



*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:

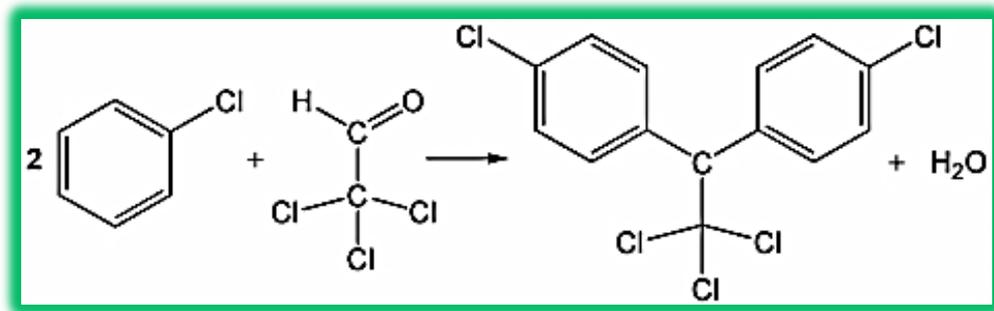
1. **СОЗ** токсичны для живой природы и человека;
2. **СОЗ** устойчивы в окружающей среде, период их полураспада или полураспада достигает несколько лет;
3. **СОЗ** распространяются по воздуху и воде на значительные расстояния от источников;
4. **СОЗ** характеризуются биоконцентрированием и биоаккумуляцией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

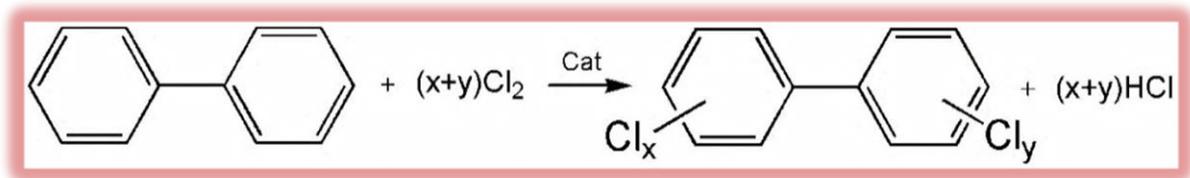
В 2003 г. список расширен до 28 соединений.

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

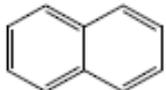


Впервые ПХБ были получены компанией «Монсанто» США в 1929 г. Толчком для запрещения их применения послужили массовые отравления людей рисовым маслом, загрязненным ПХБ, в Китае (1969 г) и на Тайване (1974 г). Общее количество синтезированных ПХБ оценивается в несколько млн. тонн, из которых большая часть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

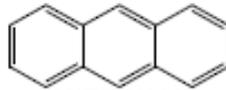
Промышленный синтез ПХБ - прямое хлорирование бифенила, т.к. эта реакция неселективная, поэтому получаемый продукт – смесь гомологов и изомеров, конгенов.

ПАУ –

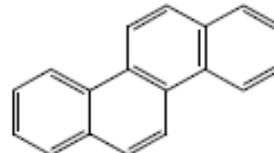
полициклические ароматические углеводороды



