



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 502.175:661.163:663.417.7

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 ПОЧВ ПО ЗАГРЯЗНЕНИЮ
УСТОЙЧИВЫМИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ОТ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛЯТА НАТРИЯ
НА ТЕРРИТОРИИ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ**

Рассмотрено современное состояние почв по загрязнению остаточными количествами пентахлорфенолята натрия (ПХФН) спустя 30 лет после прекращения его использования (на примере Коношского лесозавода). Показано поведение каждого из высоколипофильных компонентов препарата ПХФН в почвах под влиянием фактора времени.

Ключевые слова: пентахлорфенолят натрия, антисептирование древесины, почвы, экстрагируемый органически связанный хлор, пентахлорфенол, гексахлорбензол, полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны.

Загрязнение устойчивыми хлорорганическими соединениями (ХОС) территории Архангельской области характерно для стран с развитым лесопромышленным комплексом. Одним из значимых первичных источников ХОС при комплексной переработке древесины является использование препаратов пентахлорфенола/пентахлорфенолята натрия (ПХФ/ПХФН) в качестве биоцидов для защиты пиломатериалов от биопоражений. Препараты разных торговых марок отличались количественным содержанием и составом микропримесей [3]. Среди микропримесей, образующихся в процессе синтеза этих препаратов, хлорированные ароматические соединения, относящиеся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), которые обладают токсичностью, способностью к миграции, глобальному переносу и создают различную степень опасности для окружающей среды, особенно в условиях Севера.

Производство и потребление ПХФ/ПХФН, которые широко использовались еще с 30-х годов прошлого века, привели к загрязнению почв и водоемов. Хотя применение хлорфенольных биоцидов было прекращено в 80-х годах, для окружающей среды до настоящего времени представляют угрозу остаточные количества хлорфенольных биоцидов в почвах, так называемые «горячие точки» [12]. Инвентаризация загрязненных участков, количественная оценка остаточного содержания биоцидов и восстановление, а также изучение «судьбы» СОЗ в природе – основные меры по снижению загрязнения окружающей среды в настоящее время, которые реализуются в рамках национальных программ и международных соглашений [1, 6].

В отечественном промышленном препарате ПХФН, содержащем 89,6 % ПХФ в качестве основного вещества, присутствуют примеси полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/ПХДФ) и гексахлорбензола (ГХБ) [3], относящихся к категории СОЗ «непреднамеренного производства». ПХДД, ПХДФ и ГХБ – высоколипофильные соединения, коэффициент распределения которых в системе октанол/вода ($\log K_{OW}$) соответственно составляет 5,80...13,37 и 5,50, – относятся к группе неионогенных (нейтральных) гидрофобных соединений. ПХФ, имея также ароматическую структуру, является ионогенным высоколипофильным соединением ($\log K_{OW} = 5,24$). Отличие физико-химических свойств значительно влияет на поведение этих соединений в природных матрицах.

В результате обследования промплощадок четырех предприятий Архангельской области в начале 90-х годов, выполненного в рамках ФЦП «Диоксин», обнаружено высокое остаточное содержание ПХФ в почвах, преимущественно в неионизированной форме, спустя 7...10 лет после прекращения применения препарата [4, 11]. Установлены практически одинаковые уровни остаточных ПХФ и ПХДД/ПХДФ в почвах, аналогичные тенденции горизонтального и вертикального распределения. Подобные закономерности наблюдали и другие исследователи, изучая последствия применения различных по составу хлорфенольных биоцидов [8, 12].

Цель данных исследований – изучить современное состояние почв на промплощадках лесозаводов по загрязнению устойчивой хлорорганикой (на примере Коношского лесозавода, прекратившего применение ПХФН в 1987 г.).

Методы исследований

В 2002 г. при обследовании промплощадки лесозавода были составлены карты-схемы отбора проб почв (30 проб) в соответствии с ГОСТ 17.4.402 – 84 на пяти глубинах, см: 0...20, 20...40, 40...60, 60...80, 80...100. Гранулометрический состав почвы определяли по ГОСТ 12536 – 79, органический углерод и азот – методом сухого сжигания пробы с последующим газохроматографическим анализом продуктов пиролиза на С, Н, N-анализаторе «Hewlett-Packard».

