

ЭКОЛОГИЯ, БИОЦЕНОЛОГИЯ И БИОГЕОГРАФИЯ ECOLOGY, BIOCENOLOGY AND BIOGEOGRAPHY

<https://doi.org/10.30758/0555-2648-2020-66-2-180-197>
УДК 502.48 / 504.054



ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

ORIGINAL ARTICLE

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СУБАРКТИЧЕСКИХ МАЛЫХ ОЗЕРАХ

Е.С. КОЛПАКОВА*, А.В. ВЕЛЪЯМИДОВА

ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия

*kolpelen@yandex.ru

Резюме

Статья посвящена изучению поведения хлорорганических соединений (ХОС) в специфических условиях субарктических водоемов Большеземельской тундры (на примере малых озер гидротермального урочища Пымвашор и сопредельной территории, бассейн р. Адзъва). Впервые для озерных экосистем района исследования получены данные по количественному содержанию, особенностям распределения и компонентному составу ХОС в течение исторического периода формирования осадочной толщи. Рассмотрено влияние микроклиматических условий гидротермальной системы на состав и распределение в осадках индивидуальных ХОС, отличающихся по физико-химическим свойствам и происхождению. Установлено, что присутствие в донных осадках хлорфенольных соединений обусловлено протеканием естественных энзиматических и биохимических процессов в компонентах водных экосистем. Показано, что ввиду удаленности района исследования присутствие и уровни стойких хлорорганических загрязнителей в осадках связаны с поступлением атмосферным переносом от источников антропогенного (техногенного) воздействия из близлежащих регионов и с территорий в низких широтах.

Ключевые слова: газовая хроматография, донные осадки, малые озера, стойкие органические загрязнители, субарктическая гидротермальная система, урочище Пымвашор, хлорорганические соединения.

Для цитирования: Колпакова Е.С., Вельямидова А.В. Хлорорганические соединения в субарктических малых озерах // Проблемы Арктики и Антарктики. 2020. Т. 66. № 2. С. 180–197. <https://doi.org/10.30758/0555-2648-2020-66-2-180-197>.

Поступила 17.01.2020

После переработки 25.04.2020

Принята 07.05.2020

ORGANOCHLORINE COMPOUNDS IN SUBARCTIC SMALL LAKES

ELENA S. KOLPAKOVA*, ANNA V. VELYAMIDOVA

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia

*kolpelen@yandex.ru

Summary

The article presents the results of studies of the environmental properties of organochlorines which differ in properties and origin, in the lake ecosystems of the Bolshezemelskaya tundra (Nenets Autonomous Okrug, Russia). The purpose of this study was to evaluate and assess the levels, distribution characteristics and composition of organochlorines in the bottom sediments of small lakes located in the Adzva river basin in Pymvashor natural boundary (the northernmost location of the exit of thermal-mineral springs of the continental Europe) and in the adjacent area, outside this unique subarctic hydrothermal zone.

In order to meet this goal, multi-method (hydrochemical, geochemical, etc.) research was carried out using standard generally approved laboratory practices with their adaptation to the study goals. The quantitative content and composition of the target individual organochlorines were determined by gas chromatographic method with electron-capture detection.

The presence of chlorophenol compounds and polychlorinated benzenes (including persistent organic pollutants) was shown in the lakes sediments. The influence of specific microclimatic conditions of subarctic hydrothermal system on the composition and distribution of chlorophenol compounds in lake sediments was considered. In the small lake sediment core in Pymvashor natural boundary a reducing trend in the levels of organochlorines with depth has been recorded (conditioned among other things by the lithological features of bottom sediments). The chlorophenol compounds were found at highest concentrations (619.3–765.5 ng/g) in the sediment upper layers, rich in organic matter; chlorophenol composition was represented mainly by chlorinated phenols, most likely of biotic origin. A lower concentration (185.0 ng/g) of chlorophenol compounds of predominantly abiogenic origin was determined in the lake sediments outside hydrothermal system. The presence and levels of persistent organochlorine pollutants (pentachlorophenol 0.1–2.4 ng/g; hexa- and pentachlorobenzenes 0.4–3.6 ng/g) in the lake sediments were associated with long-range atmospheric transport from various origin sources in nearby regions and low-latitude territories.

Keywords: bottom sediments, chlorophenols, gas chromatography, persistent organic pollutants, polychlorobenzenes, Pymvashor natural boundary, small lakes, subarctic hydrothermal system.

For Citation: Kolpakova E.S., Velyamidova A.V. Organochlorine compounds in subarctic small lakes. *Problemy Arktiki i Antarktiki*. Arctic and Antarctic Research. 2020, 66 (2): 180–197. [In Russian]. <https://doi.org/10.30758/0555-2648-2020-66-2-180-197>.

Received 17.01.2020

Revised 25.04.2020

Accepted 07.05.2020

ВВЕДЕНИЕ

Арктические и субарктические регионы играют важную стратегическую роль в социально-экономическом развитии России [1]. Основные слагаемые значимости этих территорий — обилие невозобновляемых и частично возобновляемых природных ресурсов суши и шельфа. Здесь сконцентрировано более 50 % имеющихся в стране запасов нефти и газа, сосредоточены крупные месторождения твердых полезных ископаемых, богатейшие запасы биоресурсов. Ресурсно-добычное направление при этом может сопровождаться изменением естественного функционирования природных экосистем вплоть до такой степени, что они теряют способность саморегулирования и самовосстановления [2]. Северные экосистемы, как известно, отличаются слабой устойчивостью к любому виду воздействиям и крайне медленной скоростью восстановления [3]. Проблема антропогенной (техногенной) трансформации природной среды особо актуальна для северо-западной части России с обширными тундровыми территориями, экосистемы которых пока еще не утратили биосферные функции.

Окружающая среда Арктики и Субарктики подвержена антропогенному влиянию источников не только регионального значения, но и удаленных [1, 4], среди выбросов которых особое место занимают так называемые стойкие органические

загрязнители. Эти вещества, представленные, в том числе, хлорорганическими соединениями (ХОС), устойчивы к разложению, способны к трансграничному переносу с последующей циркуляцией в объектах окружающей среды и по трофическим цепям, накоплению в природных экосистемах и жировых тканях, обладают высокой биологической активностью и многоплановым долгосрочным токсичным воздействием на живые организмы. Стойкие органические загрязнители признаны международным сообществом веществами, которые представляют значительную опасность для окружающей среды и здоровья человека и в отношении которых предусмотрен комплекс глобальных практических мер согласно Стокгольмской конвенции о СОЗ (22 мая 2001 г.). В целом же хлорорганические соединения широко распространены в окружающей среде — источниками их являются не только промышленное производство и применение, но и естественные процессы (термические, энзиматические, биохимические) [5, 6]. Эффективными природными «накопительными системами» являются малые озера, экосистемы с замедленным водообменом, в донных осадках которых аккумулируются и «консервируются» соединения, поступающие атмосферным путем, с водосборных территорий и образующиеся в водоеме [7]. Малые озера высокоширотных территорий могут рассматриваться как естественные модельные объекты для изучения путей формирования уровней содержания и компонентного состава хлорорганических соединений различных свойств и происхождения, а также процессов их преобразования и деградации в компонентах водных экосистем.

Цель данного исследования — выявить уровни содержания, особенности распределения и компонентный состав ХОС, включая хлорфенольные соединения и полихлорбензолы, в донных осадках высокоширотных малых озер, расположенных в долине субарктического гидротермального урочища Пымвашор и вне этой термальной системы (Большеземельская тундра, бассейн реки Адзьва).

