

Распределение и биологическая активность полихлорбифенилов в системе «почва – растение» при высоких уровнях загрязнения

© 2007. Д.В. Дёмин, С.М. Севостьянов, Н.Ф. Деева, А.А. Ильина
Институт фундаментальных проблем биологии РАН

Проведены исследования по оценке загрязнения ПХБ почв г. Серпухова, выявлены чрезвычайно высокие и критические уровни загрязнения почв стойким органическим загрязнителем. Анализ по оценке накопления ПХБ растительностью выявил высокий уровень бионакопления в корнях. Показана зависимость между содержанием ПХБ в почвах и растениях. Чем выше содержание ПХБ в почвах, тем выше и в растениях, причём в корнях его накапливается больше, чем в надземной массе. Отмечается значительное увеличение доли три- и тетрахлорбифенилов во всём растении и уменьшение содержания более высокохлорированных бифенилов относительно почв.

The researches are conducted according to pollution PCBs of soils of. The Serpukhovs, are revealed extremely high and critical levels of pollution of soils by a nonperishable organic pollutant. The analysis till estimations of accumulation PCBs by green has revealed a high level of bioaccumulation in the radicals. The relation between the contents PCBs in soils and plants is rotined. Than higher is the contents PCBs in soils, the above and in plants, and in the radicals it is stored more, than in above-ground weight. The useful increase of a lobe three and tetrachlorbiphenyls in all plant and decreasing of the contents more chlorinated of phenyl benzenes concerning soils is marked.

Введение

Глобальное загрязнение окружающей среды затронуло все сферы обитания живых организмов. Особое значение при этом приобретает понимание процессов, происходящих в первом звене трофических цепей – почвенно-растительных комплексах, которые являются «базовой фабрикой» синтеза органического вещества.

Почвенно-растительный покров служит естественным планшетом, на котором аккумулируются многие загрязняющие вещества, в том числе хлорорганические соединения (ХОС). Одним из представителей ХОС являются бициклические соединения, такие как полихлорбифенилы (ПХБ): $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где $n=1-10$, которые синтезируются из бифенила путем хлорирования его газообразным хлором в присутствии катализатора [1, 2].

Необычные физико-химические свойства многочисленного семейства ксенобиотиков и родственных соединений, вездесущих загрязнителей окружающей среды, обусловлены их липофильностью и электронной структурой, а также малой способностью к электрофильным и радикальным атакам. Последнее обстоятельство является определяющим критерием их биологической устойчивости, следовательно, и экотоксичности [3].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для ПХБ, включающие суммарный токсический эффект от всех 209 конгенов,

имеют следующие значения: атмосферный воздух – 1 мкг/м³, вода – 1 мкг/л, почва – 0,06 мг/кг, пищевые продукты (в пересчёте на жир): молоко – 1,5 мг/кг, рыба – 5 мг/кг [3, 4].

Полихлорбифенилы легко адсорбируются поверхностным слоем почвы, причём преимущественно на илито-гумусовых фракциях и проявляют высокую устойчивость к физико-химическому и биологическому разложению. По данным ряда авторов, время полувыведения ПХБ лежит в пределах 2,5 – 45 лет (среднее значение около 20 лет) [1, 2, 4].

Растения, произрастающие на загрязнённой территории, обогащаются ингредиентами воздушных выбросов, а также загрязняющими веществами, накопленными в почве. Это относится как к культурным, так и дикорастущим видам. Отмирание растений приводит к возвращению загрязнителей в почву. Таким образом, растения могут не только обезвреживать, но и вторично загрязнять среду. Большое внимание в литературе уделяется действию тяжёлых металлов, сернистого газа, фенолов, ПАУ на растения, их адаптации к высоким концентрациям и механизмам накопления в растениях [5, 6].

