

**СЕЗОННАЯ ВАРИАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ОЗЕРА БАЙКАЛ В РАЙОНЕ Г. БАЙКАЛЬСКА**

Халиков И.С., Лукьянова Н.Н.

ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», г. Обнинск, Россия

e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru

Ключевые слова: ПАУ, мониторинг загрязнения, донные отложения, Байкал, БЦБК, ВЭЖХ.

Представлены результаты по содержанию бенз(а)пирена и других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в 2020 году в донных отложениях прибрежной части озера Байкал в районе выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска (сброса сточных вод бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и флуориметрического детектирования. Сумма концентраций 15 ПАУ варьировала от 10,6 до 601,5 нг/г (среднее 280,3) в марте и от 8,5 до 670,8 нг/г (среднее 260,2) в августе 2020 года. Для донных отложений обследуемого полигона оз. Байкал свойственно «умеренное» загрязнение ПАУ. Минимальные концентрации ПАУ и «низкий» уровень загрязнения характерен для разнозернистых песков с низким содержанием органического углерода с глубиной отбора до 100 м. Отмечены максимальные концентрации ПАУ в пробах донных отложений с глубиной отбора свыше 100 м. Выявлено, что среднее содержание бенз(а)пирена, как и других ПАУ, в марте и августе было примерно в 2–3 раза выше в донных отложениях (глубина более 100 м) полигона БЦБК по сравнению с более мелководными пробами этого района. Определяющее влияние на распределение и накопление ПАУ, по сравнению с сезонной вариацией, оказывают гранулометрический состав и органическое вещество, которые тесно связаны с глубиной отбора. Профили ПАУ близки между собой для донных отложений полигона БЦБК, отобранных в разное время с одинаковыми условиями (глубина менее или более 100 м). Характерной особенностью сезонного изменения состава ПАУ в донных отложениях обследованного полигона БЦБК является преобладание низкомолекулярных ПАУ (нафталина, фенантрена) в марте, а высокомолекулярных (5–6-ядерных) в августе. Показана пирогенная природа ПАУ в донных отложениях с помощью различных молекулярных соотношений.

**SEASONAL VARIATION OF THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS IN THE LAKE BAIKAL BOTTOM SEDIMENTS
NEAR BAIKALSK**

Khalikov I.S., Lukyanova N.N.

Federal State Budgetary Institution «Research and Production Association

«Typhoon», Obninsk, Russia

e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru

Keywords: PAHs, pollution monitoring, bottom sediments, Baikal, BPPM, HPLC.

The results are presented on the content of benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 2020 in the bottom sediments of the coastal part of Lake Baikal in the area of the release of municipal sewage effluents of the city of Baikalsk (wastewater discharge of the former Baikal Pulp and Paper Mill (BPPM)) using the method of high performance liquid chromatography and fluorometric detection. The sum of the concentrations of 15 PAHs varied from 10.6 to 601.5 ng / g (average 280.3) in March and from 8.5 to 670.8 ng / g (average 260.2) in August 2020. For bottom sediments of the surveyed polygon lake Baikal is characterized by moderate PAH pollution. The minimum concentration of PAHs and a low level of pollution are typical for sands of different grains with a low content of

organic carbon with a sampling depth of up to 100 m. and other PAHs, in March and August it was approximately 2-3 times higher in bottom sediments (depth more than 100 m) of the BPPM polygon in comparison with shallower samples of this area. The decisive influence on the distribution and accumulation of PAHs, in comparison with seasonal variation, is exerted by the particle size distribution and organic matter, which are closely related to the depth of sampling. The PAH profiles are close to each other for bottom sediments of the BPPM landfill sampled at different times with the same conditions (depth less than or more than 100 m). A characteristic feature of the seasonal changes in the composition of PAHs in the bottom sediments of the surveyed BPPM test site is the predominance of low molecular weight PAHs (naphthalene, phenanthrene) in March, and high molecular weight (5-6 nuclear) in August. The pyrogenic nature of PAHs in bottom sediments is shown using various molecular ratios.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшую группу органических загрязнителей природной среды составляют полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены), которые состоят из двух или более конденсированных ароматических колец [1]. Разнообразные и многочисленные источники эмиссии ПАУ как природного, так и антропогенного происхождения, обуславливают повсеместное загрязнение объектов природной среды [2, 3]. Из сотен ПАУ, обнаруженных в объектах окружающей среды, в список приоритетных загрязнителей по требованиям ЕС (Европейского сообщества) и US EPA (Агентства по охране окружающей среды, США) включены 16 соединений [4,5]. Наиболее токсичный бенз(а)пирен (5 конденсированных колец), вещество первого класса опасности, является общепринятым индикаторным представителем для всего профиля ПАУ. Многие высокомолекулярные ПАУ (5–6-ядерные), в отличие от низкомолекулярных ПАУ (2–3-ядерных), обладают выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием на живые организмы [5].

