

УДК 504.5

## СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В СОВРЕМЕННЫХ ПОЧВАХ НА ЮГЕ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2019 г. Е. С. Колпакова<sup>1,\*</sup>, А. В. Вельямидова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 Россия

\*E-mail: kolpelen@yandex.ru

Поступила в редакцию: 16.01.2019 г.

После исправления: 26.02.2019 г.

В статье представлены результаты наблюдений (2012 г.) за уровнями содержания и особенностями распределения пентахлорфенола (ПХФ) и гексахлорбензола (ГХБ) в почвах на юге Архангельской области в условиях длительного интенсивного применения в прошлом технического препарата пентахлорфенолята натрия (ПХФН) отечественного производства. Спустя 17 лет после прекращения использования ПХФН для обработки пиломатериалов в почвах на промплощадке бывшего лесозавода установлено присутствие ПХФ и ГХБ, относящихся к стойким органическим загрязнителям. При выявленной тенденции к снижению остаточных количеств токсичных хлорорганических компонентов препарата загрязнение почв ГХБ сохраняется на высоком уровне, на несколько порядков превышающем существующий гигиенический норматив (ОДК), тогда как концентрации ПХФ в большинстве случаев уже соответствовали установленным ограничениям. Показано, что остаточные количества примесного ГХБ в почвах многократно (в 4–47 раз) превышают концентрации основного компонента препарата – ПХФ, т.е. гексахлорбензол в настоящее время является приоритетным загрязнителем почв. Присутствие ПХФ и ГХБ в почвах на территории жилого поселка позволяет предположить, что современные почвы на промплощадке лесозавода представляют собой действующий вторичный источник поступления стойких органических загрязнителей в окружающую среду, создавая угрозу их распространения в результате локального, регионального и глобального переноса в долгосрочной перспективе.

**Ключевые слова:** Архангельская область, почвы, стойкие органические загрязнители, пентахлорфенол, гексахлорбензол.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019332-41>

### ВВЕДЕНИЕ

К приоритетным загрязнителям территории Архангельской области с традиционно развитым лесопромышленным комплексом относятся пентахлорфенол (ПХФ) и гексахлорбензол (ГХБ) – компоненты технического препарата пентахлорфенолята натрия (ПХФН) отечественного производства [7]. Препарат длительное время, вплоть до 1990-х годов, интенсивно применялся в регионе для антисептирования пиломатериалов, что привело к загрязнению почв на промплощадках деревообрабатывающих предприятий остаточными количествами компонентов ПХФН [8, 17, 18].

Из-за таких свойств, как высокая токсичность, устойчивость к разложению, способность

к трансграничному переносу, накоплению в компонентах природных экосистем и биоаккумуляции в высших трофических уровнях, ПХФ и ГХБ были включены в перечень стойких органических загрязнителей (СОЗ), в отношении которых предусмотрена полная ликвидация производства и применения, согласно Стокгольмской конвенции о СОЗ<sup>1</sup>. Изучение распространения, “судьбы” и преобразования этих загрязнителей в природных экосистемах относится к комплексу практических мер, направленных на снижение негативного воздействия СОЗ на окружающую среду и здоровье населения.

<sup>1</sup> Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях с поправками 2015 года. Текст и приложения. [Электронный ресурс] // UNEP Chemicals. – Режим доступа: <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>.

Ранее, в 2002 г., для выявления последствий использования ПХФН на одном из бывших лесозаводов на юге Архангельской области было проведено обследование его промплощадки [1, 2, 5]. Промплощадка предприятия исследовалась с учетом расположения основных технологических узлов производственного цикла антисептирования, рельефа местности и состояния территории на момент осмотра. По результатам этой работы выявлено, что спустя 7 лет после прекращения обработки пиломатериалов:

- на промплощадке сформировались высококонтрастные участки загрязнения остаточными количествами компонентов препарата с локализацией наиболее загрязненных почв на участке антисептирования;
- установлены тенденции к распространению в почвах этих соединений в горизонтальном и вертикальном направлениях;
- показано, что почвы промплощадки лесозавода являются источниками поступления компонентов ПХФН в близлежащие водоемы с максимальными концентрациями в донных осадках вблизи загрязненной территории [6].

Было выдвинуто предположение, что промплощадка лесозавода на протяжении длительного времени будет представлять собой “активный” локальный источник распространения устойчивых токсичных хлорорганических соединений в окружающую среду.

Для получения представления о тенденциях поведения остаточных компонентов препарата исследования были продолжены в 2012 г., т.е. уже через 17 лет после прекращения применения ПХФН. Для изучения “судьбы” этих загрязнителей в почвах был выбран участок антисептирования (площадка хранения сухого антисептика и приготовления рабочего раствора антисептика), поскольку, по данным первых исследований, именно на этом участке почвы оказались наиболее загрязненными [2]. Кроме того, впервые выборочно были обследованы почвы на территории жилого поселка, находящегося в непосредственной близости от промплощадки и собственно участка антисептирования (рис.). Такое взаимное расположение лесозавода и поселка дает основание предполагать реальную угрозу распространения СОЗ не только по промплощадке, но и за ее пределами за счет переноса транспортирующими средами.

Цель настоящих исследований состояла в оценке современного состояния почв на территории бывшего лесозавода и в черте близлежащего жилого поселка на юге Архангельской обл. по загрязнению устойчивыми токсичными хлорорганическими компонентами технического препарата

ПХФН отечественного производства в условиях его длительного воздействия в прошлом.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отбор проб почв проводили с помощью ручного цилиндрического почвенного бура методом конверта по ГОСТ 17.4.4.02–84<sup>2</sup>. Пробы отбирались послойно (преимущественно с интервалом 20 см) по глубине до 1.0 м.