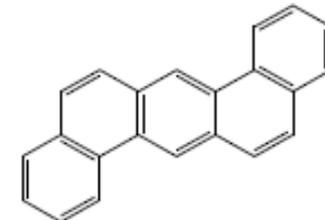
нафталин



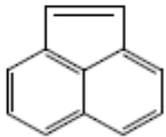
антрацен



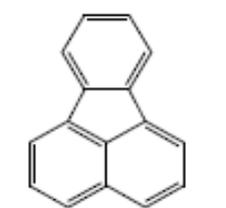
хризен



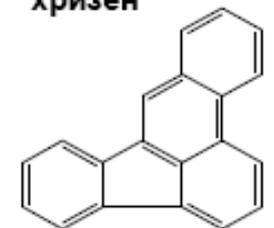
дибенз[a,h]антрацен



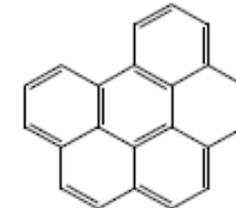
аценафтилен



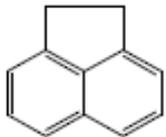
флуорантен



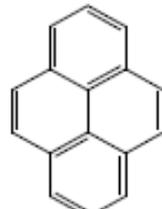
бенз[b]флуорантен



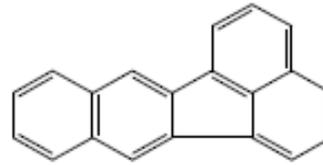
бенз[g,h,i]перилен



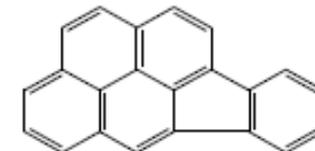
