

ных объектов. Методические указания. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 41 с.

5. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 91 с.

6. Magiorakos A.P., Srinivasan A., Carey R.B., Carmeli Y., Falagas M.E., Giske C.G. Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance // *Clin Microbiol Infect.* 2012. № 18. P. 268–281.

7. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы. М., 2000.

8. Журавлёв П.В., Алешня В.В., Панасовец О.П., Айдинов Г.В., Швагер М.М., Митрофанова Т.В., Джайсейдинов Б.Х., Мартынов Г.А., Дервякина Е.И. Санитарно-бактериологическая характеристика вод Нижнего Дона // *Гигиена и санитария.* 2012. № 4. С. 28–31.

9. Анганова Е.В., Протодьяконов А.П. Оценка качества вод реки Лены по санитарно-бактериологическим показателям // *Бюллетень ВСНЦ СО РАМН.* 2006. № 6 (52). С. 129–131.

References

1. Federal report on the state of the environment of Ryazan region in 2003. Ryazan, 2004. 396 p. (in Russian).
2. Abera A., Bahiru E., Ayele L.Z. The prevalence of antibiotic resistant *Escherichia coli* isolates from fecal and

water sources // *Acad. J. Microbiol. Res.* 2013. № 1(1). P. 1–10.

3. Zatsarinnyaya E.A. Quality evaluation of water bodies of Ryazan region based on the analysis of distribution and antibiotic resistance of coliform bacteria // *Estestvennye i tekhnicheskie nauki.* 2014. № 1 (69). P. 60–64 (in Russian).

4. Sanitary-microbiological and sanitary-parasitological analysis of water of surface water bodies. Methodical instructions. M.: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Rossii, 2004. 41 p. (in Russian).

5. The definition of sensitivity of microorganisms to antibiotics. Methodical instructions. M.: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Rossii, 2004. 91 p. (in Russian).

6. Magiorakos A.P., Srinivasan A., Carey R.B., Carmeli Y., Falagas M.E., Giske C.G. Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance // *Clin. Microbiol. Infect.* 2012. № 18. P. 268–281.

7. SanPiN 2.1.5.980-00. Hygienic requirements to surface water protection. Sanitary rules and norms. M.: 2000.

8. Zhuravlev P.V., Aleshnya V.V., Panasovets O.P., Aidinov G.V., Schwager M.M., Mitrofanova T. V., Dzhajsejdinov B. H., Martynov G. A., Dervyakina E. I Sanitary-bacteriological characteristics of the waters of the Lower Don // *Gigiena i sanitariya.* 2012. № 4. P. 28–31 (in Russian).

9. Anganova E.V., Protodyakonov A.P. Estimation of quality of the Lena river waters on sanitary-bacteriological parameters // *Bulleten VSNTs SO RAMN.* 2006. № 6 (52). P. 129–131 (in Russian).

УДК 632.122:711.434

Влияние микрорельефа на распределение полихлорбифенилов в почвах

© 2017. Д. Ю. Аладин, н. с., Н. Ф. Деева, с. н. с., С. М. Севостьянов, к. б. н., зав. лаб., Д. В. Дёмин, к. б. н., с. н. с., Институт фундаментальных проблем биологии РАН, 142290, Россия, г. Пущино, Московская обл. ул. Институтская, 2, e-mail: aladin-danila@rambler.ru

Изучено влияние микрорельефа на перераспределение полихлорированных бифенилов (ПХБ) в слое почв 0–10 см по трём нивелирным профилям, направленным вдоль склона прируслового вала ручья Боровлянка Серпуховского района Московской области, протяжённостью 5 м и перепадом высот 30 см. Выявлены чрезвычайно высокие уровни загрязнения данным поллютантом почв на всех участках, превышение ПДК составило 1000 раз. Наименьший уровень загрязнения отмечается на повышении. В средней части полос происходит частичная аккумуляция ПХБ за счёт наличия микроповышений и микрозападин, ориентированных поперёк склона. В нижней части склонов происходит накопление загрязняющих веществ, поступающих как с вышележащих участков, так и с паводковыми водами ручья. В верхней части полос преобладают высокохлорированные группы конгенеров, в нижней – наиболее мобильные низкохлорированные ПХБ.

Ключевые слова: микрорельеф, почва, полихлорированные бифенилы, загрязнение, конгенеры.