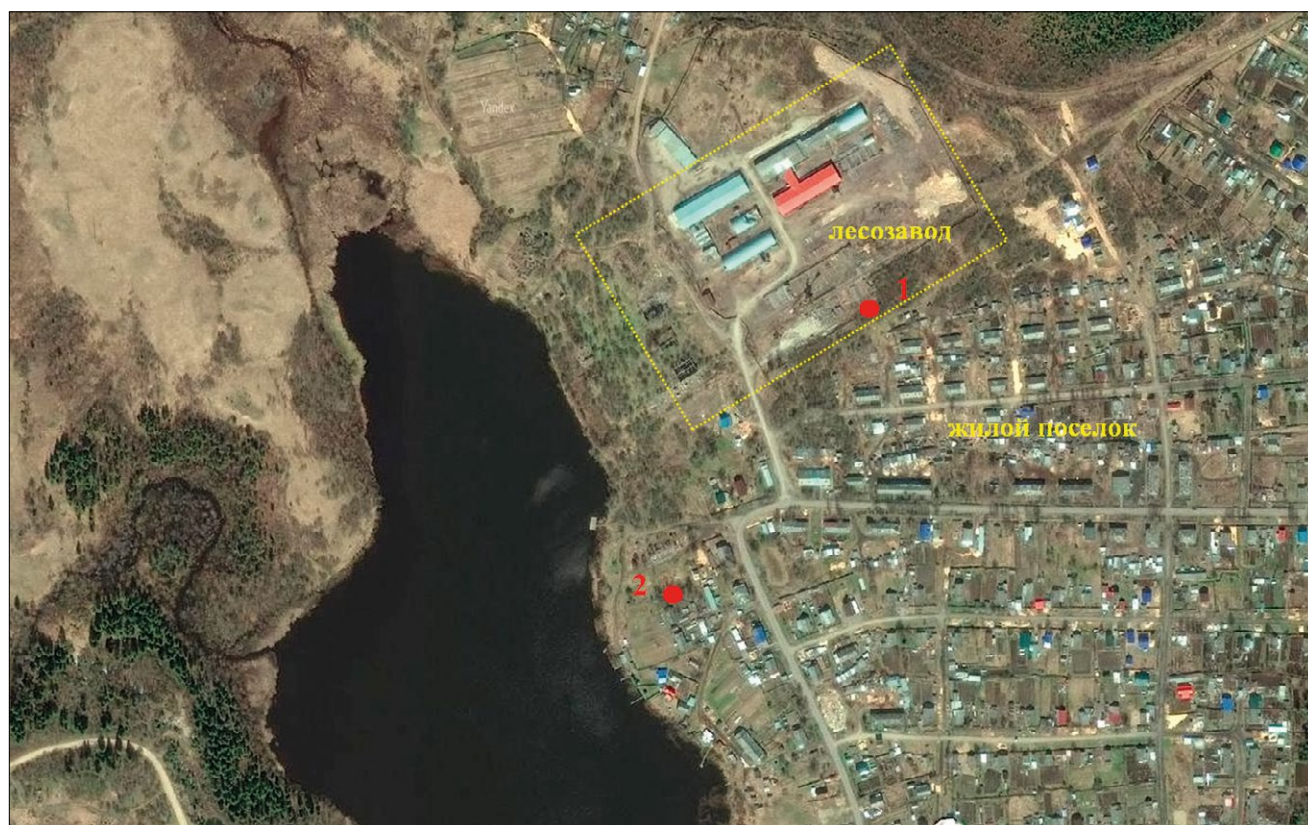
Анализы проб почв выполнены сотрудниками лаборатории экоаналитических исследований Института экологических проблем Севера Федерального исследовательского центра комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаврова РАН (г. Архангельск).

Извлечение хлорорганических соединений (ХОС) из воздушно-сухих проб почв проводили методом ускоренной жидкостной проточной экстракции горячей смесью органических растворителей (гексан:ацетон в соотношении 3:1) при температурах ниже точки кипения [3]. Полученный экстракт обрабатывали раствором гидроксида натрия (NaOH) для разделения кислых и нейтральных соединений. Общее содержание соединений кислого характера (включая ПХФ) определяли суммированием его концентраций в легко- и трудноэкстрагируемой фракциях. Для извлечения фракции легкоэкстрагируемого ПХФ щелочной раствор соединений кислого характера реэкстрагировали гексаном. Остаток анализируемого образца после экстракции обрабатывали 10 М раствором NaOH, дополнительно выделяли фракцию трудноэкстрагируемого ПХФ. Выделенный из каждой фракции ПХФ дериватизировали уксусным ангидридом в слабощелочной среде для получения его ацетильных производных в соответствии со стандартом ISO 14154:2005<sup>3</sup>. Органическую фазу, содержащую соединения нейтрального характера (включая ГХБ), очищали от сопутствующих органических примесей с использованием многослойных колонок согласно Method 8081B<sup>4</sup>. Количественное определение и идентификацию ПХФ, а также ГХБ проводили методом капиллярной газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (“Цвет 800”, ОАО “Цвет”; “Кристалл 5000.1”, СКБ “Хроматэк”; Россия) при программировании температур термостатов колонок. Нижний предел об-

<sup>2</sup> ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Межгосударствен. стандарт. Переиздание: Август 2008 г. М.: Стандартиформ, 2008. 8 с.

