

УДК 502/504

*Г.С. Ширапова, В.Б. Батоев, А.И. Вялков, С.В. Морозов***Геоэкологическая оценка загрязнения озера Гусиного стойкими органическими загрязнителями***

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-05-01069-а).

Проведена геоэкологическая оценка загрязнения оз. Гусиного стойкими органическими загрязнителями (СОЗ). Определено содержание и пространственное распределение СОЗ в поверхностных водах и донных отложениях оз. Гусиного. Установлены источники поступления поллютантов в экосистему озера

Ключевые слова: геоэкологическая оценка, геоиндикаторы, стойкие органические загрязнители, бассейн оз. Байкал.

*G.S. Shirapova, V.B. Batoev, A.I. Vyalkov, S.V. Morozov***The geoeological assessment of Lake Gusinoe persistent organic pollutants by persistent organic pollutants**

The geoeological assessment of Lake Gusinoe pollution by persistent organic pollutants (POPs) has been conducted. The content and spatial distribution of POPs in Lake Gusinoe's surface water and bottom sediments have been quantified. The sources of pollutants input into the lake ecosystem have been identified.

Keywords: geoeological assessment, geoindicators, persistent organic pollutants, Lake Baikal basin.

Стойкие органические загрязнители (СОЗ), как известно, относятся к опасным экотоксикантам и являются чувствительными геоиндикаторами, отражающими общее загрязнение водных экосистем. Особенностью этих соединений является высокая токсичность для биоты, повышенная устойчивость к фотолитическому, химическому и биологическому разложению [1]. Определение уровней загрязнения поверхностной воды и донных отложений стойкими органическими загрязнителями позволит произвести геоэкологическую оценку экосистемы оз. Гусиного.

Среди водоёмов Забайкалья оз. Гусиное является самым большим по объёму водной массы и одним из важнейших по интенсивности водохозяйственного и рыбохозяйственного использования. Водосборная площадь бассейна оз. Гусиного равна 924 км² и имеет хорошо развитую речную сеть с суммарной длиной в 312 км. Озеро Гусиное подвержено значительному антропогенному воздействию, является единственным источником хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения в районе. Основную техногенную нагрузку испытывают поверхностные и подземные воды от деятельности Гусиноозерского промышленного узла. Основные объекты-загрязнители в районе: Гусиноозерская ГРЭС (промплощадка ГРЭС, золоотвалы, подсобное хозяйство ГРЭС.), угольные разрезы, автомобильные и железные дороги, склады ГСМ и муниципальные предприятия.

Экспериментальная часть. Объектами исследования при определении уровней загрязнения СОЗ оз. Гусиного являлись пробы донных отложений и поверхностной воды, отобранные в период 2009-2010 гг. Карта расположения станций отбора проб донных отложений и поверхностной воды представлена на рис. 1.

Пробы отбирали с приповерхностного слоя донных отложений до 10 см с помощью дночерпателя (Wildlife Suply Company P/N 196-B15, USA). Образцы просушивались при комнатной температуре, просеивались через сито с размером ячейки 0,4 мм. Образцы проб поверхностной воды консервировали добавлением концентрированной соляной кислоты классификации «о.с.ч.» из расчета 1 мл кислоты на 1 л раствора.

Пробоподготовка донных отложений и поверхностной воды состояла в экстракции СОЗ хлористым метиленом и очистке полученных экстрактов пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия. Полученные экстракты подвергали концентрированию и хроматографическому анализу. Для анализа полученных экстрактов был использован метод хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф Agilent Technologies (AT) 6890N с масс-селективным детектором AT 5975N и автосамплером AT 7683B) в режиме детектирования по индивидуальным характеристичным ионам определяемых соединений.

