



*ФГБУН Лимнологический институт Сибирского  
отделения Российской академии наук*

**А. Г. Горшков**

**СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В  
ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЕ оз. БАЙКАЛ**

# **СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ: ГЛОБАЛЬНАЯ ПРОБЛЕМА, ГЛОБАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ**

**1. Стойкие органические загрязнители (СОЗ) – это химические вещества, которые синтезировались и использовались и продолжают использоваться в коммерческих целях.**

**2. СОЗ – непреднамеренно производимые химические соединения, выделяющиеся в ходе производственных процессов или при сгорании органических веществ.**

От других синтетических органических соединений **СОЗ** отличаются следующими свойствами:

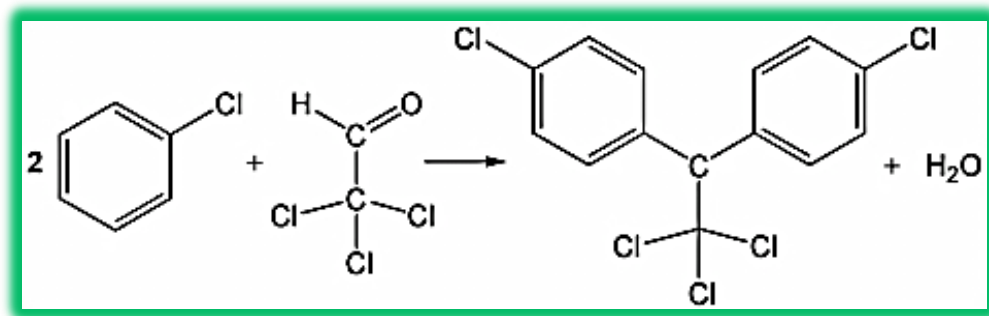
1. **СОЗ** токсичны для живой природы и человека;
2. **СОЗ** устойчивы в окружающей среде, период их полураспада или полураспада достигает несколько лет;
3. **СОЗ** распространяются по воздуху и воде на значительные расстояния от источников;
4. **СОЗ** характеризуются биоконцентрированием и биоаккумуляцией при продвижении по трофической цепи.

Для решения проблемы **СОЗ** в мае 2001 г. в Стокгольме была подписана Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях.

Договор предполагает сокращение или прекращение производства, использования и выбросов в атмосферу 12 основных **СОЗ**.

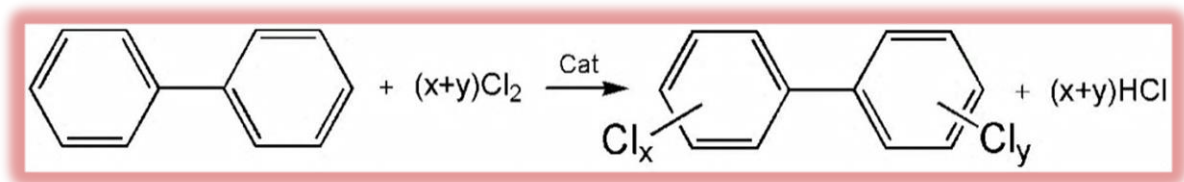
В 2003 г. список расширен до 28 соединений.

## ДДТ – дихлордифенилтрихлорэтан



один из наиболее известных пестицидов, которые когда-либо производились. С 1940 г. во всем мире было произведено и использовано 1,8 млрд тонн этого недорогого и эффективного химического вещества. В 1939 г. доктор Пауль Мюллер, сотрудник швейцарской химической компании «Гейги», обнаружил особые инсектицидные свойства ДДТ. В 1948 году Мюллер получил за создание этого инсектицида Нобелевскую премию.

# ПХБ - полихлорированные бифенилы

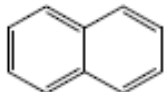


Впервые ПХБ были получены компанией «Монсанто» США в 1929 г. Толчком для запрещения их применения послужили массовые отравления людей рисовым маслом, загрязненным ПХБ, в Китае (1969 г) и на Тайване (1974 г). Общее количество синтезированных ПХБ оценивается в несколько млн. тонн, из которых большая часть попала в окружающую среду.

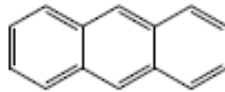
Промышленный синтез ПХБ - прямое хлорирование бифенила, т.к. эта реакция неселективная, поэтому получаемый продукт – смесь гомологов и изомеров, конгенов.

# ПАУ –

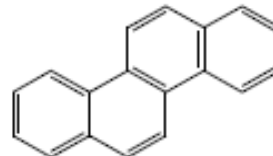
## полициклические ароматические углеводороды



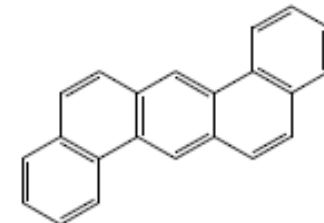
нафталин



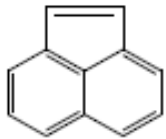
антрацен



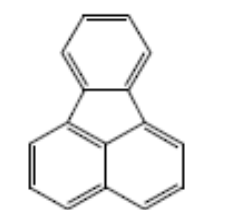
хризен



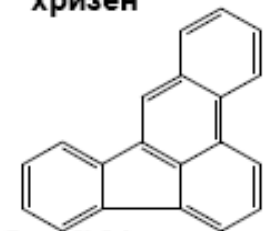
дибенз[a,h]антрацен



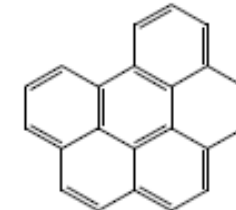
аценафтилен



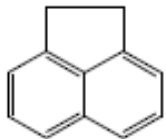
флуорантен



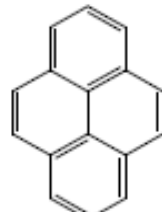
бенз[b]флуорантен



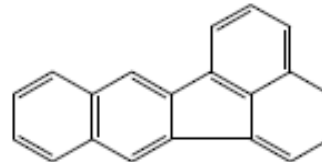
бенз[g,h,i]перилен



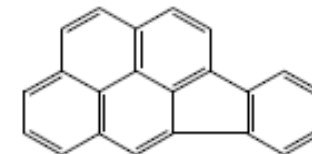
аценафтен



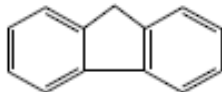
перилен



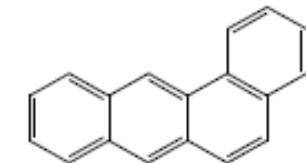
бенз[k]флуорантен



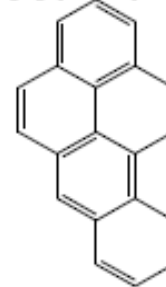
индено[1,2,3-cd]перилен



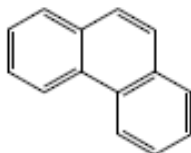
флуорен



бенз[a]антрацен



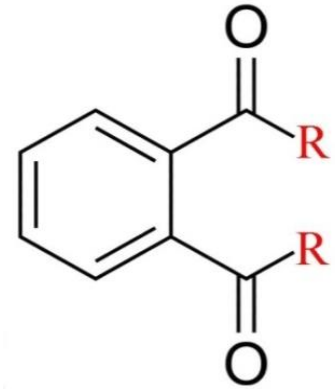
бенз[a]перилен



фенантрен

**ФТАЛАТЫ —**

**ЭФИРЫ-О-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**



**Эфиры *o*-фталевой кислоты (фталаты) – важнейшие продукты химической промышленности с широким спектром применения: в обычных бытовых изделиях, косметике, моющих средствах, пластмассах, красках и продуктах медицинского назначения.**



# **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЗ**

**Определение СОЗ в окружающей среде и в биологических объектах является одной из труднейших аналитических задач. Пределы обнаружения СОЗ в различных матрицах существенно ниже, чем во многих задачах анализа органических веществ .**