аценафтен



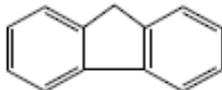
перилен



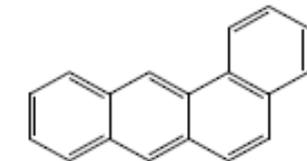
бенз[k]флуорантен



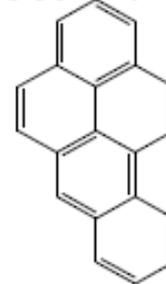
индено[1,2,3-cd]перилен



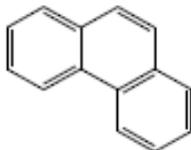
флуорен



бенз[a]антрацен



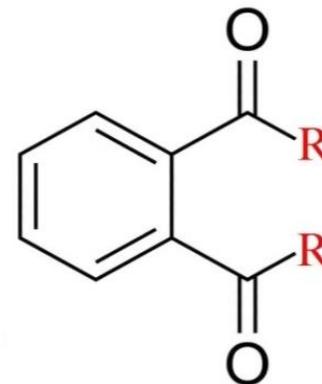
бенз[a]перилен



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

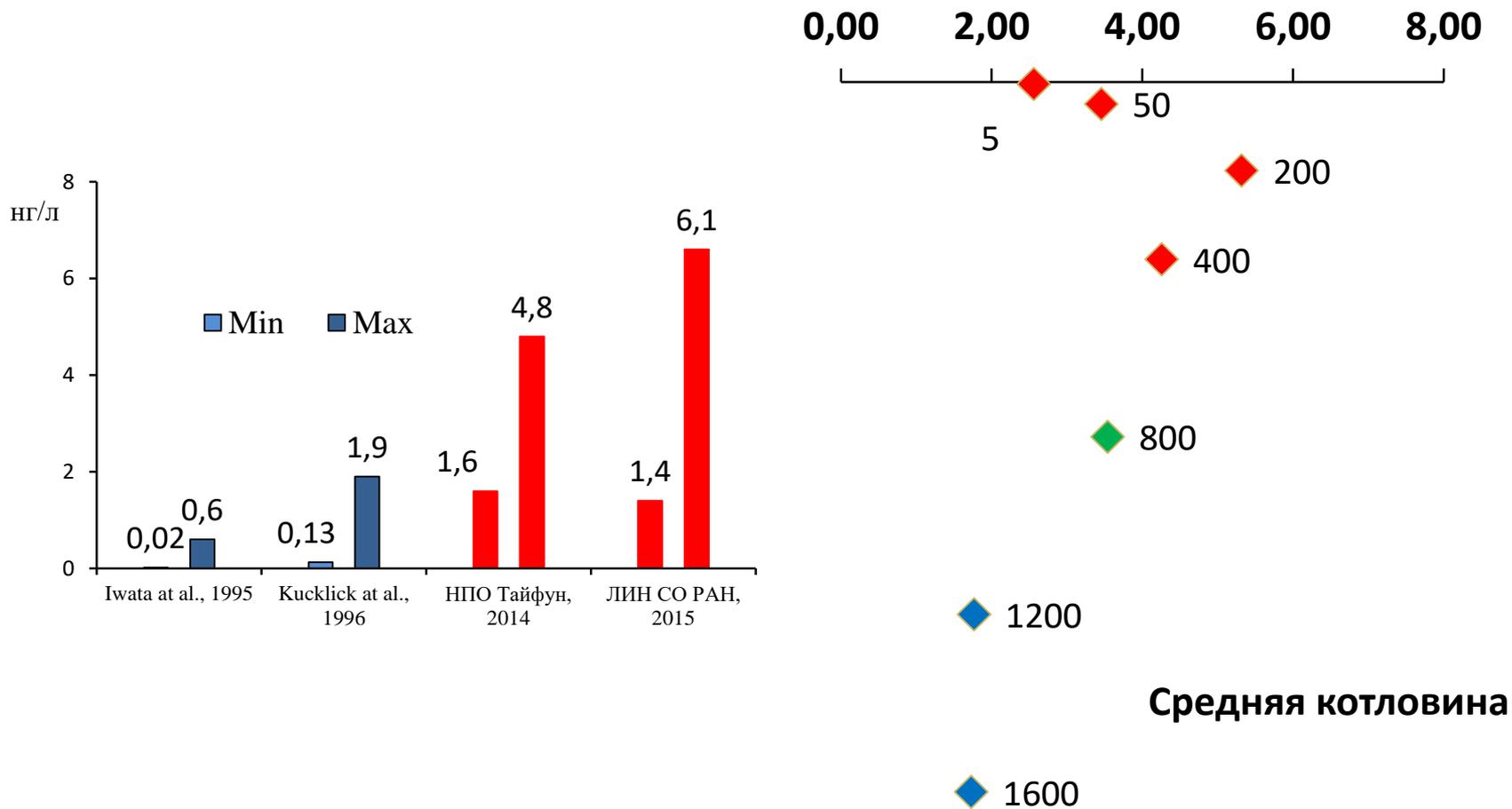
Исследования СОЗ в экосистеме Байкала отличались несистемным подходом.

