

*На правах рукописи*

ТРОЯНСКАЯ АНТОНИНА ФЕДОРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ  
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ  
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

05.21.03 - Технология и оборудование химической  
переработки древесины; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Архангельск  
1999

Работа выполнена в Институте экологических проблем Севера Уральского отделения РАН, г.Архангельск

- Научный руководитель: - доктор химических наук,  
Афанасьев Н.И.
- Официальные оппоненты - доктор химических наук,  
профессор Дейнеко И.П.
- кандидат технических наук,  
доцент Миловидова Л.А
- Ведущая организация - ОАО «Архангельский ЦБК»

Защита диссертации состоится « 4 » ноября 1999 г. в «\_\_\_» часов на заседании диссертационного совета К 064.60.01 в Архангельском государственном техническом университете по адресу: 163007, Архангельск, наб. Северной Двины, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АГТУ.

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 1999 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Т.Э.Скребец

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из основных тенденций развития отраслей промышленности, связанных с переработкой растительного сырья, является глобализация экологических проблем, среди которых ведущее место занимают технологии, способствующие загрязнению окружающей среды хлорорганическими соединениями, в т. ч. полихлорированными дибензо-*p*-диоксинами и дибензофуранами. Опасность этих соединений связана с многоплановым токсичным воздействием на системы организма человека, устойчивостью в окружающей среде и биоаккумуляционной способностью, что приводит к высокой вероятности отдаленных последствий.

Снижение содержания хлорорганических соединений в окружающей среде может быть достигнуто путем уменьшения их эмиссии от источников в результате изменения технологий. В регионах с развитым лесопромышленным комплексом источниками хлорорганических соединений, в т.ч. диоксинов, являются процессы отбелки целлюлозы с использованием молекулярного хлора и его соединений, а также применение диоксинсодержащих полихлорфенольных препаратов для химической обработки древесины с целью защиты от биопоражения.

Несмотря на острую необходимость решения проблемы хлорорганических соединений при производстве беленой целлюлозы, в России до настоящего времени не проводится контроль и регулирование сброса ХОС на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, отсутствует информация об экологической эффективности действующих технологий и их влиянии на загрязнение экосистем, что препятствует целенаправленному изменению процессов производства беленой целлюлозы.

Отсутствие данных о загрязнении почв и водной среды хлорорганическими соединениями в процессе химической обработки древесины не позволяют оценить риск диоксинового поражения территорий и принять меры для его предотвращения.

В связи с этим актуальными являются системные исследования источников образования хлорорганических соединений, выявление особенностей их формирования в технологических процессах переработки растительного сырья и влияния на загрязнение компонентов экосистем. Системные исследования в этой области будут способствовать созданию научных основ для регулирования сброса ХОС, направленного на внедрение экологически безопасных технологий производства беленой целлюлозы, и выявлению экологических последствий применения диоксинсодержащих хлорфенольных препаратов для химической обработки древесины с целью минимизации их вредного воздействия на природную среду и здоровье человека.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (тема «Системное изучение формирования и распределения устойчивых токсичных соединений в экосистемах Европейского Севера», номер госрегистрации 01.960.009724.), по программе фундаментальных исследований РАН «Химия новых веществ и материалов»,

*Перечень принятых сокращений приведен на странице 19.*

также по Федеральной целевой программе «Защита окружающей природной среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов на 1996-1997 гг.» (тема «Оценка масштабов и степени загрязнения территории Архангельской области диоксинами и фуранами», номер госрегистрации 01.9.70.007803.) и по региональной перспективной программе «Защита окружающей природной среды и населения Архангельской области от хлорорганических соединений, в т.ч. диоксинов, на 1995-2000годы»:

Цель и задачи исследования. Целью работы является изучение количественного и качественного состава хлорорганических соединений, специфических особенностей их образования в технологическом процессе производства беленой целлюлозы и при химической обработке древесины полихлорфенольными диоксинсодержащими препаратами, уровня антропогенной нагрузки и ее распределения в компонентах природной среды.

Достижение поставленной цели осуществлялось при решении следующих задач:

1. Изучить состав и количество хлорорганических соединений, образующихся при производстве беленой сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы, и особенности формирования их сброса в окружающую среду в условиях комплексного предприятия на примере Архангельского ЦБК.

2. Оценить уровень загрязнения хлорорганическими соединениями донных осадков устья Северной Двины под влиянием сброса сточных вод производства беленой целлюлозы.

3. Выявить состав и количество полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в отечественном препарате пентахлорфенолята натрия. Определить остаточное количество пентахлорфенолята натрия и полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в почвах деревообрабатывающих предприятий, изучить их миграционные тенденции в условиях консервации источника.

4. Установить количественное содержание и изомер-специфический состав полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в донных осадках устья Северной Двины под влиянием стоков отбелики целлюлозы и применения пентахлорфенолята натрия для химической обработки древесины.

Научная новизна работы. На основе системного изучения качественного и количественного состава ХОС в сточных водах по технологическим переделам определена степень экологической эффективности внутренних и внешних технологий производства беленой сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы в условиях комплексного целлюлозно-бумажного предприятия.

Установлено, что при отбелке сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы с использованием молекулярного хлора и его соединений количество потенциально опасных липофильных биоаккумулируемых хлорорганических соединений (ЭОХ) в общем стоке после первичной очистки в среднем составляет 30 г/т воздушно-сухой беленой целлюлозы, что соответствует 0,5-0,8 % от АОХ. Экспериментально обоснована область накопления ЭОХ в донных осадках под влиянием сброса стоков АЦБК в специфических условиях гидродинамического режима приливного устья Северной Двины.

Получены данные экспериментальных исследований, позволяющие расширить существующие представления о миграционном поведении пентахлорфенола, диоксинов и фуранов в природных матрицах в условиях Европейского Севера под действием фактора времени.

Экспериментально обосновано существование источников вторичного загрязнения окружающей среды пентахлорфенолом и полихлорированными дибензо-п-диоксинами и дибензофуранами на территориях деревообрабатывающих предприятий.

Установлены основные 2,3,7,8-хлорзамещенные конгенеры ПХДД/ПХДФ, характеризующие эквивалентное загрязнение устья Северной Двины под влиянием отбельных стоков и миграции этих соединений с загрязненных пентахлорфенолом территорий.

Практическая значимость работы. Результаты мониторинга сточных вод и оценки экологической эффективности действующих технологий по суммарным параметрам и специфическим соединениям в нормализованных значениях сброса являются базовыми данными для совершенствования технологических процессов производства белой целлюлозы, направленного на снижение загрязнения окружающей среды хлорорганическими соединениями, в т.ч. диоксинами, а также основой для разработки принципов регулирования сброса хлорорганических соединений.

Получены исходные данные для принятия решений по управлению риском диоксинового поражения территорий деревообрабатывающих предприятий в результате применения химической обработки древесины пентахлорфенолом натрия.