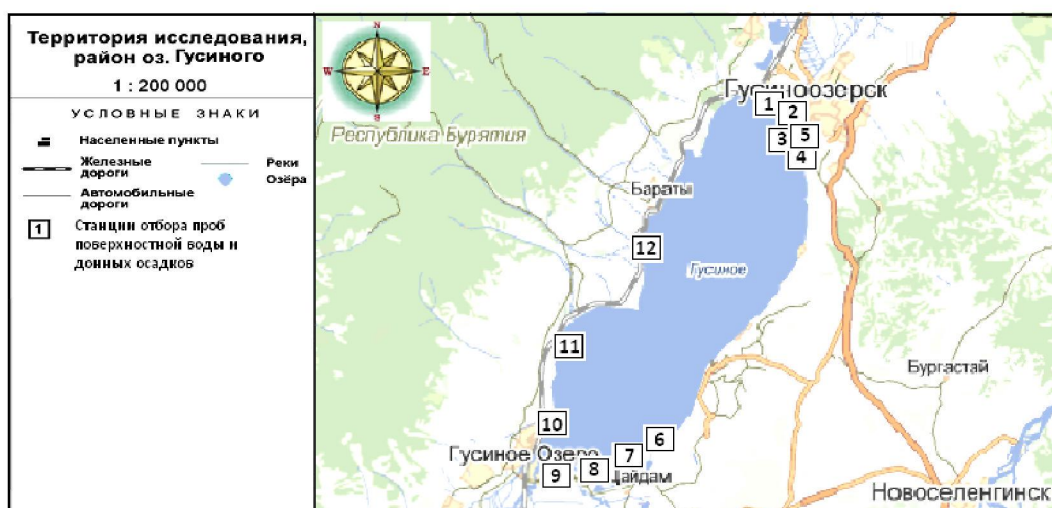


Рис. 1. Карта расположения станций отбора проб

Осуществлен анализ проб на содержание следующих СОЗ: полихлорированные бифенилы (ПХБ); хлорорганические пестициды (дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и его метаболиты (п,п'-ДДЭ, п,п'-ДДД), изомеры гексахлорциклогексана (α -ГХЦГ, β - ГХЦГ, γ - ГХЦГ, δ -ГХЦГ), гексахлорбензол (ГХБ); 19 индивидуальных полиароматических углеводородов (ПАУ); идентифицированы источники и установлены пути поступления данных экотоксикантов в оз. Гусиное. Использовались следующие стандарты пестицидов, ПХБ и ПАУ: Hewlett-Packard № 8500-6011, Aroclor 1254 (ГОСТ 7821-2000), Hewlett-Packard № 8500-6035.

Результаты исследований и их обсуждение.

СОЗ в поверхностной воде и донных отложениях оз. Гусино. В таблице 1 представлены результаты определения СОЗ для поверхностной воды и донных отложений оз. Гусино.

Таблица 1

Содержание СОЗ в поверхностной воде и донных осадках

	Σ ПХБ	Σ ДДТ	Σ ГХЦГ	ГХБ	Σ ПАУ
Поверхностная вода, нг/л	(0,87-14,18); 3,82*	(0,26-4,39); 1,40	(0,39-3,68); 1,24	(0,30-2,28); 0,79	(3,72-33,73); 16,54
Донные осадки, нг/г сух.веса	(0,63-104,85); 14,52*	(0,03-29,03); 3,83	(0,16-65,55); 8,31	(2,53-79,58); 16,77	(10,52-1726,94); 306,30

* – среднее значение

ПХБ. На территории России (СССР) содержащие ПХБ препараты в массовом количестве производились с 1934-го по 1995-й г. Их использовали преимущественно в производстве термостойких диэлектрических жидкостей для охлаждения трансформаторов и другого электротехнического оборудования. Выпускались под марками «Совол» и «Совтол», а также в качестве пластификаторов при производстве лаков и полимерных материалов, фунгицидов для защиты древесины. Кроме того, производили препараты под названием «Трихлордифенил» (ТХД) (85% «Совола»), «Гексол» (содержащий 25% совола и 75% гексахлорбутадиена) [1].