Улучшение экологического состояния озера Байкал, крупнейшего пресноводного озера России, внесенного в список мирового природного наследия ЮНЕСКО, является важной государственной задачей. Одной из задач комплексного мониторинга оз. Байкал, проводимого Росгидрометом с 1969 года, является контроль содержания приоритетных загрязняющих веществ в разных объектах среды, в том числе и в донных отложениях районов сильного антропогенного воздействия. Одним из таких районов является зона воздействия в южной части озера коммунальных очистных стоков г. Байкальска, в прошлом стоков печально известного Байкальского целлюлозно–бумажного комбината (БЦБК), который функционировал без перерывов с 1966 по 2009 год и был закрыт в конце 2013 года.

Донные отложения традиционно используются в качестве индикатора для выявления интенсивности антропогенного загрязнения. Формирование донных отложений озер происходит в результате взаимодействия разнообразных процессов: механических, гидрологических, климатических, физико-химических и биологических, протекающих как на водосборной площади, так и в самом озере [6].

ПАУ могут попасть в донные отложения водными потоками (реками, очистными стоками, эрозией почвы), а также в результате влажных и сухих осадений из атмосферного воздуха. В результате процессов седиментации и биоседиментации, гидрофобные ПАУ аккумулируются в донных осадках, где их содержание на порядки больше, чем в водной среде. Длительность существования ПАУ в донных отложениях зависит как от интенсивности их поступления, физико-химических свойств, так и характеристики самих донных отложений, характера дна, содержания питательных веществ и температуры [7]. Самоочищение донных отложений может происходить за счет естественных биотических и абиотических процессов, таких как окисление, гидролиз и биodeградация, причем высокомолекулярные (5–6-ядерные) ПАУ меньше подвержены трансформации.

Контроль бенз(а)пирена и некоторых других ПАУ в донных отложениях оз. Байкал был начат Росгидрометом (Госкомгидрометом СССР) в 1981 г. в районе сброса сточных вод БЦБК и продолжался до 1988 года. Предыдущие наши исследования по оценке уровней

содержания ПАУ в донных отложениях в районе бывшего БЦБК [7–13] показали более высокие концентрации полиаренов по сравнению с другими районами оз. Байкал и влияние на их рост гранулометрического состава, органического углерода, глубины отбора.

Целью настоящей работы являлась оценка сезонного изменения уровней содержания ПАУ в донных отложениях прибрежной зоны оз. Байкал в районе г. Байкальска с использованием метода ВЭЖХ и флуориметрического детектора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследований являлись 63 пробы поверхностного слоя (0-2 см) донных отложений в районе выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска, которые были отобраны в рамках государственного мониторинга во время весенней и осенней съемки в 2020 году, организованных ФГБУ «Иркутское УГМС» и ФГБУ «ГХИ» (г. Ростов-на-Дону) (табл. 1). Расположение полигона, карта-схема и перечня станций отбора проб приведено в рекомендациях [14].

Табл. 1. Сокращенные обозначения полигона отбора проб донных отложений в районе выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска в 2020 г.

Месяц и глубина отбора	Количество проб	Аббревиатура
март, все пробы	31	БЦБК-1
март, отбор < 100 м	9	БЦБК-1А
март, отбор > 100 м	22	БЦБК-1Б
август, все пробы	32	БЦБК-2
август, отбор < 100 м	10	БЦБК-2А
август, отбор > 100 м	22	БЦБК-2Б

Отбор проб донных отложений с полигона выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска (БЦБК) осуществлялся с глубин от 10 до 700 м. Следует отметить сложное геоморфологическое строение полигона с наличием трех каньонов с резким свалом глубин. В этой части озера отсутствует классическая схема дифференциации осадочного материала по гидравлической крупности обломочных частиц. Для анализа донных отложений площадь полигона была разделена по литолого-морфологическим особенностям на две части по глубине: до 100 м и свыше 100 м.

Гранулометрический анализ проб донных отложений, определение содержания органического углерода и ПАУ проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ НПО «Тайфун» (г. Обнинск).