The impact of microrelief on the distribution of polychlorinated biphenyls in soils

D. Yu. Aladin, N. Ph. Deeva, S. M. Sevostyanov, D. V. Demin,
Institute of Basic Biological Problems RAS,
2 Institutskaya St., Pushchino, Moscow Region, Russia, 142290,
e-mail: aladin-danila@rambler.ru

The article presents the research of the influence of microrelief on redistribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil layer 0–10 cm in three leveling profiles directed along the slope of the riverbed shaft of the Borovlyanka creek in Serpukhov, Moscow region. The profile length is 5 m, with 30 cm height difference. An extremely high level of soil pollution with the pollutant, 1000 times exceeding maximum permissible concentrations, have been revealed in all areas. The lowest level of pollution is noted on the rises, it ranges from 49 to 88 mg/kg of soil. The presence of micro-elevations and micro-falls leads to partial accumulation of pollutants from overlying territories on the slope. The content of PCB in soil on this part of profiles is 56–107 mg/kg. In the lower third of the bands pollutants from the parts located above are accumulated. PCBs are also additionally in-taken with stream waters and are accumulated during spring floods, in case of absence of a slope along the terrain, the level of contamination rises to 163 mg/kg. If there is a slope, no all PCBs are in-taken, as some of them are transited beyond the boundaries of the sites under investigation.

Congenetic PCB composition varies from increase to decrease: high chlorinated biphenyls prevail at the top of the shaft – from 52 to 62%, on slopes and in depressions – low-chlorinated ones. Down the slope the most mobile light fractions of PCB are transported, they are accumulated in the ultimate accumulation zone. On elevated relief elements there is no entry of pollutants, they are removed, and a slow processes of natural PCBs degradation (primarily of their light fractions) occurs under the influence of natural factors, which leads to predominance of high-graded groups of congeners in soils.

Keywords: microrelief, soil, polychlorinated biphenyls, pollution, congeners.

Городские почвы подвергаются значительно более интенсивным нагрузкам и загрязнению промышленными выбросами, чем естественные и используемые в сельском хозяйстве. Одним из примеров такой нагрузки является воздействие полихлорированных бифенилов (ПХБ) – $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, где $n = 1–10$.

Надёжная пространственная оценка загрязнения почв ПХБ играет важную роль при исследовании потоков загрязняющих веществ и принятия решений при рекультивации данных территорий.

Для оценки загрязнения почв от производственных запасов и выбросов ПХБ [1, 2] и расчёта массового баланса на основе измеренных концентраций предложен ряд методик [3]. Модель разработок очень полезна для экстраполяции и полных прямых экспериментальных измерений, ограниченных в пространстве и времени [4].

Характеристики почв и их свойства сильно различаются даже в пределах небольшого пространственного масштаба и с течением времени. Поэтому ёмкость почвы, аккумулирующей стойкие органические загрязнители (СОЗ), варьирует в значительных пределах [5]. Для того, чтобы включить эту очень высокую пространственную и временную изменчивость в модели миграции и аккумуляции ПХБ, важно изучение мезо- и микромасштабных

эффектов в рельефе местности при распределении ПХБ в загрязнённых почвах.

Объекты и методы исследования

Изучение влияния микрорельефа на перераспределение ПХБ проводилось в г. Серпухове Московской области, для которого данные соединения являются приоритетными загрязняющими веществами, так как в течение 25 лет использовались на заводе «Кондесатор» в качестве диэлектрика.

Выбран участок на прирусовом валу ручья Боровлянка, который дренирует прилегающую к заводу территорию, воды которого имеют чрезвычайно высокую степень загрязнения ПХБ. Рельеф района исследований значительно преобразован хозяйственной деятельностью человека. До 2001 г. эта территория использовалась под огородные участки. В настоящее время хозяйственная деятельность на этой территории не ведётся, возобновляются природные процессы, восстанавливается растительный покров.

Заложены три полосы шириной 0,5 м, по которым произведено нивелирование по профилям протяжённостью 5 м от верхней части вала вниз по склону (рис. 1).