Выполнен целевой анализ проб почв, предполагающий определение ПХФ, ГХБ, ПХДД и ПХДФ, а также суммарного параметра ЭОХ (экстрагируемый органически связанный хлор), который является экологическим

параметром [7] и характеризует содержание низкомолекулярных относительно гидрофобных хлорорганических соединений, выделяемых экстракцией органическими растворителями.

Пробу почвы экстрагировали смесью гексан/ацетон методом проточной жидкостной экстракции. В аликвоте экстракта в соответствии с немецким стандартом DIN 38414 ч.17 определяли ЭОХ на АОХ-анализаторе (IDC, Германия) путем минерализации в токе кислорода при температуре 950 °С с последующим детектированием образовавшихся хлорид-ионов методом микрокулонометрического титрования. После обработки экстракта концентрированной серной кислотой определяли устойчивую фракцию ЭОХ (ЭОХ_{уст}), характеризующую содержание ХОС с $\log K_{OW} > 3$ [9]. Нижняя граница диапазона обнаружения ЭОХ и ЭОХ_{уст} – 0,1 мкг С1/г.

Фракцию нейтральных соединений экстракта после обработки щелочью и очистки от органических примесей анализировали на содержание ГХБ на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с электронно-захватным детектором. В аликвоте экстракта, содержащего кислые соединения, определяли ПХФ в неионизированной форме (свободное состояние) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Миличром-4», в щелочном растворе остатка после экстракции исходной пробы почвы, обработанном серной кислотой до рН 7,0, – ПХФ в ионизированной форме (связанное состояние). Нижняя граница диапазона обнаружения ГХБ – 0,001 мкг/г, ПХФ – 0,4 мкг/г. Анализ проб на содержание ПХДД/ПХДФ методом хромато-масс-спектрометрии выполнен в аккредитованной лаборатории аналитической токсикологии Института проблем эволюции и экологии им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва).

Почвы промплощадки лесозавода относятся к пескам связным и супесям. На участках антисептирования в верхних слоях почвы, представляющей собой смесь песка, торфа, мелкой щепы и опилок, содержание органического углерода составляло от 7,82 до 11,83 % и сокращалось по глубине в 2–4 раза. На более удаленных участках уровень органического углерода в почве варьировал от 2,10 до 3,20 % при относительно равномерном распределении по глубине. Содержание фракции с размером частиц менее 0,01 мм на нижних горизонтах – 3,44...10,31 %; рН 6,7...8,7.

Обсуждение результатов

Выявлены высококонтрастные поля загрязнения остаточными количествами высоколипофильных хлорорганических соединений по типу «горячих точек» [6]. Как показано на рис. 1, уровень ЭОХ в почвах варьировал от 3 до 30838 мкг С1/г сухого вещества. В поверхностном слое почв на участках с высокой нагрузкой, где хранили препараты, готовили рабочие растворы и обрабатывали пиломатериалы, найдено максимальное содержание ЭОХ (от 14499 до 30838 мкг С1/г). По мере удаления от основных технологических узлов его содержание в почвах уменьшалось, варьируя от 6,5 до 90,0 мкг С1/г.