Гранулометрический анализ донных отложений выполняли методом лазерной дифракции с помощью анализатора размера частиц SALD-2300 (Shimadzu). Органический углерод определяли методом сухого сжигания с использованием анализатора углерода TOC-L CSN и приставки SSM-5000A (Shimadzu). Для идентификации и количественного определения приоритетных ПАУ использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием (детектор RF-20A). Пробоподготовку образцов донных отложений для определения ПАУ осуществляли с использованием метода «QuEChERS» [15]. Измерения проводили на хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu) с колонкой Envirosep PP (125 x 3,2 мм, 5 мкм) и защитным картриджом C18 (4 x 2 мм) производства фирмы «Phenomenex» в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 70 % до 90 %, при скорости потока 0,75 мл/мин и температуре колонки 40 °С. Объем ввода аликвоты составлял 10 мкл. С помощью программного обеспечения «LC Solution» устанавливали оптимальные длины волн возбуждения и эмиссии. В качестве градуировочных стандартов применяли стандартные растворы смесей ПАУ производства фирмы «Dr. Ehrenstorfer GmbH». В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика.

Степень извлечения ПАУ по методу «введено-найдено» составляла от 70 до 90 %, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Методика обеспечивала выполнение измерений с погрешностью, не превышающей 40 %, при доверительной вероятности 0,95.

В пробах донных отложений были количественно определены методом ВЭЖХ в порядке выхода на хроматограммах следующие приоритетные ПАУ – нафталин (NAPH), сумма аценафтена (ACNF) и флуорена (FL), фенантрен (PHEN), антрацен (ANTR), флуорантен (FLT), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(е)пирен (BeP), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а,һ)антрацен (DBA), бенз(ɡ,һ,і)перилен (BPL) и инден[1,2,3-с,д]пирен (INP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулометрический анализ донных отложений полигона БЦБК показал доминирование алевритовых фракций (0,10–0,01 мм) над пелитовыми фракциями (менее 0,01 мм) и песками. Донные отложения представлены большей частью илистыми песками с различной долей разнотернистых песков и песчаных илов. В глубоководных местах (более 100 м) доля песчаных илов увеличивается. Минимальные значения органического углерода были зафиксированы в песках с преобладанием фракции более 0,1 мм. Содержание органического углерода увеличивалось в более глубоководных местах с преобладанием мелкодисперсных фракций в условиях ослабления гидродинамической активности.

Результаты среднего содержания, минимальных и максимальных концентраций индивидуальных ПАУ и сумм ПАУ (по количеству конденсированных колец) в донных отложениях полигона БЦБК приведены в табл. 2, 3.

Табл. 2. Среднее содержание ПАУ и коэффициенты вариации в донных отложениях полигона БЦБК в 2020 году

ПАУ	Среднее содержание ПАУ, нг/г, в скобках коэффициент вариации					
	БЦБК-1	БЦБК-1А	БЦБК-1Б	БЦБК-2	БЦБК-2А	БЦБК-2Б
NAPH	41,2 (0,75)	26,0 (0,86)	47,4 (0,68)	25,8(0,83)	11,8 (0,95)	32,1 (0,69)
ACNF+FL	2,1(0,66)	1,4 (0,82)	2,4 (0,59)	3,2 (1,3)	1,1 (1,02)	4,2 (1,11)
PHEN	65,9 (0,62)	25,0 (0,75)	82,7 (0,42)	40,3 (0,64)	16,1 (0,68)	51,3 (0,44)
ANTR	1,9 (0,65)	1,0 (0,94)	2,3 (0,51)	1,9 (0,69)	0,7 (0,84)	2,4 (0,52)
FLT	48,3 (0,74)	25,3 (0,93)	57,7 (0,58)	40,8 (0,63)	15,9 (1,22)	52,1 (0,37)
PYR	22,8 (0,71)	10,8 (0,93)	27,7 (0,67)	19,9 (0,71)	8,4 (1,12)	25,1 (0,51)
BaA	10,8 (0,74)	6,5 (1,06)	12,5 (0,63)	11,8 (0,73)	5,4 (1,41)	14,7 (0,51)
CHR	13,5 (0,78)	8,6 (1,16)	15,5 (0,67)	18,3 (0,73)	6,2 (1,29)	23,8 (0,49)
BeP	12,8 (0,88)	9,0 (1,16)	14,4 (0,80)	19,1 (0,77)	7,4 (1,42)	24,4 (0,54)
BbF	16,6 (0,89)	11,0 (1,15)	18,8 (0,81)	23,6 (0,81)	7,2 (1,17)	31,0 (0,57)
BkF	7,7 (0,80)	5,0 (1,09)	8,8 (0,71)	10,2 (0,69)	3,8 (1,27)	13,2 (0,45)
BaP	8,9 (0,82)	5,9 (1,15)	10,1 (0,72)	11,5 (0,79)	4,8 (1,61)	14,5 (0,56)
DBA	3,1 (0,76)	1,7 (0,91)	3,6 (0,68)	3,5 (0,81)	1,4 (1,67)	4,4 (0,58)
BPL	11,7 (0,66)	9,5 (0,95)	12,6 (0,57)	12,7 (0,77)	4,6 (0,98)	16,4 (0,57)
INP	13,0 (0,86)	6,9 (1,15)	15,5 (0,74)	17,6 (0,79)	4,7 (1,16)	23,5 (0,53)
∑ 5 ПАУ (2 и 3-ядерные)	111,1 (0,59)	53,4 (0,79)	134,8 (0,44)	71,2 (0,65)	29,7 (0,76)	90,0 (0,46)
∑ 4 ПАУ (4-ядерные)	95,4 (0,71)	51,2 (0,98)	113,4 (0,58)	90,8 (0,66)	35,9 (1,23)	115,7 (0,42)
∑ 6 ПАУ (5 и 6-ядерные)	73,8 (0,79)	49,0 (1,05)	83,8 (0,71)	98,2 (0,75)	33,9 (1,27)	127,4 (0,52)
∑ всех 15 ПАУ	280,3 (0,65)	153,6 (0,93)	332,0 (0,52)	260,2 (0,66)	99,5 (1,08)	333,1 (0,43)

