

УДК 502.175:661.163:504.45

А.Ф. Троянская, А.В. Вельямидова

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

Троянская Антонина Федоровна родилась в 1946 г., окончила в 1968 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, заведующий лабораторией экоаналитических исследований Института экологических проблем Севера УрО РАН. Имеет более 120 печатных трудов в области рационального природопользования при химической переработке древесины и химического загрязнения окружающей среды.
E-mail: labecoarh@yandex.ru



Вельямидова Анна Владиславовна родилась в 1978 г., окончила в 2000 г. Архангельский государственный технический университет, младший научный сотрудник лаборатории экоаналитических исследований Института экологических проблем Севера УрО РАН, аспирант. Имеет 6 печатных работ в области химического загрязнения окружающей среды.
E-mail: labecoarh@yandex.ru



СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ БАСЕЙНА РЕКИ ОНЕГИ ПО ЗАГРЯЗНЕНИЮ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Рассмотрено загрязнение донных осадков бассейна р. Онеги хлорорганическими соединениями под влиянием применения в прошлом пентахлорфенолята натрия для антисептирования древесины.

Ключевые слова: пентахлорфенолят натрия, загрязнение, донные осадки, экстрагируемый органически связанный хлор, пентахлорфенол, гексахлорбензол, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны.

Выявление участков, загрязненных токсичными соединениями, возникновение которых является наследием развития химической промышленности в 40–70 гг. прошлого века, изучение их влияния на окружающую среду по настоящее время является актуальным в глобальном масштабе [8, 9, 11, 12]. В результате 30-летнего использования для антисептирования пиломатериалов пентахлорфенолята натрия (ПХФН) в почвах лесозаводов на территории Архангельской области сформировались участки, загрязненные хлорорганическими соединениями по типу «горячих точек» [3]. Выявлены высокие остаточные количества компонентов ПХФН в почвах, включая гексахлорбензол (ГХБ), полихлорированные диоксины и фураны (ПХДД/ПХДФ), собственно пентахлорфенол (ПХФ), а также их мобильность, что предполагает высокий риск загрязнения близлежащих водоемов. Ранее нами при исследовании донных осадков Северной Двины в зоне влияния «горячих точек» на территориях лесозаводов была выполнена оценка уровня вторичного загрязнения устойчивой хлорорганикой в условиях урбанизированных территорий приливного устья реки [1, 2, 5].

Коношский лесозавод находится в относительно малонаселенном районе и расположен на берегу оз. Нижнего, соединяющегося с оз. Верхним. Река Долгая, вытекающая из этих озер, может осуществлять транспорт за-

грязнений от источника в р. Волошку, входящую в водосборный бассейн р. Онеги. Кроме того, в нижнем течении р. Волошки расположен целлюлозный завод, выпускавший ранее беленую сульфитную целлюлозу.

Цель данной работы – изучить современное состояние речных и озерных донных осадков водоемов бассейна р. Волошки по загрязнению хлорорганическими соединениями (ХОС) и их пространственному распределению.