**Решение этой аналитической задачи потребовало разработки и внедрения в практику методов разделения и детектирования, обеспечивающих определение СОЗ на следовом или ультраследовом уровнях концентраций.**

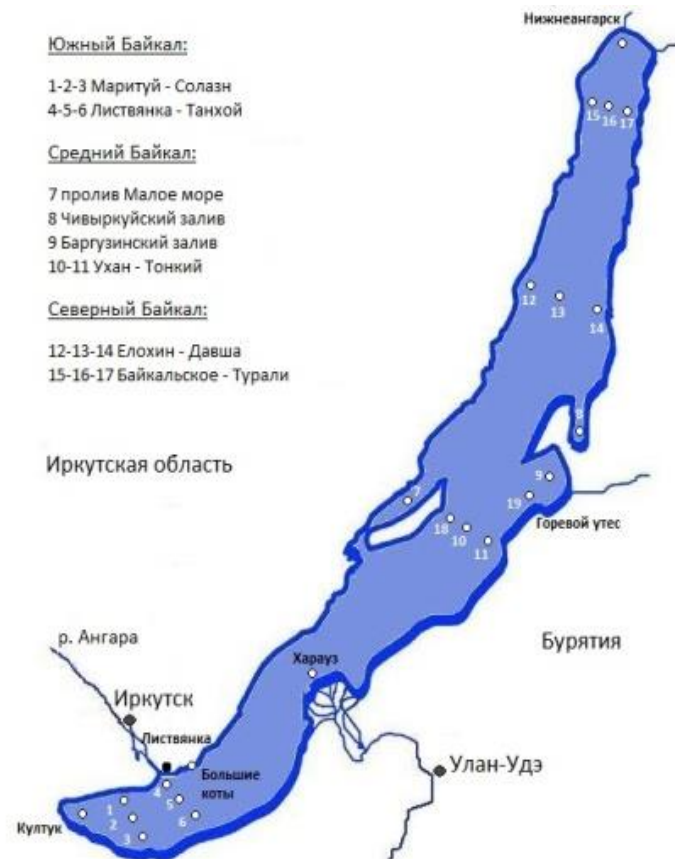
**Основной метод анализа – капиллярная ГЖХ и детектирование с помощью метода масс-спектрометрии.**

# Мониторинг СОЗ в водной экосистеме Байкала

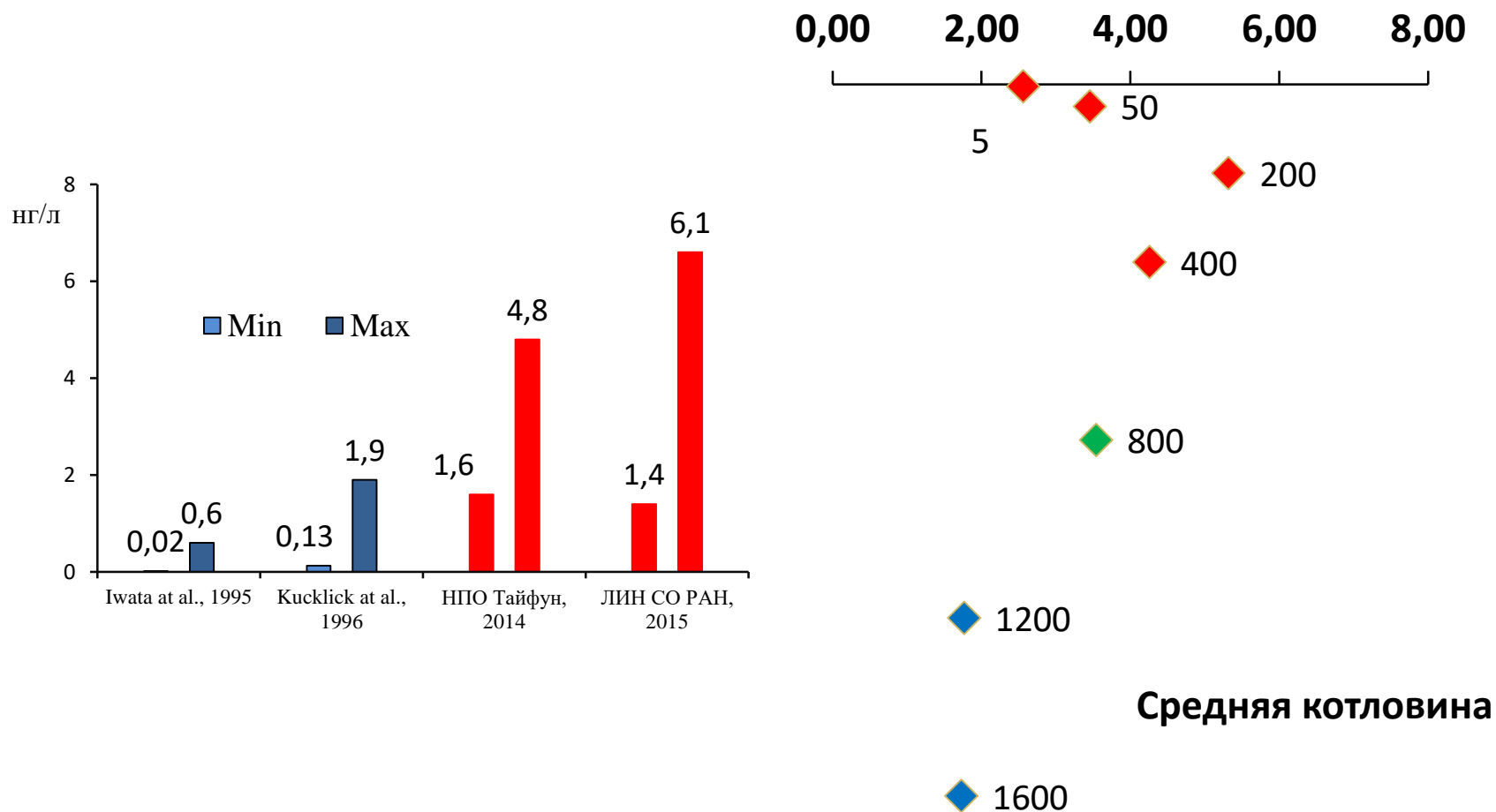
Исследования СОЗ в экосистеме Байкала отличались несистемным подходом.

Основная причина – отсутствие соответствующего аналитического оборудования.

Мониторинг СОЗ в водах Байкала в 2015-2016 гг позволил установить ряд особенностей их накопления и распределения в водном теле озера.