РАЙОН И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Урочище Пымвашор является единственным известным к настоящему времени самым северным в континентальной части Европы местом, где действуют термально-минеральные источники [8]. Урочище расположено в юго-восточной части Большеземельской тундры (рис. 1); административно его территория принадлежит Ненецкому автономному округу. В целом для данного региона характерен суровый климат, формирующийся под действием арктических и в меньшей степени атлантических масс воздуха, с длительной холодной зимой, устойчивым снежным покровом, коротким вегетационным периодом и большим количеством осадков. Особенностью природных условий является наличие островных и редко-островных многолетнемерзлых пород. Низкие температуры и слабая испаряемость в сочетании с переувлажненностью почв способствуют образованию болот. Холмистая равнина тундры прорезана густой речной сетью и бесчисленным количеством озер, происхождение которых в основном связано с развитием термокарстовых процессов [9]. Зональная растительность представлена в основном различными вариантами ерниковых и ивняковых тундр [10].

Собственно урочище представляет собой широкий и протяженный лог тектонического происхождения, рассекающий гряды Чернышева в поперечном направлении, борта которого образованы вертикальными или наклонными скальными обнажениями палеозойских известняков и песчаников [8]. По дну лога течет ручей Пымвашор,

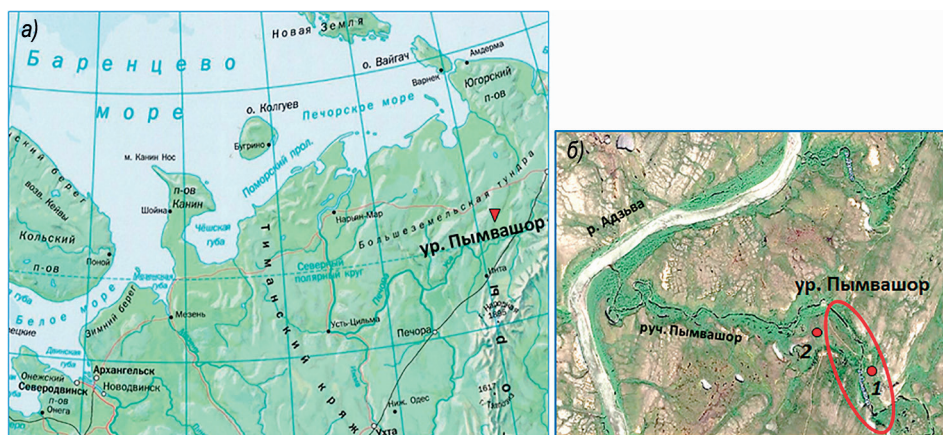


Рис. 1. Географическое положение гидротермального урочища Пымвашор (а) и схема расположения исследованных озер (б).

1 — оз. Тундровое-5; 2 — оз. Тундровое-2

Fig. 1. Geographical position of hydrothermal Pymvashor natural boundary (а) and location of investigated lakes (б).

1 — Tundrovoye-5 Lake; 2 — Tundrovoye-2 Lake

принимая в себя воды минерально-термальных источников (всего 13) и впадающий в реку Адзья (бассейн р. Печоры). Разгрузка пластовых подземных вод, обладающих повышенной температурой и/или минерализацией, происходит через трещины скал. Температура теплых источников — 19,5–28,5 °С круглогодично, холодных — 1,2–6,0 °С. Вследствие пониженного положения долины ручья Пымвашор по отношению к водоразделу и одновременного сильного изгиба русла образуются участки, хорошо защищенные от ветра и подогреваемые термальными водами; тем самым создаются условия для развития и функционирования специфических растительных и бентосных сообществ, нехарактерных для субарктических тундровых ландшафтов, сохраняет активность почвенная биота [8, 11, 12]. Формирующиеся в условиях повышенной теплообеспеченности экосистемы сохраняют способность к активному функционированию даже при экстремально низких температурах, отличаясь высокой стабильностью условий среды и устойчивостью к внешним климатическим воздействиям, что должно накладывать отпечаток на элементы биогеохимических процессов, протекающих в компонентах этой уникальной гидротермальной системы.

С 2000 г. термальное урочище Пымвашор имеет статус особо охраняемой природной территории, включающей как минерально-термальные источники, так и гидрогеологические и биологические комплексы, археологические объекты [13]. Поскольку район исследования располагается в труднодоступной и практически ненаселенной тундровой местности, антропогенная (техногенная) нагрузка здесь выражена слабо и урочище сохранилось в слабонарушенном состоянии со всем комплексом естественных водных и наземных экосистем.

С учетом удаленности района исследования и с целью изучения возможного воздействия микроклиматических условий на интенсивность и направленность биогеохимических процессов, в которые вовлечены хлорорганические соединения,

были обследованы озера, расположенные в урочище Пымвашор (Тундровое-5) и на сопредельной территории (Тундровое-2) (см. рис. 1). Озера являются малыми с глубинами не более 1–2 м, по происхождению термокарстовыми. По ионному составу воды озер относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция, общая минерализация очень низкая (0,04–0,05 г/л); по уровню pH воды — умеренно кислые (6,2–6,3) [8].

Озеро Тундровое-5 находится в центре урочища, на правом берегу ручья Пымвашор. Дно озерной впадины подстилается глинами [14]. Визуально донные осадки четко стратифицированы: верхние 15 см представлены илом темного цвета с включениями волокон органического вещества (растительных остатков) и характерным запахом гниения, нижележащие слои — глинистый ил темно-серого цвета с примесью песка. Озеро Тундровое-2 расположено ниже по течению ручья, в небольшой котловине; болотистое, сильно зарастающее. Проба верхнего (0–10 см) слоя донных осадков визуально представлена волокнистым (торфянистым) илом со специфическим запахом гниющей растительности. По величине pH (5,8–6,3) озерные осадки характеризовались как средне/умеренно кислые.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы донных осадков были отобраны во время работы комплексной экспедиции сотрудниками Института экологических проблем Севера УрО РАН (ныне ФГБНУ ФИЦКИА УрО РАН) в сентябре 2010 г. Отбор проб осуществлялся с помощью ударной прямоточной грунтовой трубки с внутренним диаметром 110 мм и длиной 1 м. В озере Тундровое-5 (в точке с координатами 67°09,867' с.ш., 60°51,167' в.д.) отобрана колонка донных осадков длиной 36 см с разделением на отдельные слои через каждые 3 см, в озере Тундровое-2 (в точке с координатами 67°09,917' с.ш., 60°50,333' в.д.) — проба верхнего (0–10 см) слоя осадков.

Для определения целевых хлорорганических соединений из одной пробы донных осадков применялась следующая схема пробоподготовки и анализа (рис. 2). Извлечение ХОС из воздушно-сухих проб осадков проводилось методом ускоренной жидкостной проточной экстракции горячей смесью органических растворителей (гексан:ацетон) при температурах ниже точки кипения [15]. Полученный экстракт обрабатывался раствором гидроксида натрия для разделения кислых и нейтральных соединений. Определение концентраций хлорированных фенолов и их производных (хлоргваяколов и хлоркатехолов) проводилось в соответствии со стандартом ISO 14154:2005 [16], полихлорированных бензолов (гекса- и пентахлорбензолов) — согласно Method 8081B (US EPA) [17]. Общее содержание хлорфенольных соединений (ХФС) определялось суммированием их концентраций в легко- и трудноэкстрагируемых фракциях. Для извлечения фракции легкоэкстрагируемых ХФС щелочной раствор кислых соединений реэкстрагировался гексаном. Остаток анализируемой пробы после экстракции обрабатывался концентрированным раствором NaOH с целью дополнительного выделения фракции трудноэкстрагируемых ХФС. Затем полученные в обеих фракциях соединения дериватизировались уксусным ангидридом в слабощелочной среде с последующим инструментальным анализом полученных ацетильных производных. Выделенная после обработки экстракта гидроксидом натрия органическая фаза, содержащая нейтральные соединения, включая гексахлорбензол (ГХБ) и пентахлорбензол (ПeХБ), очищалась от сопутствующих примесей методом адсорбционной очистки с использованием многослойных колонок и далее анализировалась. Количественное определение и идентификация индивидуальных

