

УДК 504.4054+504.054(1/9)

DOI: 10.15372/ChUR20180301

В память о В. А. Коптюге

Стойкие органические загрязнители в экосистеме озера Байкал

С. В. МОРОЗОВ¹, Г. С. ШИРАПОВА², Е. И. ЧЕРНЯК¹, Н. И. ТКАЧЕВА¹, В. Б. БАТОВЕВ², Д. М. МОГНОНОВ²¹Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: moroz@nioch.nsc.ru

²Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, Улан-Удэ (Россия)

(Поступила 07.05.18)

Аннотация

Представлены результаты многолетнего изучения биогеохимических закономерностей поступления, распределения и аккумуляции стойких органических загрязнителей (СОЗ) в бассейне оз. Байкал и р. Селенги на территории России и Монголии. Инициатором и руководителем этих работ с 1994 г. стал академик В. А. Коптюг. Исследования проводились совместно сотрудниками Новосибирского института органической химии и Байкальского института природопользования СО РАН в рамках российских и международных экспедиций. Полученные методом хромато-масс-спектрометрии данные по качественному и количественному составу СОЗ в объектах окружающей среды и биоте могут быть использованы для региональных эколого-геохимических и эколого-гигиенических оценок состояния природной среды, эффективного выявления источников и зон усиления и ослабления антропогенного воздействия на природную среду, построения биоаккумулятивных моделей СОЗ для водных экосистем и оценки экологического риска.

Ключевые слова: стойкие органические загрязнители, хромато-масс-спектрометрия, хроматографические профили, биоаккумулятивная модель, факторы биоаккумуляции, оценка экологического риска, оз. Байкал, бассейн р. Селенги

ВВЕДЕНИЕ

Уникальный природный объект озеро Байкал расположен почти в центре Азии. По площади водной поверхности Байкал занимает восьмое место в мире, а по глубине не имеет равных. По объему водной массы Байкал превосходит все пресные водоемы мира, вмещая 20 % мировых и 80 % запасов пресных вод России. Ежегодно в Байкале воспроизводится около 60 км³ неповторимой по качеству воды, чья редкая чистота и другие примечательные свойства обусловлены жизнедеятельностью животного и растительного мира озера.

В 1996 г. Байкал получил статус объекта Всемирного природного наследия и признан

Комитетом по всемирному наследию ЮНЕСКО примером выдающейся водной экосистемы. Особый статус оз. Байкал определен Федеральным законом № 94-ФЗ “Об охране озера Байкал” [1]. Сохранение этого объекта остается одной из важнейших экологических задач в России.

Огромное внимание проблемам исследования и охраны экосистемы и рационального пользования природных ресурсов оз. Байкал уделял академик В. А. Коптюг [2, 3]. При его поддержке на базе Лимнологического института СО РАН к началу 1990-х годов был организован Байкальский международный центр экологических исследований (BICER), в котором российские и зарубежные ученые могли

всесторонне изучать оз. Байкал. В сентябре 1993 г. на заседании Консультативного совета по устойчивому развитию при Генеральном секретаре ООН В. А. Коптюг предложил рассматривать оз. Байкал в качестве модельной территории всемирного значения [4]. В сентябре 1994 г. по его инициативе в Улан-Удэ прошло первое Международное рабочее совещание “Байкальский регион как мировая модель устойчивого развития”, в решении которого нашли отражение многие идеи В. А. Коптюга [5]. Велика заслуга Валентина Афанасьевича в принятии ФЗ Российской Федерации “Об охране озера Байкал” и включении оз. Байкал в Список участков мирового природного наследия.

В развитие идей В. А. Коптюга и с целью координации деятельности Сибирского отделения и повышения эффективности работ по исследованию и охране оз. Байкал Постановлением Президиума СО РАН в 2002 г. создан Научный совет СО РАН по проблемам оз. Байкал. Первым его председателем в 2002 г. стал академик М. И. Кузьмин, в 2012 г. – академик И. В. Бычков, с 2017 г. Совет возглавляет академик В. Н. Пармон.

