

УДК [674.048:630\*841.1]:502.7

*А. Ф. ТРОЯНСКАЯ, Д. П. МОСЕЕВА*

Институт экологических проблем Севера УрО РАН

### ПРОБЛЕМА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛОМ

Обсуждены некоторые аспекты проблемы загрязнения окружающей среды (ОС) пентахлорфенолом (ПХФ) – высокотоксичным биоцидом, ранее широко применявшимся в хозяйственной деятельности; рассмотрены основные источники загрязнения ОС ПХФ, что позволяет отнести его к основным загрязнителям в регионах, где сосредоточены предприятия комплексной переработки древесины.

Some aspects of environment contamination with pentachlorophenol (PCP) have been discussed. PCP is a biocide of high toxicity widely used in the economy. The main sources of the environment contamination with PCP have been considered. It enables us to refer it to the main contaminants of the region with a high concentration of wood-processing enterprises.

Пентахлорфенол (ПХФ), являясь высокоэффективным фунгицидом, гербицидом и инсектицидом, широко применялся для антисептирования пиломатериалов, обработки деревянных конструкций (шпал, столбов, срубов, мебели и др.), в текстильной, кожевенной, целлюлозно-бумажной промышленности, в сельском и лесном хозяйстве. По данным 1977 г., его ежегодный расход во всем мире составлял 100 тыс. т [12].

В нашей стране производство ПХФ в виде его натриевой соли – пентахлорфенолята натрия (ПХФН) – было организовано в Чапаевске. К многотоннажным потребителям ПХФН относились лесозэкспортные предприятия. Несовершенство технологии антисептирования пиломатериалов, несоблюдение правил хранения антисептика и приготовления рабочего раствора приводили к загрязнению почв лесозэкспортных предприятий. ПХФН, поступая в почву в виде 1%-го водного раствора с рН 10,3, вызывал загрязнение грунтовых вод и близлежащих водоемов, так как ионная форма ПХФ слабо сорбируется почвой [11, 12]. В природных условиях в почве при рН 6...7 происходит постепенный переход ионной формы ПХФ в слабо растворимую и хорошо сорбируемую молекулярную форму. Этим обусловлено наличие остаточных количеств ПХФ в почве лесозэкспортных предприятий (как на

ее поверхности, так и на глубине более 1 м [5, 16]) даже через несколько лет после прекращения использования этого препарата [5, 24].

Вследствие высокой токсичности производство и применение ПХФ в России и большинстве стран мира было прекращено. В некоторых отраслях применение ПХФ ограничили, но не запретили полностью, например в лесном хозяйстве [6]. Поэтому проблема загрязнения почв предприятий и водоемов этим токсикантом, а также утилизации отслужившей свой срок продукции из антисептированной древесины и другого сырья, связанного с применением ПХФ и ПХФН, осталась. Подобная продукция часто отправляется на свалку, откуда этот токсикант может вымываться со сточными водами, попадая в водоемы [11, 18], ее сжигание может привести к образованию еще более опасных хлорсодержащих органических соединений типа полихлорированных диоксинов и фуранов.

Другим источником поступления ПХФ в окружающую среду являются сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий, применяющих его в качестве вспомогательного вещества для предотвращения слизееобразования [12]. После запрещения использования ПХФ в этих целях его замена на экологически чистый препарат происходила постепенно, вследствие чего этот сильный токсикант поступал в водоемы еще в течение длительного времени [13].