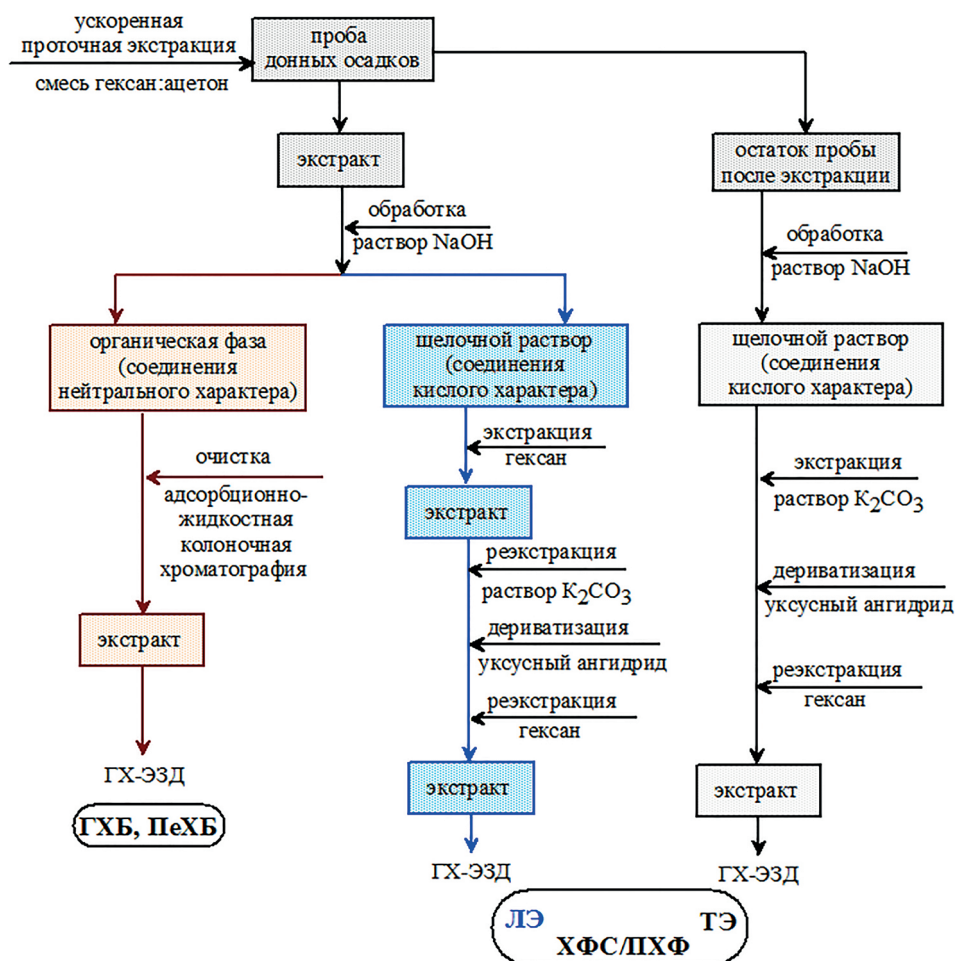


Рис. 2. Схема пробоподготовки и анализа донных осадков для определения целевых хлороорганических соединений из одной пробы.

ГХБ — гексахлорбензол; ПеХБ — пентахлорбензол; ХФС — хлорфенольные соединения; ПХФ — пентахлорфенол

Fig. 2. Scheme of sample preparation and analysis of sediments for determine the target organochlorine compounds from one sample.

HCB — hexachlorobenzene; PeCB — pentachlorobenzene; CPs — chlorophenol compounds; PCP — pentachlorophenol

соединений проводились методом капиллярной газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (ГХ «Кристалл 5000.1», СКБ «Хроматэк»; Россия) при программировании температур термостатов колонок (фаза состава 5 % фенил, 95 % диметилполисилоксан); для обработки хроматографических данных применялся программный пакет «Хроматэк-Аналитик». Идентификация проводилась по времени удерживания, количественное определение — по высотам соответствующих пиков методом абсолютной калибровки с применением стандартных образцов производства

“Sigma Aldrich”, “Accu Standart” (США) и ООО «Экохим» (Россия). Нижний предел обнаружения индивидуальных ХОС — 0,1 нг/г в.с.в.

Анализ донных осадков на содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) выполнялся методом высокотемпературного сжигания пробы (700–1200 °С) в токе кислорода в реакторе с последующим разделением образующихся продуктов сгорания на хроматографической колонке (анализатор элементного состава EuroEA3000, Eurovector, S.p.A., Италия). Предварительно проба обрабатывалась 20 %-ной соляной кислотой для удаления неорганического углерода. Диапазон измерения массовой доли элемента — от 0,01 до 100 % [18].

Гранулометрический состав проб донных осадков определялся с использованием комбинации пипеточного и ситового методов в соответствии с методикой измерений МИ № 88-16365-010-2017 «Донные отложения водоемов. Определение гранулометрического состава ситовым и пипеточным методами». Относительная погрешность измерения для всех гранулометрических фракций — от 19 до 29 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты определения содержания индивидуальных ХОС в донных отложениях озера Тундровое-5, расположенного в урочище Пымвашор, представлены в табл. 1.

Хлорфенольные соединения идентифицированы во всех слоях осадочной колонки, при явной зависимости в распределении соединений по глубине от литологического состава донных отложений. Так, наибольшие концентрации ХФС были найдены в верхних (0–15 см) слоях осадка — от 113,7 до 765,5 нг/г. Эти слои сложены волокнистым алеврито-пелитовым илом темного цвета, в гранулометрическом составе которого довольно большая (37,37–77,44 %) доля принадлежала самой мелкой пелитовой фракции (размер частиц < 0,01 мм) при невысоком содержании песчаной фракции (> 0,10 мм) — 2,73–21,33 %. Для этих осадков характерно и очень высокое содержание органического вещества ($C_{\text{орг}}$ 37,74–47,62 %) за счет большого количества растительных остатков различной степени разложения. В нижележащих слоях,

Таблица 1

Содержание хлорорганических соединений в толще донных осадков озера Тундровое-5

Table 1

Levels of organochlorine compounds in the sediment core from Tundrovoye-5 Lake

Горизонт, см	$C_{\text{орг}}$, %	ХФС, нг/г	ПХФ, нг/г	ГХБ, нг/г	ПеХБ, нг/г
0–3	45,91	619,3	0,1	2,5	1,1
3–6	44,21	765,5	1,7	2,0	0,9
6–9	47,62	628,3	2,4	2,4	1,2
9–12	44,43	555,1	2,2	1,3	0,5
12–15	37,74	115,8	Не обнаружено	1,8	0,7
15–18	5,64	13,2	Не обнаружено	1,2	0,1
18–21	2,36	1,1	Не обнаружено	1,1	0,4
21–24	1,92	1,6	0,1	1,4	0,3
24–27	1,77	9,6	0,1	0,3	0,1
27–30	2,17	4,2	Не обнаружено	1,1	0,3
30–33	1,76	2,6	Не обнаружено	1,0	0,2
33–36	2,21	8,7	Не обнаружено	2,7	0,7