Процентное соотношение тетра-, пента- и гексахлорбифенилов в исследованных нами образцах воды и донных отложений практически соответствует составу технической смеси «Совол» [2]. Таким образом, ПХБ, обнаруженные в водной экосистеме оз. Гусино, имеют локальное происхождение, поскольку в спектре соединений присутствуют ПХБ с большим числом атомов хлора, а для глобального переноса характерны более летучие ПХБ с малым числом атомов хлора. Предполагаемым источником поступления ПХБ является широкое использование в прошлом электротехнического оборудования на Гусиноозерской ГРЭС, содержащего ПХБ.

ДДТ. ДДТ в России начали производить и использовать с 1946 г. Его применяли для борьбы с различными насекомыми, переносчиками инфекционных заболеваний. В 1970г. ДДТ был исключен из списка пестицидов, разрешенных к применению на территории России. До конца 80-х гг. его эпизо-

дически все еще применяли во многих областях России для предотвращения распространения малярии и клещевого энцефалита. Для оценки характера деструкции и времени поступления ДДТ в оз. Гусиное использованы соотношения $ДДД/ДДЭ$, $(ДДД+ДДЭ)/\Sigma ДДТ$. Как известно, соотношение $(ДДД+ДДЭ)/\Sigma ДДТ > 0,5$ указывает на поступление ДДТ в результате вымывания и выветривания ранее внесенного ДДТ из сельскохозяйственных почв. Соотношение $ДДД/ДДЭ < 1,0$ характерно для биодеструкции ДДТ, преимущественно при аэробных условиях [3,4]. Значения соотношений $ДДД/ДДЭ$ и $(ДДД+ДДЭ)/\Sigma ДДТ$ в донных отложениях и поверхностных водах оз. Гусиного изменялись в интервале от 0,1 до 2,5 и от 0,1 до 1,0 соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ДДТ, в результате биодеструкции при аэробных условиях, большей частью перешел в свои метаболиты ДДД и ДДЭ, т.е. использовался достаточно давно.

ГХЦГ. Обнаруженные концентрации ГХЦГ невелики и скорее всего обусловлены поступлением с сельскохозяйственных угодий в результате вымывания из почв остаточных количеств пестицидов, которые широко применялись в сельском хозяйстве региона с 1940-1970 гг. Пестицид использовался и позже для борьбы с луговым мотыльком и непарным шелкопрядом.

ГХБ. Обнаруженные концентрации невелики, на наш взгляд, обусловлены атмосферным переносом. Как известно, ГХБ образуется как побочный продукт в процессах изготовления хлорсодержащих химических веществ и пестицидов, а также в результате процессов сгорания: например, при сжигании бытовых отходов.

ПАУ. Максимальные концентрации обнаружены в пробах, отобранных в канале сброса сточных вод Гусиноозерской ГРЭС, вблизи населенных пунктов и железнодорожной станции.

Для анализа происхождения ПАУ были использованы соотношения индивидуальных ПАУ, позволяющие идентифицировать источники поступления ПАУ в окружающую среду (табл. 2). Соотношения ПАУ основаны на соотношении менее стабильных «кинетических» изомеров ПАУ и относительно более устойчивых «термодинамических» изомеров. При высокотемпературных процессах горения и/или антропогенном поступлении ПАУ в окружающую среду наблюдается увеличение указанного соотношения за счет роста «кинетических» изомеров.

Таблица 2

Соотношения концентраций ПАУ в донных отложениях, используемые для определения природы источников загрязнения

Происхождение	Фенантрен/ антрацен [7, 8]	Флуорантен/ пирен [7, 8]	Флуорантен/ (флуорантен+пирен) [6, 9]	Антрацен/ (антрацен+фенантрен) [6,9]
Пиролитическое	<10	>1	>0,5	>0,1
Петрогенное	>10	<1	<0,4	<0,1

Значения соотношений фенантрен/антрацен и флуорантен/пирен для исследуемых образцов донных отложений оз. Гусиного изменяются в интервале от 2,2 до 43,9 и от 0,9 до 2,1 соответственно. Значения соотношений антрацен/(антрацен+фенантрен) и флуорантен/(флуорантен+пирен) для исследуемых образцов составили 0,02-0,2 и 0,5-0,7 соответственно. Средние значения этих соотношений свидетельствуют о поступлении ПАУ из локальных источников петрогенной и пиролитической природы (сжигание каменного угля промышленными предприятиями: Гусиноозерская ГРЭС, ТЭЦ и дров для отопления жилых домов).

