

**Литвиненко И.В.^{1,2}, Куршева А.В.¹, Закариянова М.²,
Моргунова И.П.¹**

(¹ФГБУ «ВНИИОкеангеология», г. Санкт-Петербург, e-mail: i.litvinenko@vniio.ru;

²СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург)

**Состав и содержание ПАУ в донных отложениях южной
части побережья озера Байкал (район г. Байкальск, п.
Солзан)**

**Litvinenko I.V.^{1,2}, Kursheva A.V.¹, Zakariyanova M.²,
Morgunova I.P.¹**

(¹FSBI “VNIIOkeangeologia”, Saint-Petersburg; ²SPbSU, Institute of Earth Sciences,
Saint-Petersburg)

**The composition and content of PAHs in the bottom sediments
of the south part of the coast of Lake Baikal (near the city of
Baikalsk, the settlement of Solzan)**

Ключевые слова: донные осадки, полициклические ароматические углеводороды, углеводородные молекулярные маркеры, побережье озера Байкал

В донных отложениях прибрежной зоны г. Байкальск и п. Солзан изучался состав и содержание ПАУ, а также производилась оценка критериев качества осадков для жизнедеятельности биоты (ERL, ERM) и общая токсичность полиаренов (TEQ). Определены районы с наибольшей антропогенной нагрузкой. Установлено отсутствие в настоящий момент острого токсического влияния ПАУ на бентосные организмы. Выявлена доминирующая роль ПАУ пирогенного генезиса.

Озеро Байкал представляет собой уникальный глубоководный пресный водоем с высоким разнообразием эндемичной флоры и фауны, требующий экологического контроля. При этом прибрежные экосистемы озера подвержены постоянной антропогенной нагрузке, поскольку именно здесь расположены урбанизированные территории. Так, например, в южной части Байкала прибрежная зона на протяжении десятков лет испытывала антропогенную нагрузку вследствие функционирования Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). С ежегодным ростом внутреннего туризма увеличивается водная и прибрежная транспортная нагрузка на регион, что неизбежно связано с ухудшением состояния экосистемы озера.

Среди загрязняющих веществ особое место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), токсичность и канцерогенность которых в сочетании с природным происхождением и широким распространением делают их изучение весьма актуальным, особенно с точки зрения наличия в объектах окружающей среды углеводородов (УВ) нефтяного ряда [1, 2].

Важнейшим аспектом экологического контроля для любой акватории является уровень загрязненности водной толщи, как одного из основных элементов экосистемы. Вместе с тем ПАУ обладают высокими гидрофобными свойствами и, соответственно, низкой растворимостью в воде. Основная часть полиаренов находится в сорбированном состоянии на взвешенных частицах, которые переносят их в донные осадки. Именно поэтому последние являются истинным индикатором загрязненности.

Традиционно при оценке уровня загрязнения используется группа из 16 приоритетных ПАУ [3]. Однако, согласно исследованиям [4, 5], этот список следует расширить, включив в него и другие голаядерные и алкилированные полиарены, токсичность которых ранее не принималась во внимание из-за их естественного происхождения и/или широкого распространения в окружающей среде.

Наряду с этим важно учитывать разный вклад индивидуальных соединений в общую токсичность ПАУ (TEQ – toxic equivalent) [6], а также критерии качества осадков для жизнедеятельности биоты, отражающие пороговые уровни содержания индивидуальных соединений в отложениях, ниже которых их токсичность возможна с вероятностью не более 10% (ERL – effect range low) и не более 50% (ERM – effect range medium) [7, 8].

Материалом исследования послужили пробы донных отложений, отобранные летом 2024 г. при помощи ручного пробоотборника «Робур-Ил» в прибрежной зоне г. Байкальск и поселка Солзан (рис. 1). Интервалы вертикального отбора по колонке были определены в соответствии со сменой литологического состава изучаемых отложений (преимущественно пески с незначительной примесью подповерхностных песчанистых илов). Общее количество проб составило 11 образцов, отобранных на 7 станциях.