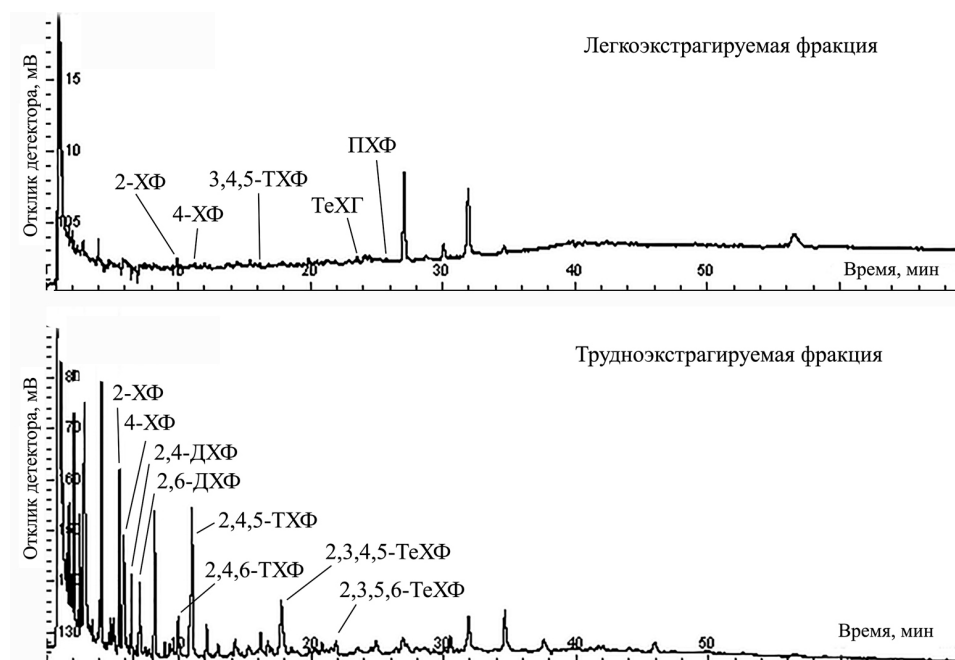


Рис. 3. Типичные хроматограммы хлорфенольных соединений, выделенных из озерных осадков. ХФ — хлорфенол; ДХФ — дихлорфенол; ТХФ — трихлорфенол; ТеХФ — тетрахлорфенол; ПХФ — пентахлорфенол; ТеХГ — тетрахлоргваякол

Fig. 3. Typical chromatogram of chlorophenol compounds extracted from lake sediments.

CP — chlorophenol; DCP — dichlorophenol; TCP — trichlorophenol; TeCP — tetrachlorophenol; PCP — pentachlorophenol; TeCG — tetrachloroguaiacol

представляющих собой илистые пески (песчаный алеврит) темно-серого цвета при уровне $C_{орг}$ 1,76–5,64 %, концентрации ХФС были на порядок меньше — 1,1–13,2 нг/г. Единая тенденция в распределении содержания ХФС и $C_{орг}$, а также ХФС и пелитовой фракции в толще осадка подтверждалась хорошей корреляционной связью между этими показателями ($r = 0,91$ и $0,79$ соответственно, при величине выборки $n = 12$).

В общем содержании ХФС повсеместно преобладали хлорированные фенолы (80–99 %), тогда как доля их производных не превышала 1 % в верхних (0–15 см) слоях, достигая 20 % в толще озерных осадков.

Рассматривая хроматограммы экстрактов донных осадков (рис. 3), можно отметить, что наибольшее количество (до 24) пиков соединений кислого характера (ХФС) регистрировалось в верхних слоях (0–15 см), преимущественно в трудноэкстрагируемой фракции. Число зарегистрированных пиков в нижних слоях (15–36 см) не превышало 10. При этом хроматограммы экстрактов осадков озера вне термальной зоны характеризовались таким же числом зарегистрированных пиков (22), но в основном в легкоэкстрагируемой фракции.

В составе хлорфенолов компоненты распределились следующим образом (рис. 4). В верхней части (до 15 см) осадочной колонки основная доля (98 %) приходилась на низкохлорированные соединения, с преобладанием 2- и 4-хлорфенолов; 2,4-, 2,5- и 2,6-дихлорфенолы обнаружены в меньших количествах. Известно,

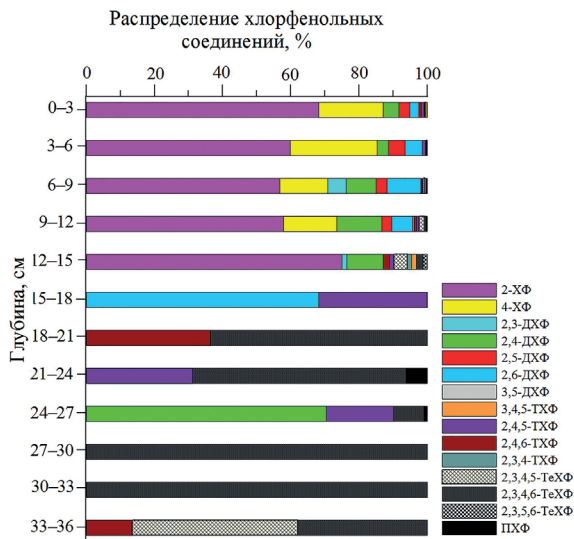


Рис. 4. Распределение хлорфенольных соединений в толще донных осадков оз. Тундровое-5, %. ХФ — хлорфенол; ДХФ — дихлорфенол; ТХФ — трихлорфенол; ТеХФ — тетрахлорфенол; ПХФ — пентахлорфенол

Fig. 4. Distribution of chlorophenol compounds in the sediment core from Tundrovoye-5 Lake, %. CP — chlorophenol; DCP — dichlorophenol; TCP — trichlorophenol; TeCP — tetrachlorophenol; PCP — pentachlorophenol

что эти соединения могут образовываться в результате энзиматических процессов и процессов дехлорирования полихлорированных фенолов (три-, тетра- и пента-) в условиях, благоприятных для их протекания (pH 3–6, положительные температуры среды и присутствие достаточного количества микробной биомассы [6]), с участием наземных и водных продуцентов, чему способствовала густая береговая растительность, а также обилие водной растительности в самом озере [14].

В толще (15–36 см) осадков доминировали уже высокохлорированные соединения, представленные преимущественно три- и тетрахлорфенолами, присутствие и уровни которых, скорее всего, связаны как с особенностями самих донных отложений (осадки этих слоев менее обогащены органическим веществом при более грубодисперсном их составе, что обуславливает низкую сорбцию ХОС на частицах осадка), так и с малой активностью протекающих здесь природных процессов. Учитывая, что антропогенная (техногенная) нагрузка на гидротермальную систему урочища Пымвашор слабая, поступление таких соединений в осадки, вероятнее всего, обусловлено атмосферным дальним переносом от различных источников.

Озеро Тундровое-5 расположено в долине урочища, поэтому специфические микроклиматические условия гидротермальной системы [14] могли способствовать протеканию как энзиматических, так и биохимических процессов. Напротив, в донных осадках озера на сопредельной территории (Тундровое-2), вне термальной зоны, из-за низких температур и скудной растительности зонального субарктического ландшафта природные процессы образования хлорированных фенолов в почвах и компонентах собственно водоема малоактивны, подтверждение тому — отсут-

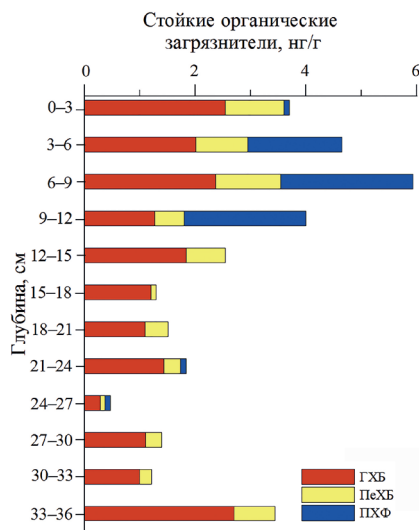


Рис. 5. Уровни содержания стойких органических загрязнителей в толще донных осадков оз. Тундровое-5, нг/г.

