

УДК 504.054

**Вельямидова А.В., Троянская А.Ф.,
Колпакова Е.С., Никитина И.А.**

*Институт экологических проблем Севера Уральского отделения
Российской академии наук (г. Архангельск)*

УСТОЙЧИВЫЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА СВЯТОЕ НА ТЕРРИТОРИИ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

A. Velyamidova, A. Troyanskaya, E. Kolpakova, I. Nikitina
*Institute of Environmental Problems of the North, Ural Branch
of Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk*

PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS OF LAKE SVYATOYE IN THE ARKHANGELSK REGION

Аннотация. В статье приводятся результаты исследования распространенности устойчивых хлороорганических соединений на территории Архангельской области в условиях развитого лесопромышленного комплекса. На примере озера Святое, расположенного на юго-западе Архангельской области, выявлено накопление в донных осадках высоких концентраций гексахлорбензола, относящегося к стойким органическим загрязнителям, и пентахлорфенола. Показана связь загрязнения донных осадков этими хлороорганическими соединениями с формированием источников вторичного загрязнения на водосборной площади озера от применения в качестве биоцида отечественного диоксинсодержащего препарата пентахлорфенолята натрия.

Ключевые слова: загрязнение, Архангельская область, озерные осадки, гексахлорбензол, пентахлорфенол, газовая хроматография.

Abstract. We present the results of the study of distribution of persistent organochlorine compounds in the Arkhangelsk region under conditions of a developed timber industry. By the example of Lake Svyatoye located in the southwest of the Arkhangelsk region, accumulation of high concentrations of hexachlorobenzene (belonging to persistent organic pollutants) and pentachlorophenol in bottom sediments was detected. The relationship between contamination of bottom sediments by the above-mentioned organochlorine compounds with the formation of secondary pollution sources in the catchment area of the lake resulting from application of home-produced dioxin-containing sodium pentachlorophenolate as a biocide is revealed.

Key words: pollution, Arkhangelsk region, lake sediments, hexachlorobenzene, pentachlorophenol, gas chromatography.

Стойкие органические загрязнители (СОЗ) относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды, обладая высокой токсичностью, способностью к переносу на большие расстояния, накоплению и стабильностью в природных средах. Предотвращение загрязнения СОЗ осуществляется в рамках различных международных соглашений, примером которых является Стокгольмская конвенция о СОЗ, вступившая в силу в мае 2004 г. [13]. В Российской Федерации конвенция ратифицирована в августе 2011 г. [12]. Изучение распространения и «судьбы» этих соединений в компонентах природных экосистем относится к комплексу мер по снижению их негативного воздействия на окружающую среду. Гексахлорбензол (ГХБ) входит в перечень стойких органических загрязнителей. ГХБ широко распространен в окружающей среде, так как непреднамеренно образуется в технологических процессах различных отраслей промышленности, включая сжигание/горение органического сырья, а также как целевой продукт производился и применялся в прошлом в сельском хозяйстве и органическом синтезе [7].

© Вельямидова А.В., Троянская А.Ф., Колпакова Е.С., Никитина И.А., 2012.

Работа выполнена при финансовой поддержке инициативного проекта УрО РАН № 12-У-5-1014.

Так, наряду с полихлорированными дибензо-*p*-диоксинами и дибензофуранами (ПХДД/ПХДФ), также относящимися к категории СОЗ, гексахлорбензол присутствовал в составе примесей (3,0 %) в отечественном препарате пентахлорфенолята натрия (ПХФН), содержащего 83,3 % основного вещества в пересчете на пентахлорфенол [6]. Препарат длительное время применялся в качестве биоцида преимущественно для антисептирования древесины в Архангельской области с развитым лесопромышленным комплексом, что привело к образованию вторичного загрязнения почв на территориях лесозаводов остаточными количествами ПХФН по типу «горячих точек» [14]. В результате обследования промплощадки Коношского лесозавода, применявшего ПХФН вплоть до 90-х гг. прошлого века, в рамках выполнения инвентаризации ПХДД/ПХДФ, установлено, что в современных почвах остаточные хлорароматические компоненты препарата представлены в основном гексахлорбензолом (более 90 %) [3]. В озерных и речных донных осадках под влиянием загрязненной территории найден высокий уровень содержания ГХБ с сохранением его доминирующего положения относительно других компонентов ПХФН по аналогии с почвами [4].