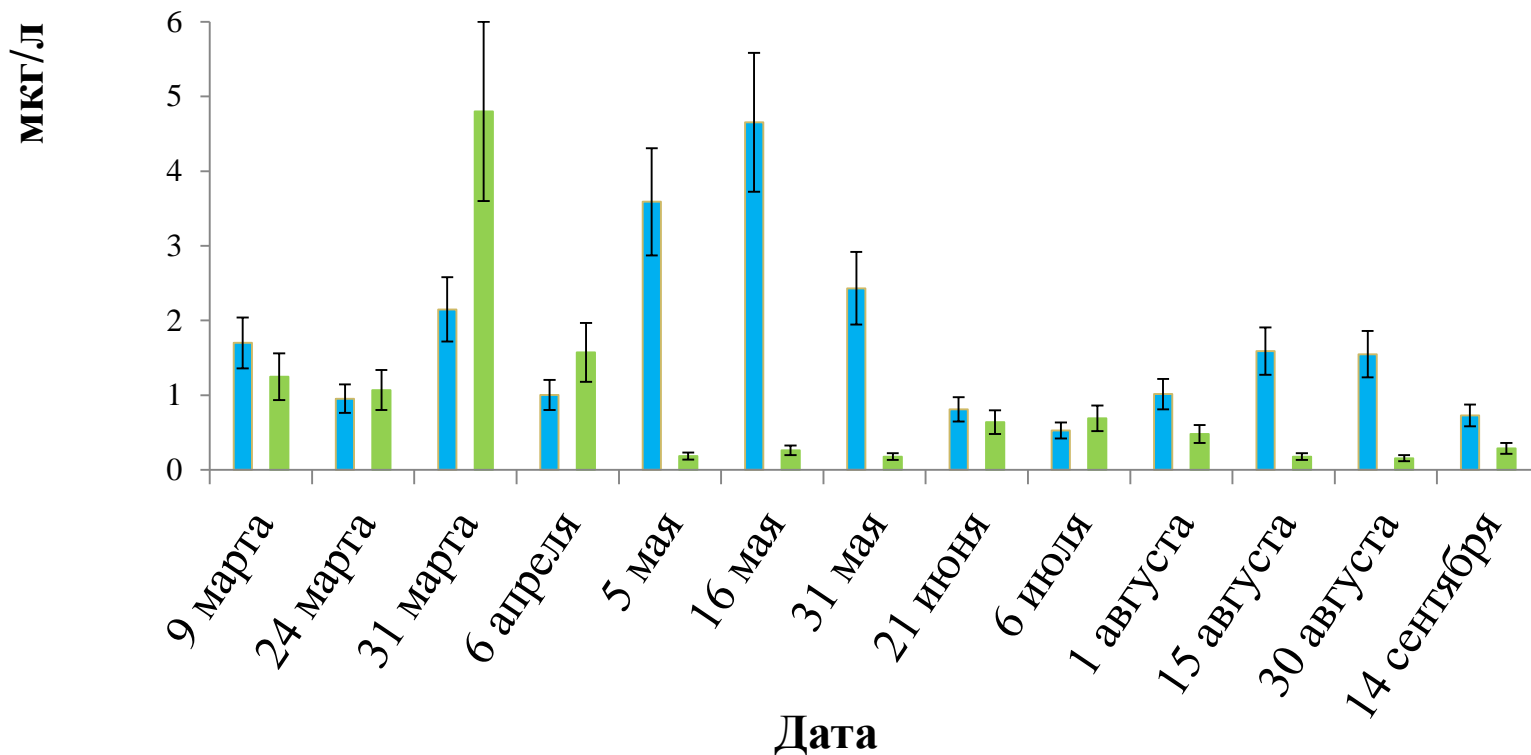


# Определение ПХБ, нг/л



(Гориков и др., Химия в интересах устойчивого развития, 2017)

# Определение фталатов, мкг/л



**Концентрации ДБФ и ДЭГФ в течение 2016 г. на станции залив Лиственничный (горизонт 0 м)**

*(Горшков и др., Химия в интересах устойчивого развития, 2017)*

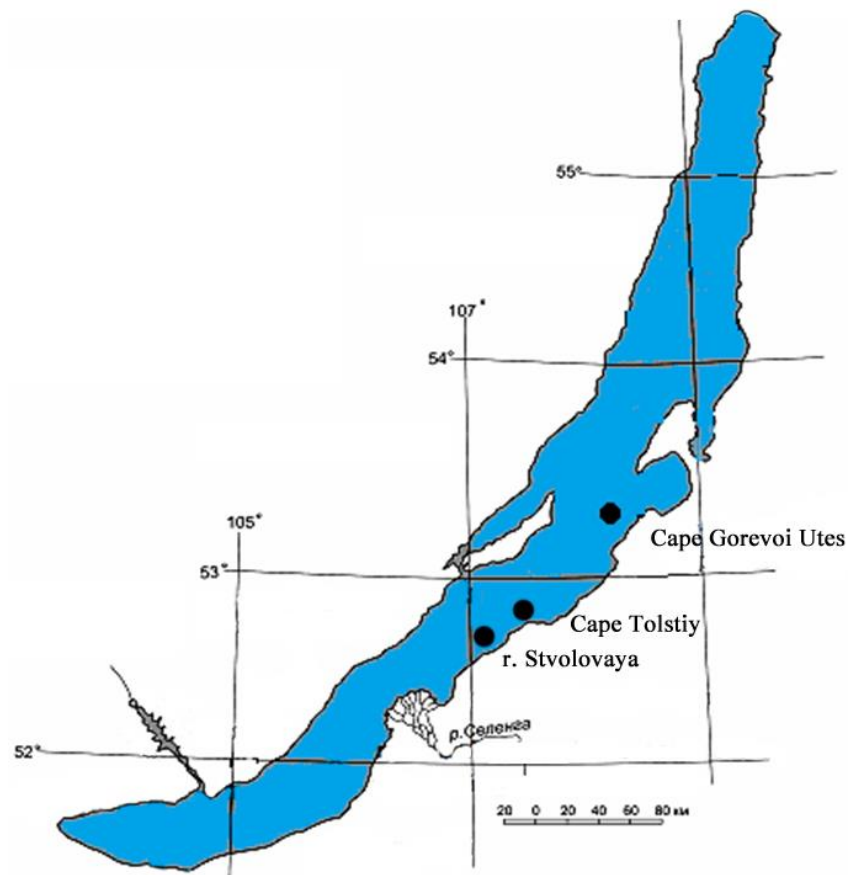
# **НЕФТЬ В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ:**

## **ПАРАДОКС ИЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ?**

**Открытие глубоководного выхода нефти в Байкале, который содержит 20% мировых запасов поверхностных пресных вод мира может быть рассмотрено как парадокс.**

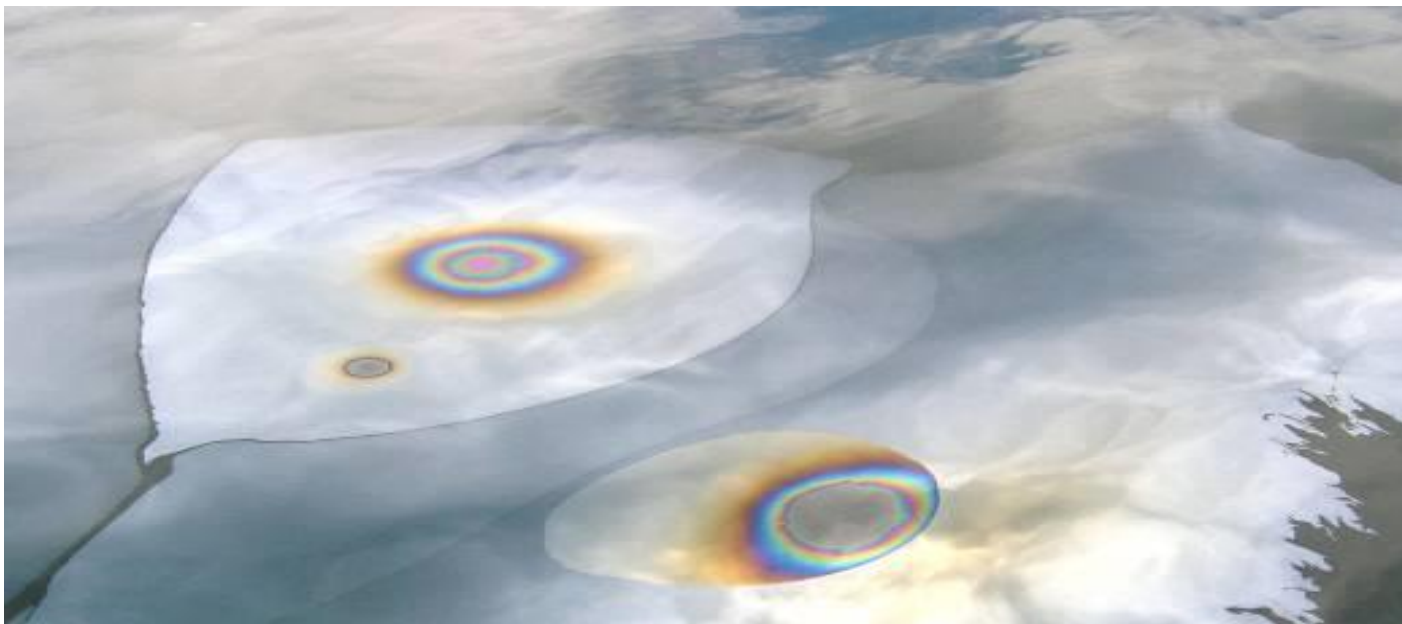
**В рамках геологической истории образования озера этот неординарный факт отражает определенные закономерности его развития .**