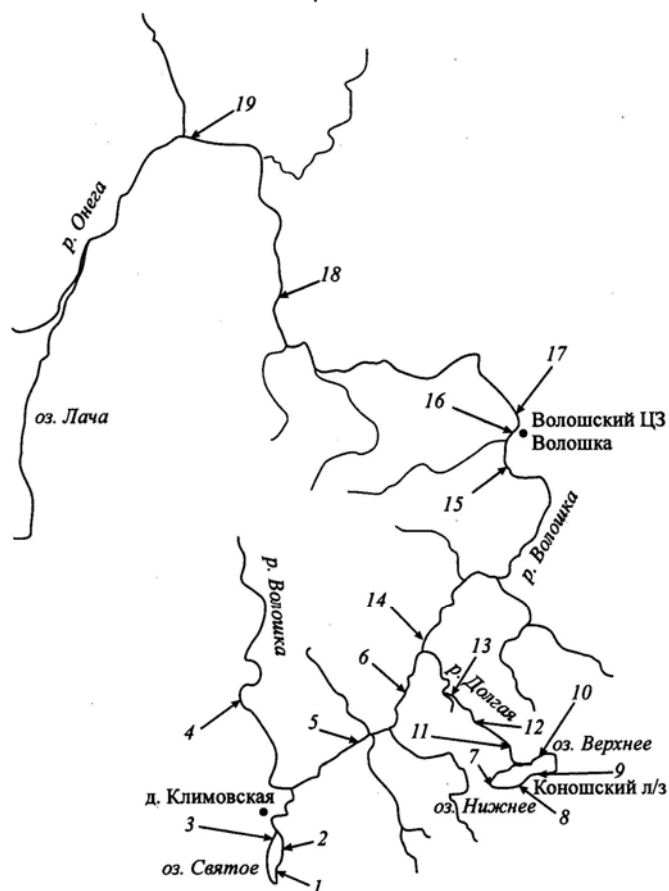


Рис. 1. Карта-схема отбора проб донных отложений в бассейне р. Волошки (1 – 19 точки отбора проб)

Методы исследований

Пробы поверхностного слоя (0...10 см) донных осадков отбирали (рис. 1) в озерах Нижнее/Верхнее и Святое (последнее удалено на 40 км от Коношского лесозавода), р. Долгая, а также р. Волошка (от ее истока до впадения в р. Онегу) в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.01–80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность». В конце летней межени 2002 г. при минимальных расходах воды дночерпателем

ДЧ-0,25 было отобрано 19 проб.

В качестве соединений целевого анализа речных и озерных донных осадков приняты ХОС, остаточные количества которых выявлены в почвах Коношского лесозавода [3]: суммарное содержание высоколипофильных ХОС по параметру «экстрагируемый органически связанный хлор» (ЭОХ), хлорфенольные соединения (ХФС), гексахлорбензол (ГХБ). Содержание ЭОХ определяли с использованием АОХ-анализатора, ХФС – методом капиллярной газовой хроматографии с электронным детектированием. Нижняя граница диапазона обнаружения: ЭОХ – 0,1 мкг СГ/г, ХФС – 0,001 мкг/г, ГХБ – 0,001 мкг/г. Анализ выборочных проб на содержание ПХДД/ПХДФ выполняли в аккредитованной лаборатории ИПЭЭ РАН им. А.Н. Северцова (г. Москва). Гранулометрический состав (ГС) донных осадков определяли методом непрерывного водного анализа, органический углерод и азот – методом сухого сжигания на С,Н,N-анализаторе.

Обсуждение результатов

Пробы донных осадков р. Волошки и ее притоков преимущественно представлены песчано-гравийными отложениями с размером частиц более 0,01 мм и близки по ГС к отложениям оз. Нижнее/Верхнее. Исключение составляют донные осадки р. Волошки (станция 4), выше впадения р. Долгой, где содержание этой фракции составляет 52,16 %. Концентрация органического углерода $C_{орг}$ в этих пробах варьирует от 0,39 до 2,33 %. Только в одной озерной пробе (ст. 9), отобранной рядом с промплощадкой лесозавода, $C_{орг}$ очень высокое (17,87 %) и обусловлено присутствием растительных остатков. Осадки оз. Святое сформированы мелкоалевритовыми илами. Концентрация $C_{орг}$ в них изменяется от 5,21 до 7,79 %, рН донных осадков – от 6,6 до 7,5.

Как видно на рис. 2, а, в речных осадках содержание ЭОХ варьирует от 0,1 до 0,7 мкг СГ/г сухого остатка, причем в половине проб он найден на фоновом уровне (0,1...0,2 мкг СГ/г), выявленном в донных осадках устья р. Северной Двины. Следует отметить, что в донных осадках приливного устья р. Северной Двины, включая дельту, где расположены лесозаводы в условиях сравнительно высокой плотности населения, ЭОХ обнаружен повсеместно на более высоком уровне – от 0,7 до 1,4 мкг СГ/г – при максимальных значениях (1,7 и 3,7 мкг СГ/г) на участках возле территорий лесозаводов; минимальные значения показателя в 5 раз выше фоновых [1].