Расстояние между полосами 1 м. Нижняя часть полос периодически затапливается паводковыми водами ручья. Общий врез по



Работы по изучению влияния микрорельефа на перераспределение ПХБ в г. Серпухове Московской области

профилям не более 30 см, микрозападины от 5 до 20 см имеют вид борозд (остатки гряд при использовании данной территории в качестве огородов) поперёк склона прируслового вала. Профили I и II имеют средний уклон $2^{\circ}45'$ и $2^{\circ}52'$ соответственно, выполаживание в конечной части профилей продолжается. Профиль III имеет средний уклон $3^{\circ}26'$, на отрезке 4,5–5 м уклон отсутствует.

Отбор образцов проводили из верхнего слоя почвы с глубины 0–10 см. Техника взятия индивидуальной пробы состоит в том, что в месте, намеченном для выемки пробы, предварительно удаляют все остатки растений. Затем почву отрезают лопатой отвесно на глубину до 10 см в виде прямоугольной пластины. Взятую таким образом пробу тщательно перемешивают, и часть её берут в полиэтиленовый пакет.

Определение ПХБ в почвах проводили методом газожидкостной хроматографии [6] с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД). Метод основан на экстракции полихлорированных бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ХОП) из пробы органическими растворителями с по-

следующей сернокислотной очисткой, щелочном дегидрохлорировании и количественном определении методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с детектором по захвату электронов. Оперативный контроль сходимости результатов измерений состава проб ПХБ проводят при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений. Количественный анализ проводили относительно пятиточечной калибровки по стандартным растворам согласно методическому указанию РД 52.18.578-97 [7].

Результаты и их обсуждение

Распределение загрязнения в почвах первой и второй полос (профили I и II) имеет одинаковые закономерности: минимальное содержание в верхней части нивелирного профиля (повышение -1,5 м по длине профиля), максимальное – в средней части (склон -1,5–4,0 м) и среднее значение в нижней части профиля (понижение -4–5 м, табл. 1, 2). Данное распределение ПХБ объясняется