Однако ПХФ обнаруживается в стоках предприятий ЦБП, не применяющих его в качестве биоцида [7]. Согласно статистическим данным, частота обнаружения ПХФ в стоках невелика и составляет 5 %. В этих случаях источник ПХФ – отбелка целлюлозы хлором и его соединениями. Информация о содержании хлорфенольных соединений в стоках отбельных цехов не всегда однозначна. Ряд авторов, исследовавших состав хлорорганики отработанных фильтратов ступеней хлорирования и щелочения производства сульфатной [15, 22, 30, 31] и сульфитной [14] целлюлозы, не обнаружили в них ПХФ. Другие публикации свидетельствуют об обратном, хотя доля ПХФ (по сравнению с другими хлорфенолами) невелика. Согласно [38], концентрация ПХФ в отбельных фильтратах производства белевой сульфатной целлюлозы составляет 0,12...0,17 г/т белевой целлюлозы. Снижение содержания ПХФ, как и других хлорфенольных соединений, в отбельных фильтратах достигается при замене молекулярного хлора на диоксид хлора в процессе отбеливания целлюлозы [42]. Как отмечено в работе [29], при использовании только диоксида хлора ПХФ в отбельных фильтратах не обнаружен. В очищенных стоках производства белевой сульфатной целлюлозы концентрация ПХФ составляет 1...2 мкг/л [33], в небольших количествах (по сравнению с другими хлорфенолами) ПХФ обнаружен в обезвоженных илах (41 мкг/кг) [20]. Согласно [35], сброс ПХФ с очищенными стоками производства белевой сульфитной целлюлозы достигает 0,02 т в год, а эффективность биологической очистки по ПХФ составляет 26 %. ПХФ входит в перечень 12 полихлорированных фенолов, сброс которых подлежит ограничению в отбельных стоках (US EPA, 58 (N 241), 66077 – 66216, Dec., 1993).

Таблица 1  
Токсичность ПХФ для различных гидробионтов

Гидробионты	$\lg LC_{50}$ (96 ч) [40]
Гуппи	-2,23
»	-2,98
Гольян	-3,06
»	-1,53
Золотые рыбки	-2,99
Радужная форель	-3,44
Форель	-0,85

Токсичность ПХФ, его устойчивость, способность к биоаккумуляции позволяют отнести это соединение к приоритетным загрязнителям окружающей среды в регионах с развитым лесопромышленным комплексом, где наряду с деревообрабатывающими предприятиями сосредоточено и производство белой целлюлозы.

Токсичность хлорфенольных соединений возрастает с увеличением числа атомов хлора в ядре [15], поэтому ПХФ является самым токсичным компонентом этой группы. Информация о влиянии ПХФ и ПХФН на человека может быть получена из справочной литературы [4, 8]. Более подробные данные о токсичности ПХФ приведены в публикациях [15, 25, 26, 35, 40], включающих результаты исследования воздействия хлорфенольных соединений на различные гидробионты. В табл. 1 представлен показатель  $\lg LC_{50}$ , характеризующий острую токсичность ПХФ для различных видов рыб.

Как видно из данных табл. 1, ПХФ наиболее токсичен для радужной форели (остротоксичная концентрация для нее составляет 0,096 мг/л). Следует отметить, что токсичность ПХФ в значительной степени зависит от рН воды: ионная форма менее токсична, чем молекулярная. С увеличением рН воды токсичность ПХФ уменьшается, поэтому для ПХФ и ПХФН получены разные значения ПДК [2, 8]. Значения  $\lg LC_{50}$ , приведенные в работе [40], показывают, что для одних и тех же гидробионтов токсичность ПХФ на 1–3 порядка больше, чем для других исследованных хлорфенолов, хлоргваяколов, хлоркатехолов.

Высокая токсичность ПХФ приводила к гибели всего живого в реке ниже сброса стоков бумажных фабрик или лесопильных заводов, применявших его в производстве [13]. Экологическая опасность ПХФ для водоема и его обитателей определяется способностью компонента к биоаккумуляции. Предварительную информацию об этом показателе дает коэффициент распределения  $K_{o/w}$  соединения в системе октанол – вода. Кроме того, способность к биоаккумуляции характеризуется коэффициентом биоаккумуляции  $K_b$ , который выражается соотношением

концентрации токсиканта в тканях гидробионта и в окружающей воде или осадке. Для ПХФ  $\lg K_{0/w}$  равен 5,05 ( $K_{0/w} = 100\ 000$ ), для других хлорфенолов  $\lg K_{0/w}$  находится в интервале 2,25...4,40 т. е. коэффициент ПХФ на 1–3 порядка выше. Коэффициент биоаккумуляции ПХФ зависит от видового состава гидробионтов в водоеме, а также от других факторов (солености воды, рН, температуры и др). В табл. 2 приведены значения  $K_a$  и  $\lg K_a$  для ПХФ в различных биообъектах. Следует отметить, что  $K_a$  для ПХФ в жировой ткани человека невелик и на 3 порядка ниже, чем в тканях рыб и моллюсков. Наибольшей способностью к биоаккумуляции ПХФ обладают зеленые водоросли ( $K_a = 1259$ ).