Особое внимание ученых уделяется вопросам обоснования и разработки комплексного мониторинга, анализа и прогнозирования состояния экосистемы озера [6–9].

Антропогенное загрязнение оказывает существенное влияние на состояние экосистем оз. Байкал и Байкальской природной территории. Для принятия эффективных мер по ее сохранению, установления закономерностей поступления, распределения и накопления загрязнителей необходимы достоверная информация об уровнях загрязнения самого озера и прилегающих территорий, а также анализ путей поступления в него загрязнителей. Особого внимания заслуживают токсические органические вещества, главным образом, стойкие органические загрязнители (СОЗ), которые способны к трансграничному переносу, длительно сохраняются в окружающей среде, накапливаются в пищевых цепях и оказывают вредное воздействие на живые организмы даже в низких дозах.

Работы по исследованию содержания и распределения СОЗ в экосистемах Байкала и его бассейна проводились различными группами ученых с конца 1980-х годов. Установлены

уровни СОЗ в различных объектах окружающей среды озера и территории его водосбора – в атмосферном воздухе, в поверхностных и глубинных водах, почвах, донных отложениях [10–16], в организме байкальской нерпы [17], в тканях птиц [18, 19]. Получены данные о распределении СОЗ в некоторых пищевых цепях Байкала [20].

По инициативе и под руководством академика В. А. Коптюга в конце 1980-х годов была разработана природоохранная концепция Сибирского отделения АН СССР. В рамках РНТП “Сибирь” и ФЦКП “Экологическая безопасность России” В. А. Коптюг в 1993 г. предложил организовать на базе Новосибирского института органической химии (НИОХ) СО РАН и Байкальского института природопользования (БИП) СО РАН совместные исследования поведения СОЗ в экосистеме оз. Байкал и р. Селенги. Работа проводилась при поддержке экспедиционных грантов СО РАН, грантов РФФИ и различных ФЦП.

Цель работы – обобщение результатов многолетних исследований биогеохимических закономерностей поступления, распределения и аккумуляции стойких органических загрязнителей в бассейне оз. Байкал и р. Селенги на территории России и Монголии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования для определения уровней содержания СОЗ в водных экосистемах оз. Байкал и бассейна р. Селенги на территории России и Монголии служили пробы поверхностной воды, прибрежные донные отложения, экземпляры двусторчатого моллюска *Colletopterum*, плотвы *Rutilus*, щуки *Esox lucius* и сома *Silurus glanic*.

Образцы проб поверхностной воды консервировали добавлением конц. HCl из расчета 1 мл кислоты на 1 л воды. Образцы донных отложений отбирали с приповерхностного слоя до 10 см с помощью дночерпателя (Wildlife Supply Company, USA). Образцы высушивали при комнатной температуре и просеивали через сито с размером ячеек 0.4 мм.

Пробоподготовка донных отложений (5 г) и поверхностной воды (2 л) включала экстракцию СОЗ хлористым метиленом и очист-

ку полученных экстрактов на колонке с активированным оксидом алюминия. Перед экстракцией к образцам добавляли суррогатный стандарт.

Пробоподготовка биологических проб (5 г) заключалась в гомогенизации мягких тканей образцов моллюска и печени рыб и двукратной ультразвуковой экстракции смесью гексан/ацетон (1 : 2 по объему), очистке полученных экстрактов конц. H_2SO_4 и фракционировании через колонку с активированным оксидом алюминия. Перед экстракцией к образцам добавляли суррогатный стандарт. Полученные экстракты концентрировали при пониженном давлении и температуре 40–45 °С и растворяли в 1 мл ацетона.

Подготовленные образцы анализировали с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies (GC 6890N, MSD 5975N, автосамплер 7683B) в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) по трем индивидуальным характеристическим ионам опреде-

ляемых соединений. Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке HP-5 MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм и толщиной покрытия 0.25 мкм. Условия хроматографирования: температура детектора 280 °С, источника ионов – 230 °С, квадруполь – 150 °С, газ-носитель – гелий, объем вводимой пробы 1 мкл. Температурный режим термостата колонки: 2 мин при 50 °С, подъем от 50 до 280 °С (10 °С/мин), 20 мин при 280 °С.