ГХБ — гексахлорбензол; ПХБ — пентахлорбензол; ПХФ — пентахлорфенол

Fig. 5. Levels of persistent organic pollutants in the sediment core from Tundrovoye-5 Lake, ng/g dry wet.

NCB — hexachlorobenzene; PeCB — pentachlorobenzene; PCP — pentachlorophenol

ствие в донных осадках как низкохлорированных соединений, так и производных хлорфенолов [19]. При этом концентрации хлорированных фенолов (185,0 нг/г) в поверхностных осадках этого субарктического озера были ниже по сравнению с их содержанием в верхних слоях (0–9 см) осадков оз. Тундровое-5 в центре урочища (619,3–765,5 нг/г).

При детальном рассмотрении состава высокохлорированных фенолов установлено, что во всех слоях осадочной колонки оз. Тундровое-5 представлены 2,4,6- и 2,4,5-трихлорфенолы и 2,3,4,5- и 2,3,4,6-тетрахлорфенолы (см. рис. 4). Пентахлорфенол, введенный в перечень стойких органических загрязнителей в 2015 г., определялся эпизодично (см. табл. 1, рис. 5). При этом в общем содержании хлорфенольных соединений содержание антропогенного ПХФ не превышало 1 %. Известно [20], что набор из четырех хлорфенолов (ПХФ, 2,4,6-трихлорфенол, 2,3,4,6-тетрахлорфенол, 2,4-ДХФ) представляет собой профиль соединений, образующихся при естественных и техногенных термических процессах (лесные пожары, сжигание топлива/сырья органического происхождения, например угля, древесины и пр.). Эти соединения в различных комбинациях были обнаружены во всех слоях исследованных осадков, но данный профиль наиболее характерен для осадочных слоев 9–12 см, а также 21–24 и 24–27 см, в большей мере свидетельствуя в пользу аэро-техногенного пути распространения этих соединений от источников, связанных с процессами сжигания/горения.

При установленной средней скорости осадконакопления 2 мм/год [14] и мощности озерных отложений (36 см) период их накопления со времени образования до момента отбора (2010 г.) составляет примерно 180 лет. Временной интервал

нижних слоев (15–36 см) осадочной колонки ориентировочно относится к первой трети XIX в. — началу XX в., периоду становления и развития различных отраслей промышленности в России и Европе в целом, включая угольную и добывающую [21]. С середины XIX в. началось активное освоение месторождений полезных ископаемых в регионах центрально-европейской и северо-западной частей России, а с начала XX в. — развитие нефтедобычи. Дальнейшая интенсификация производств горнодобывающей, металлургической, нефтедобывающей отраслей промышленности усилила загрязнение окружающей среды азротехногенными выбросами. Верхние 15 см донных отложений отражают не только «индустриальный» период в целом, но и так называемый его «химический/хлорный» этап (1930–2010 гг.), характеризующийся масштабным производством и применением различных хлорорганических соединений и продуктов на их основе на территориях европейской части России, ближнего зарубежья и стран Европы [22, 23]. Этот факт позволяет предположить активное поступление ПХФ и других высокохлорированных ХОС в этот «исторический» период атмосферным путем от техногенных источников. Ожидаемо, что в нижележащих осадочных слоях ПХФ практически отсутствует, определен лишь на глубине 24–27 см, причем на уровне предела обнаружения. Свое влияние на уровни и распределение этого загрязнителя оказали особенности литологического состава осадков: именно в верхних слоях колонки, обогащенных органическим веществом и преобладанием пелитовой фракции в гранулометрическом составе, содержание ПХФ наибольшее — от 1,7 до 2,4 нг/г. Причем в большинстве своем это соединение присутствовало в трудноэкстрагируемом (малодоступном для микробной деградации) состоянии, что предполагало дальнейшее сохранение ПХФ в донных отложениях.

Более высокими концентрации ПХФ были в осадках озера Тундровое-2 (8,0 нг/г), хотя в суммарном содержании хлорированных фенолов его количества тоже не превышали 1 %. При этом, однако, ПХФ был обнаружен в осадках исключительно в легкоэкстрагируемой фракции. Вероятнее всего, в условиях отсутствия отопляющего эффекта урочища природные процессы преобразования этого загрязнителя малоактивны, о чем свидетельствовали выявленное в озерных отложениях количество ПХФ и «скудный» состав обнаруженных хлорфенолов.

Производные хлорфенолов хотя и эпизодически, но также обнаруживались в толще осадков оз. Тундровое-5; количества их в общем содержании ХФС максимально составляли 20 %, варьируя от 0,5 до 2,9 мкг/г. Состав этих соединений представлен как хлоргваяколами (3,4-дихлогваякол, 3,4,5- и 4,5,6-трихлоргваяколы, тетрахлоргваякол), так и хлоркатехолами (3,6- и 4,5-дихлоркатехолы, 3,4,5-трихлоркатехол, тетрахлоркатехол). При этом в наибольших количествах содержались тетрахлоргваякол и тетрахлоркатехол — продукты окислительного дехлорирования антропогенного ПХФ [6], присутствие которых в осадках свидетельствовало о наличии в водоеме оптимальных условий для протекания процессов преобразования этого загрязнителя (относительно более благоприятные климатические условия урочища, присутствие соответствующих микробных сообществ [6]). Можно предполагать, что при формировании озерных отложений ПХФ в окислительных условиях поверхностных слоев отложений преобразовывался в продукты окислительного дехлорирования, которые впоследствии накапливались и «захоранивались» в осадках. Но, с другой стороны, низкие уровни содержания и эпизодичность хлорпроизводных позволяют говорить о том, что процессы окислительного дехлорирования в компонентах озерной

экосистемы все же малоактивны, поскольку большую часть года в промерзающем почти до дна водоеме кислород отсутствует.

Полученные данные позволяют предполагать, что окислительные процессы трансформации хлорфенолов мало активны в рассматриваемом озере, а выявленный состав хлорированных фенолов предполагает активность процессов продуцирования хлорметаболитов, главным образом в верхних слоях отложений (0–15 см).

Полихлорбензолы, еще одна группа высокотоксичных соединений из перечня стойких органических загрязнителей, также обнаружены во всех слоях осадочной колонки оз. Тундровое-5 (см. табл. 1). Уровни содержания ГХБ в донных отложениях варьировали от 0,3 до 2,7 нг/г, количества ПеХБ были в несколько раз меньше, составляя 0,2–1,2 нг/г. При этом для обоих загрязнителей характерна общая тенденция в распределении концентраций в осадках по глубине (см. рис. 5).

Наибольшие суммарные количества полихлорбензолов (1,8–3,6 нг/г) зафиксированы в верхних 15 см донных отложений, соответствующие, как уже было сказано выше, «химическому/хлорному» периоду (с 30-х гг. XX в. по настоящее время). Эти слои осадка, представленные волокнистым алевроито-пелитовым илом, отличались не только большим процентным содержанием самой мелкой пелитовой фракции (37,37–77,44 %), но и значительным количеством $C_{\text{орг}}$ (37,74–47,62 %). Высокая скорость осадконакопления (в среднем 2 мм/год) в озере Тундровое-5 предполагала сравнительно слабую минерализацию органического вещества и его постепенное «захоронение» в донных отложениях. Все это могло способствовать накоплению и «консервации» в озерных осадках таких загрязнителей, как ГХБ и ПеХБ, активно сорбирующихся органическим веществом, что подтверждается положительной корреляционной связью между суммарным содержанием указанных полихлорбензолов и $C_{\text{орг}}$ ($r = 0,65$, $n = 12$). Тесная взаимосвязь определена и между содержанием в пробах осадков пелитовой фракции и $C_{\text{орг}}$ ($r = 0,93$, $n = 12$), что объясняет положительную корреляцию суммарной концентрации загрязнителей именно с этой тонкодисперсной фракцией осадков ($r = 0,93$, $n = 12$).