В осадках озер (рис. 2, б) содержание ЭОХ выше: в оз. Нижнее/Верхнее, в прибрежной зоне которых находится территория лесозавода, загрязненная остаточными количествами ПХФН, уровень ЭОХ составляет 0,4...1,4 мкг СГ/г, а в оз. Святое – 0,6...2,5 мкг СГ/г. Положительная корреляция, выявленная между содержанием ЭОХ и $C_{орг}$ (коэффициент корреляции $r = 0,45$; число определений $n = 19$), ЭОХ и фракцией осадков с размером частиц $< 0,01$ мм ($r = 0,49$; $n = 19$), предполагает относительно однородный состав ЭОХ в большинстве проб, обусловленный ограниченным набором высоколипофильных ХОС, отражающих состав препарата ПХФН.

Во всех речных пробах осадков найдены ХФС в диапазоне концен-

траций 0,005...0,032 мкг/г. Максимальное их содержание (0,067 мкг/г) выявлено в осадках р. Волошки, выше впадения р. Долгой, относительно высокое (0,032 мкг/г) – в устье р. Долгой; минимальное – в 5 раз выше фонового значения (0,001 мкг/г). В озерных осадках ХФС присутствуют в более узком диапазоне концентраций (0,023...0,032 мкг/г) с максимальными значениями показателя в озерах Верхнее (0,221 мкг/г) и Святое (0,178 мкг/г).

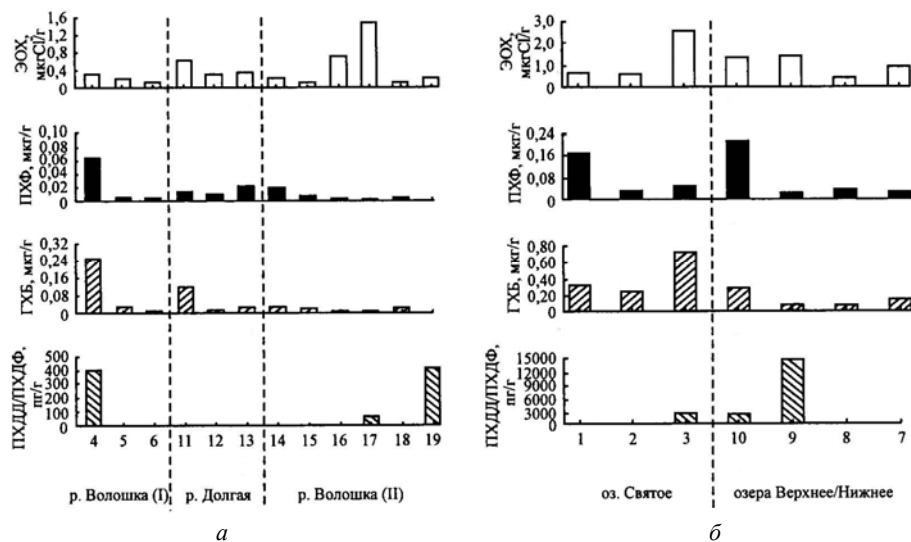


Рис. 2. Распределение ХОС в речных (а) и озерных (б) донных осадках бассейна р. Волошки (цифры по горизонтальной оси – номера станций; I – до впадения р. Долгой, II – после ее впадения)

В составе ХФС преобладают высокозамещенные хлорфенолы, среди которых идентифицированы и количественно определены три соединения, распределяющиеся по вкладу в суммарное содержание в следующей последовательности: ПХФ_{42,9...100,0} % > 2,3,4,6-ТехФ_{4,5...42,9} % > 2,4,6-ТХФ_{3,1...14,2} % (тетрахлорфенол – ТехФ, трихлорфенол – ТХФ). ПХФ повсеместно доминирует в составе ХФС речных осадков, причем в осадках р. Долгой его вклад наибольший – 78,1...100,0 %. Относительно высокое содержание ПХФ (рис. 2) найдено в осадках р. Волошки, выше впадения р. Долгой (0,064 мкг/г), оз. Верхнее (0,213 мкг/г) и южной части оз. Святое (0,168 мкг/г).

