

РАЗДЕЛ II. ХИМИЯ

УДК 504.054

Троянская А.Ф., Колпакова Е.С., Вельямидова А.В.

*Институт экологических проблем
Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск)*

УСТОЙЧИВЫЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ОЗЕРА СВЯТОЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ФАКТОРА ВРЕМЕНИ *

A. Trojanskaya, E. Kolpakova, A. Velyamidova

*Institute of Environmental Problems of the North, Ural Branch,
Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk)*

PERSISTENT ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS OF LAKE SVYATOYE UNDER THE INFLUENCE OF TIME FACTOR

Аннотация. Представлены результаты наблюдений (с 2002 по 2009 г.) за уровнями содержания устойчивых хлорорганических соединений в донных осадках озера Святое, подверженного влиянию вторичных источников, сформированных на его водосборной территории от применения в прошлом пентахлорфенолята натрия в качестве биоцида. Выявлены тенденции к снижению концентраций токсичных хлорароматических компонентов препарата — пентахлорфенола, гексахлорбензола, полихлорированных диоксинов и фуранов.

Ключевые слова: Архангельская область, малое озеро, донные осадки, пентахлорфенол, гексахлорбензол, полихлорированные диоксины и фураны.

Abstract. Presented are results of the monitoring (2002-2009) of the concentration levels of persistent organochlorine compounds in bottom sediments of Lake Svyatoye, exposed to secondary sources, formed in its catchment area from the previous use of pentachlorophenol sodium salt as biocide. Tendencies for decrease of concentrations of toxic chloroaromatic components of the biocide (pentachlorophenol, hexachlorobenzene, polychlorinated dioxins and furans) are revealed.

Key words: Arkhangelsk region, small lake, bottom sediments, pentachlorophenol, hexachlorobenzene, polychlorinated dioxins and furans.

В настоящее время в странах и регионах с развитым лесопромышленным комплексом актуальной экологической проблемой является вторичное загрязнение окружающей среды устойчивыми высокотоксичными хлорорганическими соединениями (ХОС), источники которых в виде загрязненных территорий были сформированы в годы интенсивного применения хлорфенольных антисептиков в целях ресурсосбережения [21; 14]. В Архангельской области, вплоть до 90-х гг. прошлого века, в течение трех десятилетий для защиты древесины от биопоражений применялся технический препарат пентахлорфенолята натрия (ПХФН) отечественного производства, содержащий, кроме основного вещества — пентахлорфенола (ПХФ), примеси гек-

© Троянская А.Ф., Колпакова Е.С., Вельямидова А.В., 2013.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-5-1014 и Программы Президиума УрО РАН № 12-П-5-1021.

сахлорбензола (ГХБ), полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и фуранов (ПХДД/ПХДФ) [9; 8], относящихся к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ) [18]. Эти токсичные липофильные ($\log_{10} K_{ow} > 5$) соединения способны длительное время сохраняться и циркулировать в компонентах природных экосистем и по трофическим цепям, особенно в регионах с продолжительным холодным периодом. Высокие уровни содержания остаточных количеств хлорароматических компонентов препарата были выявлены в почвах на промплощадках деревообрабатывающих предприятий региона и на водосборных площадях водотоков в районах его широкого применения, а также в донных осадках в бассейнах северных рек по прошествии 5-12 лет после прекращения использования ПХФН в связи с запретом его применения [10; 20]. В то же время соединения с подобными свойствами не являются абсолютно устойчивыми и со временем могут разрушаться в окружающей среде под влиянием различных естественных абиотических и биотических процессов, направленность и интенсивность которых определяется не только физико-химическими свойствами самих химических веществ, но и климатическими особенностями района, гидрологическими и гидродинамическими особенностями водных экосистем и т. д. [19].