При смене гранулометрического типа осадка в нижележащих слоях на заиленный алевро-песок и значительном снижении $C_{\text{орг}}$ (1,76–5,64 %) концентрации полихлорбензолов в озерных отложениях тоже заметно уменьшились — до 0,4–1,7 нг/г. Присутствие ГХБ и ПеХБ в осадочных слоях (ниже 15 см), приуроченных к более раннему временному периоду (первая треть XIX — начало XX в.), скорее всего, обусловлено только процессами сжигания/горения — естественными (например, лесные пожары) и техногенными (сжигание ископаемого топлива, древесины и др., термические процессы металлургической, горнодобывающей промышленности и пр.) [24, 25]; а выявленные уровни их содержания при отсутствии близкорасположенных источников свидетельствуют в пользу дальнего атмосферного переноса как наиболее вероятного пути поступления этих загрязнителей в озерные осадки [26].

Уместным представлялось провести сравнение полученных данных с результатами исследования оз. Тундровое-2, расположенного на прилегающей к урочищу Пымвашор территории [27]. В его поверхностных осадках (0–10 см), проанализированных только на содержание ГХБ, загрязнитель найден в количестве 10,2 нг/г, тогда как концентрация его в верхних (0–9 см) слоях осадочной колонки Тундрового-5 в среднем составила 2,3 нг/г. Более эффективная аккумуляция ГХБ может быть обусловлена хорошей удерживающей способностью торфянистых осадков Тундрового-2 ($C_{\text{орг}}$ 38,44 %)

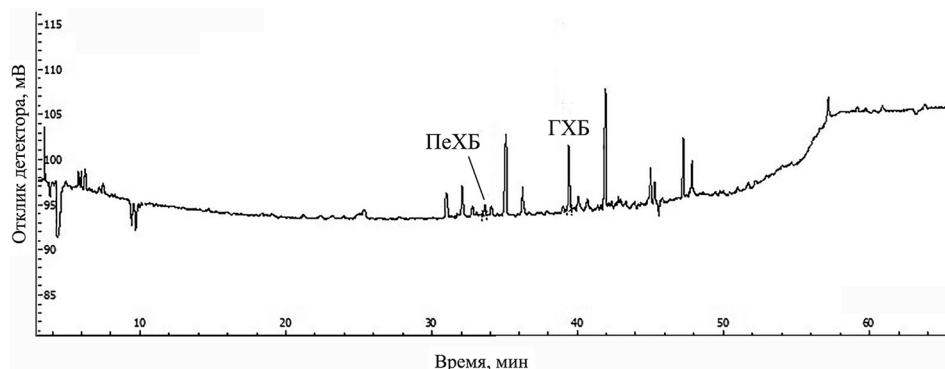


Рис. 6. Типичная хроматограмма нейтральных хлорорганических соединений, выделенных из озерных осадков.

ГХБ — гексахлорбензол; ПeХБ — пентахлорбензол

Fig. 6. Typical chromatogram of neutral organochlorine compounds extracted from lake sediments. HCB — hexachlorobenzene; PeCB — pentachlorobenzene

по отношению к загрязнителю со свойствами неионогенного высоколипофильного устойчивого соединения. Возможно, играет свою роль еще и тот факт, что это озеро расположено на более открытом, чем оз. Тундровое-5, пространстве. Сказывается отсутствие обогревающего эффекта от действующих в урочище гидротерм на интенсивность внутриводоемных процессов в целом и процессов микробальной деструкции в частности, которые при низких среднегодовых температурах протекают довольно медленно, способствуя тем самым накоплению значительного количества загрязняющих веществ в озерных осадках. Хотя, судя по характеру распределения зарегистрированных пиков ХОС на хроматограммах экстрактов осадков оз. Тундровое-5 (рис. 6), даже в специфических микроклиматических условиях гидротермальной системы процессы биodeградации в донных отложениях все же недостаточно эффективны. Так, в области выхода низкокипящих соединений, предполагающей наличие менее хлорированных бензолов (продуктов термических процессов и/или микробальной деградации непосредственно ГХБ и ПeХБ [24, 25]), пики единичны и слабо выражены по высоте или практически отсутствуют. Наоборот, большей нагруженностью пиками выделялась область высококипящих ХОС, позволяя предполагать присутствие наряду с полихлорбензолами других высоколипофильных соединений (например, изомеров гексахлорциклогексана, которые тоже относятся к стойким органическим загрязнителям и способны к трансграничному переносу в высокоширотные регионы [4, 26]).

В целом найденные в озерных осадках концентрации полихлорбензолов были сопоставимы с приводимыми в литературе данными для удаленных пресноводных озер арктического и субарктического поясов, загрязнение которых связывается с атмосферным переносом от различных источников в низких широтах. Так, в поверхностных осадках арктических озер Гренландии максимальные концентрации ГХБ составляли 0,1 нг/г в.с.в. [28]. В осадках пресноводных озер на о. Медвежий (Норвегия) в Баренцевом море уровни содержания загрязнителя не превышали 0,8 нг/г [29], а в озерах материковой части этой страны варьировали от 0,1 до 1,4 нг/г [30, 31]. Практически в таких же количествах ГХБ выявлен в поверхностных осадках ряда

арктических озер на территориях Северной Канады (0,09–1,8 нг/г) и Аляски (0,06–0,27 нг/г), содержание ПеХБ в этих же водоемах определено на уровне от < 0,01 до 0,73 нг/г [26, 32]. Более высокие концентрации ГХБ (1,0–5,5 нг/г) найдены в донных отложениях озер Финляндии [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены первые данные о специфике протекания биогеохимических процессов с участием хлорорганических соединений (хлорфенолов и их производных, полихлорбензолов) в малых озерах субарктического гидротермального урочища Пымвашор и на сопредельной с ним территории. Рассмотрено влияние специфических микроклиматических условий гидротермальной системы на компонентный состав и распределение ХОС в озерных осадках. В осадочной колонке озера в долине урочища Пымвашор выявлена тенденция к снижению концентраций ХОС с возрастанием глубины отбора, обусловленная и литологическими особенностями донных отложений (в частности, гранулометрическим составом, содержанием органического углерода), и спецификой источников поступления. При этом в верхних обогащенных органическим веществом слоях осадка состав ХФС представлен в основном хлорированными фенолами биотического происхождения. В донных отложениях озера вне термальной системы концентрации ХФС ниже по сравнению с их количествами в осадках озера в урочище, а состав хлорфенолов представлен соединениями преимущественно абиогенного происхождения. Исходя из удаленности района исследования от прямых источников антропогенного (техногенного) воздействия, присутствие и уровни содержания в осадках стойких хлорорганических загрязнителей (ПХФ, ГХБ и ПеХБ) связаны, скорее всего, с поступлением в прошлом и настоящем, как из близлежащих регионов, так и с территорий в низких широтах за счет переноса воздушными массами с последующим мокрым и сухим осаждением из атмосферы.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Работа выполнена за счет средств Минобрнауки РФ проект № АААА-А18-118012390167-1 «Изучение закономерностей биогеохимических процессов циклов хлора и серы в экосистемах Арктики и Субарктики под влиянием природных и техногенных факторов».