В озерных осадках профиль ХФС представлен сочетанием двух соединений – ПХФ и 2,3,4,6-ТехФ – при доминировании первого (90,3...99,1 %). Следует отметить, что в речных и озерных осадках, как и в почвах, ПХФ определен преимущественно в неионизированной форме: 80,6...95,8 % – оз. Святое; 50,0...85,0 % – оз. Нижнее/Верхнее; 33,3...100,0 % – речные осадки.

Представляет особый интерес проба речных осадков, отобранная на расстоянии 1 км ниже выпуска стоков целлюлозного завода, ранее периодически отбеливающего сульфитную целлюлозу хлором. Здесь обнаружены

специфические для отбелики хлором высоколипофильные 3,4,5-трихлоргваякол и тетрахлоргваякол, составляющие 72,7 % от общего количества ХФС; вклад ПХФ минимален (18,2 %) [7]. На этом участке реки содержание ЭОХ в осадках максимально, что отражает закономерное проявление влияния сточных вод отбелики целлюлозы на загрязнение донных осадков [1].

Концентрация ГХБ в пробах речных осадков варьирует от 0,003 до 0,252 мкг/г (рис. 2, а) с более равномерным распределением на участке р. Долгая – р. Волошка (0,5 км выше целлюлозного завода). Максимальный уровень ГХБ выявлен в верхнем течении р. Волошки, до впадения р. Долгой (0,120 мкг/г), и в истоке р. Долгой (0,120 мкг/г). Более высокое содержание ГХБ найдено в озерных осадках: 0,084...0,293 мкг/г – оз. Нижнее/Верхнее, 0,257...0,718 мкг/г – оз. Святое (рис. 2, б). Как показал анализ литературных источников, выявленные нами высокие уровни ГХБ в донных осадках подтверждают существование локальных специфичных источников загрязнения. Так, в удаленных от источников районах донные отложения морских и пресных водоемов имеют довольно низкое содержание ГХБ – от 0,01 до 0,30 нг/г [6]. В потенциально загрязненных районах уровни ГХБ сильно варьируют. Например, в северной части Чехии, на границе с Германией, под влиянием стоков химических заводов донные отложения р. Эльбы содержат 0,290 и 0,440 мкг ГХБ/г [9]. В осадках оз. Яа-Ег, на северо-западе Китая, чрезвычайно загрязненных сбросами химических заводов по производству различных гербицидов, уровень ГХБ варьировал от 31,5 до 57,1 мкг/г [13].

В донных осадках повсеместно ГХБ доминирует над ПХФ. Суммарная доля этих двух соединений в концентрации ЭОХ составляет 0,4...76,4 %. При этом максимальный вклад характерен для осадков р. Волошки, выше впадения р. Долгой (76,4 %), оз. Святое (22,7; 35,0 и 50,3 %) и оз. Нижнее/Верхнее (22,4; 14,4; 18,8 %). На участке оз. Нижнее/Верхнее – р. Долгая в большинстве проб осадков вклад ГХБ в ЭОХ варьирует от 13,1 до 17,6 %, в р. Волошке, выше впадения р. Долгой, составляет 63,0 %, в пробах осадков оз. Святое – 21,6...34,9 %. Для сравнения, в осадках правого берега устья р. Северной Двины, включая протоки Маймакса и Кузнечиха, вклад ГХБ в ЭОХ изменяется от 0,2 до 5,2 %, а наибольшие значения отмечены около территорий лесозаводов (6,6...8,4 %).

Это достаточно убедительное подтверждение вышеприведенного предположения об относительной однородности состава ЭОХ донных осадков под влиянием одного специфичного источника в условиях слабо населенных территорий, где вклад других источников (хозбытовые и ливневые стоки, выбросы от различных видов транспорта, крупных энергетических установок и т.д.) в формирование загрязнения хлорорганическими соединениями менее значим.