В настоящей работе приведены результаты изучения «судьбы» хлорароматических компонентов ПХФН, отличающихся по физико-химическим свойствам, в донных осадках озера Святое, подверженного влиянию рассеянных источников вторичного загрязнения пентахлорфенолятом натрия, впервые выявленного нами в 2002 г. [1]. Озеро Святое, расположенное на юго-западе Архангельской области, относится к мелководным малым верховым озерам со средней величиной условного водообмена (4,6) и относительно большой площадью водосбора (125 км²). В составе озерно-речной системы Святое гидрографически связано с рекой Волошка (бассейн р. Онега) и является среднепроточным. Приток водных масс в озеро осуществляется через ручьи преимущественно в его южной

и западной частях. Наиболее крупный массив жилых населенных пунктов расположен вдоль северного и западного побережий озера. Для проведения наблюдений были выбраны три локальных участка, расположенные в северной (I), восточной (II) и южной (III) частях акватории озера (см. рис. 1).

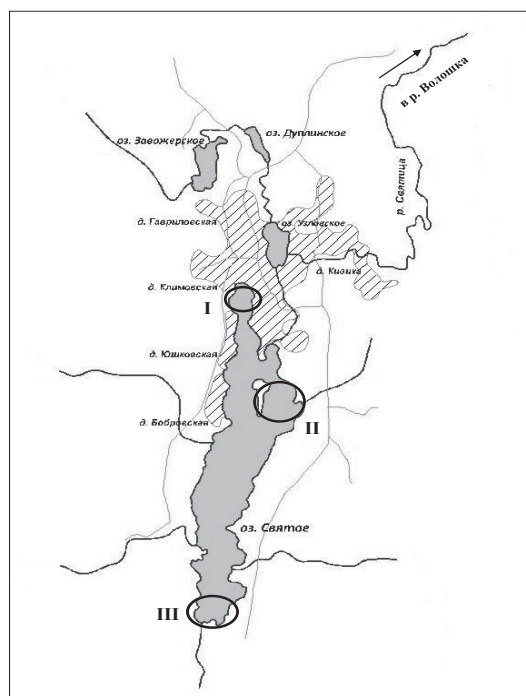


Рис. 1. Карта-схема расположения локальных участков отбора проб озерных осадков

Пробы поверхностного слоя (0-10 см) донных осадков были отобраны в ходе экспедиционных работ в 2002, 2008 и 2009 г. в соответствии с требованиями [3]. Анализ проб на содержание органического углерода проводили на С,Н,N-анализаторе «Hewlett-Packard». Выделение хлорорганических соединений для целевого анализа донных осадков выполняли методом ускоренной жидкостной проточной экстракции горячей смесью органических растворителей (гексан/ацетон, 3:1) при температуре ниже точки кипения. Перед экстракцией в пробу осадков вносили внутренний стандарт — имитатор декахлорбифенил (ПХБ 209) (Method 8081B, US EPA, 2007). Остаток после экстракции дополнительно обрабатывали крепким раствором гидроксида натрия для более полного извлечения ХОС. Хлорор-

ганические соединения кислого характера извлекали из образца донных осадков прямой экстракцией смесью гексан/ацетон (легкоэкстрагируемая фракция) и после обработки остатка крепким раствором гидроксида натрия (трудноэкстрагируемая фракция) [15]. Хлорфенольные соединения (ХФС), выделенные из каждой фракции дериватизацией искусственным ангидридом в щелочной среде, анализировали на газовом хроматографе «Цвет 800» (ОАО «Цвет») с электрозахватным детектором и капиллярной кварцевой колонкой с неподвижной фазой VS-1, Витохром (30 м x 0.22 мм, 0.48 мкм). Выделенную фракцию нейтральных хлорорганических соединений после очистки методом адсорбционной колоночной хроматографии анализировали на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» (СКБ «Хроматэк»), оснащенный электрозахватным детектором и капиллярной кварцевой колонкой с неподвижной фазой ZB-5, Phenomex (30 м x 0.32 мм, 0.8 мкм). Идентификацию ПХФ и ГХБ проводили по временам удерживания, количественное определение — методами внутреннего стандарта и абсолютной калибровки, соответственно. Общее содержание ПХФ определяли суммированием его концентраций в легко- и трудноэкстрагируемых фракциях. Нижний предел обнаружения: ГХБ — 0,1 нг/г воздушно-сухого вещества (в.с.в.), ПХФ — 1 нг/г в.с.в. Анализ проб донных осадков на содержание ПХДД и ПХДФ был выполнен в аккредитованной лаборатории аналитической экотоксикологии Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва) методом хромато-масс-спектрометрии (ПНД Ф 16.1:2.2.56–08).