В рамках программы «Защита окружающей природной среды и населения Архангельской области от хлорорганических соединений, в т.ч. диоксинов, на 1995-2000 годы» на региональном уровне принят правовой документ Архгоскомэкологии по введению в перечень контролируемых показателей качества сточных вод и включению в схему лабораторного контроля на Архангельском и Котласском целлюлозно-бумажных комбинатах хлорорганических соединений по АОХ и хлороформу. Установлены факультативные нормативы сброса АОХ и хлороформа в нормализованных значениях в кг/т белой продукции.

Создана методическая база для осуществления контроля хлорорганических соединений по АОХ и хлороформу. Разработаны методики выполнения измерений АОХ с использованием IDC-АОХ- анализатора (Германия) на основе ISO 9562 и хлороформа методом газожидкостной хроматографии в сточных водах и аттестованы в системе Госстандарта РФ.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались на II Межд. школе-семинаре «Экологические проблемы Европейского Севера», г.Архангельск, 1992г; Межд. конф. «Загрязнение морей вокруг побережья СНГ (преимущественно, Арктики)», г.Архангельск, 1993г; Межд. конф. «ПАП-ФОР-94», г.С.-Петербург, 1994г; Научной сессии «Научное наследие Н.М. Сибирцева и современные проблемы теоретического и прикладного почвоведения», г.Архангельск, 1995г; 8-th Internathional Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Finland, 1995г); III Межд. конф. «Поморье в Баренц-регионе: экология, экономика, социальные проблемы, культура», г.Архангельск, 1997г; III

Всерос. совещании «Лесохимия и органический синтез», г.Сыктывкар, 1998г; III Российско-американской встрече ученых, политиков и представителей общественных организаций «Снижение опасности загрязнения окружающей среды диоксинами и защита здоровья населения», г.Байкальск, 1998г; Научно-практич. конф. «Научно-техническая политика и развитие новых отраслей экономики Архангельской области», г.Архангельск, 1998г.; Межд. конф. «Геодинамика и геоэкология», г.Архангельск, 1999г; 6-th «JAWQ» Symposium on Forest Industry Wastewater (Finland, 1999г.).

Результаты работы докладывались на заседаниях научно-технического совета Архангельской областной Госкомэкологии в 1995 - 1999 годах.

Публикации. Результаты исследований и основные положения диссертации изложены в 20 публикациях.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования количественного и качественного состава ХОС в сточных водах производства блененой сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы в условиях Архангельского ЦБК по стадиям образования и формирования сброса в окружающую среду, с оценкой их влияния на загрязнение донных осадков устья Северной Двины;

- обоснование накопления пентахлорфенола, ПХДД/ПХДФ в почвах в результате химической обработки древесины пентахлорфенолятом натрия и их миграционных тенденций с загрязненных территорий в водную среду;

- обоснование вклада основных 2,3,7,8-хлорзамещенных конгенов ПХДД/ПХДФ в диоксиновое загрязнение водной среды устья Северной Двины под влиянием производства блененой целлюлозы и применения ПХФН для химической обработки древесины.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 разделов, общих выводов, списка литературы, включающего 163 источника, и 7 приложений. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц и 28 рисунков.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы, в котором изложены основные аспекты образования ХОС, в т.ч. диоксинов, при производстве блененой целлюлозы и химической обработке древесины полихлорфенольными препаратами, оценки их влияния на загрязнение окружающей среды. Рассмотрены современные представления о физико-химической классификации хлорорганических соединений отбеливания целлюлозы по степени их опасности для окружающей среды. Проанализированы литературные данные о составах полихлорфенольных диоксинсодержащих препаратов и опасности их применения для экосистем. Дан анализ основных физико-химических свойств пентахлорфенолята натрия, ПХДД/ПХДФ, определяющих их экологическую опасность и поведение в окружающей среде.

Во второй главе приведены объекты исследования; карты-схемы отбора проб и описание точек отбора сточных вод на АЦБК, почв на территории двух деревообрабатывающих предприятий, донных осадков прибрежной зоны устья

Северной Двины; методики отбора и хранения проб в соответствии с требованиями стандартов.

Приведены методики определения: АОХ, ЭОХ, полихлорированных фенолов, хлороформа и ПХДД/ПХДФ, использованных для анализа сточных вод, донных осадков и почв с применением методов: микрокулометрии, капиллярной ГЖХ с электронно-захватным детектированием, нормально-фазной ВЭЖХ с УФ-детектированием, элементного анализа. Анализ на содержание ПХДД/ПХДФ проводился методом хромато-масс-спектрометрии в аккредитованной лаборатории РосНИИЦЧС, г.Москва.

Экспериментальная часть состоит из 6 глав.

### 1. Состав хлорорганических соединений в сточных водах и уровень антропогенной нагрузки от производства бленой целлюлозы на Архангельском ЦБК

В данной главе обсуждаются результаты определения хлорорганических соединений в нормализованных значениях (кг/т, г/т воздушно-сухой бленой целлюлозы) по стадиям производства бленой сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы по традиционным схемам отбели и очистки стоков в условиях комплексного предприятия на примере Архангельского ЦБК.

По результатам анализа отбельных стоков производства бленой сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы средние значения хлорорганических соединений по суммарному неспецифическому параметру АОХ составляют 6,3 и 3,2 кг/т соответственно, что характерно для традиционных схем отбели с использованием молекулярного хлора. Как показано на рис.1, в обоих случаях максимальное количество АОХ образуется на стадии хлорирования и щелочения, составляя 85% и 60% соответственно от общего АОХ фильтратов. При отбелике сульфитной целлюлозы 50% хлороформа образуется на двух первых ступенях

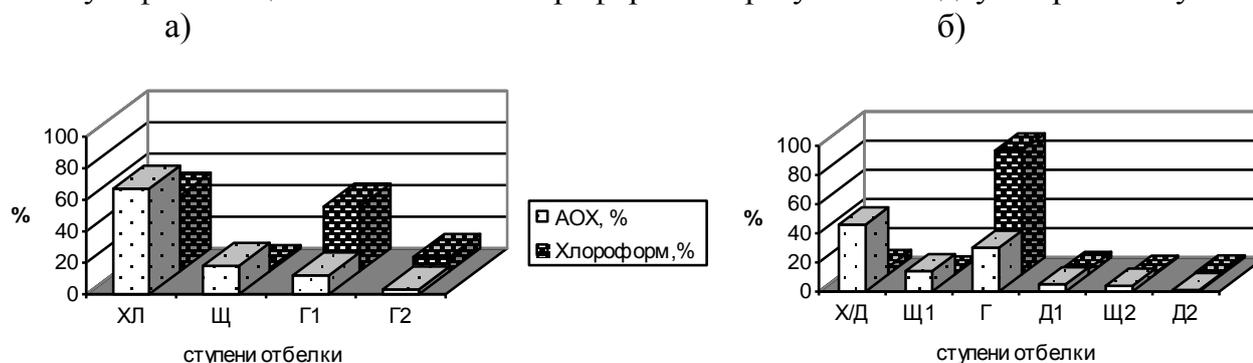


Рис.1. Распределение АОХ и хлороформа в фильтратах по ступеням отбели целлюлозы: а) сульфитной; б) сульфатной лиственной.