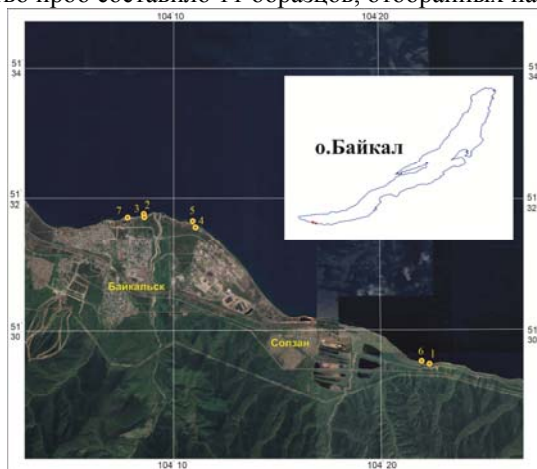


Рис. 1. Карта-схема отбора проб донных осадков

Изучение ПАУ в осадках осуществлялось по комплексной схеме [9], включающей выделение ароматической фракции и ее анализ методом ГХ-МС с использованием системы Agilent Technologies 5973/6850, снабженной квадрупольным масс-детектором. Идентификация индивидуальных соединений проводилась путем сравнения масс-спектров со стандартными образцами, с библиотечными базами NIST и WILEY.

Из приоритетного перечня соединений ПАУ [3] в исследованных пробах донных отложений были количественно определены следующие соединения (интервалы значений, нг/г): Флуорен (0.18÷1.40), Фенантрен (8.6÷54.6), Антрацен (0.5÷4.0), Флуорантен (3.2÷60.3), Пирен (2.1÷47.6), Бенз(а)антрацен (0.2÷19.5), Хризен (0.4÷13.1), Бенз(б)флуорантен (0.4÷18.2), Бенз(к)флуорантен (0.4÷21.8), Бенз(е)пирен (0.5÷15.2), Бенз(а)пирен (0.5÷15.2), Перилен (0.2÷3.8), Индено(1,2,3-сd)пирен (0.7÷10.6), Бенз(г, h, i)перилен (0.8÷10.7) и Дибенз(а, h)антрацен (0.6÷1.1). Полученные величины в целом не превышают концентраций, установленных ранее для района изучения [10].

Определение общей токсичности ПАУ (фактор TEQ) свидетельствует, что наибольшую нагрузку испытывают отложения, отобранные на ст. 1 и ст. 3 (рис. 2). Данные станции находятся в непосредственной близости от стоянки катеров с моторными двигателями, района гаражей (ст. 1) и зоны туристическо-рекреационного типа с мангалами и пляжем (ст. 3). При этом содержания в подповерхностных отложениях выше, что, вероятно, связано с более мелкодисперсными осадками, обладающими высокой сорбционной емкостью. Наименьшие концентрации ПАУ выявлены на ст. 6 и ст. 7, локализованных в крайних точках (на наибольшем удалении) от населенных пунктов.

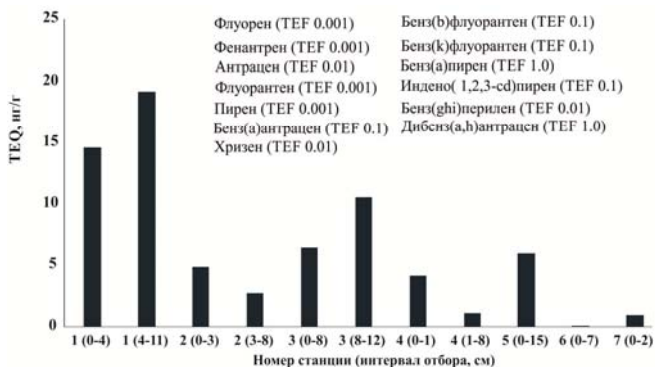


Рис. 2. Суммарный токсический эквивалент (TEQ) индивидуальных соединений ПАУ по отношению к бенз(а)пирену, нг/г.

Примечание: *TEQ = $\sum (C_i \text{TEF}_i)$, где C_i – концентрация индивидуального соединения, TEF_i токсический эквивалентный фактор соответствующего индивидуального соединения [6].

Критерии качества осадков (ERM и ERL) для жизнедеятельности биоты,

обитающей в них, на данный момент не превышают 10% вероятности влияния токсинов (таблица). При этом, несмотря на то, что анализ воздействия ПАУ на бентосные сообщества не позволяет говорить о значимых угрозах загрязнения, отдельные факторы указывают на наличие техногенной нагрузки. Так, в большинстве отложений выявлен 1-метилфлуорен, образующийся во время циклизации 2,3-диметилбифенила и являющийся маркером выхлопов дизельных двигателей. Присутствие неустойчивого изомера 2-метилантрацена свидетельствует о поступлении свежих нефтяных УВ в осадок и процессах их биodeградации, а производные пирена (2-, 4-, 1-метилпирены) отражают содержание продуктов пиролитического происхождения.

Таблица. Критерии загрязнения донных отложений, нг/г.