# Участки природных нефтепроявлений на озере Байкал



**Количество нефти, поступающей в воды озера= 2-4 т/год**

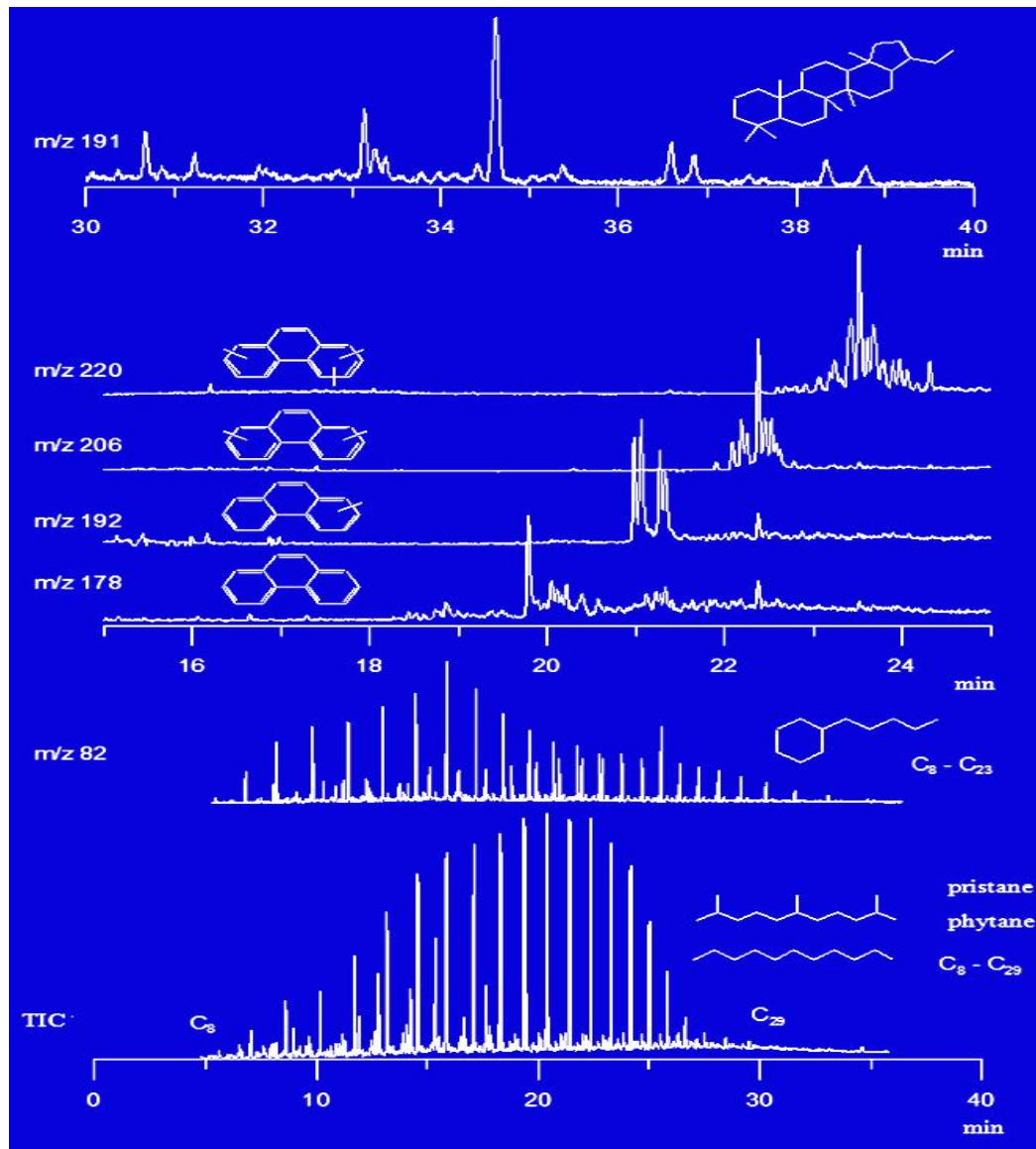
*(Конторович и др., Геология и Геофизика, 2007)*



**Нефтяные пятна (до 1 м в диаметре) на водной поверхности озера. В момент открытия глубоководного выхода нефти, 2005 г., мыс Горевой Утес, глубина 860 м. Площадь загрязнения ~ 1 км<sup>2</sup>.**