с преимущественным вкладом стадии хлорирования, в то время как при отбелике сульфатной лиственной целлюлозы 80% от общего количества хлороформа в фильтратах приходится на гипохлоритную ступень. Уровень АОХ здесь достигает 30% от общего содержания его в фильтратах, что обусловлено вкладом хлороформа, относящегося к высоколетучим соединениям низкомолекулярной фракции АОХ. Удельная величина сброса хлороформа с отбельными стоками производства сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы достигает 290 г/т и 605 г/т соответственно. При допущении 50%-ного «улетучивания» хлороформа

по литературным данным, можно предполагать эмиссию этого соединения в атмосферу через вентиляционные системы отбельных цехов в количестве 143 тонны в год.

Таблица 1

Показатели сброса АОХ в 1995-1997 гг.

Показатели, ед. изм.	Сброс после первичной очистки		Сброс в водоем			Эффект очистки %
	Всего	На БОПС	(РВ+УЧВ)	РВ	УЧВ	
Концентрация, мг/л		<u>2,3-16,8</u> 7,5		<u>1,3 – 7,8</u> 4,0	<u>0,6 – 5,9</u> 2,5	
Нормализованные значения, кг/т	<u>2,8 – 4,8</u> 3,8	<u>2,4 – 4,4</u> 3,3	<u>1,6 – 3,5</u> 2,3	<u>1,1 – 3,0</u> 1,8	<u>0,2 – 0,9</u> 0,5	34 – 67
Сброс, т/год	1030	900	630	500	130	

Результаты мониторинга общего стока комбината по стадиям очистки показали (табл.1,2), что процесс биологической очистки позволяет достаточно эффективно, на 34-67%, снизить АОХ в сточных водах. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными (14-71%). Хлороформ относится к небиодegradируемым соединениям, слабо сорбирующимся на твердых частицах, доминирующим процессом удаления которых является улетучивание. Поэтому

Таблица 2

Показатели сброса хлороформа в 1995-1997 гг.

Показатели, ед. изм.	Сброс после первичной очистки	Сброс в водоем		
		(РВ+УЧВ)	РВ	УЧВ
Концентрация, мкг/л	<u>175 – 1500</u> 823		<u>35 – 230</u> 111	<u>15 – 640</u> 109
Нормализованные значения, г/т	<u>164 – 456</u> 334	<u>21 – 147</u> 71	<u>16 – 75</u> 48	<u>5 – 79</u> 23
Сброс, т/год	91	19	13	6

эффективность удаления хлороформа 85% в системе биологической очистки в аэробных условиях на АЦБК соответствует дополнительной эмиссии в атмосферу 72 тонны в год с территории внеплощадочных очистных сооружений.

Удельные значения сброса АОХ со сточными водами в водоем составляют в среднем 2,3 кг/т с интервалом значений от 1,6 до 3,5 кг/т, что значительно выше средних значений норм на АОХ для сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы (1 кг/т), принятых еще в 1992 году в большинстве стран. Современные требования к технологиям отбели в США в соответствии с "Cluster rule" определяют сброс АОХ на уровне 0,162-0,448 кг/т. Что касается хлороформа, то его количество в отбельном стоке производства сульфатной лиственной целлюлозы и в биологически очищенных стоках предприятия в 300 и 35 раз соответственно превышает уровень хлороформа в отбельных стоках при использовании современных технологий.

Известно, что АОХ, представляет сложную смесь хлорированных органических соединений с ММ в интервале 40-4000 дальтон, среди которых наиболее опасны для окружающей среды низкомолекулярные соединения с ММ < 1000, способные проникать через клеточные мембраны. Низкомолекулярные соединения, экстрагируемые неполярными растворителями, относятся к фракции ЭОХ и включают устойчивые, способные к биоаккумуляции, токсичные соединения, потенциально опасные для окружающей среды. Современные технологии получения беленой целлюлозы направлены на исключение образования ЭОХ на первых ступенях отбелки. В отбельном стоке производства сульфатной лиственной целлюлозы определено 50 г/т ЭОХ, что составляет 1,5% от АОХ. Уровень ЭОХ в объединенных стоках после первичной очистки снижается до 30 г/т и составляет 9-13 г/т в биологически очищенных сточных водах. Эти величины следует признать достаточно высокими в сравнении, например, с уровнем ЭОХ 2,6 г/т в сточных водах перед вторичной очисткой, достигнутым в Швеции еще в 1994 году в результате модификации технологии отбелки сульфатной хвойной целлюлозы, более трудно белимой по сравнению с лиственной и сульфитной целлюлозой.

Степень удаления фракции ЭОХ, включающей хорошо сорбируемые соединения, в процессе биологической очистки составляет 65%. В свежих иловых осадках обнаружено 130-270 мг/кг ЭОХ или 22% от АОХ, что соответствует поступлению 3,6 тонн ЭОХ в год в окружающую среду с иловыми осадками.

Высоколипофильные биоаккумулируемые хлорорганические соединения относятся к наиболее устойчивой фракции ЭОХ с  $\log K_{ow} > 3$ . Внутри этой фракции наибольшую опасность представляют полихлорированные (три- и вышезамещенные) фенольные соединения и полихлорированные дибензо-пдиоксины и дибензофураны. Как показано на хроматограммах (рис.2) в фильтра-тах щелочения сульфатной лиственной целлюлозы и биологически очищенных стоках комбината идентифицировано большинство высокохлорированных фенолов, характерных для отбельных стоков: 2,4,6-трихлорфенол, 3,4,5-, 3,4,6- и