В полученных экстрактах определяли полихлорированные бифенилы (ПХБ: тетра-, пента- и гексахлорированные изомеры), хлорорганические пестициды (ХОП: ДДТ и его метаболиты ДДЕ и ДДД, изомеры ГХЦГ – α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, δ -ГХЦГ, ГХБ), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ: нафталин, аценафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(ж)флуорантен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, перилен,

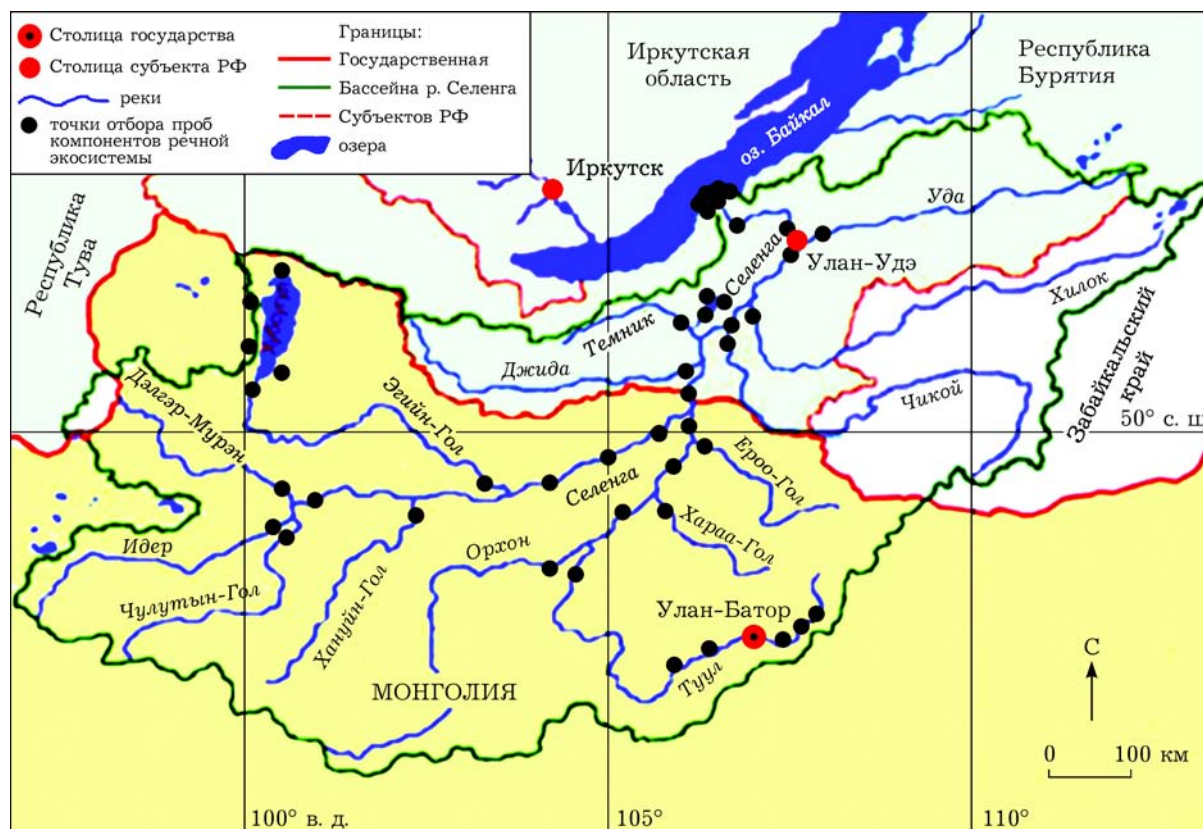


Рис. 1. Карта расположения станций отбора проб в бассейне оз. Байкал и р. Селенги на территории России и Монголии.

дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен, индено(1,2,3-с,d)пирен.

