

УДК [674.048:630*841.1]:502.7

А. Ф. ТРОЯНСКАЯ, Д. П. МОСЕЕВА, Н. А. РУБЦОВА, И. А. НИКИТИНА

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ЛЕСОЭКСПОРТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛОМ

Изучено загрязнение пентахлорфенолом почв на территории двух лесозэкспортных предприятий, расположенных в устье р. Северная Двина, длительное время применявших пентахлорфенолят натрия для антисептирования пиломатериалов.

Soil contamination with pentachlorophenol has been studied on the territory of two sawmills located in the mouth of the Northern Dvina that used to apply sodium salt of pentachlorophenol for sawn wood treatment with preservatives.

Последствия многотоннажного производства и применения пентахлорфенола (ПХФ) и его натриевой соли – пентахлорфенолята натрия (ПХФН) в лесопилении и деревообработке в нашей стране начали осознавать лишь в последние годы, хотя эти антисептики интенсивно применяли в течение нескольких десятилетий. Токсичные свойства ПХФ известны давно, поэтому в США уже в начале 70-х годов делались попытки контролировать его сброс в окружающую среду деревообрабатывающими предприятиями. В сточных водах этих предприятий концентрация ПХФ составляла до 75 мг/л [8]. Позднее ПХФ стали контролировать в муниципальных водах, колодцах и водопроводных колонках. Наряду с другими хлорфенольными соединениями ПХФ обнаружен в речных, озерных и морских водных системах [5, 6, 10].

Результаты подробного исследования загрязнения хлорфенольными соединениями почв и грунтовых вод на территории двух финских лесопильных предприятий приведены в работе [7]. Для антисептирования пиломатериалов указанные предприятия использовали препарат Q-5, основным компонентом которого являлся 2,3,4,6-тетрахлорфенол. В качестве примесей (до 9,33 %) присутствовал ПХФ, в меньших количествах – ди- и трихлорфенолы. Вблизи ванн для антисептирования отмечено сильное загрязнение почвы хлорфенолами – до 70 мкг/г. Показано, что степень загрязнения зависит прежде всего от технологии антисептирования, а также от физико-химических свойств почвы (гранулометрического состава, pH водной вытяжки, содержания органических веществ). Хлорфенолы обнаружены в почве даже на глубине 120...200 см. Состав хлорфенолов в почве отличается от состава

исходного антисептика, что связано с различными физико-химическими свойствами индивидуальных хлорфенолов: их растворимостью, рК, летучестью и др. Доля ПХФ от суммы всех хлорфенолов в почве была значительно больше, чем в исходном препарате.

В работе [1], выполненной нами совместно с ЦНИИМОД, приведены результаты исследования почвы на территории лесозэкспортного предприятия, в течение почти 30 лет применявшего ПХФН для антисептирования пиломатериалов, осуществляемого на открытых площадках методом погружения пакета пиломатериалов в ванну с раствором антисептика. К моменту исследований ПХФН на предприятии не применяли около 5 лет. Однако почва вблизи ванны для антисептирования была сильно загрязнена ПХФ на всей исследованной глубине (до 1 м), причем максимум обнаружен на глубине 70...80 см.

Цель данной работы – более детально изучить загрязнение пентахлорфенолом почв территорий двух лесозэкспортных предприятий г. Архангельска, расположенных в устьевой части р. Северная Двина и длительное время использовавших ПХФН для антисептирования пиломатериалов: предприятие А (общее количество антисептированной продукции за весь период применения ПХФН – 862,0 тыс. м³; общий расход ПХФН – 351,6 т); предприятие В (соответственно 5303,5 тыс. м³ и 2004,9 т).

Экспериментальная часть

Карты-схемы точек отбора проб почвы на промплощадках обследуемых предприятий составлены с учетом расположения основных технологических узлов в общей схеме производства антисептированных пиломатериалов и особенностей ранее действовавших технологий приготовления рабочих растворов антисептика, обработки древесины, условий транспортировки к участкам атмосферной сушки антисептированных пиломатериалов.

Пробы почвы отбирали в августе–сентябре 1995 г. методом конверта (ГОСТ 17.4.4.02–84) почвенным буром с двух горизонтов. Глубина отбора (15...25 см и 60...80 см) обоснована ранее проведенными исследованиями [1].

Пробы донных отложений отбирали в начале сентября 1995 г. (конец летней межени), когда отмечается наибольшая для безледостановного периода толщина мелкодисперсных наносов. Отбирали поверхностный слой донных отложений толщиной 0...2 см. Для отбора проб использовали дночерпатель ДЧ-0,25.

Определение ПХФ основано на его извлечении из воздушно-сухих проб почв и донных отложений экстракцией толуолом в аппарате Сокслета, выделении фракции кислых соединений обработкой упаренного толуольного экстракта водным раствором щелочи и реэкстракции фракции кислых соединений гексаном. В период исследования значения рН водных вытяжек почв предприятий А и В укладывались в узком интервале (рН 6,0...6,9).