Процессы накопления ПХБ растениями изучены недостаточно. Следует отметить, что благодаря низкой скорости распада ПХБ в растительных материалах в большинстве случаев содержание их в растительности в несколько раз выше, чем наблюдаемые уровни концентраций в почвах, на которых они

произрастают [7, 8]. Общее пространственно-временное распределение концентраций ПХБ в растительности различных регионов во многом сходно с распределением их в атмосферном воздухе. Однако такой вывод справедлив, по всей вероятности, для регионов, где концентрация ПХБ в атмосфере и в особенности в почве невысокая и где поступление ПХБ через атмосферу является основным каналом. При высоких концентрациях ПХБ в почве наблюдается существенное поступление их из почвы в растительность.

Объекты и методы

Полихлорбифенилы для г. Серпухова являются наиболее приоритетными загрязняющими веществами, так как в течение 25 лет использовались на заводе «Конденсатор» в качестве диэлектрика [9]. В результате объекты окружающей среды подверглись сильному загрязнению. Проведённые исследования по загрязнению почв ПХБ позволили сделать вывод, что наиболее загрязнённые участки приурочены к территории бывшего кооператива, находящегося в зоне аккумуляции р. Боровлянка, который является приёмником промышленно-сточных вод завода. В связи с этим нами были заложены почвенные разрезы на слабонарушенной аллювиально-дерновой почве на бывшем кооперативе «Юрьевка». Нами были отобраны почвенные образцы, которые высушивались при 20°C, а затем анализировались на содержание ПХБ.

После закрытия кооператива земли перешли в залежь, началось интенсивное зарас-

тание их сорной растительностью. В настоящее время сформировалось лугово-сорное сообщество (разнотравно-полынно-овсянцевая ассоциация). Необходимо отметить, что жизненное состояние доминантов на площадках хорошее, растения цветут и плодоносят, не отмечено угнетения, хлороза или некроза. Проктивное покрытие более 80%.

Растения отбирали на площадках, приуроченных к местам заложения почвенных разрезов: надземная часть растений, а также корни из горизонта 0-10 см. Затем высушивались при 20°C и анализировались на содержание ПХБ.

Определение ПХБ проводилось комбинацией методов ГЖХ-МСНР (газо-жидкостная хроматография масс-спектрометрия низкого разрешения) и ГЖХ-МСВР (масс-спектрометрия высокого разрешения). Пробоподготовка почвы для анализа осуществлялась следующим способом: 50 г почвы смешивали с 20 г безводного сульфата натрия, гомогенизировали, добавляли внутренние стандарты и экстрагировали в аппарате Сокслета 200 мл смеси гексана и ацетона (в отношении 40 и 60 об. %) в течение 8 час. в присутствии 5 г порошка меди. Растительный материал после добавления внутренних стандартов SPS лиофилизировался 18 час., затем вносили внутренние стандарты и экстрагировали в Сокслете смесью гексана и ацетона (в отношении 40 и 60 об. %) в течение 24 час.

Результаты и обсуждение

Проведённые исследования по оценке загрязнения ПХБ почв выявили чрезвычай-

Таблица 1

Содержание ПХБ в аллювиально-дерновой почве

Конгенеры ПХБ	Разрез 1		Разрез 2	
	Почва, 0-10 см		Почва, 0-10 см	
	мкг/кг	%	мкг/кг	%
Трихлорбифенил	6523,25	14,37	48853,00	9,98
Тетрахлорбифенил	27278,74	35,20	119666,44	41,75
Пентахлорбифенил	22815,26	36,46	123975,56	34,92
Гексахлорбифенил	7755,00	12,28	41771,00	11,87
Гептахлорбифенил	935,00	1,55	5275,00	1,43
Октахлорбифенил	35,40	0,14	476,00	0,05
Сумма ПХБ	65342,65	100	340017,00	100