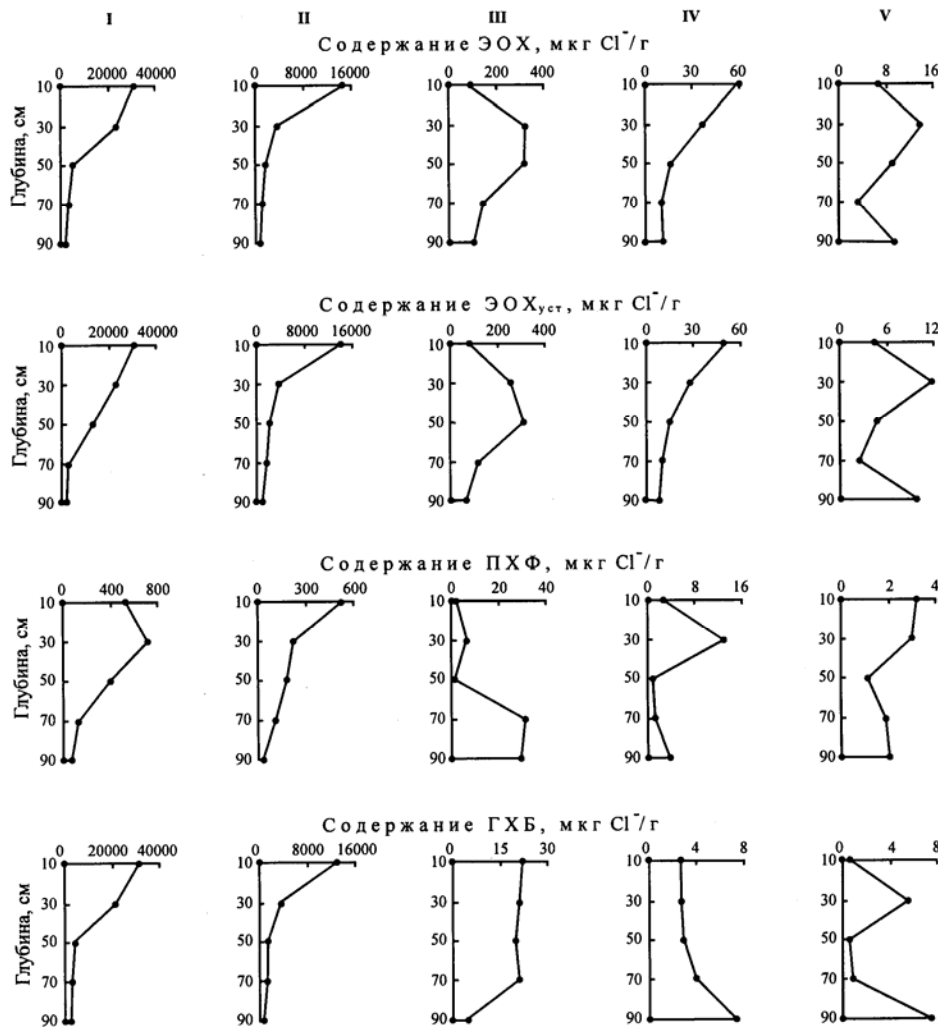


Рис. 1. Распределение хлорорганических соединений в почвах Коношского лесозавода: I – площадка приготовления рабочего раствора антисептика; II – площадка выгрузки антисептированных пиломатериалов; III – участок атмосферной сушки антисептированных пиломатериалов; IV – участок погрузки антисептированных пиломатериалов; V – участок на берегу оз. Нижнее, удаленный на 300 м от ванны антисептирования

Практически на всех участках обнаружено аналогичное вертикальное распределение ЭОХ, характеризующееся уменьшением загрязнения на глубине 80...100 см в 14 – 30 раз на участках с высокой нагрузкой и в 2,5 – 5 раз на менее загрязненных участках. В большинстве проб доля ЭОХ_{уст} составляла от 70 до 100 %. На участках с высокой нагрузкой этот показатель был в пределах 91,2...100 %, на участках, удаленных от площадок антисептирования, он снижился до 50 %.

Установлено, что ПХФ и ГХБ являются основными компонентами ЭОХ_{уст} на участках с высокой нагрузкой. В почвах этих участков не выявлена органическая форма азота, что подтверждает отсутствие жизнедеятельности микроорганизмов под влиянием остаточных количеств биоцида.

ПХФ найден преимущественно в неионизированной форме, его количество в поверхностном слое почвы колеблется от 3,6 до 816 мкг/г, что хорошо согласуется с ранее полученными данными (от 0,2 до 705 мкг/г) для почв четырех лесозаводов спустя 5, 10 и 12 лет после прекращения использования ПХФН [2]. Известно [12], что остаточные концентрации ПХФ в почвах могут достигать до 4800 мкг/г.