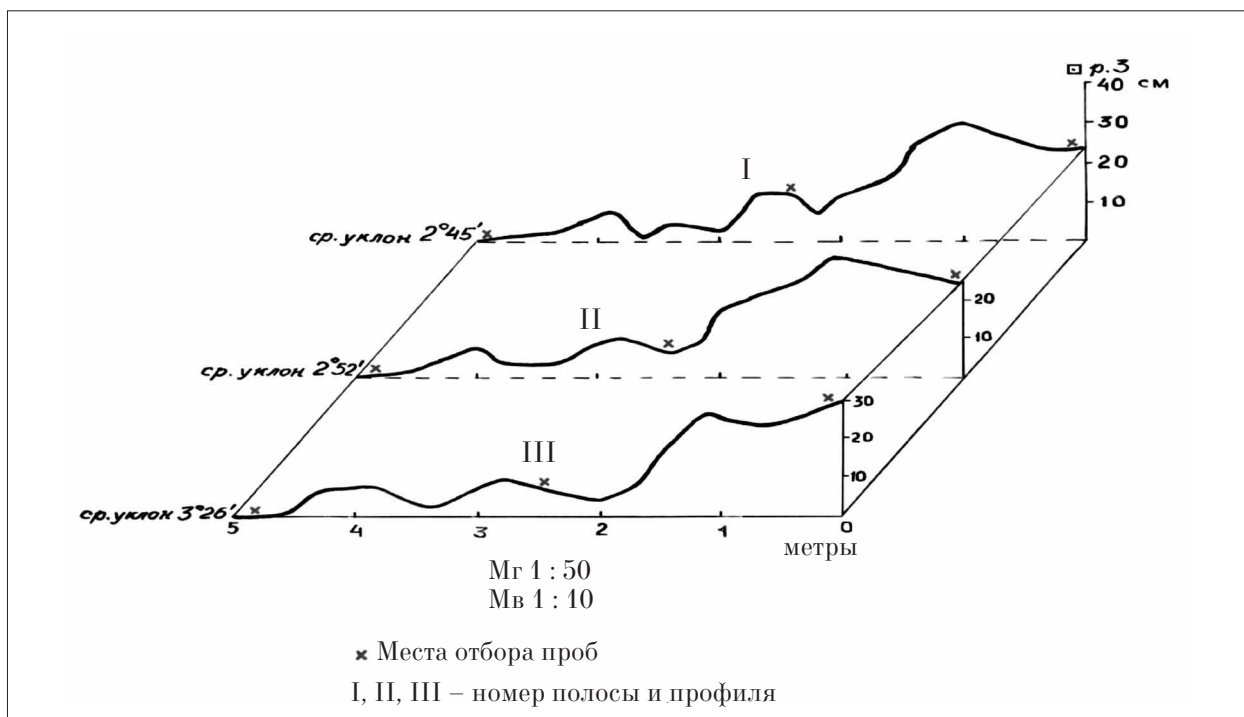


Рис. 1. Нивелирные профили поверхности опытных полос

Таблица 1

Содержание ПХБ в почвах первой полосы

Группы конгенов	Повышение		Склон		Понижение	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	13,61	15,44	21,73	20,30	18,54	19,51
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	28,43	32,25	48,19	45,03	43,57	45,84
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	34,42	39,04	28,06	26,22	24,15	25,41
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	10,46	11,87	8,04	7,51	7,44	7,83
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	1,13	1,29	0,89	0,83	1,19	1,25
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	0,10	0,12	0,12	0,11	0,16	0,17
Сумма ПХБ	88,15	100,00	107,03	100,00	95,04	100,00

Примечание: погрешность методики выполнения измерений составляет 50% [7].

Таблица 2

Содержание ПХБ в почвах второй полосы

Группы конгенов	Повышение		Склон		Понижение	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	7,85	12,08	20,54	19,22	19,58	22,25
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	18,28	28,13	47,96	44,88	41,41	47,06
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	28,17	43,35	28,88	27,02	20,95	23,81
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	9,48	14,59	8,16	7,64	5,41	6,15
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	1,07	1,64	1,20	1,12	0,65	0,73
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	0,14	0,21	0,11	0,11	0,00	0,00
Сумма ПХБ	64,97	100,00	106,85	100,00	87,99	100,00

Примечание: погрешность методики выполнения измерений составляет 50% [7].

особенностями микрорельефа выбранных территорий. Повышенные участки подвергаются меньшему воздействию паводковых вод ручья или не подвергаются вовсе.

Вместе с ПХБ могут элюироваться и другие загрязнители такие как полихлортерфенилы, иногда бутил-монохлордифениловые эфиры, изопропил-хлорбифенилы, хлорбензолы, хлоруглеводороды (пестициды), которые не идентифицируются, но включаются в общую «сумму ПХБ».

Существуют большие различия в токсичности, свойствах биоаккумуляции и биопревращения для различных конгенов ПХБ. Конгены, не содержащие атомы хлора в орто-положениях молекулы (орто-незамещённые ПХБ), могут принимать планарную конфигурацию, которая энергетически наиболее выгодна (рис. 2). Такие конгены изостереоизомерны ПХДД и ПХДФ. Молекулы орто-незамещённых ПХБ являются наиболее токсичными и оказывают действие, аналогичное действию ПХДД и ПХДФ.

Конгены с одним атомом хлора в орто-положении (моно-орто-замещённые ПХБ) демонстрируют отклонение от планарной конфигурации. Их диоксиноподобная токсичность ниже, чем у орто-незамещённых. Конгены с двумя и более атомами хлора в орто-положениях молекулы принимают глобулярную конфигурацию и обладают очень низкой токсичностью диоксинового типа.

В объектах окружающей среды – в воздухе, рыбе, донных отложениях, почве, растительных материалах обычно обнаруживается до 100 индивидуальных конгенов. Поскольку физико-химические и токсикологические свойства разных конгенов сильно различаются, необходимо конгенер-специфическое определение ПХБ. Например, изменение профиля конгенов может дать информацию о связи между структурой ПХБ и их распространением в природе или изменением в живом организме. Кроме того, если определять

ограниченное число конгенов, это может привести к недооценке общей суммы ПХБ.

Включение в расчет диоксиновой нагрузки и риска наряду с ПХДД и ПХДФ «диоксиноподобных» ПХБ внесло существенную модификацию в методики определения ПХБ. К «диоксиноподобным» относятся планарные конгены ПХБ, не содержащие атомов хлора в орто-положении и некоторые моно-орто-замещённые конгены.