Для оценки уровня загрязнения озерных осадков под влиянием Коношского лесозавода были проведены исследования донных осадков водных экосистем, удаленных от прямого специфического источника, связанного с применением отечественного ПХФН. В качестве референтных были отобраны пробы осадков в озере Святое, гидрографически связанного с рекой Волошка в ее верхнем течении и расположенного в 40 км в юго-западном направлении от лесозавода (рис.1). Озеро Святое удалено от крупных транспортных магистралей, а на его водосборной территории расположены жилые деревни, преимущественно с северной и западной сторон.

Озеро Святое по морфометрическим характеристикам относится к малым озерам (площадь водного зеркала 2,11 км²), является мелководным (средняя глубина 3,6 м),

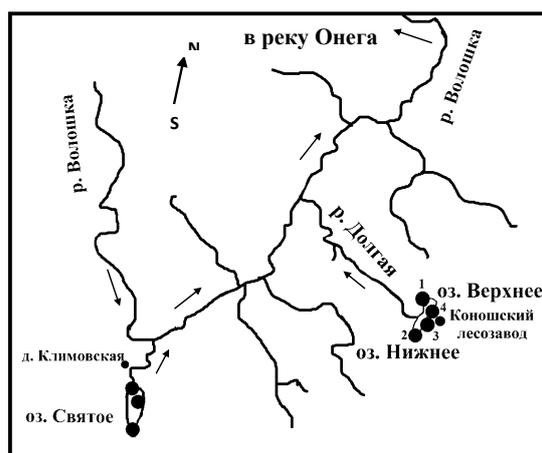


Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб озерных осадков.

проточным со средней величиной условного водообмена (4,6), верховым при относительно большой площади водосбора (125 км²). Отбор проб поверхностного слоя (0-10 см) озерных осадков был выполнен в ходе экспедиционных работ в 2002 г. в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.01-80 [1].

В качестве целевых хлорорганических соединений (ХОС) в данной работе определяли гексахлорбензол (примесь в составе ПХФН) и пентахлорфенол. Извлечение целевых ХОС из воздушно-сухих образцов донных осадков проводили методом ускоренной жидкостной проточной экстракции горячей смесью органических растворителей (гексан/ацетон) при температурах ниже точки кипения. Перед экстракцией в исследуемый образец вносили внутренний стандарт – имитатор декахлорбифенил (ПХБ 209, CAS 2051-24-3, Supelco, США). Полученный экстракт обрабатывали гидроксидом натрия для разделения на фракции нейтральных и кислых соединений.

Органическую фазу, содержащую соединения нейтрального характера, включая ГХБ, очищали от сопутствующих органических примесей методом адсорбционной колоночной хроматографии с использованием многослойных колонок. Наполнение адсорбционной колонки состояло из слоев силикагеля, импрегнированного концентрированной серной кислотой, и основного оксида алюминия,

разделенных безводным сульфатом натрия. В качестве элюента использовали смесь гексан/дихлорметан (98/2 % об.).

Для извлечения хлорфенольных соединений (ХФС), в т. ч. ПХФ, щелочной раствор, содержащий соединения кислого характера, рекстрагировали гексаном. Остаток анализируемого образца донных осадков после экстракции обрабатывали 20%-ным раствором NaOH, дополнительно выделяя ХФС, включая ПХФ. Извлеченные хлорфенольные соединения дериватизировали уксусным ангидридом согласно работе [10]. Количественное определение и идентификацию ГХБ, а также продуктов дериватизации ПХФ проводили методом капиллярной газовой хроматографии с электрозахватным детектированием («Кристалл 5000.1», СКБ «Хроматэк»; «Цвет-800», ОАО «Цвет»; Россия) при программировании температур термостатов колонок. Нижний предел обнаружения: ГХБ – 0,1 нг/г воздушно-сухого вещества (в.с.в.), ПХФ – 1 нг/г в.с.в., $C_{\text{орг}}$ – 0,01 %.