ГХБ определен в поверхностном слое почвы в очень широком диапазоне концентраций (0,6...42268 мкг/г), его горизонтальное и вертикальное распределения аналогичны ЭОХ и ПХФ. Необходимо отметить, что ГХБ в большинстве проб (75,0 %) доминирует относительно ПХФ как в поверхностном слое, так и на глубине.

На участках с интенсивной нагрузкой выявлены максимальные уровни ГХБ, на 4 – 6 порядков превышающие ориентировочно допустимое количество в почвах (0,08 мкг/г). ГХБ здесь составляет от 86,0 до 100,0 % от ЭОХ как в поверхностном слое почв, так и на глубине до 100 см. При этом на поверхности соотношение ГХБ/ПХФ варьирует от 59:1 до 1:1, в то время как в препарате ПХФН оно составляло 1:30. По мере удаления от сильно загрязненных участков суммарное содержание ГХБ и ПХФ меньше величины ЭОХ и ЭОХ_{уст}, но каких-либо закономерностей в распределении между этими показателями не выявлено. Можно предполагать, что при малых концентрациях ПХФ и ГХБ здесь проявляется влияние других источников хлорорганических соединений, связанных преимущественно с процессами сжигания/горения (выбросы автотранспорта, теплоэнергетических установок и др.). Необходимо отметить, что на этих участках уровень органического азота варьирует от 0,07 до 0,23 %.

Содержание остаточных количеств полихлорированных диоксинов и фуранов в поверхностном слое почвы на участке антисептирования достигает 4384,4 нг/г и мало изменяется на глубине 20...40 и 80...100 см, составляя 4066,9 и 3138,7 нг/г соответственно. Это сравнительно высокий уровень загрязнения при диапазоне концентраций остаточных ПХДД/ПХДФ от 17,2 до 215 000 нг/г сухого вещества, определяемых в почвах на территориях лесозаводов, применявших ПХФН [12]. В единицах эквивалентной токсичности (I-TEQ) уровень ПХДД/ПХДФ – 449,251; 371,593 и 196,287 нг I-TEQ/г сухого вещества. Важно отметить, что количество пентахлорфенола и ПХДД/ПХДФ на глубине 80...100 см практически идентично: 3,6 и 3,138 мкг/г.

При обработке результатов выявлено сходство гомологических и изомер-специфических конгенерных профилей ПХДД/ПХДФ в препарате ПХФН и почвах (рис. 2).