Результаты исследования и их обсуждение

Озерные осадки на всех обследованных участках, незначительно отличающихся глубинами (2,5–4,0 м), были представлены илами с высоким содержанием органического углерода ($C_{\text{орг}}$) — от 5,21 до 14,30 %; величина рН варьировала в диапазоне от 6,3 до 7,5. В 2002 г., по прошествии 15 лет после запрета применения хлорфенольного биоцида, в донных осадках озера Святое на всех

исследованных участках пентахлорфенол был обнаружен еще в довольно больших количествах — от 31 до 168 нг/г в.с.в. [1]. Такие же концентрации ПХФ (44–170 нг/г) были определены нами (неопубликованные данные) в донных осадках на приустьевом участке Северной Двины под влиянием прямых источников — территорий лесозаводов, загрязненных остаточными количествами ПХФН по типу «горячих точек», спустя 10 лет после прекращения антисептирования пиломатериалов пентахлорфенолятом натрия. В 2008 и 2009 г. уровни содержания ПХФ в осадках сильно изменились (рис. 2а). Так, в северной части озера концентрации пентахлорфенола сократились практически на порядок, а в восточной и южной частях акватории озера ПХФ обнаруживался на уровне предела обнаружения или в следовых количествах (менее 1 нг/г). Выявленные количества ПХФ значительно ниже существующих нормативов, например, предельного безопасного уровня содержания этого соединения в донных осадках пресноводных экосистем (124 нг/г), установленного на основании токсикологических тестов [16].

Можно предполагать, что одной из причин снижения концентраций пентахлорфенола в осадках является сокращение его запасов в почвах на водосборной площади озера в результате более интенсивного перемещения в водную среду в предыдущие годы, а остаточные количества ПХФ, связанные с органико-минеральной составляющей почв, менее мобильны к настоящему времени. Донные осадки малых озерных экосистем являются «ловушками» гидрофобных хлорорганических соединений, накопление которых в илистых осадках с высоким содержанием органического углерода, обладающих высокой сорбционной способностью, было особенно значительным в период интенсивного применения препарата ПХФН. Хотя собственно ПХФ является эффективным биоцидом, в природных условиях существуют микроорганизмы, способные его разрушать [12]. Однако процессы микробиальной деградации протекают медленно и ингибируются в случае высоких концентраций токсиканта.