Показано, что приоритетные ПАУ присутствуют практически во всех изученных пробах. Изучение пространственной неоднородности содержания ПАУ с использованием коэффициентов вариации, рассчитанных, как для отдельных соединений, так и для сумм (табл. 2), свидетельствуют о сильном изменении концентраций ПАУ в донных отложениях обследуемого полигона оз. Байкал. Показано, что во время отбора в марте и августе 2020 года пробы донных отложений полигона с глубин >100 м более однородны по сравнению с глубинами <100 м.

Концентрации индивидуальных ПАУ варьировали от 0,1 до 154,9 нг/г во время отбора в марте и от 0,1 до 117 нг/г в августе (табл. 3). Самые высокие концентрации в донных отложениях полигона БЦБК наблюдались для фенантрена, затем для FLT, PYR и BbF. Среднее содержание низкомолекулярных ПАУ (2 и 3-ядерных) составляло 40 % от ПАУ, обнаруженных в весенний сезон (март) и 27 % в осенний сезон (август). Если во время отбора в марте преобладали 2-3-ядерные ПАУ, то в августе 5-6-ядерные ПАУ, содержание которых составляло 38 %. Сумма концентраций всех 15 ПАУ варьировала от 10,6 до 601,5 нг/г (среднее 280,3) в марте и от 8,5 до 670,8 нг/г (среднее 260,2) в августе 2020 г.

Табл. 3. Минимальные и максимальные концентрации ПАУ в донных отложениях полигона БЦБК в 2020 году

ПАУ	Содержание ПАУ (мин–макс), нг/г					
	БЦБК–1	БЦБК–1А	БЦБК–1Б	БЦБК–2	БЦБК–2А	БЦБК–2Б
NAPH	2,3–111,4	2,3–72,0	6,8–111,4	0,6–83,0	0,6–33,8	5,9–83,0
ACNF+FL	<0,2–5,9	<0,2–3,4	<0,2–5,9	<0,2–21,1	<0,2–3,9	0,4–21,1
PHEN	2,1–154,9	2,1–66,8	38,9–154,9	2,6–117,0	2,6–30,8	27,0–117,0
ANTR	0,1–5,5	0,1–2,9	0,6–5,5	0,1–6,3	0,1–1,6	0,7–6,3
FLT	1,5–146,1	1,5–82,3	10,3–146,1	1,1–92,7	1,1–65,5	19,4–92,7
PYR	0,9–65,7	0,9–34,8	6,5–65,7	0,6–59,3	0,6–32,1	9,7–59,3
BaA	0,2–30,1	0,2–22,7	2,2–30,1	0,2–35,6	0,2–25,6	7,4–35,6
CHR	0,3–40,8	0,3–32,8	1,9–40,8	0,3–50,0	0,3–27,0	7,8–50,0
BeP	0,4–37,5	0,4–34,6	0,5–37,5	<0,2–57,1	<0,2–34,9	9,8–57,1
BbF	0,3–48,6	0,3–42,5	1,1–48,6	<0,2–79,5	<0,2–27,5	7,7–79,5
BkF	0,2–23,1	0,2–17,6	1,1–23,1	0,1–27,4	0,1–16,0	5,5–27,4
BaP	0,1–25,0	0,1–21,5	1,1–25,0	<0,1–32,4	<0,1–25,8	5,8–32,4
DBA	<0,2–9,2	<0,2–5,2	0,5–9,2	<0,2–11,8	<0,2–7,9	0,9–11,8
BPL	0,9–25,7	0,9–22,3	2,7–25,7	<0,2–43,5	<0,2–12,3	5,4–43,5
INP	0,4–39,9	0,9–26,4	0,4–39,9	<0,2–60,4	<0,2–17,7	7,2–60,4
∑ 5 ПАУ (2 и 3-ядерные)	4,7–270,8	4,7–145,1	53,9–270,8	4,4–200,3	4,4–66,1	34,4–200,3
∑ 4 ПАУ (4-ядерные)	2,9–282,7	2,9–172,6	21,0–282,7	2,2–227,1	2,2–150,2	44,6–227,1
∑ 6 ПАУ (5 и 6-ядерные)	3,0–206,7	3,0–168,8	6,7–206,7	1,2–312,1	1,2–142,1	45,9–312,1
∑ всех 15 ПАУ	10,6–601,5	10,6–486,5	91,8–601,5	8,5–670,8	8,5–358,4	132,0–670,8