Для качественных измерений использовали стандартные образцы смесей ПАУ, ХОП и ПХБ (НР № 8500-6035, НР № 8500-6011, ГОСТ 7821-2000). В качестве суррогатных стандартов (“свидетели”) использовали 4,4’-дибромфенил и 9,10-ди(тридегтерометил)фенантрен.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках совместных российских, российско-монгольских, российско-кореиско-монгольских (2007–2010 гг.) и российско-монгольско-японских (2013–2015 гг.) экспедиций проведено многолетнее детальное обследование поверхностных и подземных вод, донных отложений и биоты в бассейне оз. Байкал и р. Селенги на территории Монголии и России (рис. 1). Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием детектирования по индивидуальным характеристичным ионам и по полному ионному току определено содержание СОЗ в объектах окружающей среды.

В ходе изучения биогеохимических закономерностей поступления, распределения и

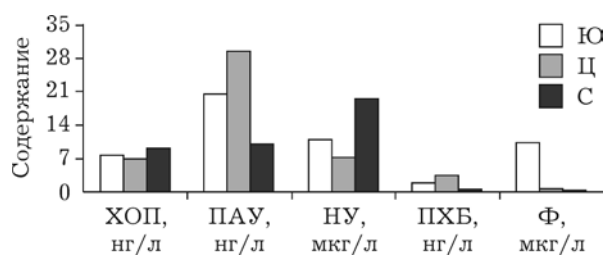


Рис. 2. Содержание СОЗ в южной (Ю), центральной (Ц) и северной (С) частях оз. Байкал.

аккумуляции СОЗ достигнуты следующие основные результаты:

– Получены хроматографические профили (fingerprint), установлены детальные составы и современные уровни содержания СОЗ (ХОП, ПХБ, ПАУ, фенолы (Ф) и нефтяные углеводороды (НУ)) в поверхностных и подземных водах, донных осадках и биоиндикаторных организмах (двустворчатые моллюски *Colletopterum*, плотва *Rutilus*, щука *Esox lucius*, сом *Silurus glanic*) бассейна оз. Байкал и р. Селенги на территории России и Монголии [21–30].

– Определены характерные загрязняющие вещества для южной, центральной и северной частей оз. Байкал (рис. 2), коэффициенты биоконцентрирования ХОП, ПХБ и ПАУ,