Анализ донных осадков на содержание органического углерода проводили методом сухого сжигания пробы с последующим газохроматографическим разделением продуктов пиролиза (С,Н,Н-анализатор «Hewlett-Packard», США). Гранулометрический состав донных осадков определяли методом непрерывного водно-механического анализа [2]. Определение содержания ПХДД/ПХДФ в донных осадках проводилось в Институте проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва) в аккредитованной лаборатории аналитической экотоксикологии по методике ПНДФ 16.1:2:2.2.56–08.

Гексахлорбензол был обнаружен во всех отобранных пробах донных осадков в концентрациях 257, 325 и 718 нг/г в.с.в. Количество ГХБ, нормализованное на органическое вещество, составляло 4180, 4630 и 13800 нг/г $C_{\text{орг}}$. Выявленные уровни содержания гексахлорбензола оказались даже более высокими по сравнению с концентрациями, найденными в донных осадках озер Нижнее/Верхнее, подверженных прямому воздействию загрязненной территории Коношского лесозаво-

да – от 84 до 293 нг/г. Как показано на рис. 2, максимальный уровень содержания ГХБ (718 нг/г) найден в пробе осадков, отобранной на локальном участке северной части оз. Святое вблизи крупного населенного пункта (деревни Климовская). При узком диапазоне концентраций $C_{\text{орг}}$ (от 5,21 до 7,79 %) в озерных осадках для этой пробы характерна и наибольшая нагрузка гексахлорбензола на органическое вещество (13800 нг/г $C_{\text{орг}}$), сопоставимая с ГХБ/ $C_{\text{орг}}$ (от 18500 до 22300 нг/г $C_{\text{орг}}$) в осадках озер Нижнее/Верхнее; в остальных пробах донных осадков Святого – значения отношения ГХБ/ $C_{\text{орг}}$ были в 3 раза меньше.

Полученные данные позволяют предполагать присутствие на водосборной площади озера источников поступления ГХБ в водную среду. Накопление столь больших количеств гексахлорбензола было обусловлено высокой удерживающей способностью донных осадков по отношению к этому гидрофобному устойчивому к деградации загрязнителю. В отличие от песчано-гравийных осадков озёр Нижнее/Верхнее с низким уровнем содержания органического вещества (преимущественно не более 1,48 %), исследованные осадки в озере Святое были представлены пелито-алевритовыми илами при более высоком уровне $C_{\text{орг}}$. При этом на долю тонкодисперсной фракции с размером частиц < 0,001 мм приходилось от 10,35 до 18,38 %, что на 1-2 порядка превышало её вклад в составе донных отложений озёр, подверженных влиянию Коношского лесозавода.

Наряду с гексахлорбензолом, во всех отобранных осадках озера Святое был обнаружен и пентахлорфенол в концентрациях 31, 45 и 168 нг/г в.с.в, сопоставимых с уровнями содержания, найденными в осадках озёр Нижнее/Верхнее (от 22 до 213 нг/г в.с.в). Важным является тот факт, что по аналогии с загрязненными почвами на промплощадке Коношского лесозавода и с донными осадками под её влиянием, из проб осадков озера Святое (рН 6,6–7,5) ПХФ преимущественно (до 95,8 %) извлекался прямой экстракцией смесью органических растворителей. При вышепри-

веденных величинах рН (основного фактора, определяющего поведение ионогенных соединений в окружающей среде) пентахлорфенол, будучи более мобильным и биодоступным [8; 11] по сравнению с нейтральным ГХБ, подвергался деградации в результате биохимических реакций, что приводило к более значимому снижению его концентраций в донных осадках в условиях малой проточности озер. Сохранялось доминирующее положение ГХБ, в 2-16 раз превышающего концентрации пентахлорфенола, характерное для речных и озерных осадков, подверженных прямому влиянию загрязненных территорий остаточными количествами ПХФН [4].