Идентификацию и количественное определение ПХФ проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на нормальной фазе в изократическом режиме и УФ-детектировании при двух длинах волн (254 и 304 нм) на хроматографе «Милюхром-4». Идентифицировали ПХФ путем сравнения времени удерживания пика и УФ-спектра с соответствующими параметрами стандартного соединения. Концентрацию определяли методом абсолютной калибровки [4] (предел обнаружения 0,2 мкг/г, относительная погрешность определения 15 %).

Органический углерод ($C_{орг}$) определяли методом сухого сжигания [3] с последующим газохроматографическим разделением продуктов пиролиза на C,H,N-анализаторе «Hewlett-Packard». Для удаления карбонатного углерода пробы донных отложений предварительно обрабатывали соляной кислотой [2] (предел обнаружения 0,01 %).

Обсуждение результатов

Первая попытка определить загрязнение почвы на территории лесозэкспортного предприятия А была предпринята в 1992 г. [1]. Результаты исследования, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о высоких концентрациях ПХФ в почве на расстоянии 1 м от ванны для антисептирования – 440,0 мкг/г сухой пробы на глубине 15...25 см. С увеличением расстояния от ванны концентрация ПХФ в верхнем слое почвы уменьшается, составляя на расстоянии 2 и 30 м соответственно 320,0 и 0,5 мкг/г. На берегу реки ПХФ в почве на глубине 15...25 см не обнаружен. Изучение вертикального распределения ПХФ показало, что вблизи ванны (2 м) обнаружено максимальное накопление ПХФ на глубине 70...80 см – 1120 мкг/г.

Анализ почв на территории предприятий А (табл. 2) и В (табл. 3), проведенный в 1995 г., показал, что интервал концентраций ПХФ в почвах предприятия А составляет 0,2...730,0 мкг/г. Наибольшие

Таблица 1

Расстояние точки отбора пробы от ванны для антисептирования, м	Глубина отбора пробы, см	Концентрация ПХФ, мкг/г
1	15...25	440,0
	2	320,0
2	50...60	830,0
	70...80	1120,0
	80...100	770,0
	30	0,5
30	15...25	0,5
	50...60	2,4
	70...80	6,1
	80...100	3,5
550*	15...25	Не обнаружено

* Пробы отобраны на берегу реки.

Таблица 2

Характеристика места отбора проб на предприятии А	Концентрация ПХФ, мкг/г, на глубине отбора проб, см	
	15...25	60...80
На расстоянии от ванны для анти-септирования, м:		
1	250,0	730,0
80 (вдоль пути транспортирования антисептированных пиломатериалов)	58,0	290,0
350 (в направлении р. Северная Двина)	0,4	1,0
400 (возле площадки сушки антисептированных материалов)	< 0,2	5,9
450 (вне территории предприятия)	< 0,2	1,2
Возле бывшего склада хранения антисептика	< 0,2	3,0
Возле бывшего цеха по производству антисептика	0,7	35,0
»	6,9	80,0
»	2,3	55,0

концентрации ПХФ определены на расстоянии 1 м от ванны для антисептирования и глубине 15...25 и 60...80 см – соответственно 250 мкг/г и 730 мкг/г.

Кроме временного фактора, следует учитывать и неравномерность распределения ПХФ в верхнем слое почвы: образец, отобранный методом конверта в 1995 г., содержал 250 мкг/г ПХФ сухой пробы, а отдельно отобранные на расстоянии 1 м от ванны пробы в том же году – до 2000 мкг/г.

В подавляющем большинстве проанализированных проб почв предприятия А концентрация ПХФ на глубине 60...80 см была в 3–5 раз, а то и на порядок больше, чем в верхнем слое. ПХФ обнаружен и на расстоянии 350 м от ванны для антисептирования на берегу Северной Двины (0,4 и 1,0 мкг/г соответственно на глубине 15...25 см и 70...80 см). Этот факт косвенно свидетельствует о реальной возможности миграции ПХФ из загрязненной почвы в природный водоем.

Концентрация ПХФ в почвах предприятия В (табл. 3) колеблется в интервале 0,2...650,0 мкг/г. Поскольку площадка вокруг ванны на этом предприятии забетонирована, то ближайшие точки отбора проб оказались расположенными по разные стороны от ванны и удаленными от нее на расстояние примерно 20 м вдоль железнодорожных путей, по которым производилась транспортировка антисептированных пиломатериалов. Концентрация ПХФ в этих точках в верхнем слое почвы составляла 26 и 54 мкг/г. Наличие щебня не позволило отобрать образцы на глубине 60...80 см. Максимальная концентрация ПХФ в почвах на территории предприятия В (на глубинах 15...25 и 60...80 см соответственно 240 и 650 мкг/г) отмечена около бывшего склада хранения ПХФН и приготовления антисептирующего раствора.