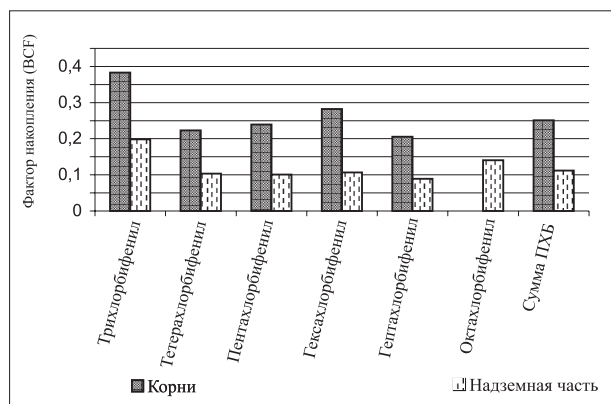


Рис. 1. Анализ бионакопления ПХБ в *Calamagrostis epigeios*

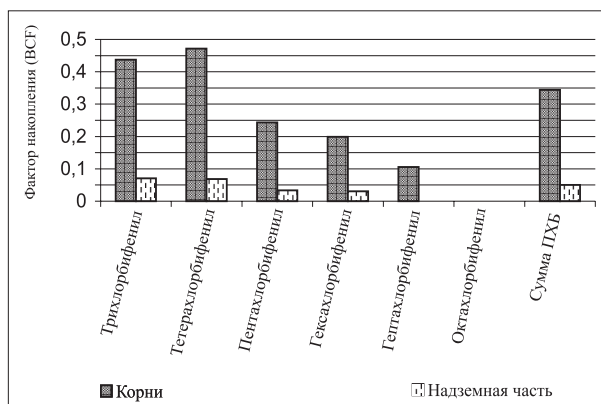


Рис. 2. Анализ бионакопления ПХБ в *Carex sp.*

но высокие уровни загрязнения почв. В первом разрезе содержание ПХБ в слое 0-10 см составило 65342,65 мкг/кг (1089 ПДК). Во втором разрезе загрязнение оказалось еще выше и составило 340017 мкг/кг, что соответствует 5667 ПДК (табл. 1).

Сравнение гомологических групп конгенов показало некоторое различие между почвами. Во втором разрезе содержание бифенилов с тремя атомами хлора меньше (9,98%), чем в первом разрезе (14,37%). В почве второго разреза преобладают тетрахлорбифенилы (41,75%), а в почве первого разреза примерно равные количества тетрахлорбифенилов и пентахлорбифенилов (35,2 и 36,46%). В почве первого разреза содержание октахлорбифенила в 2 раза больше (0,14%), чем во втором разрезе (0,05%).

Анализ содержания ПХБ в растительном материале показали, что существует зависимость между содержанием поллютанта в почве и растениях. Чем выше концентрация ПХБ в почвах, тем выше и в растениях. Используя фактор биоконцентрирования (BCF) [3], мож-

но сделать вывод, что в корнях *Carex sp.* и *Calamagrostis epigeios* бионакопление ПХБ больше, чем в надземной массе (рис. 1 и 2).

Процессы поглощения ксенобиотиков у корней и листьев отличаются, так как для того, чтобы попасть в лист, ксенобиотики должны пройти либо через устьица, либо через кутикулу эпидермиса. Поэтому корни поглощают вещества менее избирательно, чем листья.

В корнях *Calamagrostis epigeios* содержится 25,1% ПХБ относительно его содержания в почве, в надземной массе – 11,2% (табл. 2), в *Carex sp.* – 34,4 и 5% соответственно (табл. 3).

Надземная часть *Carex sp.* накапливает меньше ПХБ, чем *Calamagrostis epigeios*, это объясняется особенностями строения растения, которое имеет меньшую листовую поверхность, что создает условия для меньшей сорбции поллютанта. В растениях меняется соотношение гомологических групп конгенов относительно почв. Увеличивается соотношение трихлорбифенилов во всей биомассе, что свидетельствует об избирательной биоаккумуляции конгенов с низким содержанием хло-

Таблица 2

Содержание ПХБ в почве и *Calamagrostis epigeios*

Конгены ПХБ	Точка 1		<i>Calamagrostis epigeios</i>			
	Почва, 0-10 см		Корни		Надземная часть	
	мкг/кг	%	мкг/кг	%	мкг/кг	%
Трихлорбифенил	6523,25	9,98	2496,9	15,21	1293,8	17,66
Тетрахлорбифенил	27278,74	41,75	6083,64	37,05	2818,32	38,46
Пентахлорбифенил	22815,26	34,92	5456,36	33,23	2300,28	31,39
Гексахлорбифенил	7755,00	11,87	2189,9	13,34	826,77	11,28
Гептахлорбифенил	935,00	1,43	192,10	1,17	83,31	1,14
Октахлорбифенил	35,40	0,05	0,00	0,0	4,97	0,07
Сумма ПХБ	65342,65	100	16418,9	100	7327,45	100