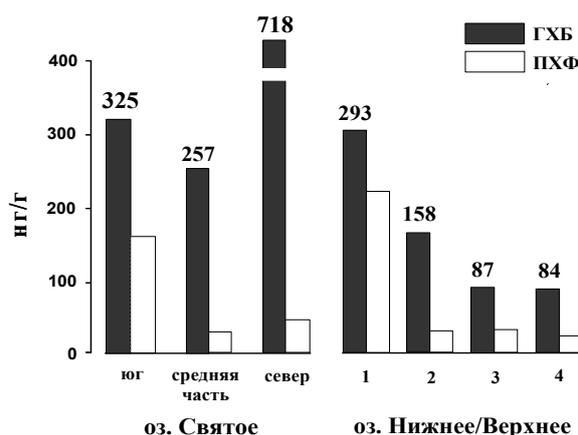
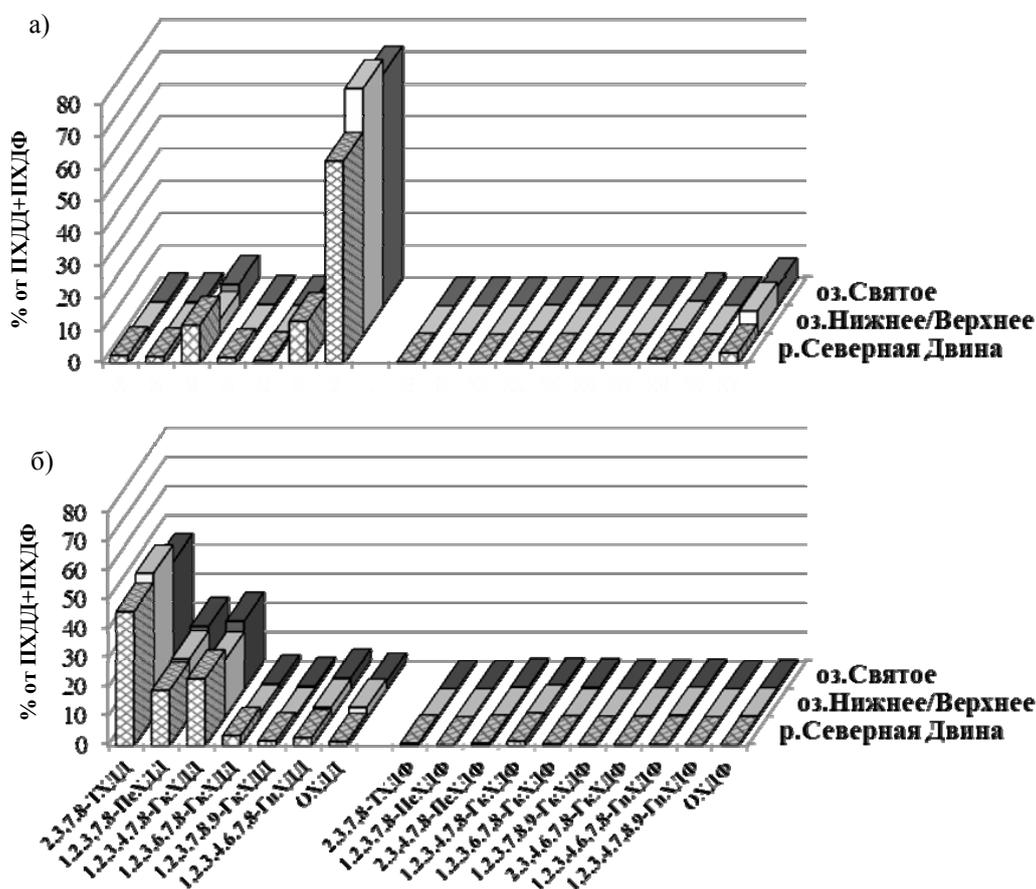


Рис. 2. Количественное содержание ГХБ и ПХФ в озерных осадках



ТХДД – тетрахлордibenзо-*n*-диоксины, ПеХДД – пентахлордibenзо-*n*-диоксины, ГкХДД – гексахлордibenзо-*n*-диоксины, ГпХДД – гептахлордibenзо-*n*-диоксины, ОХДД – октахлордibenзо-*n*-диоксин, ТХДФ – тетрахлордibenзофураны, ПеХДФ – пентахлордibenзофураны, ГкХДФ – гексахлордibenзофураны, ГпХДФ – гептахлордibenзофураны, ОХДФ – октахлордibenзофуран