<sup>3</sup> ISO 14154:2005(E). Soil quality – Determination of some selected chlorophenols – Gas-chromatographic method with electron-capture detection. International standard. 2005. 15 p.

<sup>4</sup> Method 8081B (SW-846): Organochlorine pesticides by gas chromatography. Revision 2 // US EPA. 2007. 57 p.



**Рис.** Карта-схема расположения мест отбора почв в 2012 году (1 – на участке антисептирования промплощадки лесозавода, 2 – на территории жилого поселка; пунктиром показана условная граница бывшего лесозавода).

нарушения: ПХФ – 0.001 мкг/г воздушно-сухого вещества (в.с.в.), ГХБ – 0.0001 мкг/г в.с.в.

Анализ почв на содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) выполняли методом высокотемпературного сжигания пробы ( $700^{\circ}\text{C}$ – $1200^{\circ}\text{C}$ ) в токе кислорода в реакторе с последующим разделением образующихся продуктов сгорания на хроматографической колонке и измерением массовой доли элемента детектором по теплопроводности (С,Н,N-анализатор “HewlettPackard”, модель 185, США). Предварительно пробу обрабатывали 20%-й соляной кислотой для удаления неорганического углерода. Предел обнаружения – 0.01%. Относительная погрешность измерения – не более 10% [4].

Гранулометрический состав проб почв определяли по ГОСТ 12536–79<sup>5</sup>; характеристика почвам дана в соответствии с классификацией Н.А. Качинского [1].

Почвы на промплощадке лесозавода (участок антисептирования) представляли собой техногенно измененные грунты с частичным “разбавлением” верхних слоев (смесь песка, глины, мелких

камней) древесными и растительными остатками различной степени разложения (опилки, скопления волокнистой массы и пр.). Доля скелетной составляющей почв (с размером частиц более 1 мм) достигала 15.92–57.22%. По гранулометрическому составу мелкоземистой части почвы характеризовались как грубодисперсные, сформированные в основном легкими видами грунтов – песками и супесями. Содержание фракции физического песка составляло 71.84–97.86% при доминировании частиц размером 1–0.25 мм. Количество  $C_{\text{орг}}$  в почвах варьировало от 1.53 до 6.74%. По величине рН (7.63–8.79) почвы относились к щелочным.

Для почв участка жилой зоны характерно лишь частичное преобразование верхних слоев при сохранении естественного профиля; почвы использовались под пашню и сенокос. Визуально эти почвы представляли смесь перегоя, глины различных оттенков и песка с включениями растительных остатков. Содержание скелетной части почв составляло не более 14.18%. Почвы также грубодисперсные, супесчаные-легкосуглинистые, но уже с преобладанием в составе физического песка (71.29–89.03%) частиц фракции размером 0.25–0.05 мм. Количество  $C_{\text{орг}}$  в почвах не превышало 0.47–1.69% при значениях рН почвенной среды, близких к нейтральным (6.23–7.21).

<sup>5</sup> ГОСТ 12536–79. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. Межгосударственный стандарт. Переиздание: Сентябрь 2003 г. М.: Стандартинформ, 2008. 18 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Площадка приготовления рабочего раствора антисептика

В 2012 г., спустя десятилетие после проведения первых исследований и 17 лет после прекращения использования препарата ПХФН, остаточные количества его компонентов всё еще обнаруживались в почвах на участке антисептирования (табл. 1).

По всей толще почв выявлено сильное сокращение (на 2 порядка) остаточных количеств ПХФ относительно найденных в 2002 г. (118–1159 мкг/г в.с.в.), вплоть до уровня существующего ограничения содержания загрязнителя в различных почвах, включая промышленные – 7.6 мкг/г в.с.в. (Canadian Soil Quality Guidelines<sup>6</sup>).

Уровни содержания и тенденция в вертикальном распределении ПХФ свидетельствовали о постепенном вымывании основного компонента из почв, чему способствовали благоприятные физико-химические свойства почв, а также свойства самого ионогенного соединения. Как известно, поведение ионогенного ПХФ, включая миграционную подвижность, сильно зависит от физико-химических свойств собственно природной матрицы, и в первую очередь от величины рН<sup>7</sup>. Установлено, что за прошедшее десятилетие значительного изменения реакции среды почв на промплощадке лесозавода не произошло: почвы по всем глубинам на исследованном участке по-прежнему оставались щелочными (рН 8.30–8.79). При этих значениях рН ПХФ в почве присутствует преимущественно в ионизированной форме, более мобильной и водорастворимой, с низкой способностью сорбироваться на почвенных частицах, что благоприятствовало его интенсивному перемещению по профилю почвы и переносу в водную среду [15]. Кроме того, миграционной подвижности ПХФ в почвенной толще способствовали и легкие по гранулометрическому составу почвы с промывным типом водного режима, для которых характерны высокая водо- и воздухопроницаемость, слабая поглощательная способность.