Устойчивость ПХФ в окружающей среде зависит от многих факторов, особенно от состава микрофлоры. Хотя сам ПХФ является эффективным биоцидом, в природе существуют бактерии, способные его разрушать [16, 39]. Этот факт положен в основу методов, предлагаемых для биодegradации ПХФ в сельскохозяйственных почвах [23, 27, 41, 43]. В работе [10] описана деградация ПХФ в морских донных осадках при анаэробных условиях. На модельных экспериментах с применением определенных микроорганизмов было показано, что в этих условиях идет процесс дехлорирования ПХФ с образованием в качестве промежуточных продуктов сложной смеси хлорфенолов различной степени хлорирования. ПХФ способен разрушаться и под влиянием УФ-облучения [21]. Однако результаты других работ [2, 5, 11, 12] свидетельствуют об устойчивости ПХФ в почвах, донных отложениях и грунтовых водах и способности сохраняться в природных условиях в течение нескольких лет.

Таблица 2

**Способность ПХФ к биоаккумуляции  
в различных объектах окружающей среды**

Объекты	$\lg K_a$ [40]	$K_a$
Гидробионты:		
рыбы	2,41	257,00
гольян	2,89	776,00
моллюски	2,54	346,00
золотые рыбки		457,00*
зеленые водоросли	3,10	1259,00
Жировая ткань человека:		
в пересчете на содержание жира	0,57	3,71
в пересчете на сырой вес	0,34	2,18

\* Данные из источника [3].



До 70-х годов содержание ПХФ определяли в основном в обрабатываемой продукции и антисептирующем растворе, где, как правило, концентрации были высокими, а ПХФ был единственным хлоросодержащим компонентом. При этом ограничивались измерением общего количества хлора в образцах с использованием нейтронно-активационного и рентгено-флуоресцентного методов анализа [18]. Необходимость контроля последствий применения ПХФ для окружающей среды потребовала разработки более чувствительных и селективных методов его определения в таких объектах, как отслужившие срок деревянные конструкции, почва, вода, донные отложения, где концентрации ПХФ были низкими и наряду с ПХФ в соизмеримых количествах присутствовали другие хлорфенольные соединения (например в стоках и иле предприятий ЦБП). Большое внимание уделялось оптимальным условиям извлечения ПХФ, особенно, из твердых матриц, где он может присутствовать также в солевой (древесина, почвы) или этерифицированной (биота, донные отложения) формах [12, 16, 18, 34]. Для решения этих задач использовали бумажную и тонкослойную хроматографию, высокоэффективную жидкостную хроматографию на нормальной и обращенной фазах [11, 21]. Много внимания уделено разработке методов определения ПХФ и других хлорфенолов с помощью газовой хроматографии (ГФ) на насадочных и капиллярных колонках с применением электронно-захватного детектора. Предложены методы определения хлорфенолов в виде их метильных, силильных и ацетильных производных [18, 19, 22, 38]. В настоящее время за рубежом в качестве стандартных методов используют определение хлорфенолов через ацетильные производные: ГХ на капиллярной колонке с электронно-захватным детектором (NCASI Technical Bullutin, 498, July, 1986) и ГХ-МС (US EPA Method 1653, Дек., 1991). Работы по усовершенствованию методов количественного определения ПХФ в объектах окружающей среды продолжаются до сих пор.