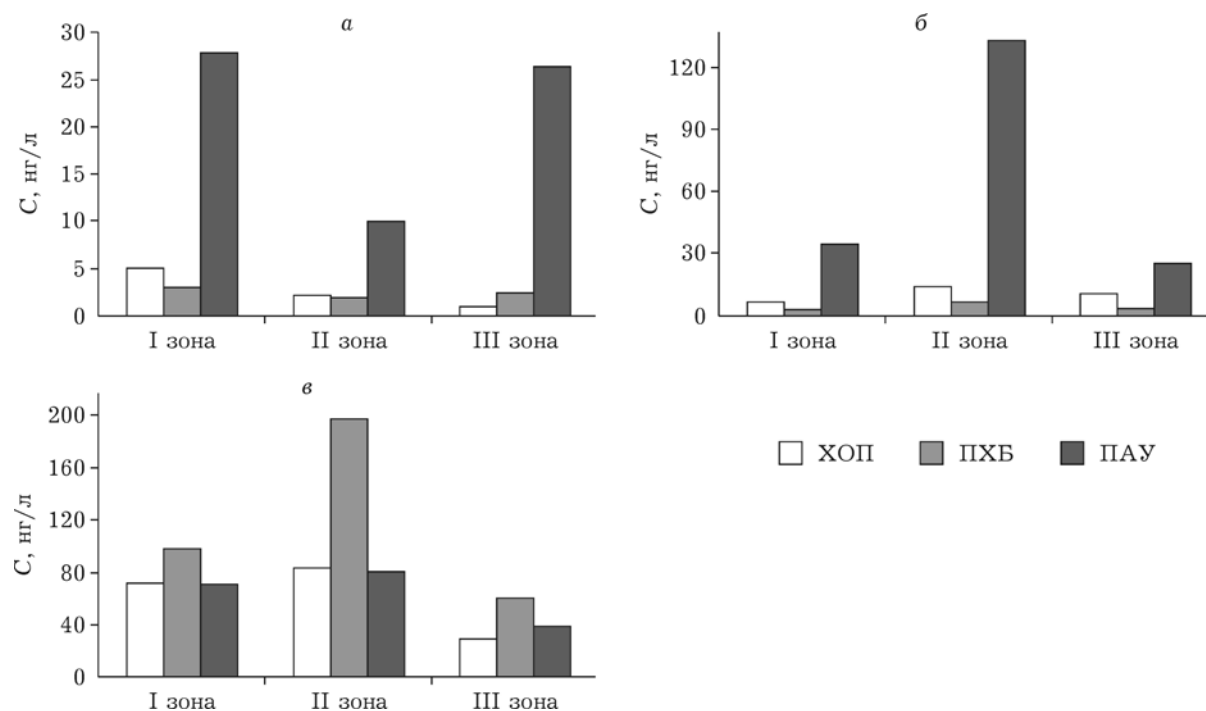


Рис. 3. Распределение ХОП, ПХБ и ПАУ в поверхностной воде (а), донных осадках (б) и биоте (в) в бассейне р. Селенги в различных зонах: I – промышленные районы Монголии, II – р. Селенга на территории России, III – дельта р. Селенги.

распределение легких и тяжелых ПАУ, изомеров ПХБ в воде, донных осадках и жире нерпы, получены характерные профили алифатических углеводородов, определяющих уровни антропогенного и природного загрязнения [28, 29].

– Исследованы процессы хемодинамики СОЗ в экосистеме бассейна р. Селенги и оз. Байкал. Установлено, что в российской части бассейна р. Селенги происходит “разгрузка” СОЗ, поступающих с монгольской территории (рис. 3). Заключительные процессы самоочищения протекают в дельте р. Селенги [24–27].

– Анализ изомерного состава ПХБ в донных отложениях оз. Байкал и бассейна р. Селенги выявил преобладание тетра-, пента- и гексахлорбифенилов в соотношении, соответствующем технической смеси “Совол” [22].

– Впервые установлено, что дельта р. Селенги служит естественным биогеохимическим барьером в процессе самоочищения экосистемы бассейна самой реки и оз. Байкал по химическим, физическим и биологическим механизмам в отношении СОЗ и индикатором современного экологического состояния оз. Байкал [31].

– Проведен анализ источников поступления СОЗ в экосистему бассейна р. Селенги и оз. Байкал (донные осадки и поверхностные воды) по характерным соотношениям маркерных соединений. Показано, что ПАУ поступают преимущественно за счет пиролитических процессов, связанных со сжиганием угля, нефтепродуктов

и древесины (рис. 4). Поступление ХОП и ПХБ обусловлено глобальным переносом и локальными антропогенными источниками [28, 29].

– Проведен сравнительный анализ данных по содержанию СОЗ в поверхностных водах и донных осадках за период 2007–2015 гг. в экосистеме р. Селенги в зонах расположения крупнейших промышленных центров Монголии (города Улан-Батор, Эрдэнэт, Заамар, Дархан). Выявлены основные источники поступления СОЗ в экосистему [28].

– Показано, что оз. Хубсугул может выступать в качестве фонового объекта для выявления зон с повышенной антропогенной нагрузкой в экосистемах оз. Байкал и бассейна р. Селенги на территориях Монголии и России [28].

– Исследованы пути поступления, механизмы распределения и накопления ПАУ и алифатических углеводородов (алканы, гопаны, стераны) в экосистеме оз. Байкал в зоне выхода природной нефти (Баргузинский залив).

– В рамках исследования эндемиков оз. Байкал как биоиндикаторов его экосистемы методом ГХ/МС проведен анализ жирнокислотного состава липидов байкальской нерпы. Получены данные по составу и соотношениям наиболее характерных жирных кислот липидов различных участков тела нерпы, выловленной в различных частях оз. Байкал [28].