*(Хлыстов и др., ДАН, 2007)*

# Образец нефти, собранный в момент ее выхода на водную поверхность



**TIC – *n*-алканы,  
изопреноиды;**

***m/z* 82 –**

***n*-алкилциклогексаны;**

***m/z* 178 – фенантрен;**

***m/z* 192, 206, 220 –**

**метилфенантрены;**

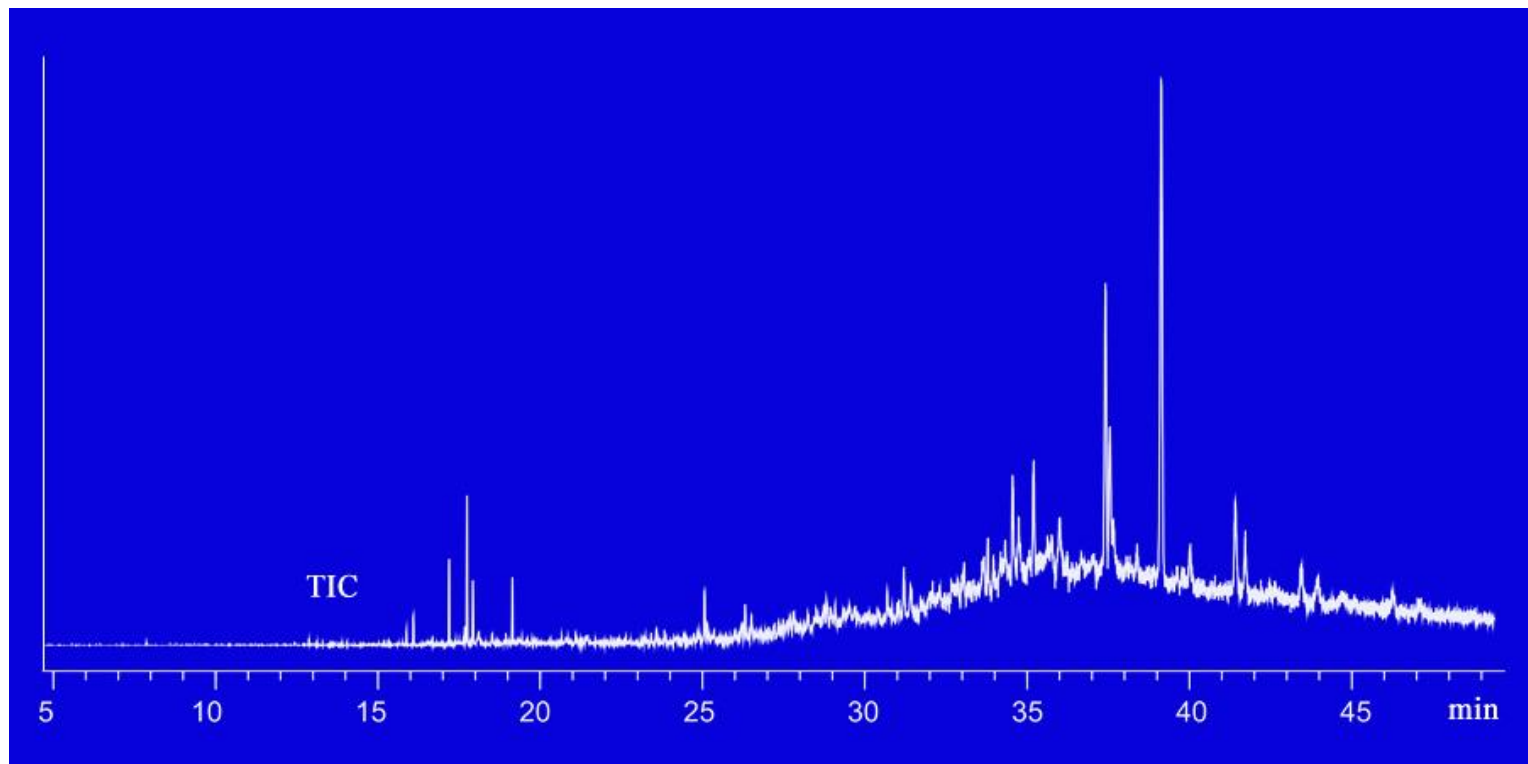
***m/z* 191 – гопаны**

**Хроматограмма  
раствора нефти (1%) в  
хлористом метиле**

*(Хлыстов и др., ДАН, 2007)*



# Хроматограмма образца нефти, собранной с водной поверхности в районе мыса Толстый



## Источник и возраст байкальской нефти

Location of oil field	Ratio of molecular indicators			Conditions of deposition	Lithology	Age
	Pristane /phytane	Dibenzo-thiophene /phenanthrene	S <sup>o</sup> , %			
Russia, Lake Baikal	6.7	≤ 0.1	0.08	Freshwater body river/delta	Carbonates	Oligocene-Miocene
Indonesia	8.7	0.15	0.06			Oligocene-Miocene
New Zealand	6.4	0.09	0.07			Eocene
Australia	5.5	0.25	0.05			Cretaceous

**Идентификация источника нефти и ее возраста основано базе данных, включающей сведения об 76 месторождений мира (Hughes et al., 1995) и на основании анализа соединений-биомаркеров (Каширцев и др., 2006)**

# Битумные постройки на дне Байкала в районе мыса Горевой Утес

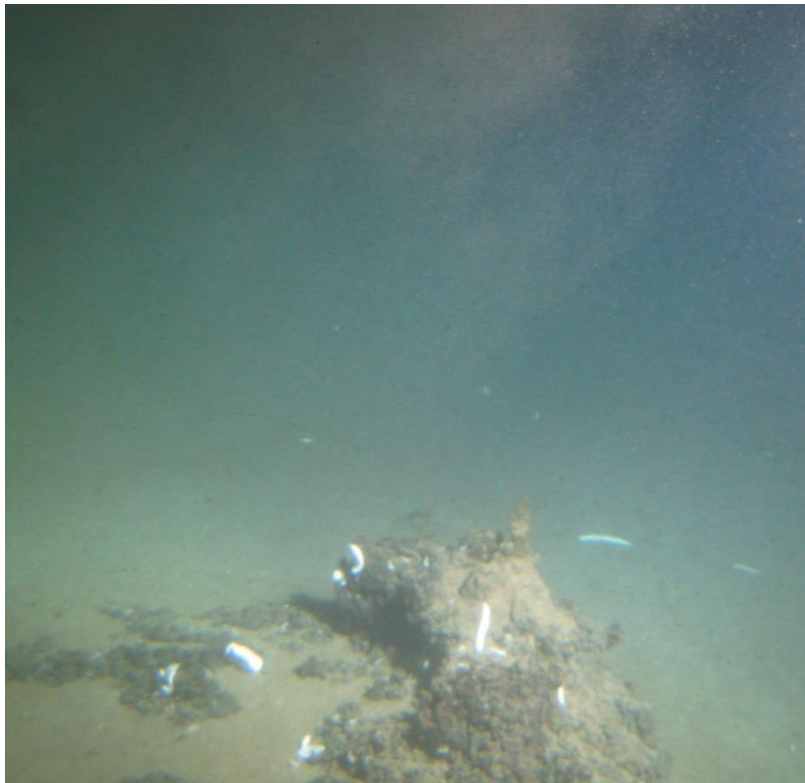
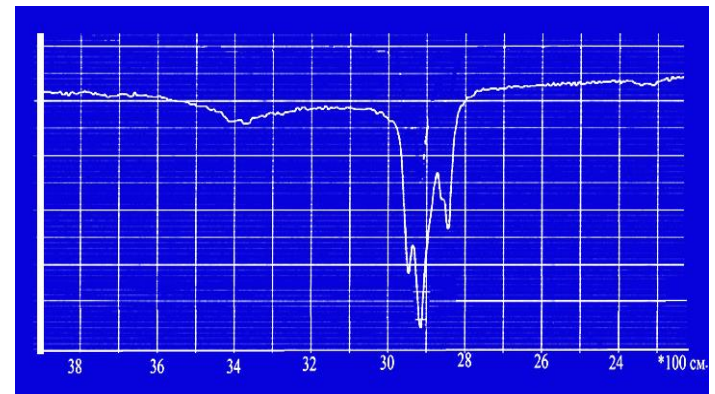