При снеготаянии, ливнях с этих элементов рельефа за счёт уклона происходит вынос и плоскостной смыв ПХБ вниз по склону. В средней части склона за счёт наличия микропонижений и повышенной скорости потока снижается, что приводит к частичной аккумуляции геохимического стока с верхней части прируслового вала. Кроме того, при затоплении водами ручья во время весенних паводков происходит застой воды и выпадение взвешенной фракции в микропонижениях. Во время весеннего снеготаяния и поверхностного стока при ливневых осадках происходит плоскостной и ручейковый смыв с повышенных элементов склона и также частичное выпадение взвешенных частиц, обогащённых ПХБ в микропонижениях. Нижние части склонов подвергаются более интенсивному дополнительному привносу ПХБ во время весенних разливов. Однако за счёт существующего уклона, и, соответственно, лучшей дренированности территории, происходит вынос с их поверхности растворённых и твёрдых частиц во время ливневых осадков за пределы данных полос.

При этом в количественном и качественном составе ПХБ между данными полосами имеются некоторые различия. Уровень загрязнения на повышении первой полосы выше, чем второй: 1470 ПДК (ПДК для почв 0,06 мг/кг) и 1083 ПДК соответственно (табл. 1, 2). Содержание лёгких фракций (группы конгенов с 1–4 атомами хлора) в первом случае составляет 47,73%, во втором 40,21%. На склоне содержание ПХБ на двух полосах сопоставимы между собой – 1784 и 1781 ПДК. Распреде-

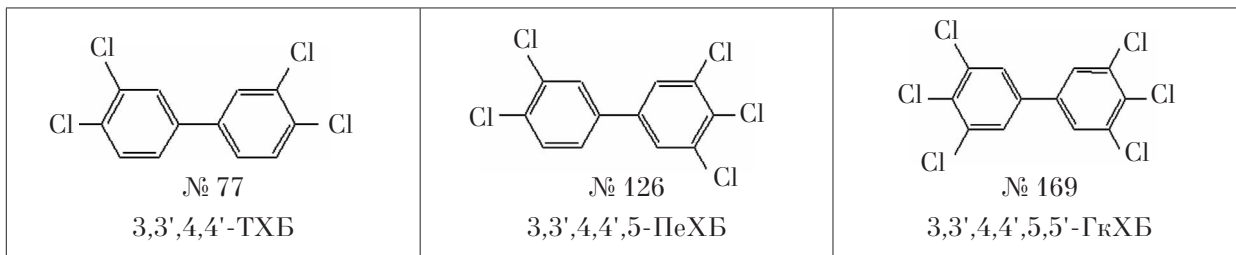


Рис. 2. Структура наиболее токсичных орто-незамещённых конгенов полихлорированных бифенилов

Таблица 3

Содержание ПХБ в почвах третьей полосы

Группы конгенов	Повышение		Склон		Понижение	
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	5,37	10,90	10,14	17,96	39,02	23,86
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	13,15	26,65	22,81	40,40	82,36	50,35
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	20,98	42,53	16,26	28,80	33,98	20,77
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	8,40	17,04	6,00	10,63	7,68	4,70
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	1,32	2,67	1,08	1,91	0,47	0,29
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	0,10	0,21	0,17	0,30	0,06	0,04
Сумма ПХБ	49,32	100,00	56,45	100,00	163,57	100,00

Примечание: погрешность методики выполнения измерений составляет 50% [7].

ние гомологических групп конгенов также сопоставимо – лёгкие фракции составляют 65,3 и 64,1%. Понижения различаются по уровню загрязнения – 95,04 и 87,99 мг/кг (1584 и 1466 ПДК). Преобладают легкие фракции в составе ПХБ – 65,35% и 69,31%.

Распределение загрязнения на третьей полосе на повышении и склоне имеет те же закономерности (повышение – 49,32, склон – 56,45 мг/кг, или 822 и 941 ПДК), что на первой и второй и объясняется аналогичным строением профиля (табл. 3).

Возможно сопоставить три полосы по процентному содержанию ПХБ разной степени хлорированности как три повторности. Для ПХБ с тремя, четырьмя, пятью и шестью атомами хлора достоверная вероятность различия составляет $p = 80\%$. Для высокохлорированных бифенилов с семью и восемью атомами хлора различия недостоверны.

Соотношение гомологических групп конгенов в почвах повышения и склона также близко к почвам этих частей профилей первой и второй полос, но содержание низкохлорированных фракций в данном случае несколько ниже: 37,55% на повышении и 58,36% на склоне. Однако максимум накопления ПХБ отмечается в нижней части склона – 163,57 мг/кг, что соответствует 2726 ПДК, отмечается резкое преобладание низкохлорированных бифенилов в составе ПХБ – 74,21%. Отсутствие уклона в нижней части профиля приводит к накоплению на этом отрезке загрязняющих веществ, поступающих как с верхней части склона, так и привносимых ручьем Боровлянка.