– Впервые для водных экосистем бассейна р. Селенги и оз. Байкал на территории Монголии и Бурятии разработана биоаккумулятивная модель СОЗ, которая может служить на-

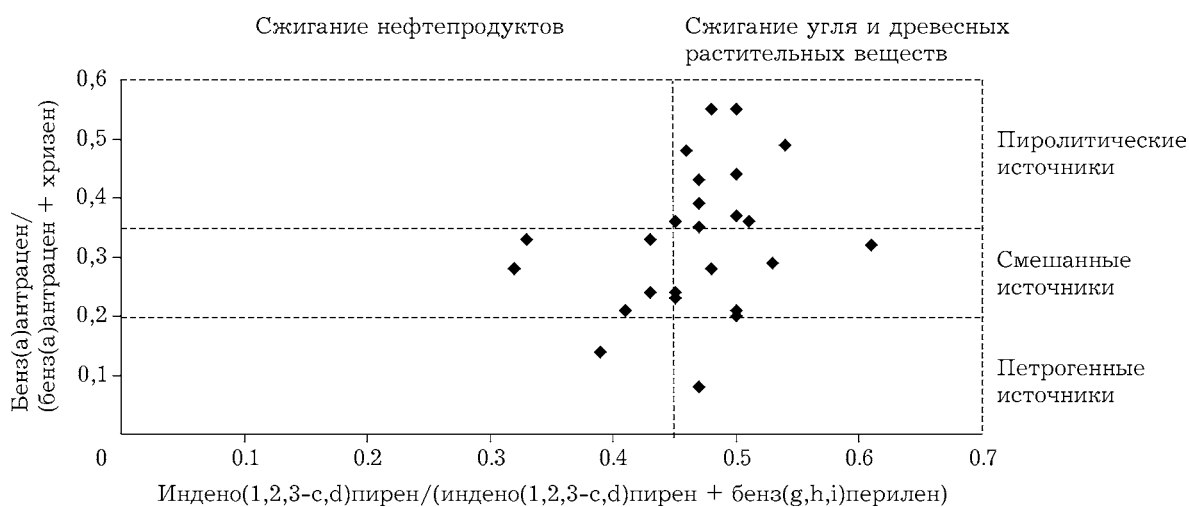


Рис. 4. Источники поступления ПАУ в экосистему бассейна р. Селенги на территории России и Монголии.

учной основой для определения универсальных показателей трофического статуса водных экосистем с целью интегральной оценки, прогнозирования и моделирования их экологического состояния [32].

– На примере печени рыб-биоиндикаторов установлен следующий порядок аккумуляции СОЗ: ПХБ > ХОП > ПАУ. Доминирующая позиция ПХБ, по-видимому, отражает устойчивое и интенсивное использование в прошлом этого загрязнителя в бассейне р. Селенги.

– Рассчитаны факторы биоцентрирования (BCF биота–вода), сорбции (K_{oc} донные отложения–вода), биоаккумуляции (BSAF биота–донные осадки) и биоматрификации (BМF хищник–жертва) – основные критерии, используемые в мировой практике при оценке экологического риска для водных экосистем. Выбранные биоиндикаторные организмы обладают высокой и чрезвычайно высокой способностью к накоплению СОЗ (BCF для рыб-хищников составляет 40 000–130 000), а в трофических цепях происходит существенная передача СОЗ от низшего звена к высшему (BМF плотва–щука равно 4). Показано, что, несмотря на низкое содержание СОЗ в поверхностной воде и донных отложениях, в трофических цепях происходит их аккумуляция с коэффициентами, превышающими критические значения. Выбранные биоиндикаторные организмы обладают чрезвычайно высоким потенциалом бионакопления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты являются первой отечественной попыткой системного исследования процессов поступления, распределения и аккумуляции СОЗ в водных экосистемах на примере уникальной Байкальской природной территории, включающей оз. Байкал, оз. Хубсугул и бассейн р. Селенги на территории Монголии и России.

Разработанная биоаккумулятивная модель может служить научной основой для установления универсальных показателей трофического статуса водных экосистем в целях интегральной оценки, прогнозирования и моделирования их экологического состояния.