Photo by the *MIR* submersible

**Состав построек:**

**Углерод: 75 - 87%,  
Водород: 10 - 13%,  
Минеральные  
вещества: 5.5%;**

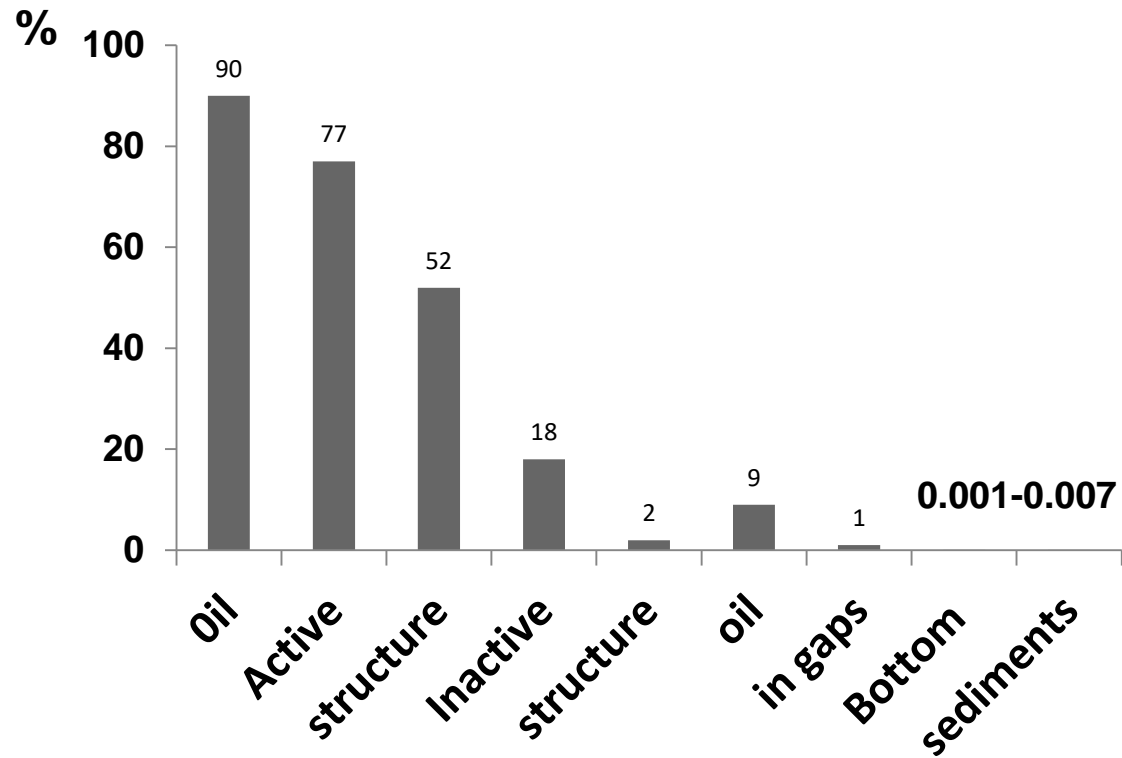
**Соотношение C/H=6.7**



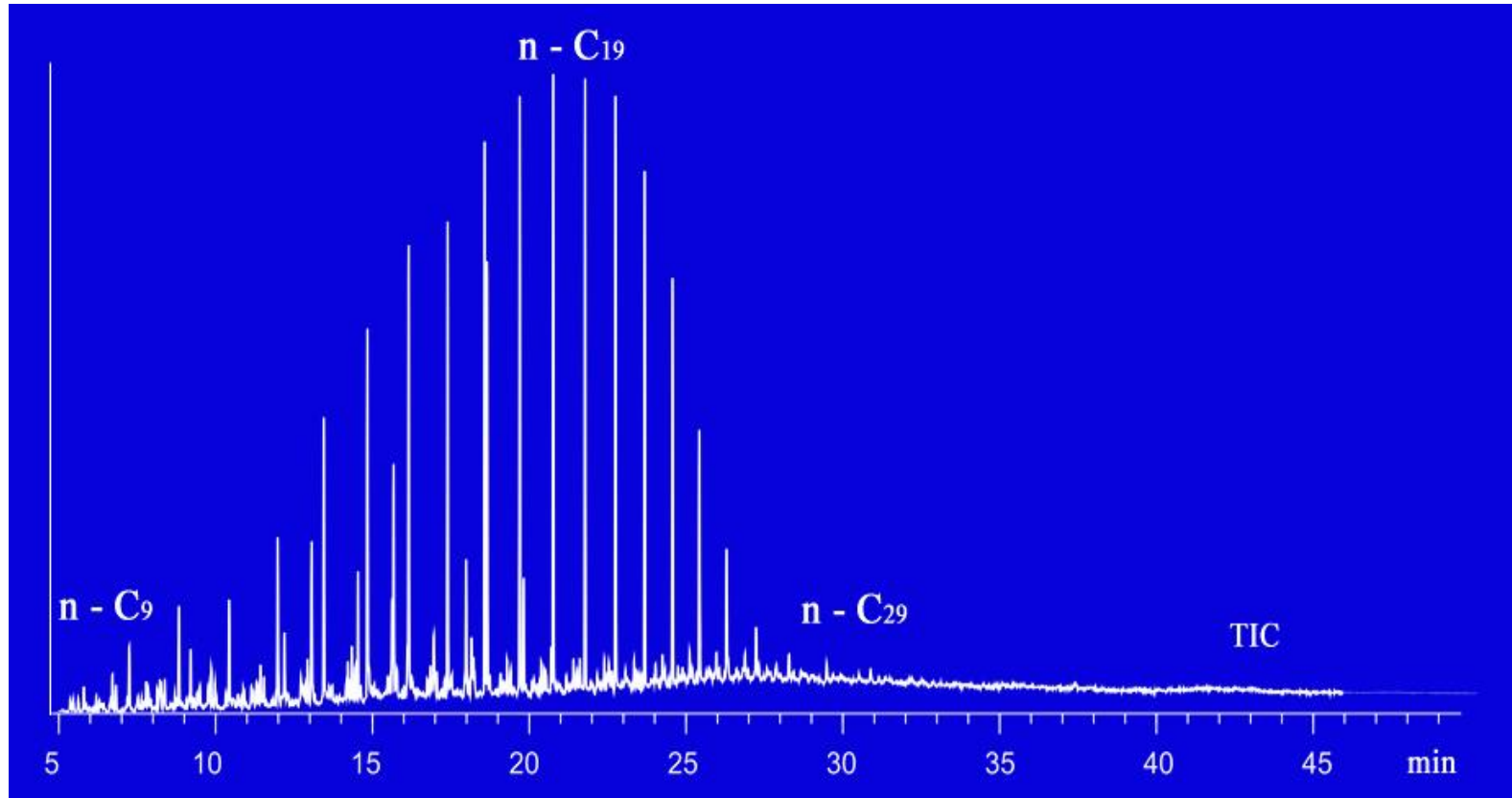
**ИК спектры образцов построек включают интенсивные полосы поглощения, отнесенные к группам  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $(\text{CH}_2)_x$**

*Хлыстов и др., ДАН, 2009)*

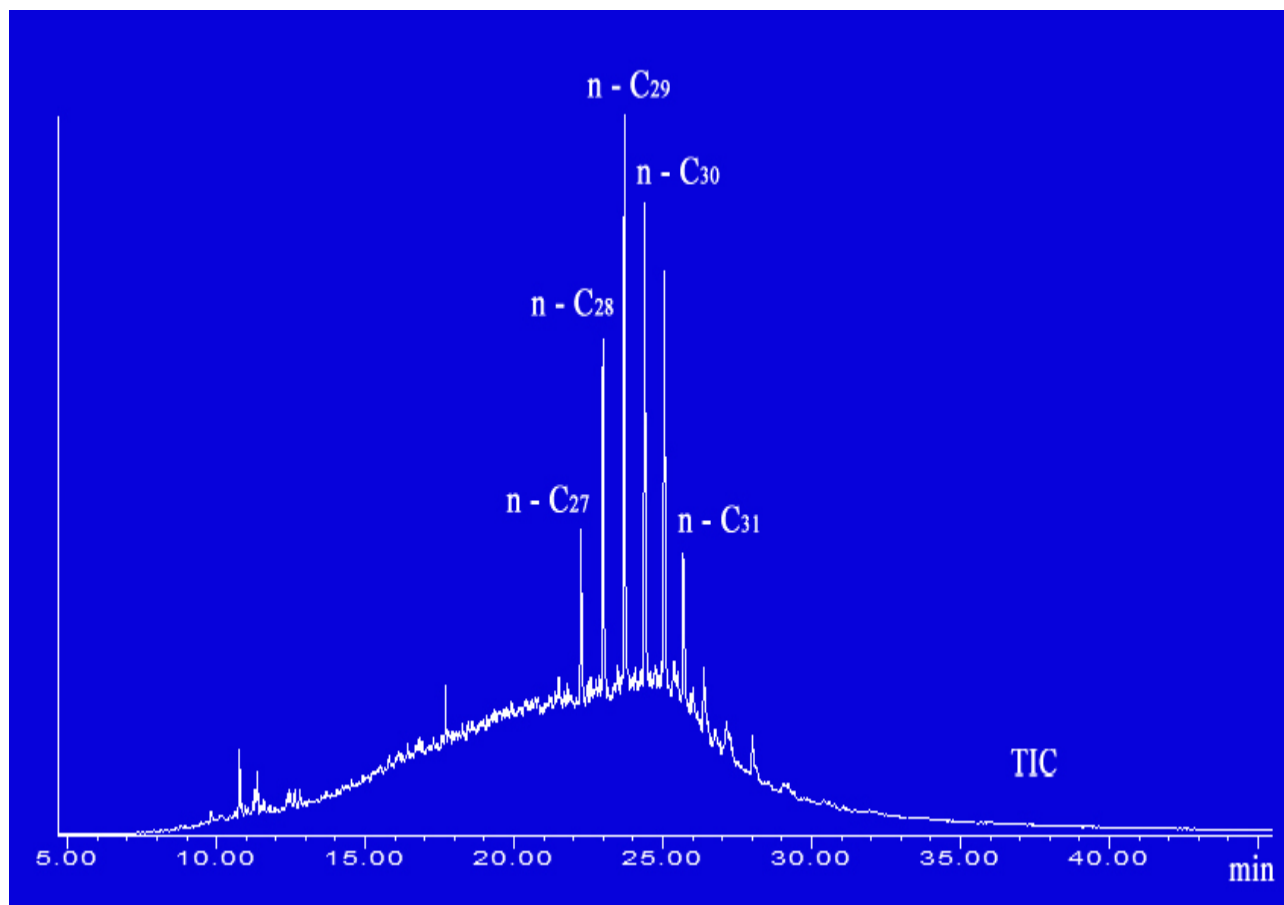
# Content of *n*-alkane fractions in samples from oil seepage site