Благодарности. Авторы благодарят всех сотрудников ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН (г. Архангельск), участвовавших в экспедиционных работах, за отбор и транспортировку проб донных осадков. Отдельная благодарность сотрудникам лаборатории экоаналитических исследований ФИЦКИА Р.Б. Ивахновой и Г.Н. Лосюк — за анализ образцов донных осадков на содержание органического углерода, Е.А. Вахрамеевой — за определение гранулометрического состава донных осадков, Н.М. Кокрятской — за полезные советы при подготовке статьи.

Вклад авторов. Авторы внесли равные вклады в исследование и публикацию. Авторами сформулированы цель и задачи исследования; проведена подготовка проб донных осадков к анализу и газохроматографическое исследование; получены и интерпретированы результаты определения количественного содержания хлорфенольных соединений (Е.С. Колпакова) и полихлорбензолов (А.В. Вельямидова) в пробах донных осадков; выполнена обработка экспериментальных данных. Оба автора участвовали в обсуждении результатов исследования, а также написании, оформлении/форматировании и пересмотре текста статьи.

Competing interests. The authors declare no conflict of interest.

Funding. This work was carried out at the expense of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. AAAA-A18-118012390167-1 “Study of biogeochemical process pattern of chlorine and sulfur cycles in the ecosystems of the Arctic and Subarctic under the influence of natural and industry-related factors”.

Acknowledgments. The authors thank all employees of the N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research (Arkhangelsk) who participated in the expeditionary work for bottom sampling and transportation of samples. Special thanks to the employees of the FCIARctic Laboratory of Eco-Analytical Research: Raisa B. Ivakhnova and Galina N. Losyuk — for data on the organic carbon content in sediment samples, Elena A. Vakhrameeva — for data on the particle size distribution in sediment samples, and Natalya M. Kokryatskaya — for her useful advice in preparing the manuscript.

Authors contribution. The authors made equal contributions to the study and the publication. The authors formulated the purpose and objectives of the study; prepared of sediment samples for analysis and carried out gas chromatographic testing of samples; obtained and interpreted the results of determining the quantitative contents of chlorophenol compounds (E.K.) and polychlorobenzenes (A.V.) in sediment samples; performed the processing of experimental data. The authors participated in the discussion of the research insights, as well as writing, design/formatting and review of the manuscript text.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивантер В.В.* Арктическое пространство России в XXI веке: факторы развития, организация управления. СПб.: Наука, 2016. 1016 с.
2. *Тишков А. А., Белоновская Е.А., Глазов П.М.* Антропогенная трансформация арктических экосистем России: подходы, методы, оценки // Арктика: экология и экономика. 2019. № 4 (36). С. 38–51.
3. *Моисеев Т.И.* Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1997. 261 с.
4. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme. Oslo: AMAP, 1998. xii+859 p.
5. *Gribble G.W.* Naturally Occurring Organohalogen Compounds — a Comprehensive Update. Wien; New York: Springer, 2010. 613 p.
6. *Field J.A.* Natural production of organohalide compounds in the environment / Organohalide-Respiring Bacteria. 2016. P. 7–29.
7. *Даувальтер В.А.* Геоэкология донных отложений. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
8. *Боголицын К.Г., Болотов И.Н.* Функционирование субарктической гидротермальной экосистемы в зимний период. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 252 с.
9. *Голдина Л.П.* География озер Большеземельской тундры. Л.: Наука, 1972. 103 с.
10. Атлас Архангельской области. М.: Главное управление геодезии и картографии при Совете Министров СССР, 1976. 72 с.
11. *Беспалая Ю.В., Болотов И.Н., Усачева О.В.* Население моллюсков субарктической гидротермальной экосистемы в зимний период // Зоологический журнал. 2011. Т. 90. № 11. С. 1304–1322.
12. *Полякова Е.В., Гофаров М.Ю., Скютте Н. Г., Игловский С.А.* Спутниковые и подспутниковые методы исследований наземных гидротермальных экосистем (на примере субарктического термального урочища Пымвашор в Большеземельской тундре) // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2013. Т. 10. № 2. С. 115–128.

13. Кадастровый отчет по ООПТ Памятник природы регионального значения «Пым-Ва-Шор». URL: <http://oort.aari.ru> (дата обращения 12.12.2019).
14. Шевченко В.П., Любас А.А., Стародымова Д.П., Болотов И.Н., Аксенова О.В., Алиев Р.А., Гофаров М.Ю., Изловский С.А., Кокрятская Н.М. Особенности геохимии тяжелых металлов в донных осадках малых озер урочища Пымвадор (Большеземельская тундра) // Успехи современного естествознания. 2017. № 1. С. 105–110.
15. Ключев Н.А., Шелепчиков А.А., Сойфер В.С., Бродский Е.С. Метод проточного экстрагирования из твердых веществ // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 707–708.
16. ISO 14154:2005(E). Soil quality — Determination of some selected chlorophenols — Gas-chromatographic method with electron-capture detection. International standard. 2005. 15 p.
17. Method 8081B (SW-846): Organochlorine pesticides by gas chromatography. Revision 2. EPA. 2007. URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf> (дата обращения 12.12.2019).
18. Гельман Н.Э. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
19. Колпакова Е.С. Хлорфенольные соединения в пресноводных озерах субарктических регионов // Проблемы Арктики и Антарктики. 2018. Т. 64. № 4. С. 366–376.
20. Briois C., Gullett B., Ryan S., Tabor D., Touati A. Temperature and concentration effects on the dioxin and furan formation from a mixture of chlorophenols over fly ash // Organohalogen Compounds. 2006. V. 68. P. 850–856.
21. Кафенгауз Л.Б. Эволюция промышленного производства России (последняя треть XIX в. — 30-е годы XX в.). М.: Эпифания, 1994. 848 с.
22. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2013. 304 с.
23. Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. Фоновый мониторинг загрязнений экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 270 с.
24. Barber J., Sweetman A., Jones K. Hexachlorobenzene — Sources, environmental fate and risk characterization: Science Dossier / Euro Chlor. 2005. 116 p.
25. Bailey R.E., van Wijk D., Thomas P.C. Sources and prevalence of pentachlorobenzene in the environment. Review // Chemosphere. 2009. V. 75. P. 555–564.
26. Muir D.C.G., Grift N.P., Lockhart W.L. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments // Science of the Total Environment. 1995. V. 160/161. P. 447–457.
27. Троянская А.Ф., Вельямидова А.В. Стойкие органические загрязнители в субарктических озерах на Европейском Крайнем Севере России // Водные ресурсы. 2017. № 4. С. 465–474.
28. Cleemann M., Riget F., Paulsen G.B. Organochlorines in Greenland lake sediments and landlocked Arctic char (*Salvelinus alpinus*) // Science of the Total Environment. 2000. V. 245. P. 173–185.
29. Skotvold T., Wartena E., Christensen G.N. Organochlorine contaminants in biota and sediment from lakes on Bear Island. Report APN510.1443.1 / Akvaplan-NIVA. Tromsø, 1999. 63 p.
30. Christensen G.N., Savinov V., Savinova T. Screening studies of POP levels in bottom sediments from selected lakes in the Paz watercourse. Report APN514.3665.01 / Akvaplan-NIVA. Tromsø, 2007. 48 p.
31. Skotvold T., Wartena E., Rognerud S. Heavy metals and persistent organic pollutants in sediments and fish from lakes in Northern and Arctic regions of Norway. Report APN514.660.1 / Akvaplan-NIVA. Tromsø, 1997. 97 p.
32. Allen-Gil S.M., Gubala C.P., Wilson R. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and biota from four US Arctic lakes // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 1997. V. 33. P. 378–387.