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.

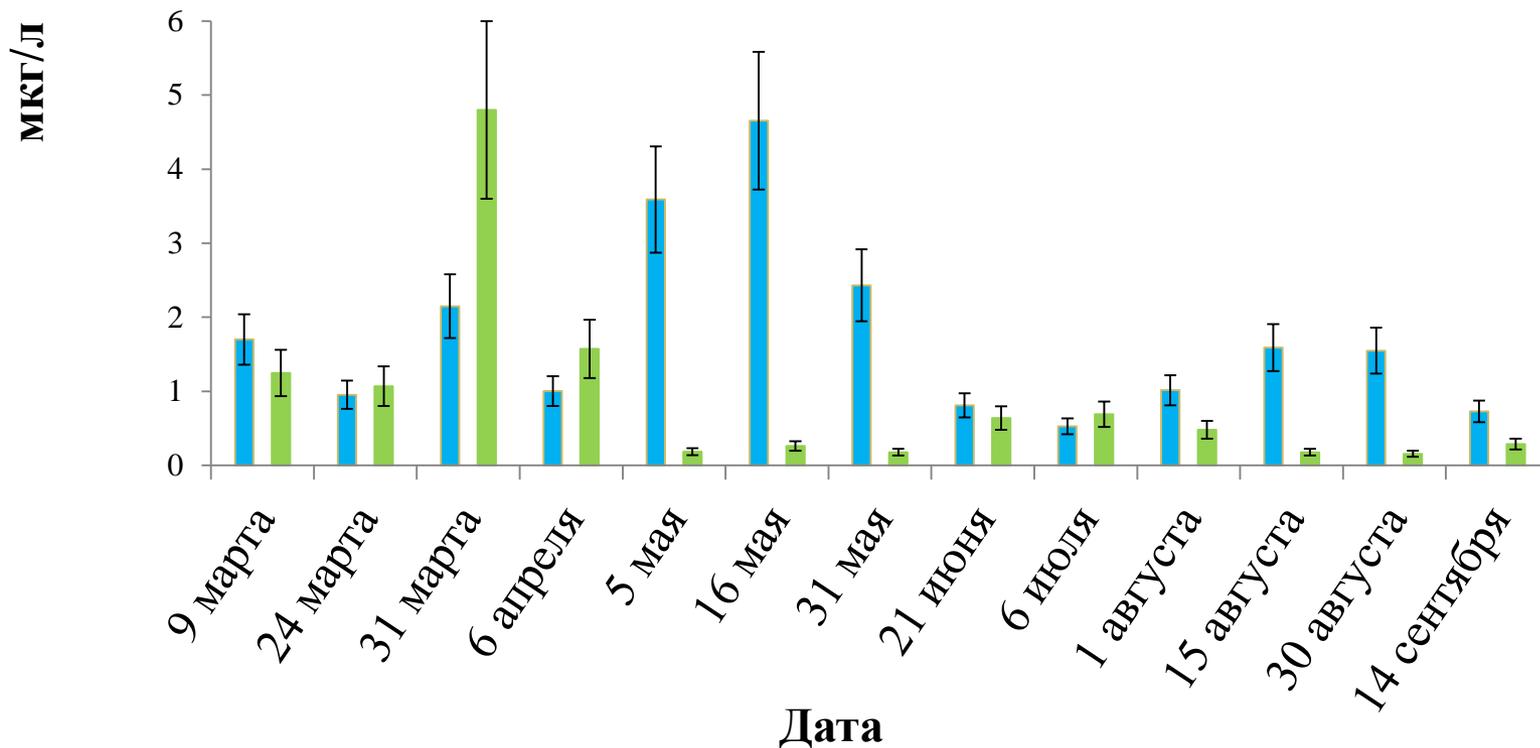


Определение ПХБ, нг/л



(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)

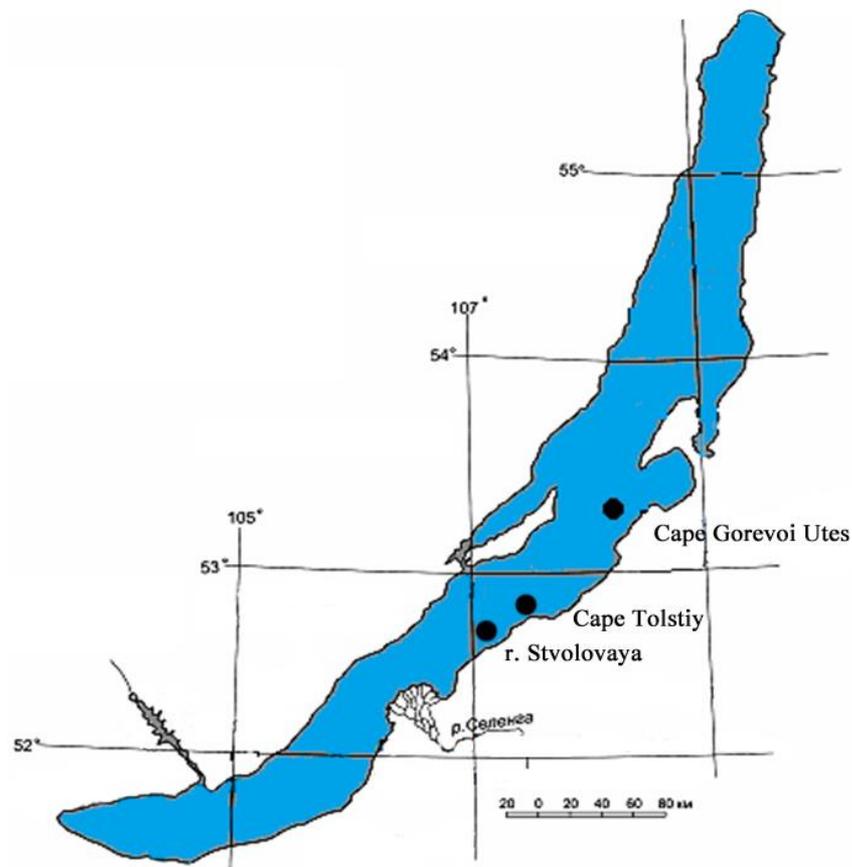
НЕФТЬ В ОЗЕРЕ БАЙКАЛ:

ПАРАДОКС ИЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ?