Среднее содержание бенз(а)пирена и других ПАУ как в марте, так и в августе, было примерно в 2–3 раза выше в донных отложениях (глубина > 100 м) полигона БЦБК по сравнению с более мелководными пробами этого района (табл. 2). Максимальные концентрации ПАУ были также обнаружены в пробах донных отложений с глубиной отбора свыше 100 м (табл. 3). Значения максимальных концентраций бенз(а)пирена в некоторых пробах превышают ПДК в почве (20 мкг/кг) для этого соединения.

Концентрации ПАУ в донных отложениях обусловлены сорбционными свойствами осадков, наиболее высокое содержание отмечалось в мелкодисперсных донных отложениях с увеличением пелитовой фракции, обладающих большей активной площадью поверхности.

В настоящее время в системе контроля уровня загрязненности донных отложений в России нет утвержденных нормативов и экологических критериев для ПАУ. Загрязнение донных отложений ПАУ можно разделить на три уровня: низкий уровень загрязнения (концентрация ΣПАУ < 100 нг/г), умеренное загрязнение (концентрация ΣПАУ от 100 до 1000 нг/г) и высокое загрязнение (концентрация ΣПАУ > 1000 нг/г). Согласно этой классификации, значительная часть проб донных отложений, отобранных в обследуемом районе БЦБК, умеренно загрязнены ПАУ. Низкий уровень загрязнения характерен для песков с глубиной отбора до 100 м.

На рис. 1 приведены профили среднего содержания ПАУ в пробах донных отложений коммунальных сточных вод г. Байкальска, отобранных в марте и августе 2020 года. Показано разнонаправленное изменение среднего содержания ПАУ в зависимости от сезона отбора. Более высокие концентрации низкомолекулярных ПАУ (нафталина, фенантрена), а также флуорантена и пирена, отмечены в осадках при весеннем отборе в марте, а высокомолекулярных ПАУ – в августе.

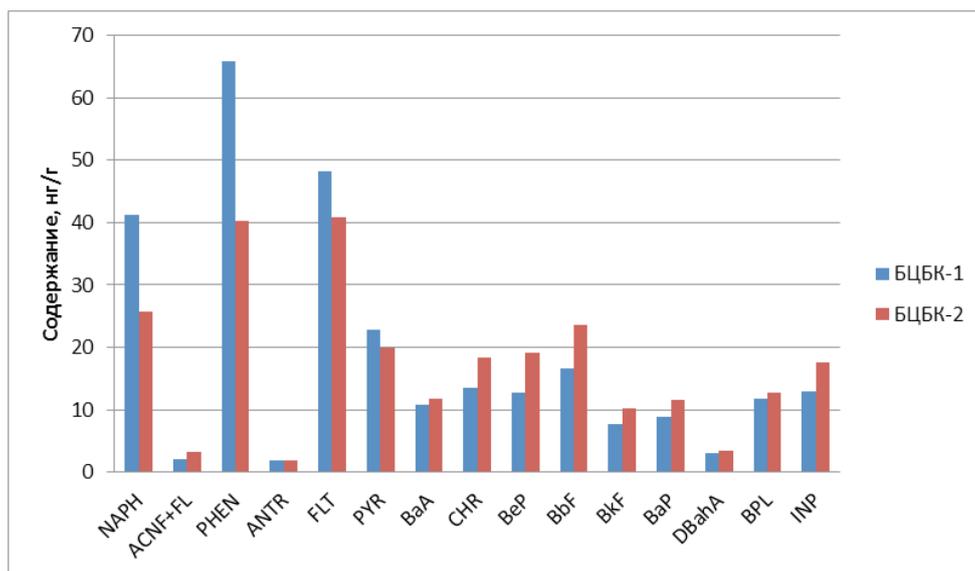


Рис. 1. Среднее содержание в донных отложениях полигона БЦБК, отобранных в марте и августе 2020 года.