На содержание полихлорированных диоксинов и фуранов проанализировано 6 проб речных и озерных осадков (рис. 2). Концентрации ПХДД/ПХДФ варьировали от 59,44 до 14 245,80 пг/г сухого осадка, или от 1,93 до 108,77 пг/г сухого осадка в единицах эквивалентной токсичности

(I-TEQ). Полученные значения входят в диапазон остаточных количеств ПХДД/ПХДФ, характерных для донных осадков водоемов в зонах влияния производства или применения хлорфенолов в других странах. Максимальные количества ПХДД/ПХДФ в таких зонах могут достигать 400 000 нг/г и 1 060 пг I-TEQ/г сухого осадка [11].

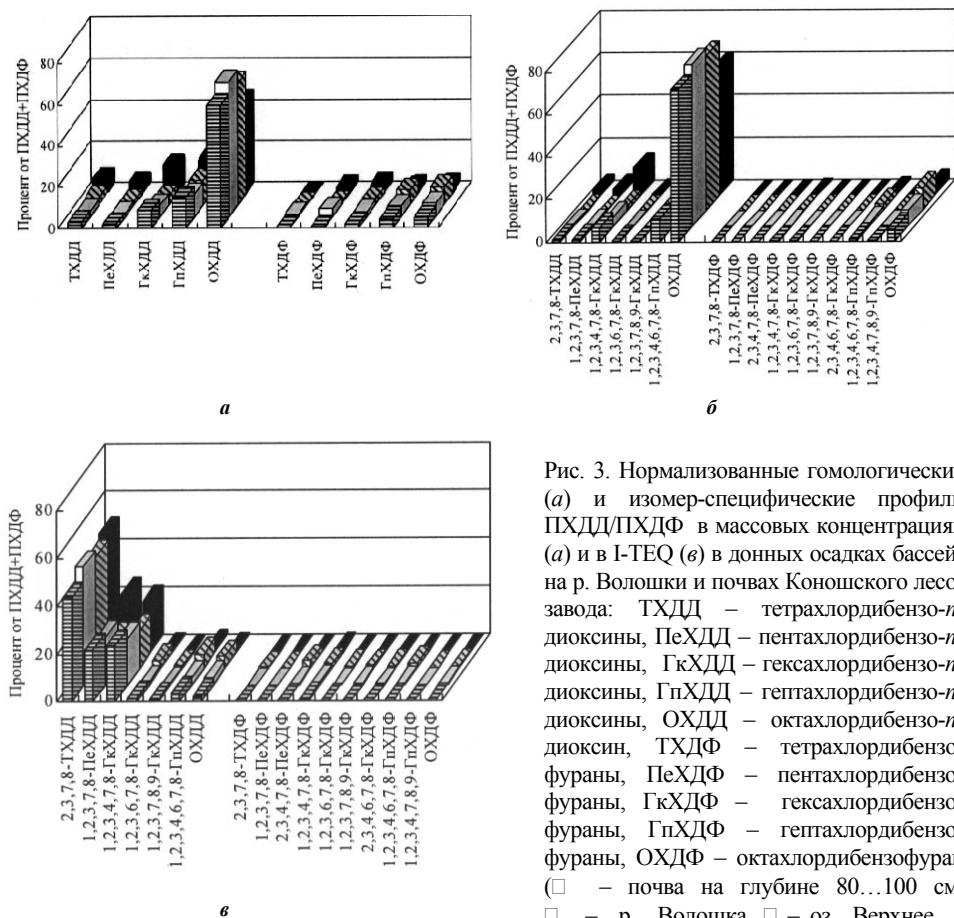


Рис. 3. Нормализованные гомологические (а) и изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ в массовых концентрациях (а) и в I-TEQ (б) в донных осадках бассейна р. Волошки и почвах Коношского лесозавода: ТХДД – тетрахлордibenзо-*п*-диоксины, ПеХДД – пентахлордibenзо-*п*-диоксины, ГкХДД – гексахлордibenзо-*п*-диоксины, ГпХДД – гептахлордibenзо-*п*-диоксины, ОХДД – октахлордibenзо-*п*-диоксин, ТХДФ – тетрахлордibenзо-фураны, ПеХДФ – пентахлордibenзо-фураны, ГкХДФ – гексахлордibenзо-фураны, ГпХДФ – гептахлордibenзо-фураны, ОХДФ – октахлордibenзофуран (□ – почва на глубине 80...100 см, □ – р. Волошка, □ – оз. Верхнее, □ – оз. Святое)