REFERENCES

1. Ivanter V.V. *Arkticheskie prostranstvo Rossii v XXI veke: faktory razvitiya, organizatsiya upravleniya*. Arctic space of Russia in the XXI century: development factors, management organization. St. Petersburg: Science, 2016: 1016 p. [In Russian].
2. Tishkov A. A., Belonovskaya Ye.A., Glazov P.M. Anthropogenic transformation of the Russian Arctic ecosystems: approaches, methods, assessments. *Arktika: ekologiya i ekonomika*. Arctic: Ecology and Economics. 2019, 4 (36): 38–54. [In Russian].
3. Moiseyenko T.I. *Teoreticheskiye osnovy normirovaniya antropogennykh nagruzok na vodoyemy Subarktiki*. Theoretical foundations of the regulation of anthropogenic pressures on the water bodies of the Subarctic. Apatity: KSC RAS, 1997: 261 p. [In Russian].
4. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme. Oslo: AMAP, 1998: xii+859 p.
5. Gribble G.W. Naturally Occurring Organohalogen Compounds — a Comprehensive Update. Wien; New York: Springer, 2010: 613 p.
6. Field J., Sierra-Alvarez R. Natural production of organohalide compounds in the environment. *Organohalide-Respiring Bacteria*. 2016, 1: 7–29.
7. Dauval'ter V. A. *Geoekologiya donnykh otlozheniy*. Geoecology of bottom sediments. Murmansk: MGTU, 2012: 224 p. [In Russian].
8. Bogolitsyn K.G., Bolotov I.N. *Funktsionirovaniye subarkticheskoy gidrotermal'noy ekosistemy v zimniy period*. The functioning of the subarctic hydrothermal ecosystem in winter. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2011: 252 p. [In Russian].
9. Goldina L.P. *Geografiya ozer Bol'shezemel'skoy tundry*. The geography of the lakes of the Bolshezemelskaya tundra. Leningrad: Science, 1972: 103 p. [In Russian].
10. *Atlas Arkhangel'skoy oblasti*. Atlas of the Arkhangelsk region. Moscow: Main Directorate of Geodesy and Cartography under the Council of Ministers of the USSR, 1976: 72 p. [In Russian].
11. Bespalaya Yu.V., Bolotov I.N., Usacheva O.V. Population of mollusks of the subarctic hydrothermal ecosystem in winter. *Zoologicheskii zhurnal*. Zoological Journal. 2011, 90, 11: 1304–1322. [In Russian].
12. Polyakova Ye.V., Gofarov M.Yu., Skyutte N. G., Iglovskiy S.A. *Sputnikovyie i podsputnikovyie metody issledovaniy nazemnykh gidrotermal'nykh ekosistem (na primere subarkticheskogo termal'nogo urochishcha Pymvashor v Bol'shezemel'skoy tundre)*. Satellite and sub-satellite methods for investigating terrestrial hydrothermal ecosystems (on the example of the subarctic thermal tract Pymvashor in the Bolshezemelskaya tundra). *Sovremennyye problemy distantsionnogo zondirovaniya zemli iz kosmosa*. Modern problems of remote sensing of the Earth from space. 2013, 10, 2: 115–128. [In Russian].
13. *Kadastrivyy otchet po OOPT Pamyatnik prirody regional'nogo znacheniya "Pym-Va-Shor"*. Cadastral report on protected areas Monument of nature of regional significance "Pym-Va-Shor". Available at: <http://oopt.aari.ru> (accessed 12.12.2019).
14. Shevchenko V.P., Lyubas A.A., Starodymova D.P., Bolotov I.N., Aksonova O.V., Aliyev R.A., Gofarov M.YU., Iglovskiy S.A., Kokryatskaya N.M. Features of the geochemistry of heavy metals in bottom sediments of small lakes in the Pymvashor tract (Bolshezemelskaya tundra). *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*. The successes of modern science. 2017, 1: 105–110. [In Russian].
15. Klyuyev N.A., Shelepchikov A.A., Soyfer V.S., Brodskiy Ye.S. Solids Flow Extraction Method. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. Journal of Analytical Chemistry. 2003, 58, 7: 707–708.
16. ISO 14154:2005(E). Soil quality — Determination of some selected chlorophenols — Gas-chromatographic method with electron-capture detection. International standard. ISO, 2005: 15 p.

17. Method 8081B (SW-846): Organochlorine pesticides by gas chromatography. Revision 2. EPA. 2007. Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf> (accessed 12.12.2019).
18. Gel'man N.E. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo mikroanaliza*. Methods of quantitative organic elemental microanalysis. Moscow: Chemistry, 1987: 296 p. [In Russian].
19. Kolpakova E.S. Chlorophenol compounds in freshwater lakes of subarctic regions. *Problemy Arktiki i Antarktiki*. Problems of Arctic and Antarctic. 2018, 64 (4): 366–376. [In Russian].
20. Briois C., Gullett B., Ryan S., Tabor D., Touati A. Temperature and concentration effects on the dioxin and furan formation from a mixture of chlorophenols over fly ash. *Organohalogen Compounds*. 2006, 68: 850–856.
21. Kafengauz L.B. *Evolutsiya promyshlennogo proizvodstva Rossii (poslednyaya tret' XIX v. — 30-ye gody XX v.)*. The evolution of industrial production in Russia (the last third of the 19th century — the 30s of the 20th century). Moscow: Epifaniya, 1994: 848 p. [In Russian].
22. Motuzova G.V., Karpova E.A. *Khimicheskoe zagryaznenie biosfery i ego ekologicheskie posledstviya*. Chemical pollution of the biosphere and its environmental effects. Moscow: University of Moscow, 2013: 304 p. [In Russian].
23. Rovinskiy F.Ya., Voronova L.D., Afanas'yev M.I. *Fonovyy monitoring zagryazneniy ekosistem sushi khlrororganicheskimi soyedineniyami*. Background monitoring of pollution of land ecosystems by organochlorine compounds. Leningrad: Hydrometeoizdat, 1990: 270 p. [In Russian].
24. Barber J., Sweetman A., Jones K. Hexachlorobenzene — Sources, environmental fate and risk characterization: Science Dossier. *Euro Chlor*, 2005: 116 p.
25. Bailey R.E., van Wijk D., Thomas P.C. Sources and prevalence of pentachlorobenzene in the environment. *Review. Chemosphere*. 2009, 75: 555–564.
26. Muir D.C.G., Grift N.P., Lockhart W.L. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments. *Science of the Total Environment*. 1995, 160/161: 447–457.
27. Troyanskaya A.F., Vel'yamidova A.V. Persistent organic pollutants in subarctic lakes in the European Far North of Russia. *Vodnyye resursy*. Water resources. 2017, 4: 465–474. [In Russian].
28. Cleemann M., Riget F., Paulsen G.B. Organochlorines in Greenland lake sediments and landlocked Arctic char (*Salvelinus alpinus*). *Science of the Total Environment*. 2000, 245: 173–185.
29. Skotvold T., Wartena E., Christensen G.N. Organochlorine contaminants in biota and sediment from lakes on Bear Island. Report APN510.1443.1. Akvaplan-NIVA. Tromsø, Norway, 1999: 63 p.
30. Christensen G.N., Savinov V., Savinova T. Screening studies of POP levels in bottom sediments from selected lakes in the Paz watercourse. Report APN514.3665.01. Akvaplan-NIVA. Tromsø, Norway, 2007: 48 p.
31. Skotvold T., Wartena E., Rognerud S. Heavy metals and persistent organic pollutants in sediments and fish from lakes in Northern and Arctic regions of Norway. Report APN514.660.1. Akvaplan-NIVA. Tromsø, Norway, 1997: 97 p.
32. Allen-Gil S.M., Gubala C.P., Wilson R. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and biota from four US Arctic lakes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1997, 33: 378–387.