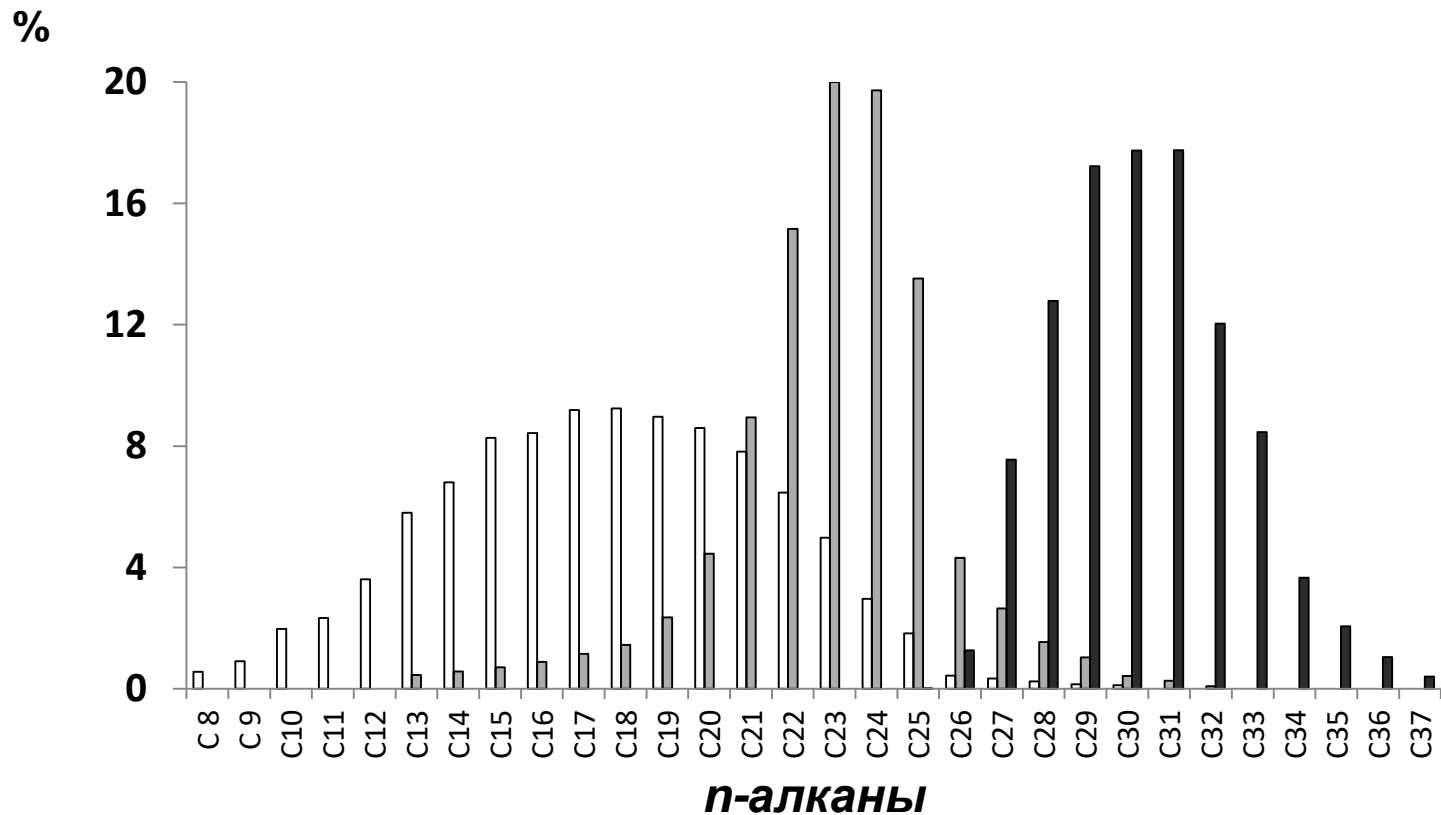


# Хроматограмма образца нефти с водной поверхности



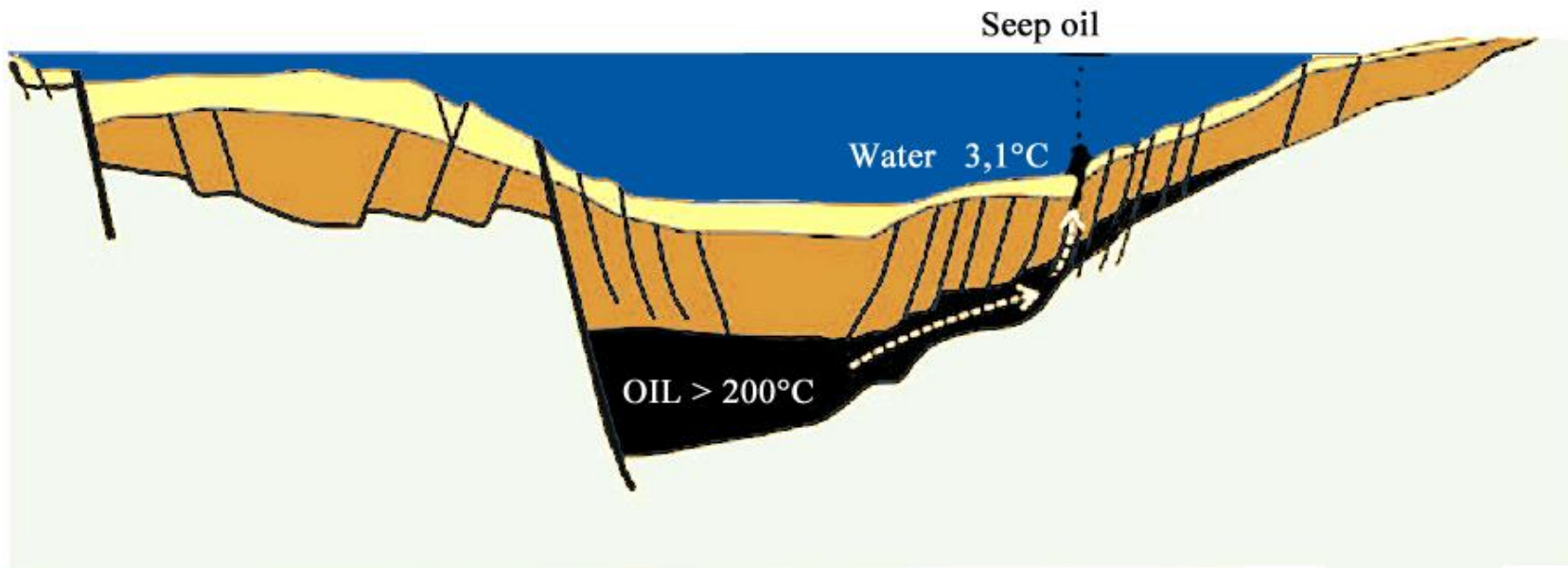
# Хроматограмма образца неактивной битумной постройки





**Гомологическая серия *n*-алканов:**

- обнаруженных в нефти, взятой с водной поверхности,**
- в активных битумных структурах,**
- в лакунах кернов донных отложений.**