Как и следовало ожидать, в осадках оз. Нижнее, около промплощадки лесозавода, количество ПХДД/ПХДФ максимально (108,77 пг I-TEQ/г), что объясняется близостью источника и специфическим характером осадков, содержащих большое количество растительных остатков и органического углерода (17,87 %). Довольно высок уровень ПХДД/ПХДФ в донных осадках оз. Святое – 61,29 пг I-TEQ/г. Следует отметить более высокое содержание ПХДД/ПХДФ в осадках озер по сравнению с осадками устья р. Северной Двины, где наибольшие значения, найденные в районе лесозаводов, варьируют от 16,41 до 34,86 пг I-TEQ/г [2]. Более низкое, но близкое по

значениям содержание ПХДД/ПХДФ выявлено в песчаных речных осадках устья р. Волошки (9,96 мг I-TEQ/г) и мелкоалевритовых осадках р. Волошки, выше впадения р. Долгой (6,01 мг I-TEQ /г).

Выявлено сходство гомологических и изомер-специфических профилей ПХДД и ПХДФ в речных и озерных осадках, а также в почвах лесозавода (рис. 3). Во всех пробах осадков доминируют высокохлорированные ОХДД и ГпХДД, доля которых в общей концентрации ПХДД/ПХДФ составляет 80,0...87,0 %. По вкладу в общую концентрацию и эквивалентную токсичность во всех пробах преобладают ПХДД, составляющие соответственно 81,1...94,3 и 90,1...98,2 %. Во всех пробах в эквивалентной токсичности осадков доминируют три наиболее токсичных полихлорированных диоксида: 2,3,7,8-ТехДД, 1,2,3,7,8-ПехДД и 1,2,3,4,7,8-ГкХДД, которые представляют характерный «отпечаток пальцев» пентахлорфенолята натрия [4].

Можно предположить, что присутствие больших количеств ПХДД/ПХДФ в осадках оз. Святое, удаленного от Коношского лесозавода, а также в осадках р. Волошки, выше впадения р. Долгой, может быть связано с существованием локальных источников, что обусловлено распространённостью ПХФН в период его интенсивного использования для антисептирования пиломатериалов. Населением часто применялся этот препарат для пропитки древесины (срубы домов и бань, столбы), а также для обработки овощных культур на частных участках. Поэтому локальные участки загрязнения почв, а следовательно, и донных осадков можно встретить в самых неожиданных местах.

Кроме того, нельзя исключить и влияние более благоприятных условий с точки зрения физико-химии осадков. Так, пробы осадков оз. Святое и р. Волошка, выше впадения р. Долгой, сформированы мелкоалевритовыми илами с высоким содержанием коллоидной фракции (< 0,001 мм), составляющим от 14,0 до 18,38 %. Преобладание тонкодисперсных фракций с высоким содержанием коллоидов наряду с большим количеством органического вещества обеспечивают высокие адсорбционные свойства осадков. Пробы осадков оз. Нижнее/Верхнее представлены песчано-гравийными отложениями с содержанием органического углерода 0,39...1,48 % (за исключением пробы вблизи лесозавода). Это мелководные озера с большей гидродинамической подвижностью водных масс, и условия для седиментации легких органических частиц менее благоприятны.