Выводы

Для слоя почв 0–10 см по трём профилям отмечена чрезвычайно высокая степень за-

грязнения ПХБ, превышающая 1000 ПДК. Наименьший уровень загрязнения отмечен на повышении.

Наличие микрозападин приводит к частичной аккумуляции загрязняющих веществ на склоне, которые поступают как с вышележащих участков, так и привносятся паводковыми водами ручья.

Для нижней трети полос характерны процессы накопления поллютанта при отсутствии уклона по рельефу, а также возможен транзит их за пределы исследуемых участков при наличии уклона.

Конгенерный состав ПХБ меняется от повышения к понижению: на вершине вала преобладают высокохлорированные бифенилы, на склонах и в понижениях – низкохлорированные. Данное распределение уровня загрязнения и качественного состава ПХБ может быть объяснено тем, что повышения практически не подвержены действию вод Боровлянки и в почвы нет дополнительного поступления ПХБ, а существует вынос вниз по склону наиболее мобильных низкохлорированных бифенилов. Происходят медленные процессы естественной деструкции ПХБ (в первую очередь лёгких фракций) под влиянием природных факторов. В почвах склонов и понижений продолжают процессы дополнительного поступления ПХБ из ручья Боровлянка и с вышерасположенных участков, за счёт чего общий уровень загрязнения возрастает, и в составе ПХБ преобладают наиболее мобильные лёгкие фракции.

Литература

1. Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. Toward a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption // *Sciences Total Environ.* 2002. P. 181–198.

2. Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. Toward a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2. Emissions // *Sciences Total Environ.* 2002. P. 181–224.

3. Meijer S.N., Steinnes E., Ockenden W.A., Jones K.C. Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and U.K. soils: implications for global cycling // *Environ Sciences Tech.* 2002. V. 36. P. 2146–2153.

4. Wania F., Mackay D. A global distribution model for persistent organic chemicals // *Sciences Total Environ.* 1995. V. 160 (161). P. 211–232.

5. Дёмин Д.В., Севостьянов С.М., Деева Н.Ф., Ильина А.А. Распределение и биологическая активность полихлорированных бифенилов в системе «почва-растение» при высоких уровнях загрязнения // *Теоретическая и прикладная экология.* 2007. № 3. С. 31–35.

6. Ключев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // *Полихлорированные бифенилы – супертоксики XXI века.* 2000. Информационный выпуск № 5. С. 31–63.

7. РД 52.18.578-97. Методическое указания суммы изомеров полихлорбифенилов в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии. Утверждены Росгидрометом 1997 г.

References

1. Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. Toward a global historical emission inventory for selected

PCB congeners – a mass balance approach. 1. Global production and consumption // *Sciences Total Environ.* 2002. P. 181–198.

2. Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C. Toward a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2. Emissions // *Sciences Total Environ.* 2002. P. 181–224.

3. Meijer S.N., Steinnes E., Ockenden W.A., Jones K.C. Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and U.K. soils: implications for global cycling // *Environ Sciences Tech.* 2002. V. 36. P. 2146–2153.

4. Wania F., Mackay D. A global distribution model for persistent organic chemicals // *Sciences Total Environ.* 1995. V. 160 (161). P. 211–232.

5. Demin D.V., Sevostyanov S.M., Deeva N.F., Ilyin A.A. Distribution and biological potency polychlorobiphenyls (PCBs) in a system «soil – plant» at high levels of pollution // *Theoretical and Applied Ecology.* 2007. № 3. P. 31–35 (in Russian).

6. Klyuev S. A., Brodsky E.S. Finding of polychlorinated biphenyls in the environment and biota // *Polychlorinated biphenyls – supertoxicants of XXI century. Informationsnyy vopros № 5. Moskva: 2000. P. 31–63 (in Russian).*

7. RD 52.18.578-97. Methodical guidance of polychlorinated biphenyls isomers amount in soil samples. Methods of measurement by gas-liquid chromatography. Approved by Federal Hydrometeorology and Environmental Monitoring Service, 1997.