Таким образом, установлено, что общая концентрация изомеров ГХЦГ, соединений группы ДДТ, ГХБ и СПХБ в поверхностной воде оз. Гусиного не превышает ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (0,02; 0,1; 0,001 и 0,001 мг/л соответственно). Средние концентрации изомеров ГХЦГ, ДДТ и ПХБ не превышают ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,00001 мг/л) [10].

Заключение. Результаты исследования загрязненности стойкими органическими загрязнителями экосистемы оз. Гусиного позволяют прийти к следующим выводам:

- в поверхностной воде оз. Гусиного содержание СОЗ не превышает ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Средние концентрации СОЗ не превышают ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение;
- поступление стойких органических загрязнителей в водную экосистему оз. Гусиного обусловлено локальными источниками (ПАУ, ПХБ), а также атмосферным переносом (ХОП, ПАУ);

- уровни содержания изомеров ГХЦГ, соединений группы ДДТ и ΣПАУ в донных отложениях оз. Гусино относительно невысоки и сравнимы с загрязнением арктических районов. Уровни содержания ГХБ и ΣПХБ в донных отложениях озера Гусино превышают уровни загрязнения арктических районов.

- процентное соотношение тетра-, пента- и гексахлорбифенилов в исследованных образцах донных отложений соответствует техническому продукту «Совол».

Литература

1. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
2. ATSDR. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs) // Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. – 2000.
3. Doong R.A., Sun Y.C., Liao P.L. et al. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan, *Chemosphere*, 48 (2002) 237-246.
4. Tan L., He M., Men B., Lin C. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84 (2009) 119-127.
5. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Минздрав РФ, 2001.
6. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al., PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33 (2002) 489-515.
7. Sun J.-H., Wang G.-L., Chai Y. et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 (2009) 1614-1624.
8. Budzinski H., Jones I., Pierard C. et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry*, 58 (1997) 85-97.
9. Sicre M.A., Marty J.C., Salot A. et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and Origin, *Atmospheric Environment*, 21 (1987) 2247-2259.
10. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. М.: Минздрав РФ, 2003. - 94 с.

Ширапова Галина Степановна, кандидат биологических наук, научный сотрудник аналитического центра Байкальского института природопользования. СО РАН. 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, +7(9025)634034. E-mail: gshira@yandex.ru

Shirapova Galina Stepanovna, candidate of biological sciences, researcher, analytical centre, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS/ 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6. +7(9025)634034. E-mail: gshira@yandex.ru

Батоев Валерий Бабудоржиевич, доктор биологических наук, профессор, зав. аналитическим центром, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6. E-mail: vbat@binm.bscnet.ru

Batoev Valery Babudorzhevich, doctor of biological sciences, professor, head of analytical centre, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS. 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6. E-mail: vbat@binm.bscnet.ru

Вялков Александр Иванович, старший научный сотрудник лаборатории экологических исследований и хроматографического анализа, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9. E-mail: moroz@nioch.nsc.ru

Vyalkov Alexandr Ivanovich, senior researcher, laboratory of ecological research and chromatography, N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, SB RAS. 630090, Novosibirsk, Academician Lavrentyev ave., 9. E-mail: moroz@nioch.nsc.ru

Морозов Сергей Владимирович, кандидат химических наук, зав. лабораторией экологических исследований и хроматографического анализа, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 9. +7(383)3306662. E-mail: moroz@nioch.nsc.ru

Morozov Sergey Vladimirovich, candidate of chemical sciences, head of the laboratory of ecological research and chromatography, N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, SB RAS. 630090, Novosibirsk, Academician Lavrentyev ave., 9, +7(383)3306662. E-mail: moroz@nioch.nsc.ru