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

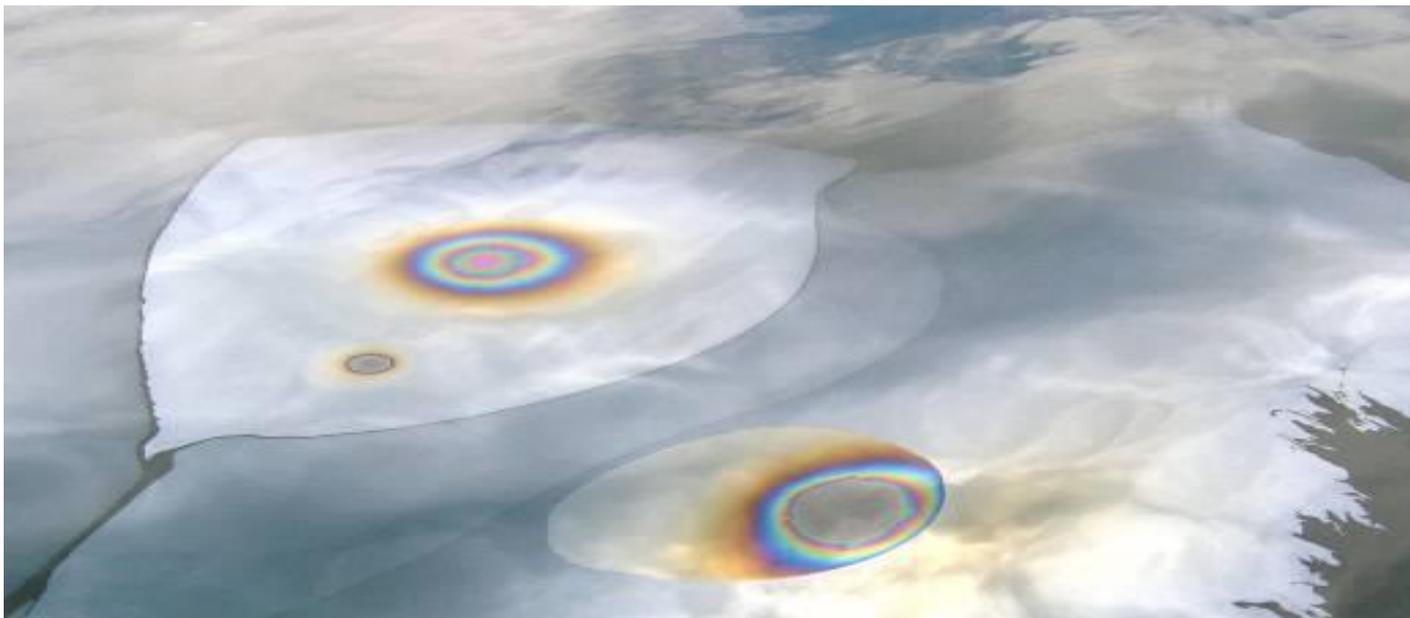
В рамках геологической истории образования озера этот неординарный факт отражает определенные закономерности его развития .