Содержание ПХБ в почве и *Carex sp.*

Конгенеры ПХБ	Точка 2		<i>Carex sp.</i>			
	Почва, 0-10 см		Корни		Надземная часть	
	мкг/кг	%	мкг/кг	%	мкг/кг	%
Трихлорбифенил	48853,00	14,37	21382,0	18,29	3455,02	20,23
Тетрахлорбифенил	119666,44	35,20	56425,0	48,27	8212,06	48,07
Пентахлорбифенил	123975,56	36,46	30211,0	25,85	4122,94	24,14
Гексахлорбифенил	41771,00	12,28	8312,0	7,11	1292,20	7,56
Гептахлорбифенил	5275,00	1,55	559,3	0,48	0,00	0,00
Октахлорбифенил	476,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма ПХБ	340017,00	100	116889,3	100	17082,22	100

ра, которые более склонны к растворению в воде, поэтому в первую очередь поглощаются корневой системой растений.

При распределении остальных групп конгенов у *Calamagrostis epigeios* отмечается их процентное уменьшение, как в корнях, так и надземной части относительно почв (табл. 2). Для *Carex sp.* картина несколько иная: помимо трихлорбифенила отмечается увеличение тетрахлорбифенилов во всем растении и уменьшение содержания более высокохлорированных бифенилов относительно почв (табл. 3).

Соотношение гомологических групп конгенов в *Calamagrostis epigeios* относительно *Carex sp.* отличается. Как видно из наших исследований, содержание гептахлорбифенилов в *Calamagrostis epigeios* выше как в надземной массе, так и в корнях, при этом необходимо отметить что у *Carex sp.* в надземной массе вообще не обнаружено гептахлорбифенилов. Отношение конгенов ПХБ низкохлорированных к высокохлорированным также различно. Для *Calamagrostis epigeios* оно равно 1,1, а для *Carex sp.* – 2. Высокое накопление низкохлорированных бифенилов можно объяснить испарением или диспергацией ПХБ из почвы в виде аэрозолей и аккумуляцией их растениями. Накопление в надземной массе формируется из двух составляющих: с восходящими токами от корней в верхние части растений и поглощением из атмосферы.

Выводы

1. Исследования по оценке загрязнения ПХБ почв г. Серпухова выявили чрезвычайно высокие и критические уровни загрязнения почв стойким органическим загрязнителем.

Анализ по оценке накопления ПХБ растительностью выявил высокий уровень бионакопления в корнях. Однако остается вопрос транслокации данного соединения, несмотря на его низкую растворимость и гидрофобность из загрязнённого растения в почву.

Из-за низкой растворимости и высокой сорбционной способности гидрофобные органические вещества не способны к транслокации из корневой системы в надземную часть и наоборот. Поэтому ПХБ в корни переходят только из почвы.

2. Показана зависимость между содержанием ПХБ в почвах и растениях. Чем выше содержание ПХБ в почвах, тем выше и в растениях, причем в корнях его накапливается больше, чем в надземной массе. Отмечается значительное увеличение доли три- и тетрахлорбифенилов во всем растении и уменьшение содержания более высокохлорированных бифенилов относительно почв.

3. Растения, произрастающие на почвах с высоким содержанием ПХБ, могут служить биоиндикаторами загрязнения как почв, так и воздуха. Периодическое скашивание растительности и её дальнейшая термическая или химическая нейтрализация будут способствовать снижению уровня загрязнения.

Литература

1. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Под ред. Роуинского Ф.Я. Л.: Гидрометиздат, 1990. 269 с.
2. Хакимов Ф.И., Попова А.Ю., Керженцев А.С. Экологическая ситуация в г. Серпухове и перспективы ее улучшения. М.: Полтекс, 2000. 228 с.
3. Ившин В.П., Полушин Р.В. Диоксины и диоксиноподобные соединения: пути образования, свойства, способы деструкции. Йошкар-Ола, 2005. 316 с.