Существует еще одна сторона проблемы загрязнения объектов окружающей среды ПХФ. Технические препараты ПХФ содержат в виде микропримесей полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ) [9, 21, 28]. Преобладающими являются окта-, гепта- и гексахлорзамещенные диоксины и фураны. Хотя токсичность, например, октахлордибензодиоксина (ОХДД) в 1000 раз меньше токсичности самого опасного 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксина (ТХДД), результаты некоторых работ указывают на возможность фотолиза ОХДД до 2,3,7,8-ТХДД на поверхности твердых матриц [36]. В табл. 3 приведены сравнительные данные по составу микропримесей диоксинов в препаратах ПХФ и ПХФН и объектах окружающей среды на территориях их производств [1, 9, 37].

Применение препаратов ПХФ и ПХФН, содержащих в виде микропримесей ПХДД и ПХДФ, способствовало поступлению значительных количеств этих соединений в окружающую среду, особенно,

Таблица 3

**Содержание диоксинов в препаратах ПХФ и ПХФН  
и объектах окружающей среды**

Объект	Концентрация диоксинов, мкг/кг					
	2, 3, 7, 8 - ТХДД	Т <sub>4</sub> ХДД	П <sub>5</sub> ХДД	Г <sub>6</sub> ХДД	Г <sub>7</sub> ХДД	ОХДД
Россия (г. Чапаевск) [9]						
ПХФН	83,3	-	46,7	183,3	-	-
Ил из шламонакопителя	150,8	-	38,4	49,5	116,4	-
Почвы вблизи ПХФН - производства	18,7	-	17,8	39,6	186,6	-
США						
ПХФ* [1]	< 0,1	1,0...120,0	< 0,1	2,5	175,0	500,0
Почвы вблизи ПХФН - производства [37]	0,3...1 000	-	-	7,0...280,0	70,0...320,0	490,0...20 000,0

\* Данные приведены в мкг/кг.

на территориях лесопильных и деревообрабатывающих предприятий, являющихся основными крупнотоннажными потребителями. Долговременное применение диоксинсодержащих биоцидов для обработки древесины могло привести к накоплению высокотоксичного 2,3,7,8-ТХДД в почвах, дальнейшее поведение которого в природных условиях может резко отличаться от поведения ПХФ из-за различия их физико-химических свойств. Хотя 2,3,7,8-ТХДД практически нерастворим в дистиллированной воде и обладает высокой адгезионной способностью по отношению к частицам почвы [6], однако присутствие другой органики, в частности минеральных масел, гуминовых веществ, самого ПХФ, может способствовать миграции 2,3,7,8-ТХДД в грунтовые воды и далее в природные водоемы [17]. Использование до недавнего времени при производстве сульфатной беленой целлюлозы щепы из древесины, обработанной на лесопильных заводах полихлорфенольными препаратами, приводило к повышенному содержанию ПХДД/ПХДФ в стоках целлюлозно-бумажных предприятий и иловых осадках очистных сооружений [28]. Вопросы, связанные с дальнейшим поведением в окружающей среде ПХФ и сопутствующих ему диоксинов, до сих пор остаются актуальными для регионов, где сосредоточены предприятия комплексной переработки древесины. Разнообразие источников и путей поступления ПХФ в природные экосистемы требует и разных подходов при решении задач по защите окружающей среды от воздействия этого токсиканта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Афанасьев М.А., Загрузина А.Н. Хлорированные диоксины в окружающей среде (обзор мировых данных) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - Л.: Гидрометеиздат, 1991. - Вып. 7. - С. 81 - 99.  
[2]. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации веществ в окружающей среде. - Ленинград: Химия, 1985. - С. 331.