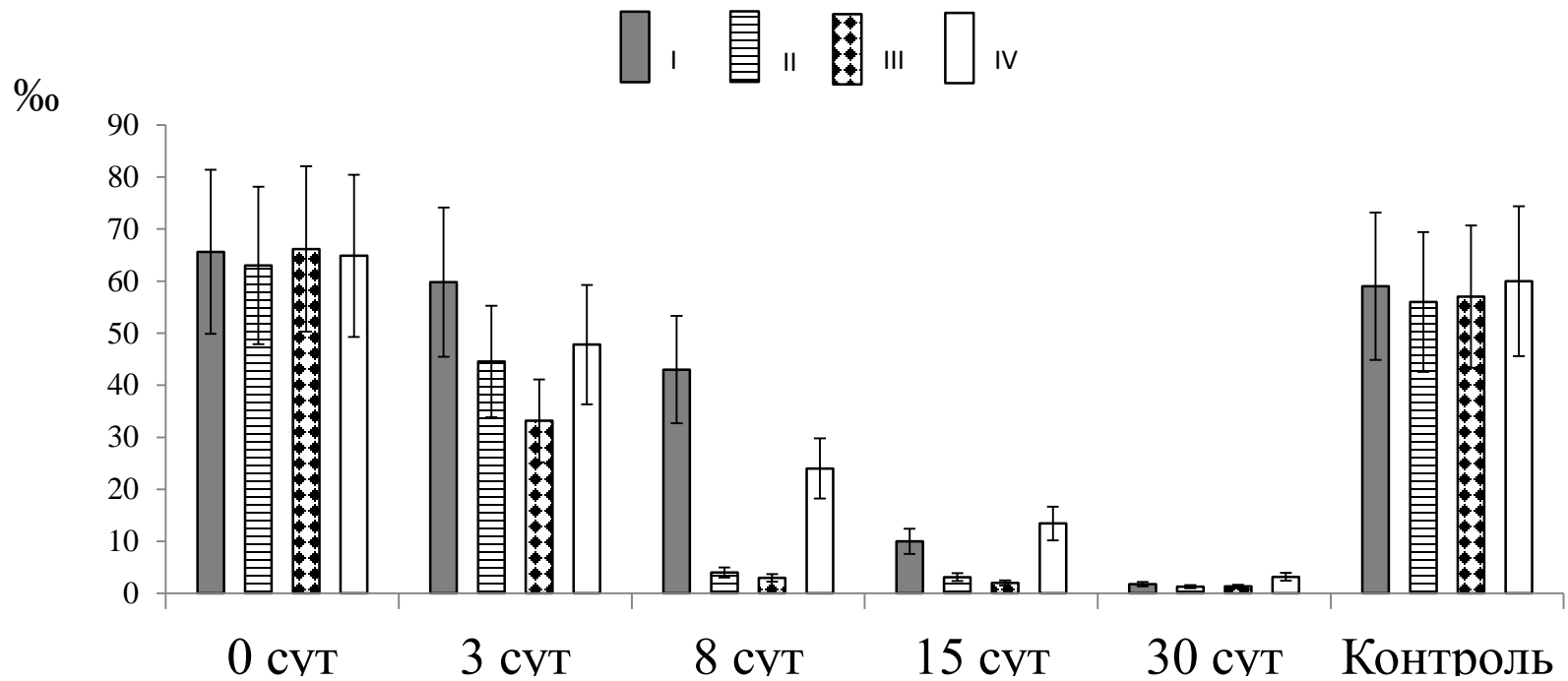


**Схема процесса фракционирования нефти при гидрооководной разгрузке:**

- депарафинизация нефти – отделение высших гомологов при поступлении нефти к верхним слоям донных отложений;**
- отделение тяжелых фракций нефти на границе дно-вода и образование битумных построек;**
- поступление на водную поверхность легкой нефти, обогащенной *n*-алканами.**

*(Горшков и др., Успехи органической геохимии, 2010)*

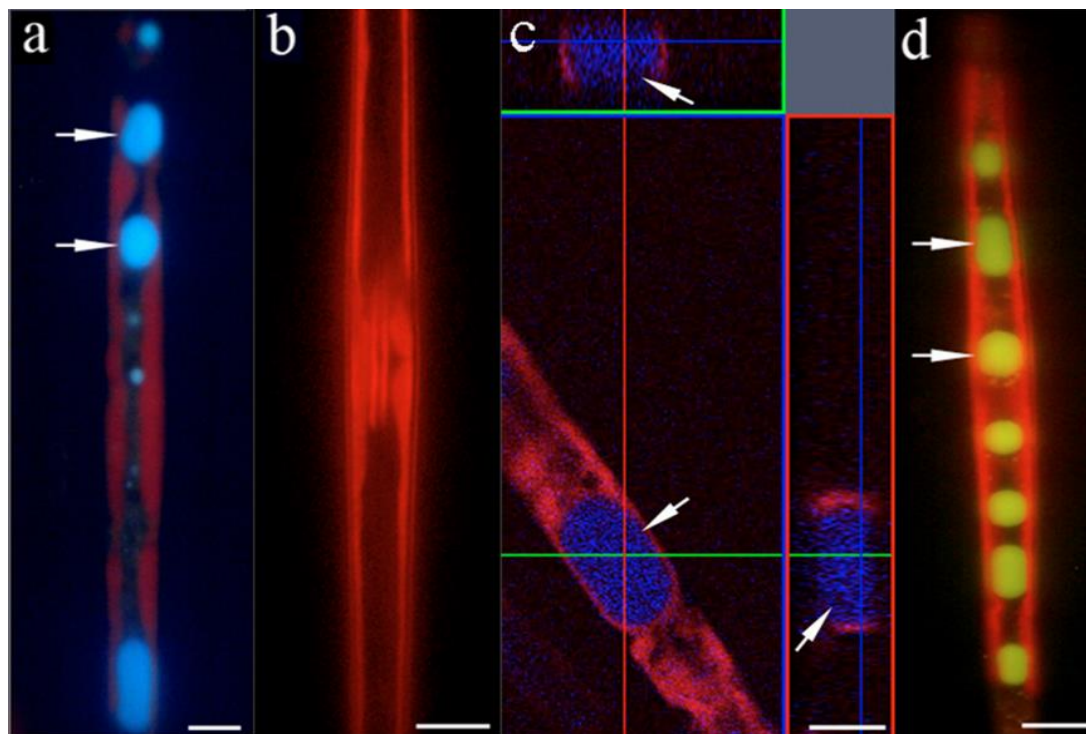




**Изменение суммарного содержания *n*-алканов при культивировании штаммов байкальских микроорганизмов на питательных средах с разной соленостью (средние результаты для двух параллельных определений).**

**Концентрация NaCl (мг/мл): I - 30, II - 15, III - 7, IV - 0.**

*(Мамаева и др., Прикладная биохимия и микробиология, 2017)*



**Аккумуляция ПАУ в липидных телах диатомовой водоросли *Synedra acus* subsp. *radians*. а – культивирование в присутствии сырой нефти, б – культивирование без добавления нефти, с – культивирование в присутствии легкой фракции нефти; д – окраска липидных тел нильским красным после культивирования. Липидные тела показаны белыми стрелками**

*(Shishlyannikov et al., Environmental Science and Pollution Research, 2017)*

# **Природный механизм сохранения чистоты вод Байкала на участках нефтепроявлений:**

- 1. Ограниченный объем поступления нефти в воды озера ~ 2-4 т/год;**
- 2. Депарафинизация нефти в процессе глубоководной разгрузки нефти;**
- 3. Деградация фракции нормальных байкальскими микроорганизмами;**
- 4. Аккумуляция высокомолекулярных, наиболее токсичных ПАУ битумными постройками и накопление ПАУ липидными телами диатомовых водорослей**

Работа выполнена в Байкальском аналитическом центре коллективного пользования СО РАН в рамках базового бюджетного финансирования (проект: № 0345–2014–0007, № гос. рег. 01201353446).

Автор выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории хроматографии ЛИН СО РАН:  
вед. инженеру О.В. Кустовой,  
инженеру Т.А. Шишлянниковой,  
аспирантам Т.А. Бабенко и О.Н. Изосимовой;

сотрудникам ЛИН СО РАН:

к.б.н. Ю.Р. Захаровой,

д.б.н. Т.И. Земской,

к.б.н. И.С. Михайлову,

к.г.н. В.А. Оболкину

к.б.н. О.Н. Павловой,

к.б.н. С.М. Шишлянникову,

О.М. Хлыстову

сотруднику ИГУ: н.с., к.х.н. В.А. Хуторянскому  
за проведение хроматографического анализа  
и за помощь в отборе проб воды, биоты Байкала.