4. Юфит С.С. Яды вокруг нас. М.: Классик Стиль. 2002. 368 с.

5. Белых Л.И., Горшков А.Г., и др. Распределение и биологическая активность полициклических ароматических углеводородов в системе «источник – снежный покров – почва – растение» // Сибирский экологический журнал. 2004. Том XI, № 6.

6. Schrimpf E. Air pollution patterns in two cities of Colombia. S. A. According to trace substances contents of an epiphyte *Tillandsia recurvata* L. Water, Air and Soil Pollution, Vol.24, P. 279-285.

7. Thomas W., Simon H., Ruhling A. Classification of plant species by their organic (PAH, PCB, HBC) and inorganic (heavy metals) trace pollutant concentrations. – Sci. Tot. Environ., 1985, Vol.46, P. 83-94.

8. Дёмин Д.В., Севостьянов С.М., Деева Н.Ф., Ильина А.А. Анализ содержания ПХБ в почвах и растениях на территории г. Серпухова. // Ломоносовские чтения, 2006. МГУ. Москва. С.31-32.

9. Хакимов Ф.И., Деева Н.Ф., Ильина А.А. Загрязнение полихлорированными бифенилами почв города Серпухова // Почвоведение. 2003. № 4. С. 493-498.

УДК.561.26

Загрязнение воды реки Вятки в районе Кировского водозабора

© 2007. Т.А. Мусихина¹, А.Д. Клиндухова²

¹ Вятский государственный университет,

² ООО «КАМАЭКОСТРОЙ»

Формирование химического состава поверхностных водных объектов во многом зависит от антропогенных факторов. Река Вятка, протекая по урбанизированной территории в районе кировского водозабора, наряду с выпуском сточных вод испытывает значительное загрязнение от разгрузки загрязнённых грунтовых вод и поверхностного смыва с загрязнённых территорий. Интенсивность загрязнения во многом зависит от сезонности и погодных условий. Изучение закономерностей совокупного влияния природных и антропогенных факторов формирования качества вод поможет построить прогнозные модели состояния источника водоснабжения города Кирова.

The formation of chemical structure of superficial water objects are closely depends on anthropogenic factors. The river Vyatka, stretching on urbanized territory in the district of Kirov water taking place, and the run-off water was in bad influence on relief pollution subterranean waters and superficial wash-out on dust territories. The pollution intensity are fully depends on seasons of the year and the weather conditions. The studying of the patterns of objection weather and anthropogenic factors which influenced on water formation quality could build forecast models of the spring water-Kirov-supply conditions.

Основная река Кировской области – Вятка, в своём среднем течении испытывает значительную антропогенную нагрузку, связанную с расположением на её берегах густонаселённых жилых районов и крупных промышленных центров.

Начиная с 1996 года практически ежегодно происходит превышение в несколько раз фоновых значений азота аммонийного в воде реки Вятки в районе кировского водозабора и в сотни раз – в районе затопляемых загрязнённых территорий в районе влияния Кирово-Чепецкого химкомбината в весенний период (апрель-май). В отдельные годы происходят превышения азота аммонийного во время зимних потаек (февраль-март). При этом интенсивность загрязнений во многом зависит от погодных условий (табл. 1).

Закономерности совокупного влияния температурного режима воздуха в феврале-марте, режима осадков и других климатических характеристик, влияющих на ход уровней воды во время половодья, практически не изучены, но факт их влияния на интенсивность выноса загрязнений из карьеров и с загрязнённых площадей, примыкающих к промплощадке Кирово-Чепецкого химического комбината, бесспорен.

Характеристики очагов загрязнения от деятельности химкомбината, пути миграции химических и радиоактивных веществ в окружающей среде достаточно изучены, но для прогнозирования интенсивности процесса выноса химических и радиоактивных веществ в реку Вятку требуются дополнительные данные. Построение гидродинамической прогнозной модели, которая даст возмож-