- [3]. Богдашкина В.И., Петросян В.С. «Экологическая химия водной среды» // Матер. II Всесоюз. шк. / Под ред. Ю. И. Скурлатова. - Москва: ИХФ АН СССР, 1988. - С. 62. [4]. Вредные вещества в промышленности. Справочник. - 7-е изд. / Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной - Л.: Химия, 1976. - С. 407 - 409. [5]. Загрязнение почвы хлорорганическими соединениями на участках антисептирования / Ю.А. Варфоломеев, Н.А. Курбатова, Г.Г. Воробьева и др. // Деревообаб. пром-сть. - 1993. - № 5. - С. 14 - 16. [6]. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. - М.: Химия, 1996. - С. 71. [7]. Марченко Ю.Г., Невзоров М.И. Обоснование списка приоритетных веществ в сточных водах // Бум. пром-сть. - 1991. - № 4. - С. 23 - 24. [8]. Руководство по контролю качества питьевой воды. Том 2. Гигиенические критерии и другая релевантная информация. - Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1987. - С. 236 - 241. [9]. Федоров Л.А. Диоксиновая проблема в России // Матер. Междунар. конф. «Диоксины - реальная опасность», 19 - 21 мая 1993 г., С.-Петербург. - С. 12 - 22. [10]. Abrahamson K., Klick S. Degradation of halogenated phenols in anoxic natural marine sediments // Mar. Pollut. Bull. - 1991. - 22, N 5. - P. 227 - 233. [11]. Adsorption of pentachlorophenol by natural soils / C. Christodoulatos, P. Korfia, N.M. Talimcioglu and M. Mohiuddin // J. Environ. Sci. Health. - 1994. - A29 (5). - P. 883 - 894. [12]. Butte W. et al. Pentachlorophenol and tetrachlorophenol in wadden sediment and clams *Macoma balthica* of the Jadebusen after a 14-year period of wastewater discharge containing pentachlorophenol // Environmental Pollution (Series B). - 1985. - N 9. - P. 29 - 39. [13]. Campbell D., Ridgway I.M. The elimination of pentachlorophenol pollution from the Forth Catchment // J. IWEM. - 1989. - 3. - P. 599 - 603. [14]. Carlberg G.E., Drungsholt H., Gios N. Identification of chlorinated compounds in the spent chlorination liquors from differently treated sulfite pulps // Sci. Total Environ. - 1986. - 48. - P. 157 - 167. [15]. Chlorinated organics in kraft bleaching effluents / R.H. Voss, J.T. Wearing, R.D. Mortimer // Paperi Ja Puu. - 1980. - N 12. - P. 809 - 814. [16]. Chlorinated phenols as contaminants of soil and water in the vicinity of two Finnish sawmills / R. Valo, V. Kitunen, M. Salkinoja-Salonen, S. Raisanen // Chemosphere. - 1984. - 13. - P. 835 - 844. [17]. Crunkilton R.L. et al. Residue of 2,3,7,8-TCDD in the Spring River, Missouri. // Water, Air and Soil Pollution. - 1987. - 32. - P. 219 - 231. [18]. Determination of pentachlorophenol and its hydrocarbon solvent in wood, soil, and water by gas chromatography and FT-IR spectroscopy in a single sample treatment / A. Besner, R. Gilbert, P. Tetreault et al. // Anal. Chem. - 1995. - 67. - P. 442 - 446. [19]. Determination of pentachlorophenol in hardwood chips / F.R. Fullerton, W.L. Oller, S.M. Billedeau, G.W. Everett // J. Agricult. Food Chem. - 1982. - 30. - P. 1117 - 1119. [20]. Development and validation of analytical methods for the determination of phenolic compounds in pulp and waste water treatment plant sludges / J.R. Louch, L.E. La Fleur, G. Wilson et al. // TAPPI J. - 1993. - 76, N 3. - P. 71 - 80. [21]. Ervin H.E., McGinnis J.G. Analysis of pentachlorophenol in waste water using high-performance liquid chromatography // J. Chromatogr. - 1980. - 190. - P. 203 - 207. [22]. Holmbom B. A procedure for analysis of toxic compounds in pulp and paper mill waste waters // Paperi Ja Puu. - 1980. - 63, N 9. - PP. 523 - 526, 529 - 531. [23]. Kirsch E.J., Etzel J.E.