Несмотря на то, что ПХФ – ионогенное соединение, фотолит и химическая деградация не являются значимыми механизмами его распада, поскольку реализуются лишь в поверхностном

почвенном слое. Наиболее эффективной считается микробная деградация/трансформация этого загрязнителя в различных условиях среды с образованием хлорированных производных [10]. В то же время известно, что в зависимости от рН среды в твердых матрицах формируются как биодоступные, так и небиодоступные составляющие ПХФ, отличающиеся по степени сорбции на твердых частицах почвы [14], извлекаемые в легко- и трудноэкстрагируемых фракциях. Ранее, в 2002 г. ПХФ был найден в основном в легкоэкстрагируемой фракции, что способствовало его активному включению в процессы микробной деградации/трансформации с образованием других ХФС разной степени токсичности и липофильности. С течением времени произошло перераспределение ПХФ во фракциях в сторону возрастания количества трудноэкстрагируемой – менее биодоступной (табл. 2), что ограничивало подвижность и затрудняло протекание процессов деградации этого загрязнителя, предполагая сохранение его в почвах еще некоторое время.

Остаточный гексахлорбензол также был выявлен во всех почвенных слоях обследованной площадки, хотя и в значительно меньшем содержании относительно результатов первых исследований – в 1.7–4.5 раза (см. табл. 1). В целом установленные концентрации (от 75 до 9422 мкг/г в.с.в.) были все ещё высокими, превышающими на несколько порядков существующее ограничение на содержание этого СОЗ (ОДК<sup>8</sup> 0.03 мг/кг).

Известно, что в почвы на промплощадке лесозавода ГХБ был привнесен в составе примесей технического препарата ПХФН отечественного производства [7]. По сравнению с исходным препаратом, в котором соотношение ГХБ и основного компонента составляло 1:28, в почвах с течением времени произошло их перераспределение, обусловленное отличием физико-химических свойств неионогенного высоколипофильного малорастворимого ГХБ и ионогенного ПХФ. И к 2002 г. (через 7 лет после прекращения применения ПХФН) в составе остаточных количеств компонентов препарата доминирующим оказался уже ГХБ, концентрации которого в 9–47 раз превышали уровни ПХФ, при идентичном характере их распределения в почвенном профиле [2].

Спустя десятилетие со времени получения базовых данных ранее выявленная закономерность во взаимном вертикальном распределении этих загрязнителей в почвах не сохранилась.

<sup>6</sup> Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health, 2007. Summary Table [Электронный ресурс] // Canadian Council of Ministers of the Environment. – Режим доступа: <http://ceqg-rcqe.ccmec.ca/en/index.html>.

<sup>7</sup> Toxicological profile for pentachlorophenol. U.S. Department of health and human services. // Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2001. 316 p.

<sup>8</sup> ГН 1.2.3539–18. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). Приложение к постановлению Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 10 мая 2018 года № 33. М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. 2018. 134 с.

**Таблица 1.** Уровни содержания ПХФ и ГХБ в почвах на промплощадке лесозавода и в жилом поселке

Место отбора проб	Глубина отбора, см		ПХФ, мкг/г		ГХБ, мкг/г	
	2002 г.	2012 г.	2002 г.	2012 г.	2002 г.	2012 г.
Площадка хранения сухого антисептика	0-20	0-20	3060	61	72	440
	20-40	20-40	2392	32	43	123
	40-60	40-60	1824	36	11.3	126
	60-80	60-80	1846	4.4	10.9	103
	80-100	80-100	1736	2.5	10.6	33
Площадка приготовления рабочего раствора антисептика	0-20	0-20	911	3.6	42 268	9422
	20-40	20-40	1159	6.2	28 876	1184
	40-60	40-60	592	8.0	5075	1192
	60-80	60-80	207	7.7	3300	1938
	80-100	80-100	118	10.3	2784	75
Территория жилого поселка	–	0-20	–	0.231	–	9.9
		20-40		0.079		2.9
		40-60		0.304		1.6

– отбор проб не производился.

Распределение ПХФ стало довольно равномерным со слабой тенденцией к накоплению в нижележащих почвенных слоях, тогда как содержание ГХБ по-прежнему резко сократилось с глубиной – с 9422 до 75 мкг/г в.с.в. И если в 2002 г. разница по концентрациям ГХБ между поверхностным и нижним слоями составляла всего порядка, то в 2012 г. содержание его на поверхности почвы превышало таковое на глубине уже на два порядка. При общем снижении уровня загрязнения почв, как и прежде, соблюдалось “специфичное” соотношение остаточных количеств этих соединений. Однако количественное преобладание примесного ГХБ еще больше усилилось: практически повсеместно содержание его на 3 порядка превышало концентрации ПХФ.

Несмотря на низкую подвижность неионогенных высоколипофильных хлорорганических соединений подобно ГХБ, способных прочно сорбироваться на органическом веществе, удерживаться и накапливаться в поверхностном почвенном слое, они могут перемещаться в латеральном направлении, а также продвигаться вглубь почвы, вплоть до уровня залегания грунтовых вод [9]. Распространение ГХБ возможно в результате переноса с мелкими частицами почвы и пыли ветровыми потоками, смыва с дождевыми и талыми снеговыми водами, что особенно значимо, учитывая легкий тип почв на участке антисептирования. Вертикальному перемещению ГХБ могло способствовать и присутствие в почвах других веществ (так называемых “курьеров”) [11], довольно распространенных на промплощадке, –

компонентов горюче-смазочных материалов, различных органических соединений, включая собственно основной компонент препарата, количества которого в почвах, по результатам 2002 г., были очень большими (см. табл. 1) [2, 5]. С другой стороны, полувolatile ГХБ способен испаряться с поверхности почвы, что предполагает дальнейшее распространение загрязнителя и в то же время способствует в некоторой степени снижению его концентраций в почвах, хотя процесс этот довольно медленный [16] и влияние его менее существенно. Крайне медленно протекают и процессы естественного фотолитического и химического разложения ГХБ [9], а биodeградация в условиях высоких остаточных количеств препарата, скорее всего, тоже ингибируется. Нельзя не отметить, что интенсивность миграционных и деградационных процессов определяется еще и климатическими особенностями района; благоприятные условия для их протекания складываются только в бесснежный период года. Все это в условиях снижения количеств ПХФ обуславливает накопление и сохранение в почвах ГХБ еще длительное время, создавая угрозу распространения этого СОЗ в окружающей среде.