На рис. 2 наглядно представлено одновременное влияние сезона отбора и глубины отбора донных отложений. Обнаружены более высокие средние концентрации всех ПАУ в марте, по сравнению с августом, в пробах осадков с глубинами отбора менее 100 м. Однако содержание высокомолекулярных ПАУ в донных отложениях с глубинами отбора более 100 м было выше в августе, чем в марте.

Для сравнения различия профилей средних концентраций ПАУ в пробах донных отложений полигона БЦБК, разделенных по глубине и времени отбора, использовали коэффициент подобия (K_p), который рассчитывали следующим образом:

$$K_p = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{x_{i1} + x_{i2}} \right)^2},$$

где x_{i1} и x_{i2} представляют среднюю концентрацию компонента i (отдельного ПАУ) в местах отбора проб (1 и 2 представляют полигон БЦБК, разделенный по времени отбора или глубине), а n – количество определяемых ПАУ. В этом исследовании был проведен анализ профилей 16 ПАУ. Если значение K_p приближается к нулю, то это указывает на то, что профили ПАУ между обследуемыми пробами аналогичны, а коэффициент подобия, который приближается к единице, указывает, что профили значительно различаются. Значения K_p для донных отложений полигона БЦБК приведены в табл. 4.

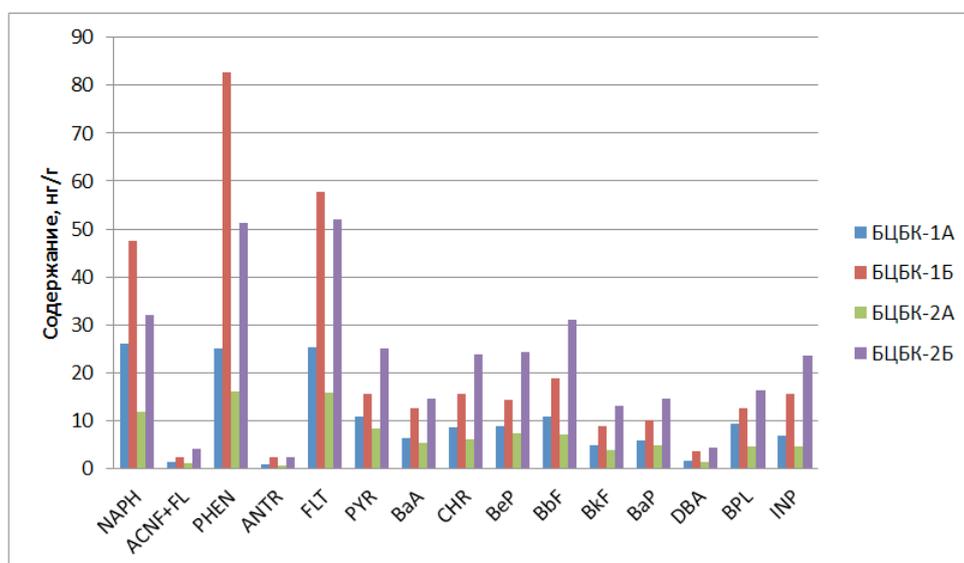


Рис. 2. Среднее сезонное содержание в донных отложениях полигона БЦБК в зависимости от глубины отбора (БЦБК-1А, < 100 м, март; БЦБК-2А, < 100 м, август; БЦБК-2А, > 100 м, март; БЦБК-2А, > 100 м, август).

Как правило, рассчитанные значения K_p были низкими (менее 0,3 выделено жирным цветом) и профили ПАУ близки между собой для донных отложений полигона БЦБК, отобранных в разное время (весенняя и осенняя съемка) с одинаковыми условиями (глубина менее или более 100 м). Было отмечено, что на профили ПАУ в донных отложениях полигона сточных вод г. Байкальска заметное влияние оказывает гранулометрический состав, связанный с глубиной отбора, по сравнению со временем сезонного отбора.