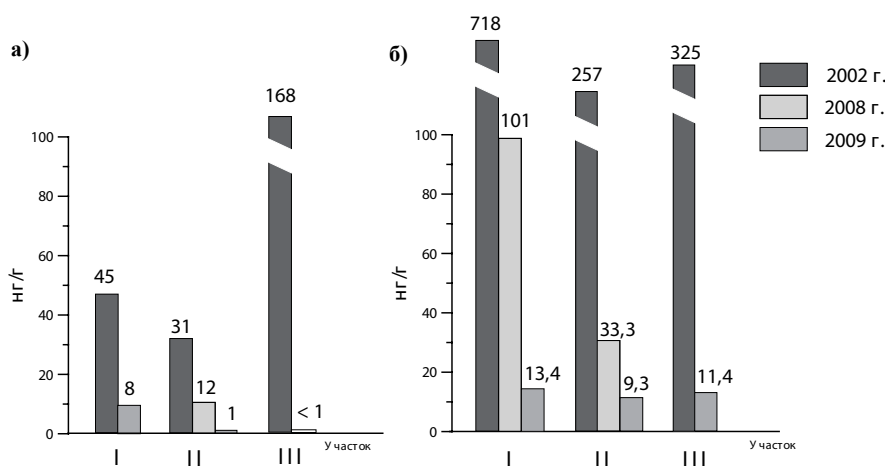


Рис. 2. Изменение концентраций ПХФ (а) и ГХБ (б) в озерных осадках

Пентахлорфенол относится к ионогенным соединениям, поведение которых в окружающей среде в значительной степени определяется величиной рН [17]. В донных осадках с рН 6,3-7,5 и рН озерной воды 6,4-7,6 [4] пентахлорфенол с величиной показателя константы кислотности (pK_a) 4,75 присутствует преимущественно в ионизированной форме, что способствует выносу его в водной фазе в условиях проточной системы озеро Святое — река Волошка. При этих значениях рН среды ПХФ обладает низкой способностью к сорбции на поверхности твердых частиц взвеси водной среды и донных осадков, а следовательно, более доступен для микроорганизмов [17].

По результатам наблюдений 2002 и 2008 гг. в среднем около трети общего количества пентахлорфенола было обнаружено в осадках в трудноэкстрагируемой фракции, т. е. в связанном состоянии с органико-минеральным комплексом осадков, затрудняющим процессы микробного разрушения. В 2009 г. ПХФ при найденных концентрациях в осадках был зафиксирован исключительно в легкоэкстрагируемой фракции, т. е. присутствовал в более доступной форме для микроорганизмов, способных дехлорировать пентахлорфенол.

Как показано на рис. 3, хроматограммы экстрактов озерных осадков, отобранных в 2009 г., характеризовались высоким количеством пиков, зарегистрированных преимущественно в области высококипящих соединений. Идентифицирован широкий

спектр ХФС, включая высокохлорированные (три- и тетра-) фенолы и метоксихлорфенолы (хлоргваяколы), представляющие промежуточные продукты микробальной деградации пентахлорфенола, протекающей в окислительно-восстановительных условиях [12], характерных для придонных горизонтов воды и поверхностных осадков озера Святое [4].

Схожие тенденции в изменении концентраций были выявлены и для гексахлорбензола. Однако в отличие от ПХФ уровни содержания этого соединения в озерных осадках за аналогичный промежуток времени сократились в меньшей степени (рис. 2б). Так, в 2002 г. на наблюдаемых участках акватории озера в пробах осадков концентрации ГХБ были чрезвычайно высокими и составляли от 257 до 718 нг/г [1]. В последующие периоды при снижении уровня загрязнения на 1-2 порядка на всех локальных участках, количества гексахлорбензола оставались еще довольно высокими (от 9,3 до 13,4 нг/г), по сравнению, например, с существующим региональным нормативом на его содержание в донных осадках — 4 нг/г [5]. Данные значения входили также в диапазон концентраций ГХБ (от 0,1 до 59,4 нг/г), найденных в 2005 г. в осадках приустьевых участка Северной Двины, подверженного воздействию локальных участков, загрязненных по типу «горячих точек» остаточными количествами ПХФН в условиях урбанизированных территорий [2].