#### Площадка хранения сухого антисептика

На бывшей площадке хранения сухого антисептика за прошедшее десятилетие отмечалось значительное снижение концентраций остаточного пентахлорфенола во всех почвенных слоях – с 1736–3059 до 2.5–61 мкг/г в.с.в. (см. табл. 1). Однако уровень загрязнения почв оставался по-прежнему



**Таблица 2.** Доля легкоэкстрагируемой фракции в общем содержании ПХФ в почвах на промплощадке лесозавода и в жилом поселке в 2012 г. (%)

Глубина отбора, см	Место отбора проб		
	Площадка хранения сухого антисептика	Площадка приготовления рабочего раствора антисептика	Территория жилого поселка
0-20	88	58	61
20-40	79	51	16
40-60	84	71	79
60-80	60	73	–
80-100	43	71	–

– отбор проб не производился.

высоким вплоть до глубины 40–60 см, многократно (в 4–8 раз) превышая установленный норматив.

Следует отметить, что в 2002 г. при отборе проб почв на рассматриваемой площадке были обнаружены остатки неиспользованного сухого препарата ПХФН. Это позволило предположить поступление его компонентов в почву, продолжавшееся в течение всего времени хранения препарата на поверхности, а также дальнейшее их распространение за пределы площадки. Возможно, что когда антисептик еще присутствовал на поверхности почвы, остатки его постепенно “рассеялись” в сухом виде по площадке с последующим переходом в раствор под влиянием атмосферных осадков и талых снеговых вод. Компоненты препарата в составе раствора поступали в почву, продвигались по профилю с нисходящими потоками воды, постепенно осаждались в условиях почвенной среды. С течением времени при пропитывании почвы таким щелочным раствором происходило повышение рН по всей толще (до значений 9.4–9.9), что способствовало дальнейшему усилению растворимости и подвижности основного компонента – ионогенного ПХФ. Так, в 2002 г. при указанных величинах рН почвенной среды ПХФ присутствовал в основном в ионизированной форме, водорастворимой, со слабой способностью сорбироваться на частицах органо-минеральной матрицы почвы, что определяло высокую доступность загрязнителя для действия микробных сообществ, способствуя снижению его концентраций и образованию широкого спектра продуктов трансформации. Спустя десятилетие значения рН уменьшились на 1–2 единицы во всех почвенных слоях, что в целом повлияло на поведение ионогенного ПХФ. При рН 7.8–8.3 в почве может присутствовать не только ионизированная, но и неионизированная форма ПХФ, менее водорастворимая и менее доступная для деградации.

Еще одним значимым фактором является содержание  $C_{\text{орг}}$ , количество которого увеличилось

к 2012 г. во всех почвенных слоях. С одной стороны, по мнению ряда авторов [10, 12, 13], скорость трансформации ПХФ возрастает в почвах с высоким содержанием органики. В то же время, взаимодействуя с почвенным органическим веществом, ПХФ способен образовывать различные, более сложные соединения (ассоциаты), диффундируя в почвенные агрегаты, элементарные почвенные частицы, становясь менее биодоступным [14]. Оценивая распределение ПХФ по фракциям, можно отметить, что в оба года исследований это соединение было найдено преимущественно в легкоэкстрагируемой фракции (см. табл. 2). Однако в нижних почвенных слоях доля трудноэкстрагируемого ПХФ за десятилетие возросла с 40 до 60%. Можно предполагать, что с течением времени ПХФ проникал во внутренние участки органо-минеральной матрицы почвы с переходом в труднодоступное для микроорганизмов состояние. Все вышесказанное свидетельствует о затрудненном протекании миграционных и деструкционных процессов ПХФ и сохранении этого загрязнителя в почвах.

В 2012 г. на площадке хранения сухого антисептика остаточный ГХБ обнаружен во всех почвенных слоях. Однако в отличие от другой обследованной площадки концентрации загрязнителя здесь, наоборот, увеличились по сравнению с 2002 г. (см. табл. 1). Найденные количества ГХБ (33–440 мкг/г в.с.в.) в 3–11 раз превышали его содержание, определенное в ходе предыдущих работ (10.6–72 мкг/г).

Сохранялась установленная ранее тенденция вертикального распределения ГХБ в почвах со снижением концентраций по глубине. При этом в оба года исследований распределение ГХБ в толще почвы хорошо согласовывалось с распределением ПХФ. Отличие лишь в том, что уровень загрязнения почв гексахлорбензолом возрос за десятилетие, тогда как в случае ПХФ, наоборот,

выявленные количества оказались на 2-3 порядка ниже (см. табл. 1).