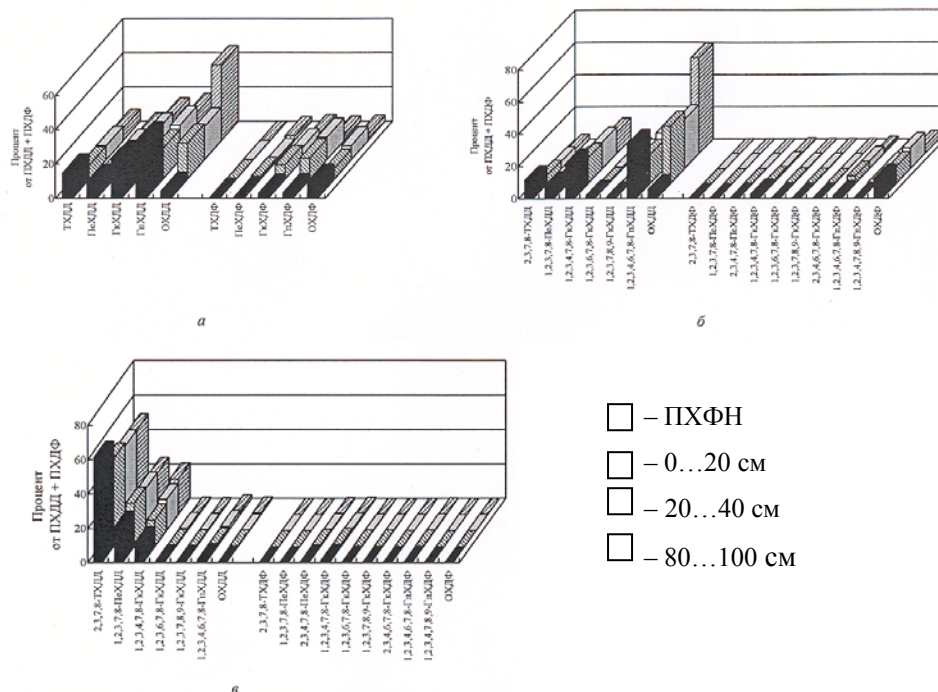


Рис. 2. Нормализованные гомологические (а) и изомер-специфические (б, в) профили ПХДД/ПХДФ в массовых концентрациях (б) и в I-ТЕQ (в) в препарате ПХФН и почвах Коношского лесозавода на разной глубине: ТХДД – тетрахлордибензо-*n*-диоксины, ПеХДД – пентахлордибензо-*n*-диоксины, ГкХДД – гексахлордибензо-*n*-диоксины, ГпХДД – гептахлордибензо-*n*-диоксины, ОХДД – октахлордибензо-*n*-диоксин, ТХДФ – тетрахлордибензофураны, ПеХДФ – пентахлордибензофураны, ГкХДФ – гексахлордибензофураны, ГпХДФ – гептахлордибензофураны, ОХДФ – октахлордибензофуран

В составе ПХДД/ПХДФ преобладают полихлорированные диоксины (79,8...92,9 % от общего содержания) при вкладе от 95,6 до 98,4 % в эквивалентную токсичность. Суммарный вклад трех основных конгенов (2, 3, 7, 8-ТХДД; 1, 2, 3, 7, 8-ПеХДД и 1,2,3,4,7,8-ГкХДД) варьирует от 98,4 до 95,9 %, а их относительное распределение является характерным «отпечатком пальцев» ПХФН [3]. Отличие в том, что в почвах наблюдается увеличение доли высокохлорированного ОХДД в общей концентрации ПХДД/ПХДФ до 51,7... 64,5 % по сравнению с препаратом ПХФН (5,6 %) при одновременном снижении доли 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПеХДД почти на порядок. Это перераспределение, скорее всего, отражает изменение профиля ПХДД/ПХДФ в условиях длительного воздействия совокупности природных и антропогенных факторов и обусловлено различиями свойств конгенов ПХДД и ПХДФ (растворимость в воде, способность к деградации, липофильность и т. д.).

Полученные данные свидетельствуют о накоплении остаточных количеств высоколипофильных хлорароматических соединений

(ГХБ, ПХДД/ПХДФ и ПХФ) в почвах Коношского лесозавода и возможности их перемещения в водоем. Выявлены идентичные тенденции в вертикальном распределении этих компонентов ПХФН в почвах. Характер распределения хлорорганических соединений в почвах отличается от их распределения в препарате, что свидетельствует о различии их поведения в промышленных почвах лесозавода.

Так, при рассмотрении адсорбции и десорбции как наиболее важных процессов, влияющих на перемещение химических соединений в почве, показатель рН является основным фактором, определяющим форму нахождения гидрофобных ионогенных соединений в почве, отличающихся растворимостью и адсорбционной способностью [5]. В связи с этим можно предполагать, что в годы интенсивного, но сезонного (с мая по октябрь) применения ПХФН в виде щелочного раствора с рН 10,3 происходило активное пропитывание почвы и проникновение его в подземные и поверхностные воды. За счет изменения рН и растворимости ПХФ при поступлении в почву происходило его постепенное осаждение и накопление по мере продвижения вглубь. Как показано в эксперименте, к настоящему моменту в почвах остаточный ПХФ в основном находится в адсорбированном виде в неионизированной форме, что замедляет его дальнейшее перемещение.

Не растворимые в воде высоколипофильные нейтральные соединения обладают высокой адсорбционной способностью, иммобильны в почвах. Их сорбционное поведение практически не зависит от рН, а регулируется в основном липофильностью и содержанием органического углерода в природных матрицах. Однако в присутствии органических соединений и коллоидных частиц почвы, играющих роль «курьеров», они могут перемещаться в подземные и поверхностные воды [10]. Вероятно, кроме ПХФН, к сопутствующим веществам, повышающим подвижность ПХДД/ПХДФ и ГХБ в почвах, относятся и нефтепродукты, довольно распространенные на промплощадках, так как процесс антисептирования был связан с интенсивной эксплуатацией различных транспортных средств и механизмов.