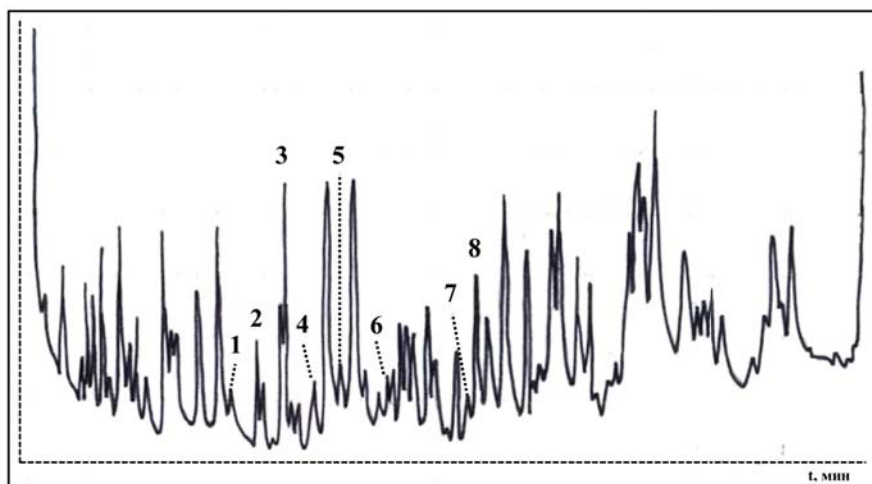


Рис. 3. Типичная хроматограмма легкоэкстрагируемых ХФС, выделенных из озерных осадков в 2009 г.:
 1 — 2,6-дихлорфенол; 2 — 2,4,6-трихлорфенол; 3 — 2,3,6-трихлорфенол (вн.ст.);
 4 — 2,4,5-трихлорфенол; 5 — 4,5-дихлоргваякол; 6 — 2,3,4,6-тетрахлорфенол;
 7 — пентахлорфенол; 8 — тетрачлоргваякол

Можно предполагать, что гексахлорбензол, будучи неионогенным гидрофобным соединением с высокой способностью сорбироваться на органическом веществе природных матриц, также перемещался на частицах озерной взвеси с водными массами из проточного озера Святое в бассейн Волошки. Хотя гексахлорбензол отличается высокой стабильностью в окружающей среде, однако, известно, что с течением времени этот токсикант тоже способен подвергаться разложению, преимущественно с участием анаэробных микроор-

ганизмов [11]. На хроматограммах нейтральных соединений, выделенных из донных осадков всех обследованных участков озера, небольшое количество пиков невысокой интенсивности, зарегистрированных до выхода ГХБ, предполагало присутствие менее хлорированных бензолов, представляющих собой продукты биodeградации собственно гексахлорбензола в анаэробных условиях по механизму восстановительного дехлорирования (рис. 4).

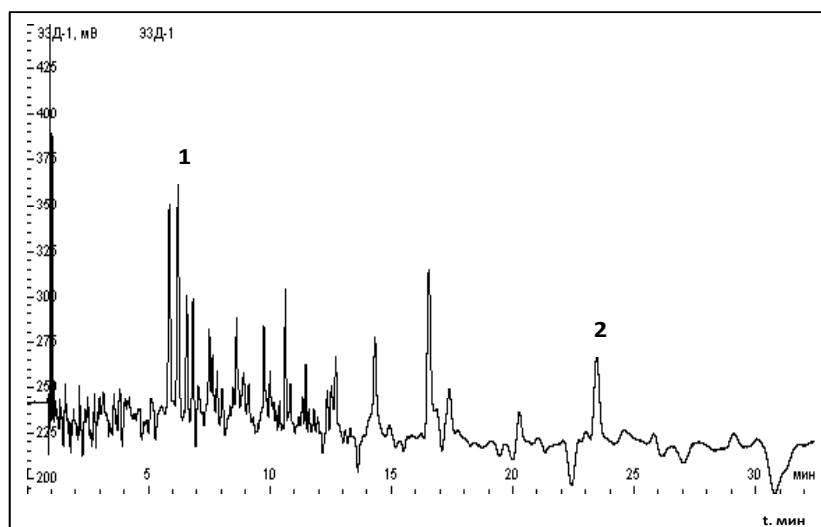
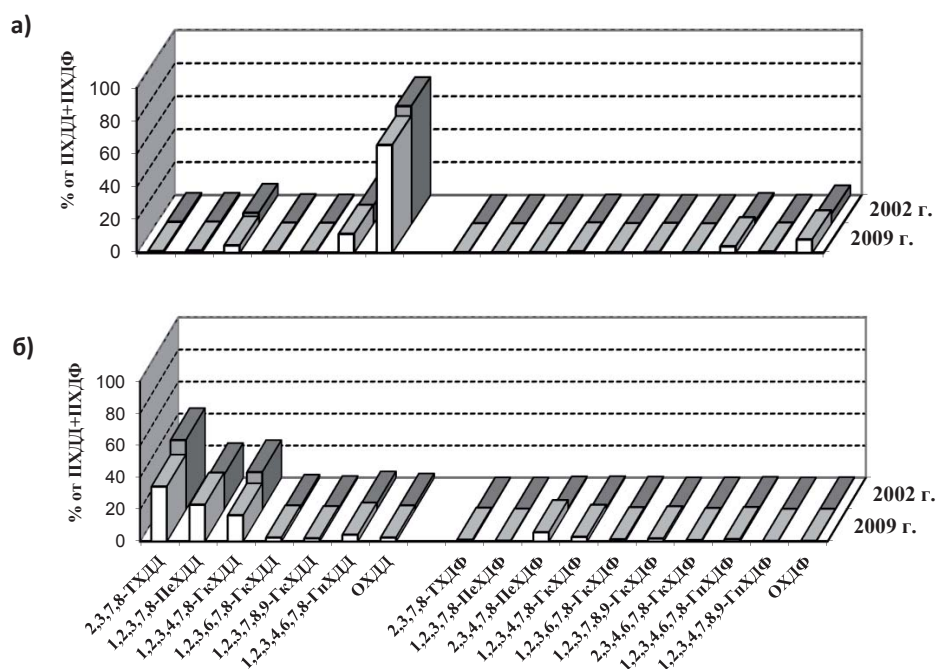


Рис. 4. Типичная хроматограмма нейтральных ХОС, выделенных из озерных осадков в 2009 г.:
 1 — гексахлорбензол; 2 — ПХБ-209 (вн.ст.)

Полихлорированные диоксины и фураны относятся к группе суперэкотоксикантов — высоколипофильных ($\log_{10} K_{ow}$ 6.40-13.4) хлорароматических соединений, чрезвычайно устойчивых в окружающей среде. Донные осадки, отобранные в 2009 и в 2002 гг. в северной части озера Святое, классифицировались как загрязненные [13] по общей концентрации токсичных и нетоксичных конгенов полихлорированных диоксинов и фуранов, составляющей 1343 пг/г и 2559 пг/г в.с.в., соответственно. Общее содержание 17-ти токсичных конгенов ПХДД/ПХДФ и концентрация в эквивалентной токсичности (WHO-TEQ) сократились почти в три раза — 825 против 2124 пг/г и 27,4 против 73,0 пг WHO-TEQ/г, соответственно. Но фактический уровень содержания оставался высоким и был сопоставим с концентрациями ПХДД/ПХДФ, выявленными в 2005 г. в осадках приливного устья Северной Двины в зонах влияния территорий, загрязненных остаточными количествами ПХФН по типу «горячих точек» [6].

Учитывая распространенность антропогенных источников загрязнения окружающей среды гексахлорбензолом, пентахлорфенолом и диоксинами, важно отметить, что в современных осадках озера Святое сохранялись основные закономерности, указывающие на связь загрязнения с применением в прошлом ПХФН отечественного производства. Так, концентрации ГХБ в 1,6-11 раз превышали содержание ПХФ, как и в 2002 г. (в 2-16 раз) [7]. Изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ в проанализированных озерных осадках в годы наблюдений были также очень близки между собой, отражая «отпечатки пальцев» пентахлорфенолята натрия с доминирующим суммарным вкладом в эквивалентную токсичность (73,4 %) трех наиболее токсичных низкохлорированных конгенов — 2,3,7,8-тетра-, 1,2,3,7,8-пента- и 1,2,3,4,7,8-гексахлорзамещенных диоксинов (рис. 5).



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

Рис. 5. Нормализованные изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ в массовых концентрациях (а) и в WHO-TEQ (б) в озерных осадках

Таким образом, выявлено снижение концентраций устойчивых хлорароматических соединений, аккумулированных в донных осадках озера Святое под влиянием многолетнего воздействия рассеянных вторичных источников загрязнения пентахлорфенолятом натрия на его водосборной площади. Наибольший эффект снижения выявлен для ионогенного пентахлорфенола, что обусловлено как дехлорированием, так и переносом этого соединения с водными массами в условиях проточности озера. Гексахлорбензол и полихлорированные диоксины и фураны, относящиеся к стойким органическим загрязнителям, более стабильным в окружающей среде, сохраняются в озерных осадках еще в больших количествах, характерных для северных водоемов под влиянием приоритетных специфичных точечных источников хлорорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ

1. Вельямидова А.В., Троянская А.Ф., Колпакова Е.С., Никитина И.А. Устойчивые хлорорганические соединения в донных осадках озера Святое на территории Архангельской области // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». — 2012. — № 2. — С. 44-48.
2. Вельямидова А.В., Троянская А.Ф., Рубцова Н.А. Определение гексахлорбензола в донных осадках Северной Двины // Экоаналитика-2009: Тезисы докладов VII Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды с международным участием, 21-27 июня 2009 г., г. Йошкар-Ола. — С. 51.
3. 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.
4. Кокрятская Н.М. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны Северо-Запада России (Архангельская область) / Н.М. Кокрятская, С.А. Забелина, А.С. Саввичев и др. // Водные ресурсы. — 2012. — Т. 39 (№ 1). — С. 78-91.
5. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга: региональный норматив. — СПб: Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов Санкт-Петербурга и Ленинградской области, 1996. — 9 с.
6. Троянская А.Ф. Основные аспекты современного состояния проблемы полихлорированных диоксинов и фуранов на субарктической территории Европейского Севера России // Экология арктических и приарктических территорий: Материалы Международного симпозиума, 6-10 июня 2010 г., г. Архангельск. — С. 47-50.
7. 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.
8. 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.
9. Троянская А.Ф., Миняев А.П. Состояние проблемы СОЗ в Архангельской области // Всероссийская конференция по проблеме стойких органических загрязнителей, г. Москва, 28-29 октября 2002 г. — М.: ЦМП, 2003. — С. 150-154.
10. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А., Никитина И.А. Загрязнение почв лесоэкспортных предприятий пентахлорфенолом // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. — 1998. — № 2-3. — С. 147-153.
11. Barber J., Sweetman A., Jones K. Hexachlorobenzene — sources, environmental fate and risk characterization // Euro Chlor Science Dossier (Belgium). — 2005. — V. 8. — 116 p.
12. Gaofeng W., Hong X., Mei J. Biodegradation of chlorophenols: a review // Chemical journal on Internet. — 2004. — V. 6. — № 10. — P. 1-67.
13. 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.
14. Isosaari P. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans contamination of sediments and photochemical decontamination of soils / Academic Dissertation. Finland, Kuopio. — 2004. — 95 p.
15. Paasivirta J., Hakala H., Knuutinen J. et al. Organic chlorine compounds in lake sediments // Chemosphere. — 1990. — V. 21. — № 12. — P. 1355-1370.
16. Pentachlorophenol: Euro Chlor risk assessment for the marine environment. OSPARCOM region — North Sea. EU, Euro Chlor. — 1999. — 43 p.
17. Shellenberg K., Leuenberger C., Schwarzenbach R.P. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials // Environ. Sci. Technol. — 1984. — V. 18. — P. 652-657.

18. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Text and annexes // UNEP Chemicals. — 2001. — 43 p.
19. Toxicological profiles / Agency for Toxic Substances & Disease Registry. Toxic Substances Portal [сайт]. URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>. (дата обращения: 28.01.2013).
20. Тройанская А.Ф., Рубцова Н., Мосеева Д., Пуnantseva Е. Contamination of natural matrixes with persistent organic pollutants a result of wood treatment in the northern regions of Russia // Organohalogen Compounds. — 2003. — V. 62. — P. 61-64.
21. Weber R., Gaus C., Tysklind M. et al. Dioxin- and POP-contaminated sites — contemporary and future relevance and challenges: overview on background, aims and scope of series // Environ. Sci. Pollut. Res. — 2008. — V. 15. — P. 363-393.