Нельзя не отметить, что в 2002 г., когда на площадке еще присутствовали остатки сухого препарата, и произошло внесение дополнительных количеств его компонентов в почву, ожидаемо доминировал ПХФ при 43-кратном превышении концентраций примесного ГХБ в поверхностном слое; и с глубиной доля ПХФ еще более возрастала. Спустя десятилетие компоненты ПХФН перераспределились в почвах в силу различия их физико-химических свойств. Ионогенный, хорошо растворимый в воде и более биодоступный ПХФ в песчаных почвах с промывным типом водного режима в большинстве своем постепенно мигрировал в нижележащие слои с последующим вымыванием и деградацией. Напротив, ГХБ, обладая свойствами неионогенного малорастворимого соединения с высокой сорбционной способностью, менее мобилен в условиях почвенной матрицы, что благоприятствовало его накоплению и длительному удерживанию в почвах. Соотношение остаточных количеств ПХФ и ГХБ приобрело “специфичный” характер с преобладанием последнего (в 4-24 раза).

### Территория жилого поселка

По результатам исследований 2012 г., основные компоненты препарата были выявлены и в почвах на территории жилого поселка.

Как уже отмечалось, формирование уровня загрязнения почв в черте жилой зоны обусловлено, в первую очередь, перемещением ПХФ и ГХБ с близлежащей загрязненной территории лесозавода за счет миграции с транспортирующими средами и антропогенного переноса. Влияние выбросов от сжигания органического топлива в условиях домашних хозяйств на фоне указанного приоритетного специфического источника в данном случае, скорее всего, менее значимо.

Пентахлорфенол был найден в концентрациях от 0.079 до 0.304 мкг/г в.с.в., что на 1-2 порядка меньше найденных в почвах на промплощадке лесозавода в 2012 г. (см. табл. 1). В целом обнаруженные количества загрязнителя были ниже существующего норматива (1.0 мкг/г), применяемого для почв жилых зон (Regional Screening Level<sup>9</sup>).

На территории жилого поселка почвы по величине рН были близки к нейтральным (рН 6.3-7.2), тем самым отличаясь от щелочных почв на промплощадке, но и здесь наблюдалось интенсивное

перемещение ионогенного ПХФ в почвенном профиле. Причем даже на глубине (40-60 см) загрязнитель определен в количестве (0.340 мкг/г), сопоставимом с содержанием его в поверхностном слое (0.231 мкг/г).

Как и на промплощадке лесозавода в 2012 г., в почвах жилой зоны ПХФ определен преимущественно в легкоэкстрагируемой фракции – до 79% (см. табл. 2), что предполагало протекание процессов микробной деградации/трансформации в различных условиях почвенной среды с образованием его хлорированных производных [12, 13].

Гексахлорбензол присутствовал во всех почвенных слоях участка жилой зоны, хотя и в количествах, на 1-3 порядка меньших по сравнению с таковыми на промплощадке бывшего лесозавода в том же году (см. табл. 1). Однако при этом концентрации загрязнителя (1.6-9.9 мкг/г) оказались сопоставимы с найденными в 2002 г. на промплощадке в почвах, отобранных на удалении от собственно участка антисептирования (0.6-10.0 мкг/г) [2], т.е. территорию поселка фактически можно считать продолжением промплощадки.

В вертикальном распределении ГХБ в почвах отмечалось характерное снижение концентраций по глубине. Найденное в поверхностном слое количество загрязнителя (9.9 мкг/г в.с.в.) было в 6 раз выше его содержания в нижнем почвенном слое.

По соотношению компонентов препарата ПХФН в почвах жилой зоны ситуация оказалась аналогична наблюдаемой на промплощадке лесозавода – также повсеместно преобладал примесный ГХБ, концентрации которого в 5-43 раза превышали таковые пентахлорфенола, причем наиболее сильно доминирование было выражено в поверхностном слое. Интересно отметить, что выявленное “специфичное” соотношение ГХБ и ПХФ идентично зафиксированному (от 9:1 до 47:1) в почвах площадки приготовления раствора антисептика в 2002 г., хотя уровни содержания этих компонентов препарата на промплощадке были значительно более высокими [2]. Для сравнения, в том же году в почвах на удалении от участка антисептирования явного преобладания какого-либо из двух загрязнителей не наблюдалось.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам проведенного обследования современных почв на промплощадке одного из бывших лесозаводов на юге Архангельской обл., длительное время применявшего ПХФН для антисептирования пиломатериалов, установлено присутствие остаточных хлорорганических компонентов препарата, относящихся к стойким органическим загрязнителям. Даже

<sup>9</sup> Regional Screening Level for Residential Soils. Summary Table // US EPA. 2013. 13 p.

спустя 17 лет после прекращения интенсивного использования препарата ПХФН на лесозаводе концентрации пентахлорфенола и гексахлорбензола в почвах на промплощадке оставались еще высокими, а в случае последнего – многократно превышали уровень существующего норматива на содержание загрязнителя в почвах (ОДК).

При выявленной тенденции к значительному снижению общего уровня загрязнения почв концентрации примесного ГХБ многократно превышали количества основного компонента – ионногенного ПХФ, постепенно вымывающегося из почв, а также активно включающегося в процессы микробного дехлорирования. Устойчивость к деградации неионногенного высоколипофильного малорастворимого гексахлорбензола в условиях снижения концентраций ПХФ, выступающего в качестве “курьера”, способствующего миграционной подвижности ГХБ в почвенном профиле, определяет накопление и сохранение его в почвах с риском перемещения в водную среду.

Установлено, что по настоящее время почвы на промплощадке лесозавода представляют собой действующий вторичный источник загрязнения окружающей среды пентахлорфенолом и гексахлорбензолом, создавая угрозу распространения этих стойких органических загрязнителей в результате локального, регионального и глобального переноса с транспортирующими средами в долгосрочной перспективе.