Рис. 3. Нормализованные изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ в массовых концентрациях (а) и в I-TEQ (б) в речных и озерных осадках

В пробе осадков в северной части озера Святое обнаружено высокое содержание ПХДД/ПХДФ, сопоставимое с концентрациями, найденными возле территорий лесозаводов в приливном устье Северной Двины [5]. При общей концентрации ПХДД/ПХДФ 2127 пг/г в.с.в. и 61,29 пг/г в единицах эквивалентной токсичности (I-TEQ) осадки оценивались как загрязненные [9]. Убедительным доказательством связи загрязнения озера Святое гексахлорбензолом с применением ПХФН является выявленная идентичность профилей ПХДД/ПХДФ в осадках озёр Святое, Нижнее/Верхнее и устья Северной Двины (рис. 3), отражающих характерные «отпечатки пальцев» отечественного препарата.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что загрязнение донных осадков озера Святое гексахлорбензолом обусловлено его поступлением в составе остаточных компонентов ПХФН с водосборных площадей. В период интенсивного применения препарата на Коношском лесозаводе для антисептирования экспортных пиломатериалов население близлежащих населенных пунктов практиковало его использование как для хозяйственных целей, связанных с обработкой деревянных конструкций, хозяйственных построек из древесины и др., в качестве пестицида на частных сельскохозяйственных угодьях, так и при заготовке древесины с целью предотвращения гниения при длительном её хранении, что и привело к созданию на водосборных территориях локальных очагов вторичного загрязнения донных осадков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. Межгосударственный стандарт. – М.: Госкомитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, 1980. – 5 с.
2. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. – М.: Наука, 1967. – 124 с.
3. Троянская А.Ф., Вельямидова А.В. Современное состояние почв по загрязнению устойчивыми хлорорганическими соединениями от применения пентахлорфенолята натрия на территории Архангельской области // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2009. – № 1. – С. 108-115.
4. Троянская А.Ф., Вельямидова А.В. Современное состояние донных осадков бассейна реки Онеги по загрязнению хлорорганическими соединениями // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2009. – № 2. – С. 111-119.
5. Троянская А.Ф. и др. Экологические последствия применения пентахлорфенолята натрия на деревообрабатывающих предприятиях Архангельской области // Диоксины – супертоксиканты XXI века. – М.: ВИНТИ, 1998. – № 3. – С. 1-9.
6. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А. Содержание токсичных примесей в промышленных полихлорфенольных препаратах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 12. – С. 225-231.
7. Barber J., Sweetman A., Jones K. Hexachlorobenzene – Sources, environmental fate and risk characterization. Science dossier. Euro Chlor, Brussels, Belgium. 2005. – 116 p.
8. Fingler S., Drevenkar V., Frobe Z. Sorption of chlorophenolates in soils and aquifer and marine sediments // Environ. Contam. Toxicol. – 2004. – V. 48. – P. 32-39.
9. Holoubek I. et al. PAHs, PCBs and PCDD/Fs in sediment samples from Morava and Danube River catchment areas // Short papers of the 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Vienna, Austria. – 1993. – V. 12. – P. 301-304.
10. Paasivirta J. et al. Organic chlorine compounds in lake sediments // Chemosphere. – 1990. – V. 21. – № 12. – P. 1355-1370.
11. Shellenberg K., Leuenberger C., Schwarzenbach R. P.Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials // Environ. Sci. Technology. – 1984. – V. 18. – P. 652-657.
12. Stockholm Convention. Countries.Status of Ratifications [Электронный ресурс] // Stockholm Convention: [Сайт]. URL: <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatification/tabid/252/language/en-US/Default.aspx>.
13. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Text and annexes // UNEP Chemicals. – 2001. – 43 p.
14. Troyanskaya A.F. et al. Contamination of natural matrixes with persistent organic pollutants as a result of wood treatment in the northern regions of Russia // Organohalogen Compounds. – 2003. – V. 62. – P. 61-64.