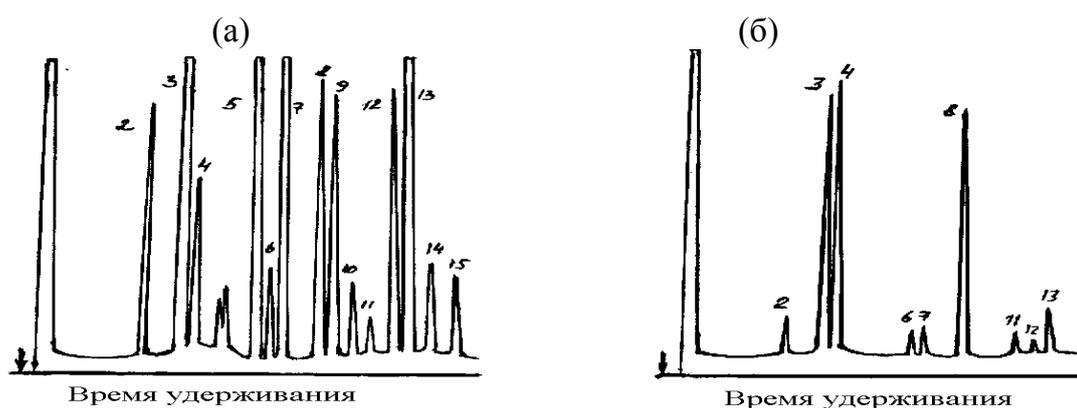


Рис.2. Хроматограммы, полученные при анализе хлорфенольной фракции, выделенной из (а) фильтрата ступени щелочения отбелки лиственной сульфатной целлюлозы; (б) сточных вод АЦБК после биологической очистки: 1 – 2,6-дихлорфенол; 2 – 2,4-дихлорфенол; 3 – 2,4,6-трихлорфенол; 4 – внутренний стандарт (2,3,6-трихлорфенол); 5 – 4,5-дихлоргваякол; 6 – 2,3,4,6-тетрахлорфенол; 7 – 3,4,6-трихлоргваякол; 8 – 3,4,5-трихлоргваякол; 9 – 4,5,6-трихлоргваякол; 10 – 5,6-дихлорванилин; 11 – пентахлорфенол; 12 – трихлоркатехол; 13,14,15 - неидентифицированы.

4,5,6-трихлоргваяколы, 3,4,5-трихлоркатехол, которые, как известно, трудно биодеградируют в аэробных условиях биологической очистки, и степень их удаления не превышает 54%. Все эти соединения образуются в результате электрофильного замещения атомов водорода в кольце хлором, а также электрофильного вытеснения боковой цепи хлором. Современные технологии нацелены на предотвращение образования полихлорированных фенолов, что достигается за счет использования окислительных реакций с остаточным лигнином, способствующих образованию экологически менее опасных моно- и дихлорзамещенных фенолов. Полученные данные свидетельствуют о поступлении в водоем полихлорфенолов, обладающих токсичностью и высоким биоаккумуляционным потенциалом.

Таким образом, низкая экологическая эффективность производства белевой сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы обусловлена их внутренними технологиями, что подтверждается высокими нормализованными значениями АОХ, ЭОХ и хлороформа в отбельных стоках, образованием высоколипофильных биоаккумулируемых хлорфенолов.

Массовый годовой сброс АОХ в устье Северной Двины с очищенными стоками составляет 630 тонн, хлороформа - 19 тонн и 2,7 тонны низкомолекулярных биоаккумулируемых ХОС, вызывающих токсический эффект. Применение гипохлорита натрия способствует эмиссии в атмосферу более 200 т хлороформа в год.

## 2. Влияние отбельных стоков АЦБК на загрязнение донных осадков устья Северной Двины устойчивыми хлорорганическими соединениями по ЭОХ-параметру

Известно, что влияние хлорорганических соединений на загрязнение водоема определяется их устойчивостью и распределением, зависит от множества факторов, включающих состав ХОС, способ очистки стоков, уровень нагрузки на водоем, тип водоема и особенности его гидрологического и гидродинамического режимов. Способность низкомолекулярных соединений фракции ЭОХ сорбироваться на мелкодисперсных частицах взвеси в очищенных стоках позволяет использовать этот параметр для описания распределения наиболее липофильной хлорорганики в донных осадках - информативной матрице водной среды, являющейся накопителем токсикантов.

Результаты анализа проб донных осадков выявили накопление ЭОХ на участке устья реки, ограниченном расстоянием 3 км выше и 2,5 км ниже выпуска стоков в количестве от 0,3 до 5,0 мкг/г сухого вещества. Более высокое количество ЭОХ характерно для илистых осадков, обладающих наибольшей адсорбционной способностью и содержащих от 1,2 до 3,2% органического углерода. Максимальное содержание ЭОХ (24,4 мкг/г) обнаружено в единичной пробе, отобранной на расстоянии 0,5 км ниже выпуска стоков на прибрежном участке реки с илистым дном ( $C_{орг} = 12\%$ ), спокойном в гидродинамическом отношении. Обнаружение ЭОХ выше выпуска стоков обусловлено наличием приливов и ветровых нагонов на приустьевом участке Северной Двины.

## 3. Количественное содержание, состав и распределение полихлорированных диоксинов и фуранов в донных осадках устья Северной Двины в зоне влияния АЦБК

Идентификация специфических хлорорганических соединений, свойственных исключительно отбельным стокам, позволяет более точно оценить влияние производства бленной целлюлозы на природные экосистемы. ПХДД/ПХДФ, нейтральные соединения высоколипофильной фракции ЭОХ, поступают в водоем преимущественно сорбированными на мелкодисперсных частицах взвесей сточных вод. Количество ПХДД/ПХДФ, обнаруженное на участках накопления ЭОХ, составляет 3,6-9,2 нг/кг в I-TEQ, что на 1-2 порядка выше фоновых уровней в Северной Двине.

Известно, что основную часть общего эквивалентного содержания ПХДД/ПХДФ в стоках отбели, иловых осадках и целлюлозе (93-99%) составляют 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ. Концентрации и соотношения этих двух конгенов могут сильно варьировать для отдельных предприятий, но соотношение их довольно постоянно в пределах одного предприятия.

Анализ гомологических и изомер-специфических профилей ПХДД/ПХДФ в пробах донных осадков возле сброса АЦБК показал, что характерной особенностью распределения ПХДД и ПХДФ является преимущественное содержание 2,3,7,8-ТХДФ по сравнению с 2,3,7,8-ТХДД при равном вкладе этих конгенов в I-TEQ или с преобладанием последнего, что указывает на связь с отбелкой. Наиболее четко связь с отбелкой прослеживается в пробе донных осадков на расстоянии 1,5 км ниже сброса сточных вод АЦБК, где при равных абсолютных концентрациях в пробе 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ, вклад их в I-TEQ составляет 99,3% (рис.3).

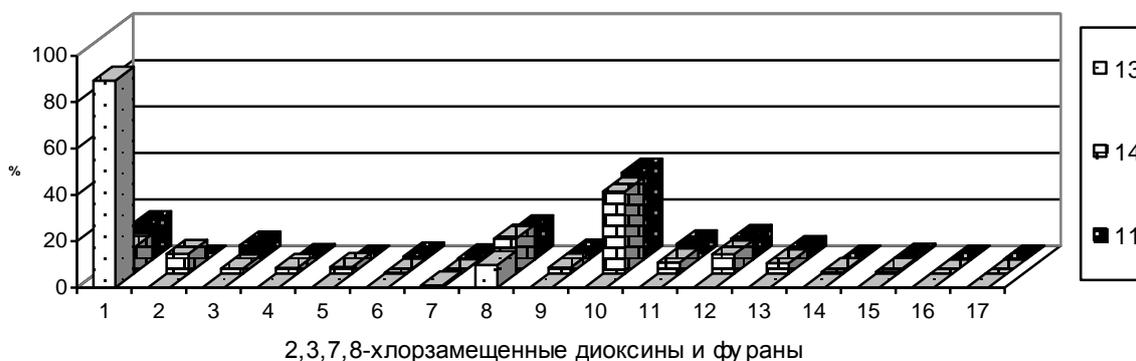


Рис.3. Нормализованные изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ, в I-TEQ, в донных отложениях: 11 – 5 км выше сброса; 13 – 1,5 км ниже сброса; 14 – 2,5 км ниже сброса очищенных сточных вод АЦБК.

Обозначения: 1 - 2,3,7,8-ТХДД; 2- 1,2,3,7,8-ПеХДД; 3- 1,2,3,4,7,8-ГкХДД; 4- 1,2,3,6,7,8-ГкХДД; 5- 1,2,3,7,8,9-ГкХДД; 6 - 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД; 7 - ОХДД; 8 - 2,3,7,8-ТХДФ; 9 - 1,2,3,7,8-ПеХДФ; 10- 2,3,4,7,8-ПеХДФ; 11 - 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ; 12 - 1,2,3,6,7,8-ГкХДФ; 13 - 2,3,4,6,7,8-ГкХДФ; 14 - 1,2,3,7,8,9-ГкХДФ; 15 - 1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ; 16 - 1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ; 17- ОХДФ

В пробах, отобранных 2,5 км ниже и 5 км выше выпуска стоков, проявляется влияние других источников, связанных со сжиганием разного вида органического сырья (уголь, древесина, нефтепродукты, бытовые отходы и др.), и характеризуется преобладающим содержанием тетра-, пента- и гексахлорзамещен-

ных дибензофуранов, а также ОХДД. Вклад 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в I-TEQ составляет 11-15% и 13-15% соответственно.

Накопление ПХДД/ПХДФ, характерных для процессов отбелики, в поверхностном слое донных осадков свидетельствует о том, что применяемые длительное время на АЦБК технологии с использованием молекулярного хлора при производстве беленой целлюлозы, являются источником полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов и подтверждает низкую степень их экологической эффективности.

Разнородность гомологических и изомер-специфических профилей ПХДД/ПХДФ в донных осадках обусловлена аддитивностью профилей диоксинов и фуранов отбелики и других источников этих соединений, характерных для крупных промышленных центров и связанных, в основном, с процессами сжигания, а также с особенностями переноса и формирования загрязнения в условиях приливного устья реки.

Основной вклад в эквивалентное загрязнение донных осадков устья Северной Двины возле АЦБК вносят наиболее токсичные конгенеры: 2,3,7,8-ТХДД, 2,3,7,8-ТХДФ и 2,3,4,7,8-ПеХДФ.

#### 4. Состав и количество полихлорированных диоксинов и фуранов в отечественном препарате пентахлорфенолята натрия

Как показали результаты анализа, суммарная абсолютная концентрация 2,3,7,8-хлорзамещенных конгенов ПХДД/ПХДФ в отечественном препарате пентахлорфенолята натрия (г. Чапаевск) составляла 32,2 мг/кг с преобладающим вкладом ПХДД (83,2%), что обусловлено технологией синтеза ПХФН, включающего щелочную обработку гексахлорбензола. При оценке в диоксиновом эквиваленте загрязнение препарата 5940 мкг/кг оказалось чрезвычайно высоким по сравнению с интервалом значений в зарубежных препаратах от 45 до 2320 мкг/кг и значительно превышает предельные концентрации (1-10 мкг/кг), принятые в настоящее время для химической продукции. Сравнительный анализ препарата с различными зарубежными полихлорфенольными образцами показал, что в отличие от них основной вклад в I-TEQ вносят ПХДД (97,7%) и среди них три наиболее токсичных конгенера: 2,3,7,8-ТХДД, 1,2,3,7,8-ПеХДД и 1,2,3,4,7,8-ГкХДД, составляющие 61,5%, 20,8% и 11,8% соответственно (рис.6).

При высоких суммарных концентрациях ПХДД/ПХДФ в технических препаратах пентахлорфенолята натрия диоксиновый эквивалент может быть очень высоким за счет большого содержания менее токсичных гекса-, гепта- и октахлорзамещенных диоксинов и фуранов. Поэтому при одинаковой величине I-TEQ наиболее экологически опасными являются препараты с преобладающим содержанием самого токсичного 2,3,7,8-ТХДД. Для отечественного препарата эта опасность еще более усиливается, если принять во внимание современную тенденцию Всемирной организации здравоохранения к повышению коэффициента токсичности 1,2,3,7,8-ПеХДД с 0,5 до 1,0.

#### 5. Остаточное количество пентахлорфенола и его распределение в почвах деревообрабатывающих предприятий и донных осадках устья Северной Двины

В результате химической обработки древесины раствором пентахлорфенолята натрия с рН 10,3 в течение 28 лет до 1987 года почвы на территории деревообрабатывающих предприятий подвергались импактному загрязнению

вследствие нарушения правил ведения процесса на разных стадиях технологического цикла.

Обнаружено высокое, по сравнению с литературными данными, остаточное количество пентахлорфенола в неионизированной форме в почве с рН 6,7-8,6 в интервале значений от 2 до 1060 мкг/г с аналогичным вертикальным и горизонтальным распределением для двух обследованных предприятий. Наибольшее количество ПХФ характерно для участков антисептирования, хранения препаратов и приготовления растворов, составляющее в поверхностном слое почвы в среднем 250 мкг/г и увеличивающееся на глубине 60-80 см в 3-5 раз.

Можно предполагать, что накопление ПХФ в почве с рН 6,7-8,6 обусловлено в основном адсорбцией на частицах почвы, величина которой для ионогенных гидрофобных соединений определяется степенью диссоциации растворенного вещества, а, следовательно, является функцией от рН.

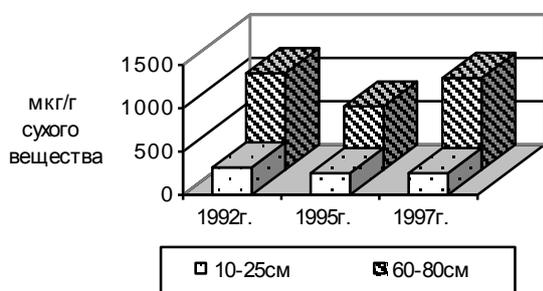


Рис.4. Вертикальное распределение ПХФ в почве на участке антисептирования лесозавода №2

Большие количества ПХФ в почвах, при наличии сопутствующих органических соединений антропогенного происхождения, способствующих увеличению подвижности ПХФ в подземной среде, дают возможность прогнозировать долговременную миграцию этого высоколипофильного, биоаккумулируемого токсиканта в водную среду под влиянием естественных факторов (подземные, дождевые и снеговые воды, воздушные потоки) в условиях северных районов.

#### 6. Количественное содержание, состав ПХДД/ПХДФ и их распределение в почвах деревообрабатывающих предприятий и в донных осадках устья Северной Двины

В результате анализа поверхностного слоя почвы в двух точках на участках локального загрязнения пентахлорфенолом, спустя 10 лет после прекращения химической обработки древесины пентахлорфенолятом натрия, обнаружено 28,9 и 224 мкг/кг ПХДД/ПХДФ в I-ТЕQ, что на 1-2 порядка превышает существующие нормы. Выявлено снижение содержания остаточных диоксинов и фуранов до 6,4 и 117 мкг/кг соответственно в почвах на глубине 60-80 см. В донных осадках устья Северной Двины количество ПХДД/ПХДФ изменялось в интервале концентраций от 9,0 до 76,1 нг/кг в I-ТЕQ на участке реки выше и ниже промплощадки предприятия соответственно. Полученные результаты подтверждают способность неионогенных высоколипофильных ПХДД/ПХДФ прочно

Высокое содержание ПХФ в почвах, определенное спустя 5, 7 и 10 лет после консервации источника (рис.4) свидетельствует об его устойчивости к деградации в данных условиях. В то же время, обнаружение ПХФ в свободном и связанном состоянии в количестве 0,04-0,70 мкг/г в течение двух лет наблюдений в донных осадках с рН 7,4-7,8 предполагает миграционные процессы ПХФ из загрязненных почв в настоящее время.

сорбироваться в верхнем слое почвы в месте их поступления. С другой стороны, это свидетельствует и о миграционных тенденциях диоксинов и фуранов в водную среду в данных условиях.

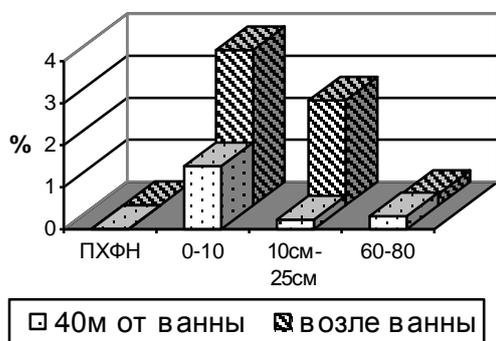


Рис.5. Распределение диоксинов и фуранов и ПХФ в почвах, % ПХДД/ПХДФ от ПХФ.

Распределение ПХДД/ПХДФ и ПХФ в почвах по глубине (рис.5) характеризует различную сорбционную зависимость неионогенных и ионогенных соединений от величины РН жидкой фазы, а также показывает возможность применения аналитического определения пентахлорфенола в качестве индикатора загрязнения диоксинами и фуранами почв, подвергавшихся длительным импактным нагрузкам в результате применения отечественного препарата пентахлорфенолята натрия.

Сравнительный анализ изомер-специфических профилей ПХДД/ПХДФ в препарате и природных матрицах (рис. 6) свидетельствует о преимущественном содержании ПХДД по сравнению с ПХДФ в абсолютных концентрациях (77,6-86,2%) и в I-TEQ (91,9-97,7%) с преобладающим вкладом в I-TEQ трех конгенов: 2,3,7,8-ТХДД (29,8-60,5%), 1,2,3,7,8-ПеХДД (16,3-26,5%) и 1,2,3,4,7,8-ГкХДД (9,4-37,1%).

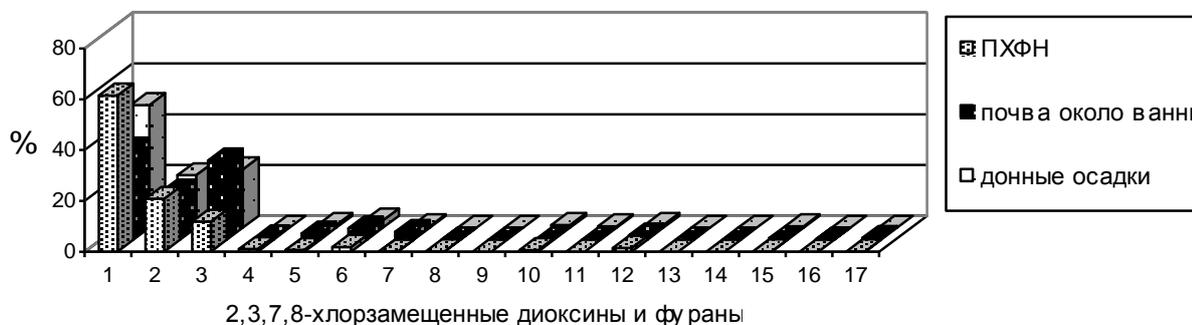


Рис.6. Нормализованные изомер-специфические профили ПХДД/ПХДФ, в I-TEQ, в препарате ПХФН, в поверхностном слое почвы (0-10 см) участка антисептирования и донных осадках реки возле территории лесозавода №2. (Условные обозначения на рис.3).

Вклад ОХДД в I-TEQ во всех образцах одинаково невелик, достигая максимума 3,1% в почвах. Однако, в почвах и в донных осадках наблюдается резкое увеличение содержания ОХДД в абсолютных концентрациях, составляющее 51,7-64,5% по сравнению с 5,6% в препарате, и почти на порядок уменьшение доли 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПеХДД (рис.7). Это перераспределение, скорее всего, отражает изменение состава ПХДД/ПХДФ в результате длительного воз-

действия совокупности природных и антропогенных факторов и обусловлено различиями физико-химических свойств отдельных конгенов: способности к деградации, растворимости в воде, коэффициентов распределения в системе октанол-вода, коэффициентов распределения в системе вода-почва.

Сходство изомер-специфических профилей ПХДД/ПХДФ свидетельствует о том, что источником загрязнения почв и донных осадков является препарат пентахлорфенолята натрия, применяемый для химической обработки древесины. Можно предполагать, что ПХФН не только выполнял роль «курьера», транспортирующего ПХДД/ПХДФ на поверхность почвы, но и способствовал его перемещению по глубине и в водоем наряду с другими сопутствующими органическими соединениями (углеводороды транспортных средств, экстрактивные вещества древесины, трансформаторное масло), увеличивающими их подвижность. Учитывая большие количества ПХДД/ПХДФ и собственно пентахлорфенола в почвах можно ожидать, что процессы миграции продолжаются и в настоящее время.

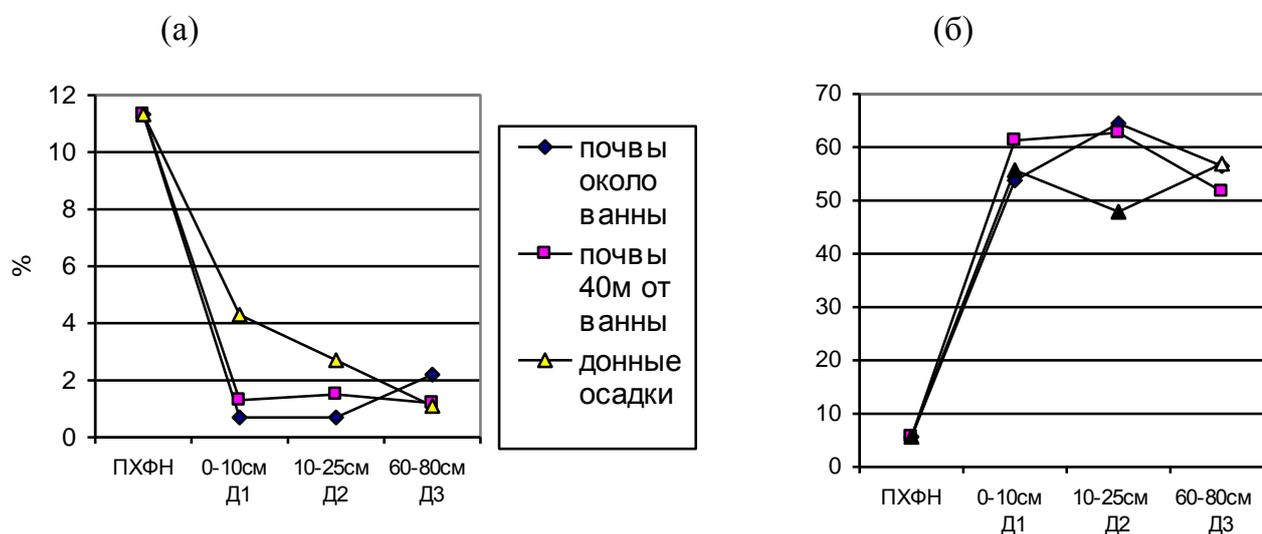


Рис.7. Вклад 2,3,7,8-ТХДД (а) и ОХДД (б) в суммарное содержание 2,3,7,8-замещенных конгенов в препарате ПХФН, в почвах по глубине и в донных осадках: Д1 – на расстоянии 400 м выше, Д2 – напротив и Д3 – 800 м ниже участка антисептирования.

Основной вклад в эквивалентное загрязнение донных осадков реки возле промплощадок деревообрабатывающих предприятий вносят 2,3,7,8-хлорзамещенные диоксины: 2,3,7,8-ТХДД, 1,2,3,7,8-ПеХДД и 1,2,3,7,8-ГкХДД. Однородность профилей ПХДД/ПХДФ в донных осадках возле деревообрабатывающих предприятий в черте города свидетельствует о том, что долговременное применение ПХФН внесло значительный вклад в формирование диоксинового загрязнения устья Северной Двины в районе Архангельского промышленного узла.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В результате изучения качественного и количественного состава хлорорганических соединений по стадиям производства бленной сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы в условиях комплексного предприятия на примере Архангельского ЦБК получены данные, которые позволили установить низкую степень экологической эффективности действующих внутренних технологий, оценить уровень антропогенной нагрузки по хлорорганическим соединениям на экосистемы с обоснованием вклада диоксинов отбелки, получить исходные данные для совершенствования действующих технологий с целью минимизации вредного воздействия ХОС на окружающую среду.

2. Показано, что при отбелке сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы образуется 6,5 и 3,2 кг АОХ, а также 290 и 605 грамм хлороформа на тонну бленной целлюлозы соответственно. Количество низкомолекулярных липофильных соединений по ЭОХ параметру составляет 0,3-0,6% от АОХ в совмещенных очищенных стоках. Снижение АОХ и ЭОХ в результате биологической очистки сточных вод составляет 34-67% и 65% соответственно, эффективность снижения хлороформа на 85% обусловлена эмиссией его в атмосферу. Идентифицированы высоколипофильные полихлорированные фенолы в отбельных фильтрах и очищенных сточных водах.

3. Годовой сброс в устьевую часть реки Северной Двины составляет 630 тонн АОХ, в т.ч. 2,7 тонн низкомолекулярных соединений, способных к биоаккумуляции и дающих токсический эффект. Сброс хлороформа со сточными водами достигает 19 тонн в год и более 200 тонн в атмосферу.

4. Установлено накопление низкомолекулярных липофильных хлорорганических соединений (ЭОХ) в количестве от 0,3 до 5,0 мкг/г донных осадков в устье Северной Двины на участке, ограниченном расстоянием 3,5 км выше и 2,5 км ниже выпуска стоков АЦБК, определяющем область их наибольшего влияния.

5. Выявлено соотношение эквивалентных концентраций 2,3,7,8-ТХДД и 2,3,7,8-ТХДФ в профилях ПХДД/ПХДФ, указывающих на вклад отбельных стоков производства сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы на АЦБК в загрязнение донных осадков устья Северной Двины. Эквивалентное содержание ПХДД/ПХДФ в зоне влияния стоков АЦБК на 1-2 порядка превышает фоновый уровень в Северной Двине.

6. Обнаружено накопление высоколипофильных, биоаккумулируемых ХОС - пентахлорфенола и полихлорированных диоксинов и фуранов в почвах на территории деревообрабатывающих предприятий вследствие применения пентахлорфенолята натрия для химической обработки древесины в 1957-1987 годах. Содержание ПХФ в неионизированной форме составляет от 2 до 1060 мкг/г в почве и от 0,04 до 0,17 мкг/г в донных осадках в свободном и связанном состоянии. Показана устойчивость ПХФ к деградации в почвах и обоснованы миграционные тенденции в водную среду с загрязненных территорий. Количество ПХДД/ПХДФ в интервале значений 6,4-370,0 мкг/кг в I-ТЕQ, обнаруженное в загрязненных пентахлорфенолом почвах, на 1-2 порядка превышает безопасный уровень. Содержание ПХДД/ПХДФ в донных осадках устья Северной Двины

возле территории деревообрабатывающих предприятий составляет 9,0-76,1нг/кг, что на 2-3 порядка превышает фоновый уровень в реке.

7. Установлено, что экологическая опасность отечественного препарата пентахлорфенолята натрия обусловлена высоким уровнем эквивалентного содержания ПХДД/ПХДФ с преобладающим вкладом полихлорированных дибензо-п-диоксинов (97,7%) и преимущественным содержанием наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД (61,5%), 1,2,3,7,8-ПеХДД (20,8%) и 1,2,3,4,7,8-ГкХДД (11,8%).

8. Показано сходство изомер-специфического состава ПХДД/ПХДФ в препарате пентахлорфенолята натрия, почве и донных осадках, что свидетельствует о миграционных процессах ПХДД/ПХДФ с загрязненных почв территорий и значительном вкладе долговременного применения ПХФН в формирование диоксинового загрязнения устья Северной Двины наиболее токсичными конгенерами - 2,3,7,8-тетра- и 1,2,3,7,8-пента- и 1,2,3,4,7,8-гексахлорзамещенными дибензо-п-диоксинами.

9. Влиянием процессов отбелики сульфитной и сульфатной лиственной целлюлозы с использованием молекулярного хлора и химической обработки древесины пентахлорфенолятом натрия обусловлено эквивалентное загрязнение водной среды устья Северной Двины в районе Архангельского промышленного узла наиболее токсичными 2,3,7,8-хлорзамещенными конгенерами ПХДД/ПХДФ: 2,3,7,8-тетра-, 1,2,3,7,8-, пента-, 1,2,3,4,7,8-гексахлорзамещенными дибензо-п-диоксинами и 2,3,7,8-тетрахлорзамещенными дибензофуранами.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Близнин С.В., Иванов А.К. Проблема оценки экологического состояния Двинского залива Белого моря // Тез. докл. II Межд. школы-семинара «Экологические проблемы Европейского Севера», Архангельск. - 1992. - С.64-64.

2. Маслов Ю.В., Троянская А.Ф. Результаты исследований по химическому загрязнению водной среды и донных осадков Двинского залива Белого моря // Тез. докл. Межд. конф. «Загрязнение морей вокруг побережья СНГ», Архангельск. - 1993. - С.61-63.

3. Варфоломеев Ю.А., Курбатова Н.А., Воробьева Г.Г., Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А. Загрязнение хлорорганическими соединениями на участках антисептирования // Деревообрабатывающая промышленность. - 1993. - С.14-16.

4. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Минина В.П., Шулепина Н.А., Никитина И.А., Вахромеева Е.А. Суммарный показатель при оценке сброса хлорорганики со стоками и иловыми осадками производства белой целлюлозы // Тез. докл. Межд. конф. «ПАП-ФОР-94», С.-Петербург. - 1994. - С.102-103.

5. Troyanskaya A.F and Moseeva D.P. Organic galogens in the waste waters from pulp bleaching and in the invironmental objects in Archangel region. In: 8-th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Helsinki, Finland, 1995, Poster, 383-388.

6. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П. Органические токсиканты в почвах южных районов Архангельской области // Тез. докл. Научной сессии «Научное

наследие Н.М. Сибирцева и современные проблемы теоретического и прикладного почвоведения», Архангельск. - 1995. - С.41.

7. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Бирюкова Г.В., Минина В.П., Пунанцева Е.А., Рубцова Н.А. Органические галогены в почвах южных районов Архангельской области // Сборник трудов «Почвенные исследования на Европейском Севере», Архангельск. - 1996. - С.114-119.

8. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А., Никитина И.А. Экологические последствия применения пентахлорфенолята натрия предприятиями лесопромышленного комплекса // Тез.докл. III межд. конф. «Поморье в Баренц-регионе: Экология, экономика, социальные проблемы, культура», Архангельск. - 1997. - С. 125.

9. Троянская А.Ф. Предотвращение загрязнения диоксинами ЦБП окружающей среды Архангельской области // Тез. докл. III Межд. конф. «Поморье в Баренц-регионе: Экология, экономика, социальные проблемы, культура», Архангельск. - 1997. - С. 124.

10. Троянская А.Ф. Химическое загрязнение экосистем региона под приоритетным фактором антропогенного воздействия // Тез. докл. III Межд. конф. «Поморье в Баренц-регионе: Экология, экономика, социальные проблемы, культура», Архангельск. - 1997. - С. 123.

11. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Минина В.П., Шулепина Н.А. Органически связанный хлор в донных осадках устья Северной Двины и Двинского залива Белого моря // Тез. докл. III Межд. конф. «Поморье в Баренц-регионе: Экология, экономика, социальные проблемы, культура», Архангельск. - 1997. - С.125.

12. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П. Проблема загрязнения окружающей среды пентахлорфенолом // Лесной журнал - 1998 - №2-3. - С.139-146.

13. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П., Рубцова Н.А. Загрязнение почв лесохозяйственных предприятий пентахлорфенолом // Лесной журнал. - 1998 - №2-3 - С.146-151.

14. 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. Регионы России, Москва. - 1998. - С.1-9.

15. Троянская А.Ф., Минина В.П., Вахромеева Е.А. Хлорорганические соединения в сточных водах Архангельского ЦБК и в водной среде реки Северной Двины // Тез. докл. III Всес. совещания «Лесохимия и органический синтез», Сыктывкар, 1998. - С.28-30.

16. Троянская А.Ф. Проблема экологического совершенства целлюлозно-бумажных предприятий Архангельской области // Тез. докл. Научно-практ. конф. «Научно-техническая политика и развитие новых отраслей экономики Архангельской области», Архангельск. - 1998. - С. 274-275.

17. Troyanskaya A.F., Rubtsova N.A., Moseeva D.P. The effect of the pulp and paper and forest industries on the environmental pollution with persistent organochlorine compounds. In: 6-th "JAWQ" Symposium on Forest Industry Wastewaters. Tampere, Finland, 1999, Poster.- P.231-237.

18. Троянская А.Ф., Мосеева Д.П. Экологическая опасность применения диоксинсодержащих хлорфенольных препаратов // Материалы Межд. конф. «Геодинамика и геоэкология», Архангельск. – 1999. - С.371-372.

19. Троянская А.Ф., Рубцова Н.А., Мосеева Д.П., Коршакова Е.Г., Никитина И.А. Миграционные тенденции полихлорированных диоксинов и фуранов в почвах и донных осадках в условиях консервации источника загрязнения // Материалы Межд. конф. «Геодинамика и геоэкология», Архангельск. – 1999. - С.373-374.

20. Троянская А.Ф. Загрязнение устья Северной Двины полихлорированными диоксинами и фуранами под влиянием лесопромышленного комплекса // Материалы Межд. конф. «Геодинамика и геоэкология», Архангельск. – 1999. - С.374-376.

### ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ХОС	– хлорорганические соединения
АОХ	– адсорбируемый органически связанный хлор
ЭОХ	– экстрагируемый органически связанный хлор
ПХДД	– полихлорированные дибензо-п-диоксины
ПХДФ	– полихлорированные дибензофураны
ПХДД/ПХДФ	– полихлорированные дибензо-п-диоксины и дибензофураны
ТХДД	– тетрахлордибензо-п-диоксины
ТХДФ	– тетрахлордибензофураны
ПеХДД	– пентахлордибензо-п-диоксины
ПеХДФ	– пентахлордибензофураны
ГкХДД	– гексахлордибензо-п-диоксины
ГкХДФ	– гексахлордибензофураны
ГпХДД	– гептахлордибензо-п-диоксины
ГпХДФ	– гептахлордибензофураны
ОХДД	– октахлордибензо-п-диоксин
ОХДФ	– октахлордибензофуран
ПХФН	– пентахлорфенолят натрия
ПХФ	– пентахлорфенол
I-TEQ	– диоксиновый эквивалент
РВ	– рассеивающий выпуск очищенных сточных вод
УЧВ	– условно-чистые воды
$K_{ow}$	– коэффициент распределения в системе октанол/вода

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с заверенными подписями присылать по адресу: 163007, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Архангельский государственный технический университет. Ученый совет.