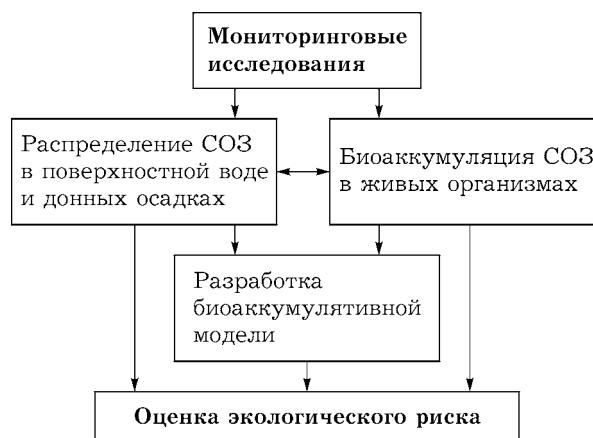


Рис. 5. Схема проведения аналитических исследований для оценки экологического риска.

Рассматриваемый подход (рис. 5) позволяет выявлять критические экологические факторы, устанавливать пути их воздействия на население, проводить оценку риска и на этой основе управлять качеством окружающей среды в целях обеспечения здоровья населения и устойчивого развития регионов.

Все аналитические работы проведены в Испытательном аналитическом центре НИОХ СО РАН (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.510483).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Федеральный закон от 01.05.1999 N 94-ФЗ (ред. от 28.06.2014) "Об охране озера Байкал" [Электронный ресурс]. База Консультант-Плюс (дата обращения 20.03.2018).
- 2 Ермиков В. Д. // Мир Байкала. 2007. № 2. С. 23–25.
- 3 Нормы допустимых воздействий на экосистему озера Байкал: Доклад на заседании Межведомственной комиссии по контролю за состоянием природного комплекса бассейна озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1987. 15 с.
- 4 Коптюг В. А. // В. А. Коптюг. Наука спасет человечество. Новосибирск: изд. НИЦ ОИГТМ СО РАН, 1997. С. 134–135.
- 5 Sustainable Development of the Lake Baikal Region: a Model Territory for the World / Eds. V. Koptuyug, M. Uppenbrink. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1996. 372 p.
- 6 Мониторинг состояния озера Байкал / Под ред. Ю. А. Израэля, Ю. А. Анохина. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 261 с.
- 7 Грачев М. А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 156 с.
- 8 Дельта реки Селенги – естественный биофильтр и индикатор состояния озера Байкал / Отв. ред. А. К. Тулохонов, А. М. Плюсин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 314 с.