Таким образом, в загрязнение почв остаточными количествами ПХФН наибольший вклад в настоящее время вносит ГХБ. Выявленное высокое содержание остаточных высоколипофильных устойчивых к деградации соединений в почвах Коношского лесозавода, расположенного в климатических условиях Севера, по-прежнему, представляет высокий риск загрязнения окружающей среды за счет переноса воздушными и водными потоками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях [Текст] // UNEP Chemical. – 2001. – 54 с.
2. Троянская, А.Ф. Загрязнение почв лесозаготовительных предприятий пентахлорфенолом [Текст] / А.Ф. Троянская [и др.] // Лесн. журн. – 1998. – № 2–3. – С. 147–153. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Троянская, А.Ф. Содержание токсичных примесей в промышленных полихлорфенольных соединениях [Текст] / А.Ф. Троянская, Д.П. Мосеева, Н.А. Рубцова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – С. 225–231.

4. *Троянская, А.Ф.* Экологические последствия применения пентахлорфенолята натрия на деревообрабатывающих предприятиях Архангельской области [Текст] // Диоксины – суперэкоотоксиканты XXI века: информ. вып. / А.Ф. Троянская, Д.П. Мосеева, Н.А. Рубцова – М.: ВИНТИ, 1998. – № 3. – С. 1 – 9.
5. *Christodoulatos, C.* Adsorption of pentachlorophenol by natural soils [Text] / C. Christodoulatos [et al.] // J. Environ. Sci. Health. – 1994. – Vol. 29, N 5. – P. 883 – 884.
6. *Dioxin and Furan Inventories. National and Regional Emission of PCDD/PCDF* [Текст] // UNEP Chemical. – May, 1999. – 144 p.
7. *Graig, G.R.* Toxicity and bioaccumulation of AOX and EOX [Text] / G.R. Graig [et al.] // Pulp and Paper Canada. – 1990. – N 3. – P. 39 – 40.
8. *Kitunen, V.* Analysis of chlorinated phenols, phenoxyphenols and dibenzofurans around wood preserving facilities [Text] / V. Kitunen, R. Valo, M. Salkinoja-Salonen // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 1985. – Vol. 20. – P. 13 – 28.
9. *Martinsen, K.* Method for determination of sum parameters and characterization of organochlorine compounds in spent bleach liquors from pulp mills and water, sediment and biological samples from receiving waters [Text] / K. Martinsen // Wat. Sci. Tech. – 1988. – Vol. 20. – P. 13 – 24.
10. *Persson, Y.* PCDD/Fs in colloidal ground water fractions and filtered groundwater from a contaminated sawmill site [Text] / Y. Persson, L. Öberg, M. Tysklind // Organohalogen Compounds. – 2006. – Vol. 68. – P. 2347 – 2350.
11. *Troyanskaya, A.* Contamination of natural matrixes with persistent organic pollutants a result of wood treatment in the northern regions of Russia [Text] / A. Troyanskaya [et al.] // Organohalogen Compounds. – 2003. – Vol. 62. – P. 61 – 64.
12. *Tysklind, M.* Chlorophenol sites in Sweden – a major dioxin reservoir with complex contamination pattern [Text] / M. Tysklind [et al.] // Organohalogen Compounds. – 2006. – Vol. 68. – P. 895 – 898.

Поступила 08.08.08

A.F. Troyanskaya, A.V. Veliamidova

Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of RAS

Current Soil State regarding Pollution with Persistent Organochlorine Compounds due to Use of Commercial Formulation of Sodium Pentachlorophenolate in Arkhangelsk Region

The current state of soils regarding pollution with residual amounts of sodium pentachlorophenolate thirty years after its application cease (on the example of Konosha sawmill) is considered. The behavior of each high-lipophilic component in the commercial formulation of sodium pentachlorophenolate in soils under the time factor influence is shown.

Keywords: sodium pentachlorophenolate, wood preservation, soils, organic halogens, pentachlorophenol, hexachlorobenzene, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans.