
ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПОЧВАХ Г. МОСКВЫ

Ю.И. Баева, Д.С. Иванова

Экологический факультет
Российский университет дружбы народов
Подольское шоссе, 8/5, Москва, Россия, 113093

Приведены результаты измерений содержания полихлорированных бифенилов в почвах различных функциональных зон района Ясенево г. Москвы. Установлено, что основным источником поступления ПХБ в почвы района на сегодняшний день являются автомагистрали.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, функциональные зоны, полихлорированные бифенилы, почвы, ASE-экстракция.

Одной из важнейших экологических проблем, сопровождающих развитие научно-технического прогресса в последнее столетие, является нарастающее загрязнение окружающей среды чуждыми ей химическими соединениями, среди которых наиболее опасной является группа стойких органических загрязнителей (СОЗ).

Впервые это понятие было предложено на Стокгольмской конференции, прошедшей в мае 2001 г. в г. Стокгольм (Швеция) под эгидой ООН и вступившей в силу 17 мая 2004 г. [14]. При этом в список СОЗ были включены двенадцать веществ, разделенные на три группы: хлорсодержащие пестициды (ДДТ, алдрин, диэдрин, эндрин, хлордан, мирекс, токсафен, гептахлор), полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), а также такие промышленные продукты, как полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (ГХБ). Вопросы производства и применения, импорта и экспорта, высвобождения побочных продуктов, а также проблемы накопления и удаления СОЗ из окружающей среды регулируются положениями Стокгольмской конвенции. Несмотря на то, что Российская Федерация подписала данную конвенцию еще в 2002 г. (постановление Правительства РФ № 320 от 18.05.2002 «О подписании Стокгольмской Конвенции о стойких органических загрязнителях»), она была ратифицирована только в июне 2011 г. Федеральным законом от 27.06.2011 № 164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» [17].

Стокгольмская конвенция тесно связана с двумя другими международными соглашениями — Базельской конвенцией по контролю за трансграничными перемещениями опасных отходов и их удалением [3] и Роттердамской конвенцией о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле [12].

Положения Базельской конвенции устанавливают, что трансграничная перевозка и утилизация опасных отходов, в том числе и СОЗ, подлежат экологически

обоснованному регулированию. Она была принята в Базеле (Швейцария) 22 марта 1989 г. и вступила в силу 5 мая 1992 г. Российская Федерация ратифицировала настоящую Конвенцию Федеральным законом от 25.11.1994 № 49-ФЗ [15].

Роттердамская конвенция, принятая 10 сентября 1998 г. в Роттердаме, дает возможность каждой стране самостоятельно решать, какие потенциально опасные для здоровья химические вещества и пестициды ввозить на свою территорию, а какие — запретить ввиду невозможности обеспечить их безопасное применение. Она вступила в силу 24 февраля 2004 г. Россия присоединилась к данной Конвенции 27 июля 2011 г. (Федеральный закон от 08.03.2011 № 30-ФЗ) [16].

СОЗ характеризуются высокой токсичностью, длительным периодом полураспада, способностью к аккумуляции в жировых тканях животных и переносу через различные среды на большие расстояния, что и определяет их высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека. Особую опасность представляют диоксины и диоксинподобные вещества, которые приводят к нарушению репродуктивной и гормональной систем, иммунного статуса, онкологическим заболеваниям, врожденным дефектам, нарушению развития и др. [1; 9].

Одними из самых распространенных среди стойких органических загрязнителей являются полихлорированные бифенилы (ПХБ). ПХБ — это семейство органических химических веществ, состоящих из двух бензольных колец, соединенных углерод-углеродной связью (рис. 1).

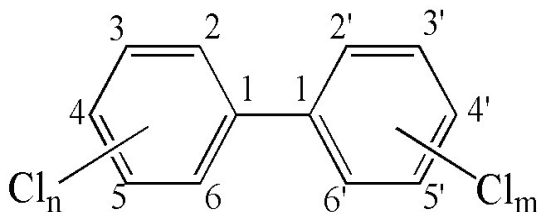


Рис. 1. Строение молекул ПХБ

Имеется 209 возможных конгенов ПХБ, отличающихся числом и положением атомов хлора в молекуле. При этом атомами хлора могут замещаться как любая позиция в кольце, так и все десять. Количество и расположение атомов хлора определяет вид соединения и свойства его молекулы.

Синтез ПХБ впервые был описан еще в 1881 г., а их промышленное производство началось уже в конце 1920-х гг. [11]. По литературным данным, общее количество произведенных ПХБ в мире оценивается в 1,5 млн т [8]. При этом данные соединения долгое время не рассматривались как опасные, а промышленные смеси на их основе и ПХБ-содержащая продукция производились и использовались во многих странах мира практически без ограничений в виде электротрансформаторов и конденсаторов, лаков, восков, синтетических смол, эпоксидных красок и красок для подводных частей кораблей, покрытий, смазочно-охлаждающих эмульсий, жидких теплоносителей, рабочих жидкостей и др.

В СССР ПХБ в массовом количестве производили с 1934 г. вплоть до конца 1995 г. Их применяли в основном в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах под названиями «Совтол» и «Совол», а также пластификаторов при производстве полимерных материалов, смазок и фунгицидов для защиты древесины [8].

Интенсивное изучение загрязнения окружающей среды ПХБ началось лишь в 1970—1980-х гг. за рубежом. Было установлено, что основными источниками поступления этих веществ в окружающую среду являются разнообразные химические и металлургические производства, установки для сжигания бытовых и промышленных отходов. Поэтому практически в любой индустриальной стране имеются сильно загрязненные территории, нуждающиеся в очистке [18].

В нашей стране изучение загрязнения окружающей среды СОЗ началось только после 1985 г., когда ставшая доступной информация о техногенных катастрофах с выбросом в окружающую среду СОЗ привлекла пристальное внимание к данной проблеме [9]. Был проведен ряд предварительных исследований [6], но систематические работы в этой области фактически не проводились.

Кроме того, в настоящее время в России отсутствуют санитарно-гигиенические нормативы для отдельных конгенов ПХБ, а установленные величины ПДК касаются только промышленных смесей ПХБ (в качестве стандартной смеси, по которой производился расчет ПДК, используется Арохлор 1254). Также отсутствует санитарно-гигиеническое нормирование ПХБ в почвах. Так, в основной НПА, устанавливающей требования к качеству почв в РФ (СанПин 2.1.7.1287-03. «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы»), из списка органических токсикантов внесены только бенз(а)пирен и нефтепродукты, и не упоминается ни одного вещества из группы СОЗ [13]. Значение же ПДК для ПХБ в почвах устанавливается приказом Госкомэкологии РФ от 13.04.99 № 165 «О рекомендациях для целей инвентаризации на территории РФ производств, оборудования, материалов, использующих или содержащих ПХБ, а также ПХБ содержащих отходов» [10]. Однако данный приказ не учитывает требования к качеству почв населенных мест с различным функциональным назначением.

В 2005 г. в Москве ГПУ «Мосэкомониторинг» впервые проведено определение полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов, дибензофураинов и диоксиноподобных бифенилов в почвах территорий г. Москвы, находящихся в зоне влияния промышленных предприятий и других источников загрязнения [5]. В 2012 г. данные мониторинговые исследования были возобновлены с целью получения представления о степени и источниках загрязнения почв г. Москвы СОЗ, выявленными в проводимых в 2005 г. исследованиях [4].

Согласно данным мониторинга, в 2012 г. среднее содержание ПХБ в почвах г. Москвы составило 0,34 мг/кг. При этом максимальное значение концентрации ПХБ было выявлено в промзоне Люблино на юго-востоке города (10,7 мг/кг), что связано с нахождением на этой территории значительного количества транс-

форматоров и конденсаторов, содержащих ПХБ в рабочих жидкостях. Без учета данного значения средняя концентрация ПХБ по городу составила 0,04 мг/кг [4].

Следует также отметить, что в загрязнении почвенного покрова столицы прослеживается тенденция снижения содержания ПХБ в почвах разных функциональных территорий города в последовательности: *промышленная зона* \approx *селитебная зона* $>$ *парково-рекреационная зона* $>$ *селитебно-транспортная зона* \approx *дворы школ и детских садов* [2].

Наиболее загрязненными участками г. Москвы, где по данным мониторинга было выявлено превышение суммы ПХБ, можно назвать также шоссе Энтузиастов (ВАО) — 2 ПДК; Олимпийскую деревню (ЗАО), Филевский парк (ЗАО) и ул. Б. Серпуховская (ЮАО) — 1,5 ПДК; пересечение Варшавского шоссе и Нагатинской ул. (ЮАО), Новоясеневский проспект (ЮЗАО) — 1,2 ПДК [4].

Однако подобных исследований по загрязнению ПХБ почвенного покрова г. Москвы крайне мало, а конкретно для жилых районов, где нет больших промышленных предприятий и мусоросжигательных заводов, они и вовсе не проводились.

В связи с вышесказанным целью исследования явилась сравнительная оценка содержания ПХБ в почвах различных функциональных зон района Ясенево г. Москвы.

Район Ясенево находится на юго-западе столицы. Его характерной особенностью является расположение среди крупных лесопарковых зон (на севере и западе — парк «Узкое», на востоке — природный парк «Битцевский лес», на юге (за МКАД) — природный парк «Битцевский лес» и Бутовский лесопарк), а также практическое отсутствие на его территории промышленных, строительных или транспортных предприятий.

Отбор проб почвы производился из поверхностного слоя глубиной до 10 см в четырех разных функциональных зонах района Ясенево: вблизи Новоясеневского проспекта, на детской площадке, в лесопарковой зоне и непосредственно у МКАД. Каждый образец на точке пробоотбора составляли из пяти точечных проб массой не менее 100 г, взятых методом конверта с площадки площадью 1 м².

Работа выполнялась на базе Центра коллективного пользования РУДН. Количественное определение полихлорированных бифенилов в образцах почв проводилось с помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ МС) на хроматомасс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Подготовка образцов для анализа осуществлялась с помощью ускоренной экстракции растворителем (Accelerated Solvent Extraction — ASE) [6]. Идентификацию ПХБ осуществляли путем сравнения масс-спектра (в режиме полного ионного тока) и на основании определенных в результате анализа стандартного образца смеси «Арохлор 1254» индексов удерживания Ковача для используемой в анализе капиллярной колонки (рис. 2, 3).

Для количественного определения ПХБ в качестве внутреннего стандарта использовался 4,4-дибромбифенил [7], выбор которого обусловлен тем, что время его выхода лежит в интервале элюирования фракций тетра- и пентахлорбифенилов и не перекрывается с пиками мешающих компонентов пробы (рис. 4).

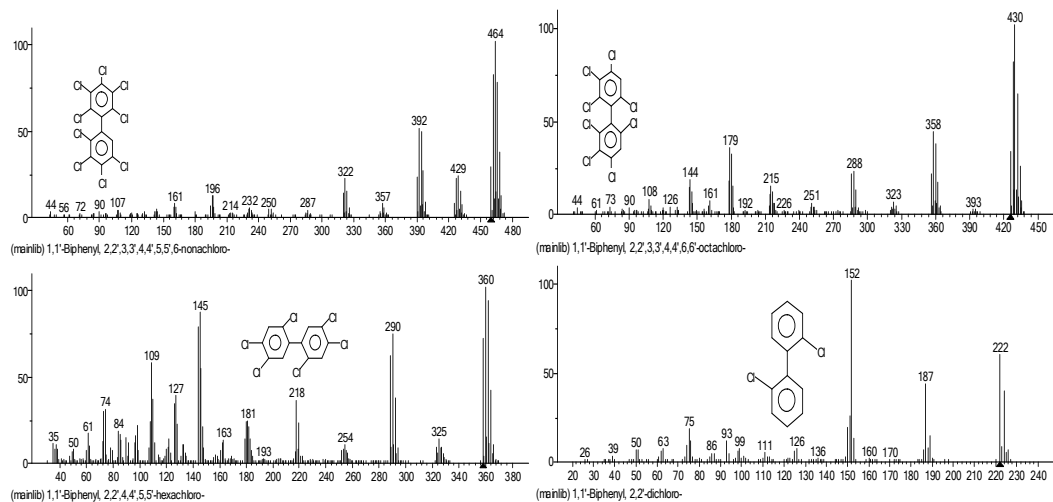


Рис. 2. Масс-спектры ИЭ конгенов ПХБ с 9, 8, 6 и 2 атомами Cl

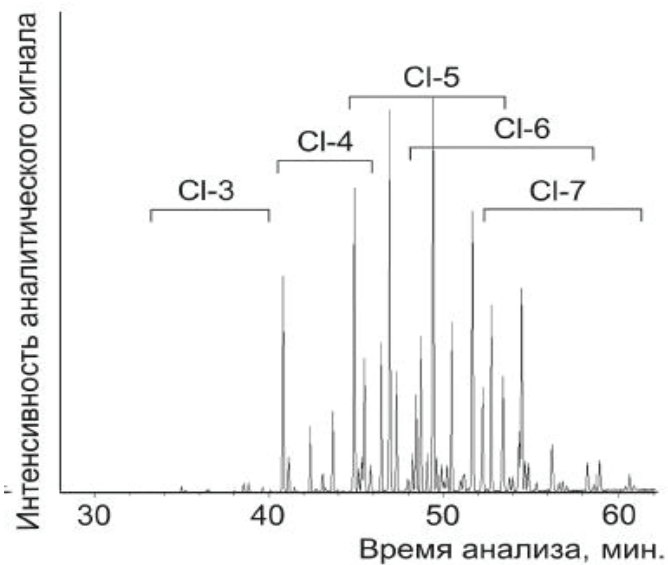


Рис. 3. Хроматограмма по полному ионному току смеси «Арохлор 1254»

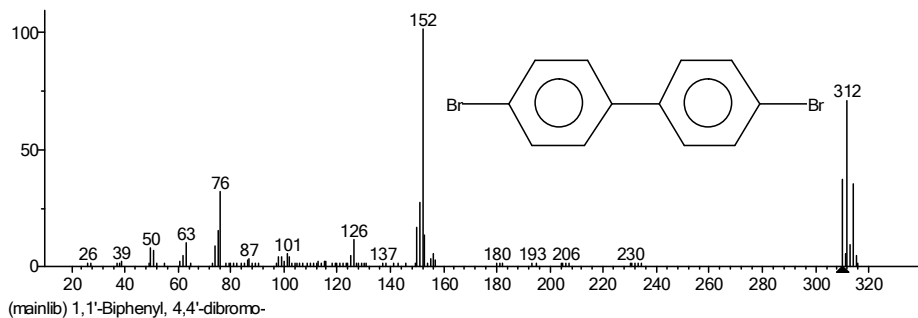


Рис. 4. Хроматограмма 4,4'-дибромбифенила

По результатам проведенного исследования видно, что почвенный покров р-на Ясенево г. Москвы незначительно загрязнен ПХБ (рис. 5). Во всех точках пробоотбора не наблюдается превышения предельно допустимых концентраций данного загрязнителя в почве (ПДК = 60 нг/г).

Суммарное содержание ПХБ в почвах р-на Ясенево, нг/г

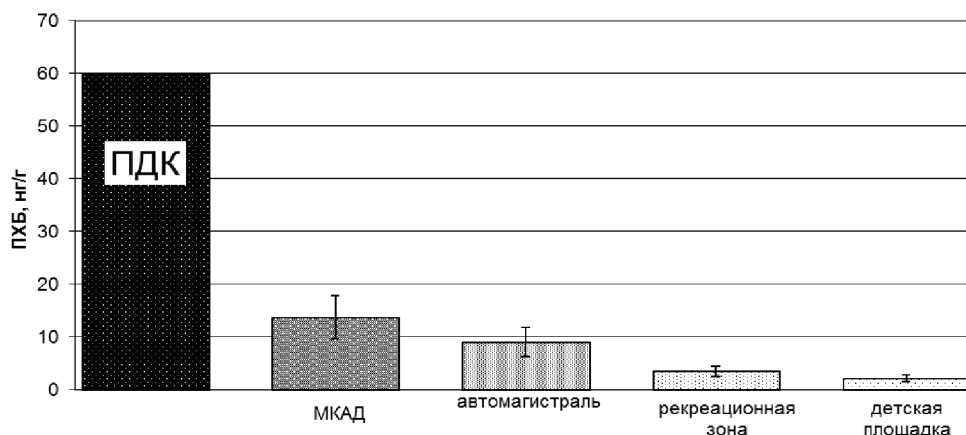


Рис. 5. Содержание ПХБ в почвах р-на Ясенево

Максимальные значения концентраций ПХБ отмечены вблизи МКАД — 0,3 ПДК и около Новоясеневского проспекта — 0,2 ПДК. Минимальные значения наблюдались на детской площадке — 0,04 ПДК. Таким образом, почвы района с различным функциональным назначением в зависимости от их загрязнения ПХБ можно расположить в следующем порядке: *транспортные магистрали > рекреационная зона > детская площадка*.

Принимая во внимание результаты других исследований загрязнения почв г. Москвы СОЗ, в том числе и данные мониторинга [2; 4], следует обратить внимание на дискретность распространения такого загрязнения по территории города. Так, например, вблизи Новоясеневского проспекта содержание ПХБ в почве составило $9,03 \pm 2,71$ нг/г ($p < 0,05$), что в 6 раз меньше значения, полученного при мониторинговых наблюдениях [4]. Это, по-видимому, объясняется путями поступления ПХБ в почвы. Учитывая особенность района Ясенево, а именно отсутствие на его территории каких-либо промышленных предприятий и свалок отходов — «прямых» источников ПХБ, загрязнения почв полихлорированными бифенилами там обусловлено двумя возможными факторами: во-первых, переносом загрязнителей со сточными и поверхностными водами с сильно загрязненных территорий и, во-вторых, их перемещение с атмосферными осадками и воздушными потоками. Отмеченные вблизи автомагистралей максимальные значения концентраций ПХБ убедительно свидетельствуют о том, что основным источником поступления данных загрязнителей в почвы Ясенево на сегодняшний день можно считать их перенос пылью и автотранспортом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Авхименко М.М. Медицинские и экологические последствия загрязнения окружающей среды полихлорированными бифенилами // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. — Вып. 5. — М.: ВИНТИ, 2000. — С. 14—31.
- [2] Агапкина Г.И. и др. Диоксины и диоксиноподобные соединения в почвах Москвы // Биосферные функции почвенного покрова. Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 40-летию юбилею Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН. — Пушкино: SYNCHROBOOK, 2010. — С. 6—7.
- [3] Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. [Электронный ресурс]. — URL: http://www.conventions.ru/view_base.php?id=49
- [4] Доклад о состоянии окружающей среды в Москве в 2012 году [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.eco.mos.ru/>
- [5] Загрязнение почвенного покрова города Москвы стойкими органическими загрязнителями [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.mosecom.ru/>
- [6] Клюев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. — Инф. выпуск № 5 ВИНТИ. — Москва, 2000. — С. 31—63.
- [7] Клюев Н.А. Масс-спектрометрический анализ смесей полихлорированных дифенилов с различной степенью хлорирования / Н.А. Клюев, Е.С. Бродский, В.Г. Жильников, Б.В. Бочаров // Журнал аналит. химии. — 1990. — Т. 45. — № 10. — С. 1994—2003.
- [8] Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В. Н. Майстренко, Н.А. Клюев. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
- [9] Сперанская О. [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.ecoaccord.org>
- [10] Приказ Госкомэкологии РФ от 13.04.1999 № 165 [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.bestpravo.ru/>
- [11] ПХБ-трансформаторы и конденсаторы: от эксплуатации и регламентирования до реклассификации и удаления // Программа ООН по окружающей среде. — Вып. 1, 2002.
- [12] Роттердамская конвенция о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле. [Электронный ресурс]. — URL: http://www.conventions.ru/view_base.php?id=66
- [13] СанПин 2.1.7.1287-03 [Электронный ресурс]. — URL: <http://base.garant.ru/>
- [14] Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.un.org/ru/>
- [15] Федеральный закон от 25.11.1994 № 49-ФЗ «О ратификации Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением» [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.garant.ru/>
- [16] Федеральный закон от 08.03.2011 № 30-ФЗ «О присоединении Российской Федерации к Роттердамской конвенции о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле» [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.garant.ru/>
- [17] Федеральный закон от 27.06.2011 № 164-ФЗ «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.garant.ru/>
- [18] Experiments on the mobility of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin at Times Beach, Missouri / R.A. Freeman, F.D. Hileman, R.W. Noble, J.M. Schroy In: J.H. Exner ed. // Solving Hazardous Waste Problems, ACS Symposium Series Num. 338. —1987.