Участки природных нефтепроявлений на озере Байкал



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

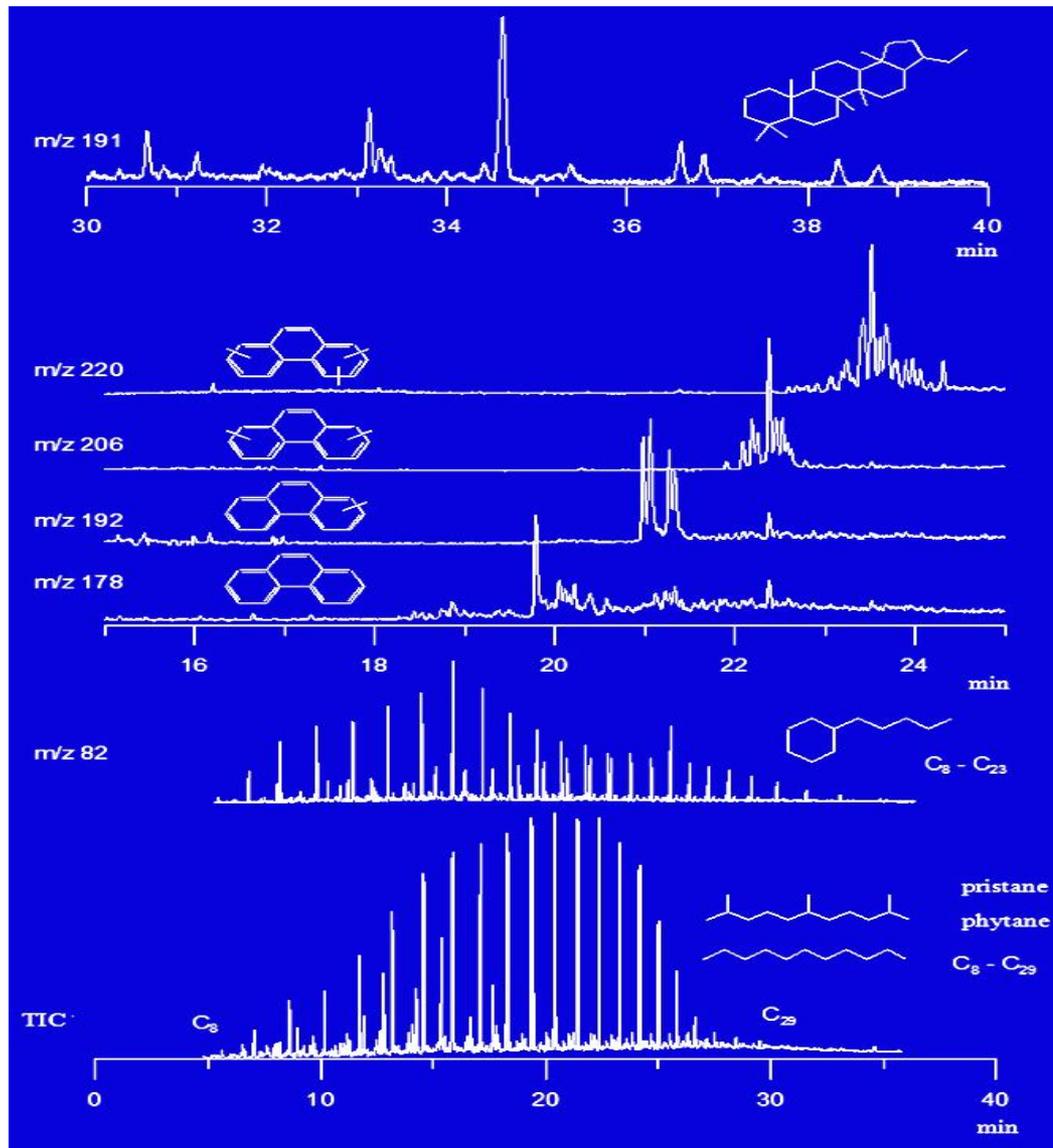
(Конторович и др., Геология и Геофизика, 2007)



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 км².

(Хлыстов и др., ДАН, 2007)