Табл. 4. Коэффициенты подобия профилей ПАУ в донных отложениях полигона выпуска сточных вод г. Байкальска в 2020 году

Район	БЦБК-1	БЦБК-1А	БЦБК-1Б	БЦБК-2	БЦБК-2А	БЦБК-2Б
БЦБК-1	0					
БЦБК-1А	0,27	0				
БЦБК-1Б	0,09	0,32	0			
БЦБК-2	0,14	0,31	0,15	0		
БЦБК-2А	0,43	0,20	0,48	0,46	0	
БЦБК-2Б	0,21	0,41	0,18	0,12	0,55	0

Для идентификации источников поступления ПАУ (пирогенных или петрогенных) использовали профили среднего содержания (табл. 2, рис. 1, 2) и классические молекулярные соотношения изомеров $FLT/(FLT+PYR)$, $BaA/(BaA+CHR)$, $INP/(INP+BPL)$, $(FLT+PYR) / (PHEN+CHR)$ [2, 16, 17]. Результаты анализа источников поступления, основанного на методе молекулярных соотношений, показали, что отношения $FLT/(FLT+PYR)$ для всех проб донных отложений района БЦБК были выше 0,4, $BaA/(BaA+CHR)$ – выше 0,2, $INP/(INP+BPL)$ – выше 0,2, $(FLT+PYR)/(PHEN+CHR)$ – выше 0,5, что указывает на пирогенную природу ПАУ в отложениях по сравнению с нефтегазовыми процессами и разливами нефтепродуктов.

В настоящей работе также использовали значения отношений сумм незамещенных 4–6-ядерных ПАУ к суммам всех ПАУ (рис. 3). Отношение \sum ПАУ от 4 до 6 колец к \sum всех незамещенных ПАУ менее 0,3 [17] или 0,4 [18] указывает на петрогенное происхождение, происходящее из низкотемпературных процессов и более 0,5 [18] или 0,7 [17] на пирогенное происхождение (сжигание нефтепродуктов, угля, биомассы), связанное с высокотемпературными процессами. Из рис. 3 видно, что в среднем для донных отложений обследуемого полигона БЦБК, независимо от сезонного времени отбора и деления по

глубине, преобладает пирогенная природа ПАУ над петрогенной. Более высокая доля 4–6-ядерных ПАУ в донных отложениях во время отбора проб в августе, по сравнению с весенним отбором показывает, по-видимому, более быструю деградацию низкомолекулярных ПАУ в летний период за счет естественных биотических и абиотических процессов под влиянием различных факторов (биотрансформация, окисление, гидролиз, радикальные процессы и т.д.) и рост поступления высокомолекулярных ПАУ, который может быть связан с таянием снега и льда с аккумулярованными в зимнее время соединениями.

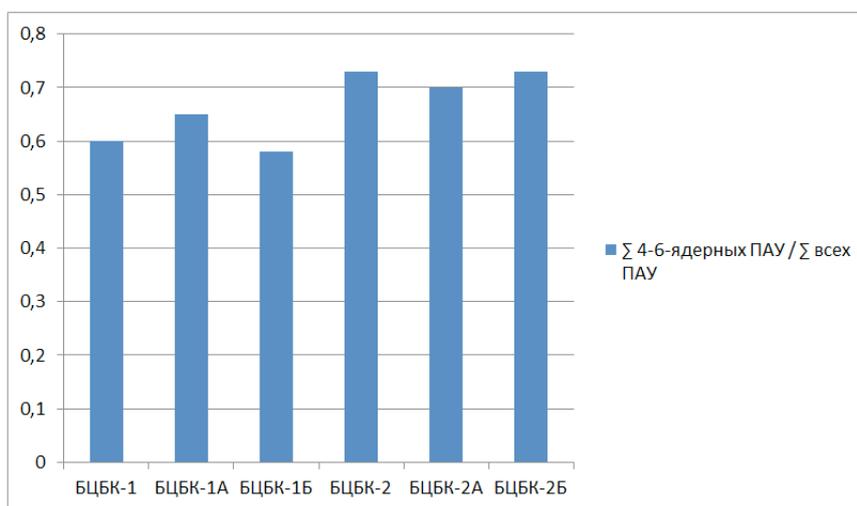


Рис. 3. Доля пирогенных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в районе сброса сточных вод г. Байкальска.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено количественное определение ПАУ в 63 пробах поверхностного слоя донных отложений в районе выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска во время сезонного отбора в 2020 году с использованием оптимизированного метода ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Впервые проведена оценка сезонного изменения содержания ПАУ в донных отложениях полигона БЦБК.

2. Коэффициенты вариации показывают сильную изменчивость концентраций ПАУ в донных отложениях обследуемого полигона оз. Байкал. Показано, что во время отбора в марте и августе 2020 года пробы донных отложений полигона с глубин свыше 100 м более однородны по сравнению с глубинами менее 100 м. Профили ПАУ близки между собой для донных отложений полигона БЦБК, отобранных в разное время с одинаковыми условиями (глубина менее или более 100 м).