Присутствие ПХФ и ГХБ в почвах жилой зоны в концентрациях, сопоставимых с уровнями их содержания, зафиксированными в 2002 г. в почвах промплощадки на удалении от участка антисептирования, предполагает высокий риск для здоровья местного населения в прошлом и настоящем, что делает необходимым продолжение мониторинговых исследований для оценки дальнейшего функционирования специфического источника вторичного загрязнения.

**Благодарности.** Авторы благодарят Р.Б. Иванову за проведение анализов по определению гранулометрического состава и содержания органического углерода в образцах почв.

**Источник финансирования.** Работа выполнена за счет средств Минобрнауки РФ проекта № АА-АА-А18-118012390167-1 “Изучение закономерностей биогеохимических процессов циклов хлора и серы в экосистемах Арктики и Субарктики под влиянием природных и техногенных факторов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белицина Г. Д., Васильевская В. Д., Гришина Л. А. Почвоведение. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.

2. Вельямидова А.В. Влияние долговременного применения пентахлорфенолята натрия в лесопромышленном комплексе на загрязнение гексахлорбензолом объектов окружающей среды Европейского севера Российской Федерации: автореф. дис. .... канд. хим. наук. М., 2012. 22 с.
3. Клюев Н.А., Шелепчиков А.А., Соифер В.С., Бродский Е.С. Метод проточного экстрагирования из твердых веществ // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 707-708.
4. Методы количественного органического элементного микроанализа / Ред. Н.Э. Гельман. М.: Химия, 1987. 296 с.
5. Троянская А.Ф., Вельямидова А.В. Современное состояние почв по загрязнению устойчивыми хлорорганическими соединениями от применения пентахлорфенолята натрия на территории Архангельской области // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2009. № 1. С. 108-115.
6. 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.
7. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А. Содержание токсичных примесей в промышленных полихлорфенольных препаратах // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 2. С. 225-231.
8. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А., Миняев А.П. Экологические последствия применения пентахлорфенолята натрия на деревообрабатывающих предприятиях Архангельской области // Диоксины-супертоксиканты XXI века / Ред. Ю.М. Арский. М.: ВИНТИ, 1998. № 3. С. 1-9.
9. Barber J., Sweetman A., Jones K. Hexachlorobenzene – Sources, environmental fate and risk characterization: science dossier // Euro Chlor. 2005. 116 p.
10. Field J. A., Sierra-Alvarez R. Biodegradability of chlorinated aromatic compounds: science dossier // Euro Chlor. 2007. P. 15-33.
11. Frankki S., Persson Y., Oberg L., Skyllberg U., Tysklind M. Mobility of chloroaromatic compounds in soil: case studies of Swedish chlorophenol-contaminated sawmill sites // Ambio. 2007. V. 36. № 6. P. 452-457.
12. Gaofeng W. Biodegradation of chlorophenols: a review // Chemical journal on Internet. 2004. V.6. № 10. P. 67.
13. Knuutinen J., Palm H., Hakala H. Polychlorinated phenols and their metabolites in soil and earthworms of sawmill environment // Chemosphere. 1990. V. 20. № 6. P. 609-623.
14. Lulu H. Characterization of extractable and non-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments from the Pearl river delta, China // Environmental Pollution. 2008. V. 156. P. 769-774.



15. *Lyytikainen M.* Environmental fate and bioavailability of wood preservatives in freshwater sediments near an old sawmill site // *Chemosphere*. 2001. V. 44. P. 341-350.
16. *Nash R.G., Gish T.J.* Halogenated pesticide volatilization and dissipation from soil under controlled conditions // *Chemosphere*. 1989. V. 18. P. 2353-2362.
17. *Troyanskaya A.F., Veliamidova A.V.* Distribution of hexachlorobenzene and PCDDs/PCDFs in soils and sediments of aquatic ecosystems in the north of Russia under the influence of timber industry // *Organohalogen Compounds*. 2007. V. 69. P. 1552-1555.
18. *Troyanskaya A., Rubtsova N., Moseeva D., Punantseva E.* 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.