Образец нефти, собранный в момент ее выхода на водную поверхность

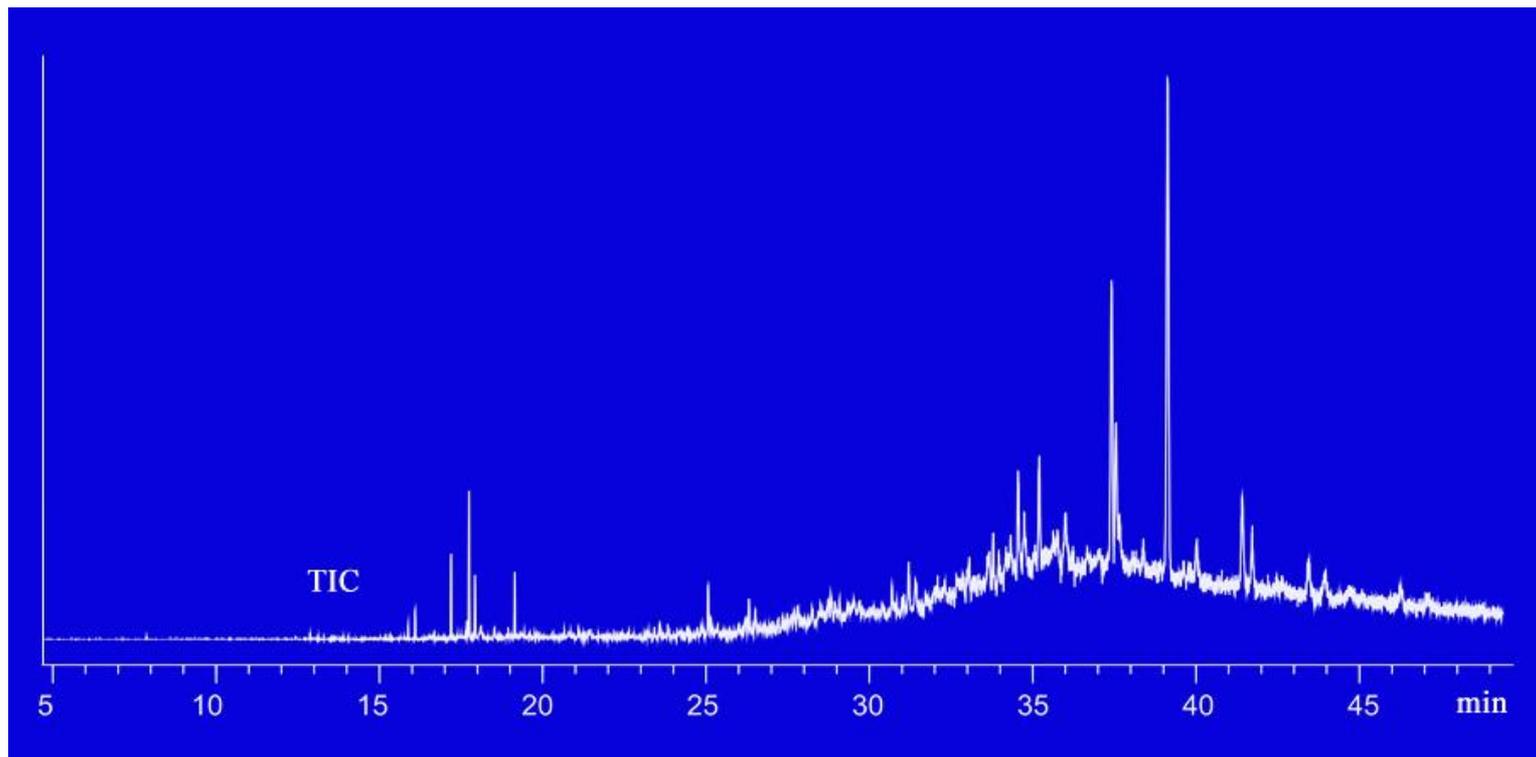


**TIC – n-алканы,
изопреноиды;
m/z 82 –
n-алкилциклогексаны;
m/z 178 – фенантрен;
m/z 192, 206, 220 –
метилфенантрены;
m/z 191 – гопаны**