LITERATURA

- [1] *Avximenko M.M.* Medicinskie i e'kologicheskie posledstviya zagryazneniya okruzhayushhej sredy polixlorirovannymi bifenilami // Polixlorirovannye bifenily. Supertoksikanty XXI veka. — Vypusk 5. — M.: VINITI, 2000. — S. 14—31.
- [2] *Agapkina G.I. i dr.* Dioksiny i dioksinopodobnye soedineniya v pochvax Moskvy // Biosfernye funkcii pochvennogo pokrova. Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii, posvyashhennoj 40-letnemu yubileyu Instituta fiziko-ximicheskix i biologicheskix problem pochvovedeniya RAN. — Pushhino: SYNCHROBOOK, 2010. — S. 6—7.
- [3] Bazel'skaya konvenciya o kontrole za transgranichnoj perevozkoj opasnyx otxodov i ix udaleniem. [E'lektronnyj resurs]. URL: http://www.conventions.ru/view_base.php?id=49
- [4] Doklad o sostoyanii okruzhayushhej sredy v Moskve v 2012 godu [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.eco.mos.ru/>
- [5] Zagryaznenie pochvennogo pokrova goroda Moskvy stojkimi organicheskimi zagryaznitelyami [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.mosecom.ru/>
- [6] *Klyuev N.A., Brodskij E.S.* Opredelenie polixlorirovannyx bifenilov v okruzhayushhej srede i biote / N.A. Klyuev, E.C. Brodskij // Polixlorirovannye bifenily. Supertoksikanty XXI veka. — Inf. vypusk № 5 VINITI. — Moskva, 2000. — S. 31—63.
- [7] *Klyuev H.A.* Mass-spektrmetricheskij analiz smesej polixlorirovannyx difenilov s razlichnoj stepen'yu xlorirovaniya / N.A. Klyuev, E.C. Brodskij, V.G. Zhil'nikov, B.V. Bocharov // Zhurn. analit. ximii. 1990. — T. 45. — № 10. — S. 1994—2003.
- [8] *Majstrenko V.N.* E'kologo-analiticheskij monitoring stojkix organicheskix zagryaznitelej / V.N. Majstrenko, N.A. Klyuev. — M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2009.
- [9] *Speranskaya O.* [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.ecoaccord.org>
- [10] Prikaz Goskome'kologii RF ot 13.04.1999 N 165 [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.bestpravo.ru/>
- [11] PXB-transformatory i kondensatory: ot e'kspluatcii i reglamentirovaniya do reklassifikacii i udaleniya // Programma OON po okruzhayushhej srede. — Vyp. 1, 2002.
- [12] Rotterdamskaya konvenciya o procedure predvaritel'nogo obosnovannogo soglasiya v otnoshenii ot-del'nyx opasnyx ximicheskix veshhestv i pesticidov v mezhdunarodnoj trgovle. [E'lektronnyj resurs]. URL: http://www.conventions.ru/view_base.php?id=66
- [13] SanPin 2.1.7.1287—03 [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://base.garant.ru/>
- [14] Stokgol'mskaya konvenciya o stojkix organicheskix zagryaznitelyax [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.un.org/ru/>
- [15] Federal'nyj zakon ot 25.11.1994 g. N 49-FZ “O ratifikacii Bazel'skoj konvencii o kontrole za transgranichnoj perevozkoj opasnyx otxodov i ix udaleniem” [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.garant.ru/>
- [16] Federal'nyj zakon ot 08.03.2011 N 30-FZ “O prisoedinenii Rossijskoj Federacii k Rotterdamskoj konvencii o procedure predvaritel'nogo obosnovannogo soglasiya v otnoshenii ot-del'nyx opasnyx ximicheskix veshhestv i pesticidov v mezhdunarodnoj trgovle” [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.garant.ru/>
- [17] Federal'nyj zakon ot 27.06.2011 N 164-FZ “O ratifikacii Stokgol'mskoj konvencii o stojkix organicheskix zagryaznitelyax” [E'lektronnyj resurs]. URL: <http://www.garant.ru/>
- [18] Experiments on the mobility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at Times Beach, Missouri / R.A. Freeman, F.D. Hileman, R.W. Noble, J.M. Schroy In: J.H. Exner ed. // Solving Hazardous Waste Problems, ACS Symposium Series Num. 338. — 1987.

THE ASSESSMENT OF CONTENT POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SOILS OF MOSCOW

Y.I. Baeva, D.S. Ivanova

Ecological department
Peoples' Friendship University of Russia
Podolskoe shosse, 8/5, Moscow, Russia, 113093

There are given the measurement results of polychlorinated biphenyls concentration in the soils at a different functional areas of Yasenevo district in Moscow. Found that the major source of PCB in the district's soils today are motorways.

Key words: persistent organic pollutants, functional areas, polychlorinated biphenyls, accelerated solvent extraction, soil.