Microbial decomposition of pentachlorophenol // *J. Water Pol. Cont. Fed.* - 1973. - 45. - P. 359 - 364. [24]. Kitunen V., Valo R., Salkinoja - Balonen M. Analysis of chlorinated phenols, phenoxyphenols and dibenzofurans around wood preserving faultlines // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 20. - P. 13 - 28. [25]. Kutney J.P., Dimitriadis E. Studies related to biological detoxification of kraft pulp mill effluents // *Helv. Chim. Acta.* - 1984. - 65. - P. 1351 - 1358. [26]. Leach J.M., Thakore A.N. Compounds toxic to fish in pulp mill waste streams // *Progr. Water Technol.* - 1977. - N 9. - P. 787 - 798. [27]. Liang Rongnui and McFarland M.J. Biodegradation of pentachlorophenol in soil amended with the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporum* // *Hazardous Waste and Hazardous Matter.* - 1994. - 11, N 3. - P. 411 - 421. [28]. Luthe C.E., Berry R.M., Voss R.H. Formation of chlorinated dioxins during production of bleached kraft pulp from saw mill chips contaminated with polychlorinated phenols // *TAPPIJ.* - 1993. - Vol. 76, N 3. - P. 63 - 69. [29]. Mill experience with chlorine dioxide delignification / R. Wilson, J. Swaney, D.C. Pryke et al. // *Pulp Paper Can.* - 1992. - 93, N 10. - P. 35 - 43. [30]. Nair J., Munir K.M., Bhide S.V. Separation of chlorinated phenols by isocratic high-performance liquid chromatography on reverse phase column // *J. of Liquid Chromatography.* - 1983. - 6 (14). - P. 2829 - 2837. [31]. Nipun M. W. Laboratory reduction of chloroorganics during bleaching of kraft pulps by continuous addition of chlorine and chlorine dioxide // *TAPPI J.* - 1992. - 72, N 7. - P. 167 - 173. [32]. Niraraghavan T., Tanyore S. Removal of pentachlorophenol from wastewater using peat // *Hazardous waste and hazardous matter.* - 1994. - 11, N 3. - P. 423 - 433. [33]. Oikari A.O.J., Nittulla J. Subacute physiological effect of bleached kraft mill effluents (BKME) on the liver of trout *salmo gairdneri* // *Ecotoxicology and Environmental Safety.* - 1985. - N 10. - P. 157 - 172. [34]. Organochlorine compounds in lake sediments. Role of the forest industry / J. Paasivirta, P. Maatella, J. Sarkka et al. // *Химия древесины.* - 1993. - N 1 - 3. - С. 3 - 25. [35]. Persistent chemicals in pulp mill effluents. Occurrence and behaviour in an activated sludge treatment plant / C. Leuenberger, W. Giger, R. Coney et al. // *Wat. Res.* - 1985. - 19, N 7. - P. 885 - 894. [36]. Photolysis of octachlorodibenzo-p-dioxin on solids: production of 2,3,7,8-TCDD / J. Miller, R. Herbert, M.J. Mille et al. // *Chemosphere.* - 1989. - 18. - P. 1265 - 1274. [37]. Rotard W. PCDD/PCDF in Water // *Sediments und Boden.* VDI-Ber, 1987. - N 634. - P. 203 - 218. [38]. Salkinoja-Salonen M., Saxelin M.L., Jaako P. Analysis of toxicity and biodegradability of organochlorine compounds released into environment in bleaching effluents of kraft pulping // *Congress of the North American Continent, Las Vegas, Nevada.* - 1980. - [39]. Smith J.A., Novak J.T. Biodegradation of chlorinated phenols in subsurface soils // *Water, Air and Soil Pollution.* - 1987. - 33. - P. 29 - 42. [40]. Suntio L.R., Wan Ying Shiu, Mackay D. A review of the nature and properties of chemicals present in pulp mill effluents // *Chemosphere.* - 1988. - 17. - P. 1249 - 1290. [41]. Suzuki T. Metabolism of pentachlorophenol by a soil microbe // *J. Environ. Sci. Health.* - 1977. - B12 (2). - P. 113 - 127. [42]. Tsai T.Y., Ranard J.J., Phillips R.B. Formation of polychlorinated phenolic compounds during high chlorine dioxide substitution bleaching. Part I. Laboratory investigation // *TAPPI J.* - 1994. - 77, N 8. - P. 149 - 157. [43]. Watanabe I. Pentachlorophenol (PCP) decomposing activity of field soil, treated annually with PCP // *Soil Biol, Bioc-hem.* - 1977. - 10. - P. 71 - 73.

---