Таблица 3

Характеристика места отбора проб на предприятии В	Концентрация ПХФ, мкг/г, на глубине отбора проб, см	
	15...25	60...80
Возле бывшего склада и участка приготовления рабочего раствора антисептика	240,0	650,0
На расстоянии от ванны для антисептирования, м:		
20 (железнодорожные пути на участке антисептирования)	26,0	-
»	54,0	-
500 (вдоль пути следования составов на лесобиржу)	< 0,2	2,6
Площадка разгрузки антисептированных пиломатериалов	2,7	4,8
Участок сушки антисептированных пиломатериалов:		
тонких	0,2	21,0
толстых	< 0,2	2,6
Территория лесобиржи (40 м от берега р. Северная Двина)	< 0,2	< 0,2

Значимые количества ПХФ в верхнем слое почвы определены на площадке разгрузки антисептированных материалов. В остальных точках отбора ПХФ в верхнем слое не обнаружен, а концентрация была ниже предела обнаружения метода и составляла менее 0,2 мкг/г, в то время как на глубине 60...80 см ПХФ отсутствовал лишь в одной точке, которая расположена на расстоянии 40 м от берега реки и может рассматриваться как контрольная.

Таким образом, исследования, проведенные на двух лесозэкспортных предприятиях, подтвердили вывод [1], что ПХФ, несмотря на прекращение его использования в последние 8 лет, все еще в значительных количествах сохраняется в почве, накапливаясь преимущественно на глубине 60...80 см.

Из четырех проб донных отложений, отобранных вблизи предприятия А, ПХФ не обнаружен только в одной, в остальных пробах концентрация ПХФ укладывалась в интервал 0,4...0,8 мкг/г. Из 5 проб донных отложений, отобранных вблизи предприятия В, ПХФ не обнаружен в одной, концентрация ПХФ в остальных пробах составляла 0,2...0,7 мкг/г (табл. 4).

Корреляция концентрации ПХФ с содержанием $C_{орг}$ в исследованных пробах донных отложений отсутствует, что свидетельствует об особенностях механизма формирования загрязнения пентахлорфенолом, не связанного со взвешенными веществами речного стока.

Примененная в данной работе методика количественной оценки содержания ПХФ в твердых матрицах позволяет определять только молекулярную форму ПХФ. Как известно [9], в донных отложениях и

Таблица 4

Характеристика места отбора проб	Грунт	С _{орг} , %	Концентрация ПХФ, мкг/г
На 200 м выше предприятия А	Песок, илистый песок	0,27	< 0,2
Напротив предприятия А	Песок, ил, кора	0,38	0,4
	Глина, кора	1,56	0,8
	Глина	1,72	0,4
На 1 км ниже предприятия А	Глина с песком	0,44	< 0,2
Напротив предприятия В	Илистый песок	0,37	0,7
	Ил	0,64	0,2
	Песок	0,13	0,2

биоте хлорфенолы, в том числе и ПХФ, могут присутствовать в связанном виде. Чувствительность данного варианта методики с использованием «Милихром-4» иногда недостаточна, так как концентрация ПХФ в донных отложениях часто составляет несколько наногрaмм на грамм сухого осадка [5, 10]. Поэтому приведенные в табл. 4 результаты могут оказаться заниженными и свидетельствующими лишь о факте миграции ПХФ в водоем, что не позволяет количественно оценить интенсивность этого процесса.

Выводы

1. Выявлено сильное загрязнение пентахлорфенолом почв лесозэкспортных предприятий в результате длительного применения в прошлом ПХФН для антисептирования пиломатериалов. Отмечено одинаковое для этих предприятий горизонтальное и вертикальное распределение ПХФ на локализованных участках, связанных с антисептированием, транспортировкой и хранением антисептированных пиломатериалов. Максимальное накопление ПХФ в почве наблюдается на глубине 60...80 см, что в несколько раз превышает его содержание в верхнем слое почвы (15...25 см).

2. ПХФ в количестве 0,2...0,8 мкг/г обнаружен в большинстве проб донных отложений устьевой части р. Северная Двина, отобранных вблизи мест расположения обследованных лесозэкспортных предприятий, что подтверждает процесс миграции ПХФ из загрязненных почв в природный водоем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Загрязнение почвы хлорорганическими соединениями на участках антисептирования / Ю.А. Варфоломеев, Н.А. Курбатова, Г.Г. Воробьева и др. // Деревообрабатывающая промышленность. - 1993. - № 5. - С. 14 - 16. [2]. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. - М.: Гидрометеониздат, 1981. - 108 с. [3]. Методы количественного органического элементного микроанализа / И.Е. Гельман, Е.А. Терентьева, Т.М. Шанина и