### REFERENCES

1. Belitsina, G.D., Vasil'yevskaya, V.D., Grishina, L.A. *Pochvovedeniye* [Soil science]. Moscow, 1988, 400 p. (in Russian)
2. Velyamidova, A.V. *Vliyaniye dolgovremennogo primeneniya pentakhlorfenolyata natriya v lesno-promyshlennom komplekse na zagryazneniye geksakhlorbenzolom ob'yektov okruzhayushchei sredy Yevropeiskogo severa Rossiiskoi Federatsii* [The effect of long-term use of sodium pentachlorophenolate in the forest-industrial complex on the pollution by hexachlorobenzene of environmental objects in the European North of the Russian Federation]. Extended Abstract of Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. Moscow, 2012, 22 p. (in Russian)
3. Klyuev, N.A., Shelepchikov, A.A., Soifer, V.S., Brodskii, E.S. *Metod protochnogo ekstragirovaniya iz tverdykh veshchestv* [Method of flow extraction from solids]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2003. no 58 (7), pp. 707-708. (in Russian)
4. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo mikroanaliza* [Methods of quantitative organic elemental microanalysis]. Gelman N.E., Ed., Moscow, 1987, 296 p. (in Russian)
5. Troyanskaya, A.F., Velyamidova, A.V. *Sovremennoe sostoyanie pochv po zagryazneniyu ustoychivymi khlorganicheskimi soedineniyami ot primeneniya pentakhlorfenolyata natriya na territorii Arkhangel'skoy oblasti* [The current state of the soil by pollution with stable organochlorine compounds from the use of sodium pentachlorophenolate in the territory of the Arkhangelsk Region]. *Izvestiya vyschikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2009, no.1, pp. 108-115. (in Russian)
6. Troyanskaya, A.F., Velyamidova A.V. *Sovremennoye sostoyaniye donnykh osadkov basseyna reki Onegi po zagryazneniyu khlorganicheskimi soyedineniyami*. [The current state of the bottom sediments of the Onega river basin due to organochlorine contamination]. *Izvestiya vyschikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2009, no.2, pp. 111-119. (in Russian)
7. Troyanskaya, A.F., Moseeva, D.P., Rubtsova, N.A. *Soderzhanie toksichnykh primesei v promyshlennykh polikhlorfenol'nykh preparatakh*. [The content of toxic impurities in the industrial polychlorophenol preparations]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2004, vol.12, no. 2, pp. 225-231. (in Russian)
8. Troyanskaya, A.F., Moseeva, D.P., Rubtsova, N.A., Minyaev, A.P. *Ekologicheskiye posledstviya primeneniya pentakhlorfenolyata natriya na derevoobrabatuyushchikh predpriyatiyakh Arkhangel'skoy oblasti*. [Ecological consequences of sodium pentachlorophenolate use at woodworking enterprises of the Arkhangelsk region]. *Dioksiny-supertoksikanty XXI veka* [Dioxines supertoxicants in the XXI century], 1998, no.3, pp. 1-9. (in Russian)
9. Barber, J., Sweetman, A., Jones, K. Hexachlorobenzene – Sources, environmental fate and risk characterization: science dossier. *Euro Chlor*, 2005, 116 p.
10. Field, J.A., Sierra-Alvarez, R. Biodegradability of chlorinated aromatic compounds: science dossier. *Euro Chlor*, 2007, pp. 15-33.
11. Frankki, S., Persson, Y., Oberg, L., Skyllberg, U., Tysklind, M. Mobility of chloroaromatic compounds in soil: case studies of Swedish chlorophenol-contaminated sawmill sites. *Ambio*, 2007, vol. 36. no. 6, pp. 452-457.
12. Gaofeng, W. Biodegradation of chlorophenols: a review. *Chemical journal on Internet*, 2004, vol. 6, no.10, p. 67.
13. Knuutinen, J., Palm, H., Hakala, H. Polychlorinated phenols and their metabolites in soil and earthworms of sawmill environment. *Chemosphere*, 1990, vol. 20, no. 6, pp. 609-623.
14. Lulu, H. Characterization of extractable and non-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments from the Pearl River delta, China. *Environmental Pollution*, 2008, vol. 156, pp.769-774.
15. Lyytikainen, M. Environmental fate and bioavailability of wood preservatives in freshwater sediments near an old sawmill site. *Chemosphere*, 2001, vol. 44, pp. 341-350.
16. Nash, R.G., Gish, T.J. Halogenated pesticide volatilization and dissipation from soil under controlled conditions. *Chemosphere*, 1989, vol. 18, pp. 2353-2362.
17. Troyanskaya, A.F., Veliamidova, A.V. Distribution of hexachlorobenzene and PCDDs/PCDFs in soils and sediments of aquatic ecosystems in the north of Russia under the influence of timber industry. *Organohalogen Compounds*, 2007, vol. 69, pp. 1552-1555.
18. Troyanskaya, A., Rubtsova, N., Moseeva, D., Punantseva, E. Contamination of natural matrixes with persistent organic pollutants a result of wood treatment in the northern regions of Russia. *Organohalogen Compounds*, 2003, vol. 62, pp. 61-64.

## PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN THE RECENT SOILS IN THE SOUTH OF THE ARKHANGELSK REGION

© 2019 E. S. Kolpakova<sup>1,\*</sup>, A. V. Velyamidova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Russian Academy of Sciences,  
nab. Severnoi Dviny, 23, Arkhangelsk, 163000 Russia*

*\*E-mail: kolpelen@yandex.ru*

The paper presents the results of observations over the concentration levels and distribution patterns of pentachlorophenol (PCP) and hexachlorobenzene (HCB) in the recent soils in the south of the Arkhangelsk region after intensive long-term use of pentachlorophenol sodium salt (Na-PCP) as a commercial chemical in the past. In 2012, seventeen years after the termination of Na-PCP use as wood-preservation agent (biocide), the presence of PCP and HCB classified as persistent organic pollutants was determined in soils of the industrial site of the shutdown timber mill. The tendencies towards a decrease in the residual amounts of toxic organochlorine components of Na-PCP were revealed. At the same time, soil pollution with HCB remained at a high level, several times higher than the health-based exposure limit (approximate permissible concentration, Rospotrebnadzor, Russia), while the concentrations of PCP for the most part already complied to the approved quantitative national regulations (human health soil quality guideline, CCME, Canada; regional screening level, US EPA). It has been shown that residual amounts of biocide impurity component (HCB) in soils repeatedly (by a factor of 4–47) exceed the main component (PCP) concentrations, determining the role of HCB as the high priority soil pollutant at present. The presence of PCP and HCB in the soils of the residential settlement area suggests that recent soils of the industrial site of the timber mill present an active secondary source of persistent organic pollutants to the environment, with the threat of its distribution as a result of local, regional and global transport in the long-term future.

**Keywords:** *Arkhangelsk region, soils, persistent organic pollutants, pentachlorophenol, hexachlorobenzene.*

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019332-41>