- 9 Гармаев Е. Ж., Христофоров А. В. Водные ресурсы рек бассейна озера Байкал: основы их использования и охраны. Новосибирск: Изд-во "ГЕО", 2010. 231 с.
- 10 Самсонов Д. П., Кочетков А. И., Пасынкова Е. М., Запелалов М. А. // Метеорол. и гидрол. 2017. № 5. С. 105–115.
- 11 Мамонтов А. А., Тарасова Е. Н., Мамонтова Е. А., Кербер Е. В. // Экол. химия. 2015. Т. 24, № 3. С. 129–136.
- 12 Горшков А. Г., Кустова О. В., Дзюба Е. В., Захарова Ю. Р., Шишлянников С. М., Хуторянский В. А. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 3. С. 269–278.
- 13 Голобокова Л. П., Филиппова У. Г., Маринайте И. И., Белозерова О. Ю., Горшков А. Г., Оболкин В. А., Потемкин В. Л., Ходжер Т. В. // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24, № 3. С. 236–241.
- 14 Резников С. А., Аджиев Р. А. // Метеорол. и гидрол. 2015. № 3. С. 87–96.
- 15 Никаноров А. М., Резников С. А., Матвеев А. А., Аракелян В. С., Ирха Н., Кирсо У., Пальме Л. // Изв. РАН. Сер. геогр. 2013. № 1. С. 105–117.
- 16 Kuzmin M. I., Mamontova E. A., Mamontov A. A., Tarasova E. N., McLachlan M. S. // *Organohalogen Compd.* 2011. Vol. 73. P. 13–16.
- 17 Nomiya K., Hirakawa S., Eguchi A., Kanbara S., Imaeda D., Yoo J., Kunisue T., Kim E.-Y., Iwata H., Tanabe S. // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48. P. 13530–13539.
- 18 Lebedev A. T., Poliakova O. V., Karakhanova N. K., Petrosyan V. S., Renzon A. // *Sci.Total Environ.* 1998. Vol. 212. P. 153–162.
- 19 Kunisue T., Minh T. B., Fukuda K., Watanabe M., Tanabe S., Titenko A. M. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36. P. 1396–1404.
- 20 Poliakova O. V., Lebedev A. T., Petrosyan V. S., Hanninen O., Renzoni A., Sawa D., Walker S. // *Toxicol. Environ. Chem.* 2000. Vol. 75, No. 3–4. P. 235–243.
- 21 Ширапова Г. С., Утюжникова Н. С., Рабина О. А., Вялков А. И., Морозов С. В., Батоев В. Б. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 2. С. 189–195.
- 22 Ширапова Г. С., Утюжникова Н. С., Рабина О. А., Вялков А. И., Морозов С. В., Батоев В. Б. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 2. С. 197–205.
- 23 Palitsyna S. S., Shirapova G. S., Morozov S. V., Batoev V. B. // *Proc. of the Intern. Forum on Regional Sustainable Development of Northeast and Central Asia*, 8–11 June. 2011. P. 380–386.
- 24 Mun Y., Ko I. H., Janchivdorj L., Gomboev B. O., Lee C.-H., Kang S. J., Lee C.-H. *Integrated Water Management Model on the Selenge River Basin: Status Survey and Investigation (Phase 1)*. Seoul: Korea Environment Institute, 2008. 423 p.
- 25 Chu J.-M., Lee C.-H., Janchivdorj L., Gomboev B. O., Lee C.-H., Kang S. J. *Integrated Water Management Model on the Selenge River Basin. Basin Assessment and Integrates Analysis (Phase 2)*. Seoul: Korea Environment Institute, 2009. 356 p.
- 26 Тулохонов А. К., Гомбоев Б. О., Могнонов Д. М., Зомонова Э. М., Хахинов В. В., Жемьянов Д. Ц.-Д., Санг Ин Канг, Джанг Мин Чу, Юрии Мун, Чанг Хи Ли, Цогтбаатар Ж., Жанчивдорж Л., Одонцэцэг Д., Молотов В. С., Коломеец О. П., Гомбоева Р. И., Морозов С. В., Рабина О. А. // Байкальская Азия: экономика, экология, устойчивое развитие (результаты международного сотрудничества) / Отв. ред. А. К. Тулохонов. Улан-Удэ: Изд. дом "ЭКОС"; Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. С. 52–60.
- 27 Chu J.-M., Lee C.-H., Janchivdorj L., Gomboev B. O., Park S.-Y., Mun H.-J. *Integrated Water Management Model on the Selenge River Basin. Development and Evaluation of the IWMM on the SRB (Phase 3)*. Seoul: Korea Environment Institute, 2010. 304 p.
- 28 Морозов С. В., Черняк Е. И., Вялков А. И., Ткачева Н. И. // Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958–2008 гг.) / Отв. ред. В. Н. Пармон. Новосибирск, 2009. С. 737–778.
- 29 Морозов С. В., Черняк Е. И. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 6. С. 601–617.
- 30 Ok G., Shirapova G., Matafonova G., Batoev V., Le S. H. // *Polycycl. Aromat. Compd.* 2013. Vol. 33. P. 173–192.
- 31 Ширапова Г. С., Морозов С. В., Батоев В. Б., Богачев М. И. // Изв. СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2013. Т. 7. С. 92–98.
- 32 Утюжникова Н. С., Ширапова Г. С., Черняк Е. И., Вялков А. И., Морозов С. В., Батоев В. Б. // Инж. экология. 2011. № 11. С. 55–61.