№ пп	Соединение	Уровень		Уровень в донных осадках	
		ERL	ERM	мин.	макс.
1	Флуорен	19	540	0.2	1.4
2	Фенантрен	240	1500	8.6	54.6
3	Антрацен	85.3	1100	0.5	4.0
4	Флуорантен	600	5100	3.2	60.3
5	Пирен	665	2600	2.1	47.6
6	Бенз(а)антрацен	261	1600	0.2	19.5
7	Хризен	384	2800	0.4	13.1
8	Бенз(а)пирен	430	1600	0.4	13.7
9	Дибенз (а, h) антрацен	63.4	260	0.6	1.1

Полученные данные находятся в полном соответствии с дифференциацией источников ПАУ по соотношениям изомерных соединений – «кинетических» к «термодинамическим», согласно значениям которых $(Фл/(Фл+Пир)=0.5\div0.6; \text{БаА}/(\text{БаА}+Хр)=0.3\div0.6; \text{И}(1,2,3\text{-cd})\text{Пир}/(\text{И}(1,2,3\text{-cd})\text{Пир}+\text{Б}(g,h,i)\text{Пер})=0.4\div0.5; \text{Б}(e)\text{Пир}/\text{Б}(a)\text{Пир}=1.1\div2.7$ в изученных отложениях доминируют пирогенные источники - сжигание древесины, угля, нефти и нефтепродуктов [11]. Соотношение неизомерных ПАУ $(\text{Б}(a)\text{Пир}/(\text{Б}(a)\text{Пир}+Хр)=0.0\div0.6; \text{Б}(a)\text{Пир}/\text{Б}(g,h,i)\text{Пер}=0.5\div1.3)$ и отношение голоядерных полиаренов к их метилированным производным $(Ф/(\text{Ф}+\text{МФ})=0.4\div0.6)$ также отражают преимущественно пирогенные источники полиаренов, такие как продукты сжигания угля, дизельного топлива/бензина.

Таким образом, современное состояние изученной зоны побережья свидетельствует, с одной стороны, об отсутствии острого токсического влияния ПАУ в донных отложениях на бентосные организмы (уровень <ERL), с другой стороны, наличие постоянной антропогенной нагрузки в виде пиролитических источников полиаренов требует дальнейшего пристального внимания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. AMAP. Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic – Effects and potential effects // Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): Oslo, Norway. 2010. 277p.
2. Honda, Suzuki. Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals // J Environ Res Public Health. 2020. V. 17(4). 1363 p.
3. U.S. EPA. Predicting Toxicity to Amphipods from Sediment Chemistry. National Center for Environmental Assessment, Washington, 2005. DC. EPA/600/R-04/030.
4. Keith L.H. The source of U.S. EPA's sixteen PAH priority pollutants // Polycycl. Aromat. Compd. 2015. № 35. P. 147–160.
5. Richter-Brockmann S., Achten C. Analysis and toxicity of 59 PAH in petrogenic and pyrogenic environmental samples including dibenzopyrenes, 7H-benzo[c]fluorene, 5-methylchrysene and 1-methylpyrene // Chemosphere. 2018. № 200. P. 495–503.
6. Nisbet C., LaGoy P. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) // Regulatory Toxic. Pharmacol. 1992. № 16. P. 290–300.
7. Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // Environ. Manag. 1995. №19(1). P. 81–97.
8. MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Smorong D.E., Lindscoog R.A. Development and Applications of Sediment Quality Criteria for Managing Contaminated Sediment in British Columbia. MacDonald Environ. Scienc. Ltd. & US Geological Survey. 2003. 112p.
9. Morgunova I.P., Kursheva A.V., Petrova V.I. et al. Natural and anthropogenic organic matter inputs to intertidal deposits of the urbanized Arctic region: A multi-proxy approach // Marine Chemistry. 2021. № 234. 104001.
10. Халиков И.С., Макаренко А. А, Левшин Д.Г. и др. Новые данные о содержании полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях прибрежной зоны озера Байкал // Экологическая химия. 2021. № 30(3). С. 117–128.
11. Халиков И.С. Оценка возможности диагностики источников загрязнения атмосферного воздуха полициклическими ароматическими углеводородами по их компонентному составу. Тамбов: Изд-во: Юконф. 2024. 80 с.

The composition and content of PAHs were studied in the bottom sediments of the coastal zone of Baikal and Solzan, as well as the assessment of precipitation quality criteria for biota activity (ERL, ERM) and the general toxicity of polyarenes (TEQ). The dominant role of PAHs of pyrogenic genesis has been revealed. The areas with the greatest anthropogenic load have been identified. The absence of acute toxic effects of PAHs on benthic organisms has been established at the moment.