3. Сумма концентраций 15 ПАУ варьировала от 10,6 до 601,5 нг/г (среднее 280,3) в марте и от 8,5 до 670,8 нг/г (среднее 260,2) в августе 2020 года. Минимальные концентрации ПАУ и низкий уровень загрязнения характерен для разнозернистых песков с низким содержанием органического углерода с глубиной отбора до 100 м. Максимальные концентрации ПАУ были обнаружены в пробах донных отложений с глубиной отбора свыше 100 м. Среднее содержание бенз(а)пирена, как и других ПАУ, в марте и августе было примерно в 2–3 раза выше в донных отложениях (глубина более 100 м) полигона БЦБК по сравнению с более мелководными пробами этого района. Определяющее влияние на распределение и накопление ПАУ, по сравнению с сезонным изменением, оказывают гранулометрический состав и органическое вещество, которые тесно связаны с глубиной отбора.

4. Для донных отложений обследуемого полигона оз. Байкал свойственно умеренное загрязнение ПАУ. Самоочищения проб донных отложений от ПАУ в зоне влияния

предыдущей деятельности БЦБК не происходит. Запрет на сброс сточных вод г. Байкальска или его ограничение, вероятно, поможет улучшить ситуацию в этом районе.

5. Характерной особенностью сезонного изменения состава ПАУ в донных отложениях обследованного полигона БЦБК является преобладание низкомолекулярных ПАУ (нафталина, фенантрена) в марте, а высокомолекулярных (5–6-ядерных) в августе.

6. Изучение происхождения ПАУ в донных отложениях с использованием различных молекулярных соотношений показало, что большинство проб имеют пирогенную природу.

7. Проведение регулярных наблюдений за состоянием и загрязнением оз. Байкал и оценка изменений ПАУ, происходящих во времени, является важной задачей государственного комплексного мониторинга озера, проводимого Росгидрометом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
2. *Халиков И.С.* Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // *Экологическая химия*. 2018. Т. 27. № 2. С. 76-85.
3. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения / А.Р. Суздорф, С.В. Морозов, Л.И. Кузубова, Н.Н. Аншиц, А.Г. Аншиц // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1994. № 2. С. 511-540.
4. Development of a relative potency factor (RPF) approach for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixtures. EPA (Environmental Protection Agency U.S.). Washington: DC, 2010. 622 p.
5. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Lyon. France, 2010. Vol. 92. 853 p.
6. *Даувальтер В.А.* Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
7. *Халиков И.С., Лукьянова Н.Н.* Содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях озера Байкал по результатам мониторинга в 2017-2018 гг. // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2020. №6-2(96). С. 69-73.
8. *Халиков И.С., Левшин Д.Г., Макаренко А.А.* О влиянии гранулометрического состава на распределение органического углерода в донных отложениях озера Байкал // *Современное общество, образование и наука: сб. науч. трудов по материалам Международной научно-практической конференции 31 марта 2015 г.*: в 16 ч. Ч. 13. Тамбов, 2015. С.160-161.
9. *Халиков И.С., Левшин Д.Г.* Корреляционная зависимость концентрации ПАУ и органического углерода в донных отложениях озера Байкал // *Современное общество, образование и наука: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 31 марта 2015 г.*: в 16 ч. Ч. 13. Тамбов, 2015. С.161-162.
10. *Халиков И.С.* Загрязнение донных отложений озера Байкал бенз(а)пиреном и другими ПАУ // *Современные методы и средства океанологических исследований: Мат-лы XIV Международной научно-технической конференции «МСОИ-2015»*. Т. I. М. 2015. С. 234-238.
11. *Халиков И.С.* Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях озера Байкал в 2014 году // *Мат-лы международной научно-практической конференции «Обеспечение гидрометеорологической и экологической безопасности морской деятельности» (16-17 октября 2015 года, Астрахань, Российская Федерация)*. Астрахань, 2015. С. 95-97.
12. *Халиков И.С.* Дибензпирены в донных отложениях озера Байкал // *Научный Альманах*. 2016. N 6-2(20). С. 434-437.

13. *Халиков И.С.* Полиарены в донных отложениях южного Байкала по результатам 2015-2016 гг. // Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XV Всероссийской научно-технической конференции «МСОИ-2017». Т. I. М., 2017. С. 232-236.
14. Р 52.24.815–2014. Рекомендации. Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов, 2014.
15. *Халиков И.С.* Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях Баренцева и Карского морей // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. 2020. Т.16. №1. С. 13-19.
16. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // *Organic Geochemistry*. 2002. V.33. P. 489-515.
17. *Stogiannidis E., Laane R.* Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2015. V. 234. P. 49-133.
18. *Biache C., MansuyHuault L., Faure P.* Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 267. P. 31-39.