organohalogen compounds (OHC) was carried out by monitoring the mass concentration of adsorbed organically bound halogens (AOH) in the section of the river accepted as “conditionally clean” and 500 m downstream of the discharge point of treated wastewater from an integrated pulp and paper mill. At the same time, a study was carried out on the influence of river runoff, the amount of precipitation, and air temperature on the variability of the AOH parameter and the amount of AOH discharged with the river runoff during 2022. The analysis of the obtained data indicates that this parameter is relatively unstable and directly depends on the quantity and quality of surface and groundwater runoff of the river coming from the entire catchment area. These circumstances, of course, hinder the determination of the maximum permissible concentration of organohalogen compounds in the reservoir. The conventional “background” level of AOH in river water in 2022 upstream of the wastewater discharge site of Arkhangelsk Pulp and Paper Mill JSC with AOH values sampled $n = 87$ was $31.8 \pm 8.2 \mu\text{g/l}$ with maximum and minimum values of $13.2 \mu\text{g/l}$ and $58.0 \mu\text{g/l}$, respectively; 500 m downstream of the plant’s wastewater discharge with AOH values sampled $n = 24$ was $34.3 \pm 3.2 \mu\text{g/l}$ with maximum and minimum values of $14.9 \mu\text{g/l}$ and $71.0 \mu\text{g/l}$, respectively. The peculiarities of the formation of the AOH level in water and the relatively small contribution, $\leq 1.5\%$, brought in with the wastewater of the plant to the total natural discharge of AOH in the studied section of the river do not allow us to identify any influence of wastewater on the change in the natural background of organohalogen compounds in the water of the Northern Dvina River.

Keywords: Northern Dvina River, industrial wastewater, organohalogen compounds, mass concentration of adsorbed organically bound halogens, river water discharge, maximum permissible concentration.