Таким образом, загрязненные участки, образовавшиеся на территории Коношского лесозавода от применения в прошлом ПХФН, являются основным источником формирования современного загрязнения донных осадков водоемов бассейна р. Волошки устойчивыми ХОС, включая ПХФ, ГХБ и ПХДД/ПХДФ. Оз. Нижнее/Верхнее играют роль накопителя устойчивой хлорорганики, транспорт которой осуществляется по рекам Долгой и Волошке в арктическую р. Онегу и будет продолжаться в будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вахромеева, Е.А.* Особенности формирования ЭОХ в донных отложениях устья Северной Двины в условиях изменения антропогенной нагрузки [Электронный ресурс] / Е.А. Вахромеева, А.Ф. Троянская // Северные территории России: проблемы и перспективы развития: материалы и доклады всеросс. конф. с междунар. участием. – Архангельск, 2008. – (1 электрон. опт. диск (CD-ROM): электрон. текст. и граф. дан.).
2. *Троянская, А.Ф.* Современное загрязнение диоксинами донных осадков устья Северной Двины [Электронный ресурс] / А.Ф. Троянская // Северные территории России: проблемы и перспективы развития: материалы и доклады всеросс. конф. с междунар. участием. – Архангельск, 2008. – (1 электрон. опт. диск (CD-ROM): электрон. текст. и граф. дан.).
3. *Троянская, А.Ф.* Современное состояние почв по загрязнению хлорорганическими соединениями от применения пентахлорфенолята натрия на лесозаводах [Текст] / А.Ф. Троянская, А.В. Вельямидова // Лесн. журн. – 2009. – № 1. – С. 108–115. – (Изв. высш. учеб. заведений).
4. *Троянская, А.Ф.* Содержание токсичных примесей в промышленных полихлорфенольных препаратах [Текст]/А.Ф. Троянская, Д.П. Мосеева, Н.А. Рубцова//Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – С. 225–231.
5. *Троянская, А.Ф.* Формирование загрязнения устьев северных рек ПХДД/ПХДФ под влиянием предприятий лесопромышленного комплекса [Текст] / А.Ф. Троянская, Н.А. Рубцова, Д.П. Мосеева // Диоксины и родственные соединения: экологические проблемы, методы контроля: материалы всеросс. конф. – Уфа, 2001. – С. 56–60.
6. *Allen-Gil, S.M.* Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and biota from four US Arctic Lakes [Text] / S.M. Allen-Gil [et al.] // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1997. – Vol. 33. – P. 378–387.
7. *Jonsson, P.* Pulp-mill related polychlorinated organic compounds in Baltic Sea sediments [Text] / P. Jonsson [et al.] // AMBIО. – 1993. – Vol. 22, N 1. – P. 37–43.
8. *Kjeller, L.-O.* Time trends in levels, patterns and profiles for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in a sediment core from the Baltic proper [Text] / L.-O. Kjeller, C. Rappe // Environ. Sci. Technol. – 1995. – Vol. 29. – P. 346–355.
9. *Nonderk, L.* Polychlorinated biphenyls in the hydrosphere of Czechoslovakia [Text] / L. Nonderk, N. Frolikova // Chemosphere. – 1991. – Vol. 23, N 3. – P. 269–280.
10. *Verta, M.* Continued transport PCDD/PCDF contaminated sediments from the river Kymijoki to the Gulf of Finland, the Baltic Sea [Text] / M. Verta [et al.] // Organohalogen Compounds. – 2003. – Vol. 61. – P. 405 – 408.
11. *Verta, M.* Risks of contaminated sediments by river Kymijoki [Text] / M. Verta [et al.] // Organohalogen Compounds. – 2006. – Vol. 68. – P. 874–879.
12. *Weber, R.* Dioxin and POP contaminated sites – contemporary and future relevance and challenges [text] / R. Weber [et. al.] // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2008. – Vol. 15. – P. 363–393.
13. *Wu, W.Z.* PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediments and soils of Ya-Er Lake area in China: results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size [Text] / W.Z. Wu [et al.] // Chemosphere. – 1997. – Vol. 34. – P. 191–202.

Поступила 27.08.08

A.F. Troyanskaya, A.V. Veliamidova
Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of RAS

Current State of Bottom Sediments of the Onega River Basin on Pollution with Chlorinated Organic Compounds

Pollution of bottom sediments of the Onega river basin with chlorinated organic compounds under the influence of historical usage of sodium pentachlorophenolate for wood preservation is discussed.

Keywords: sodium pentachlorophenolate, pollution, bottom sediments, extractable organic halogens, pentachlorophenol, hexachlorobenzene, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxines and dibenzofurans.