**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 ^o , %			
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

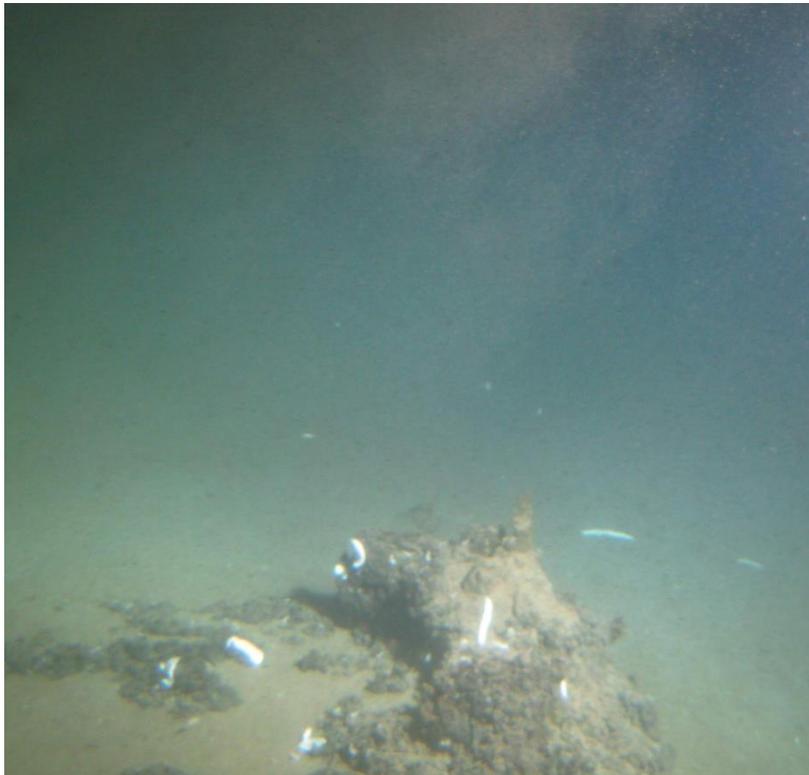


Photo by the *MIR* submersible

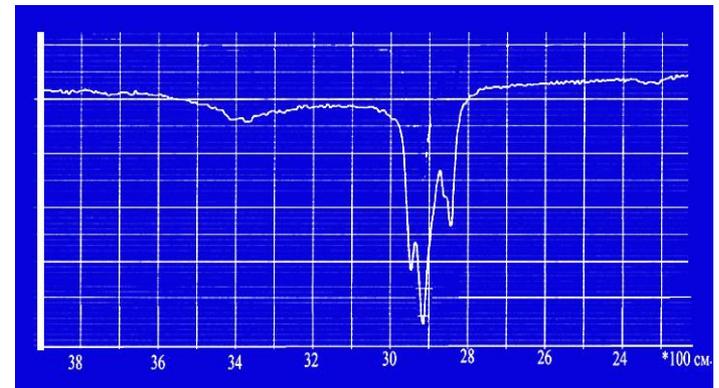
Состав построек:

Углерод: 75 - 87%,

Водород: 10 - 13%,

**Минеральные
вещества: 5.5%;**

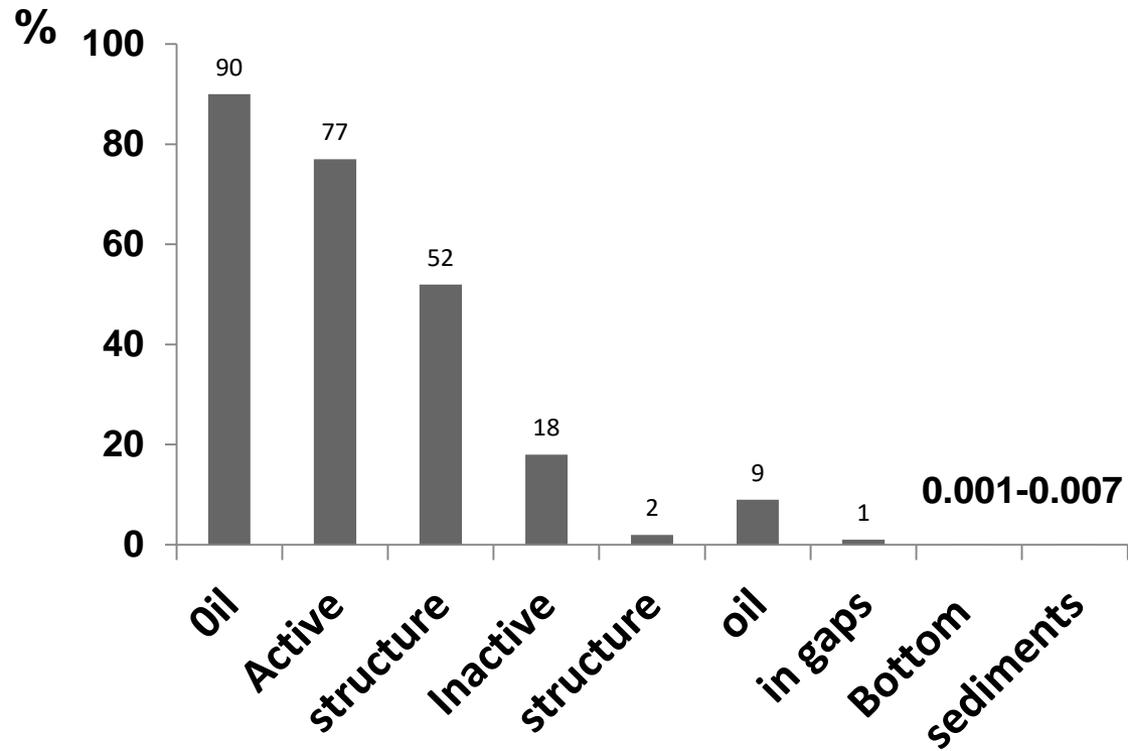
Соотношение C/H=6.7



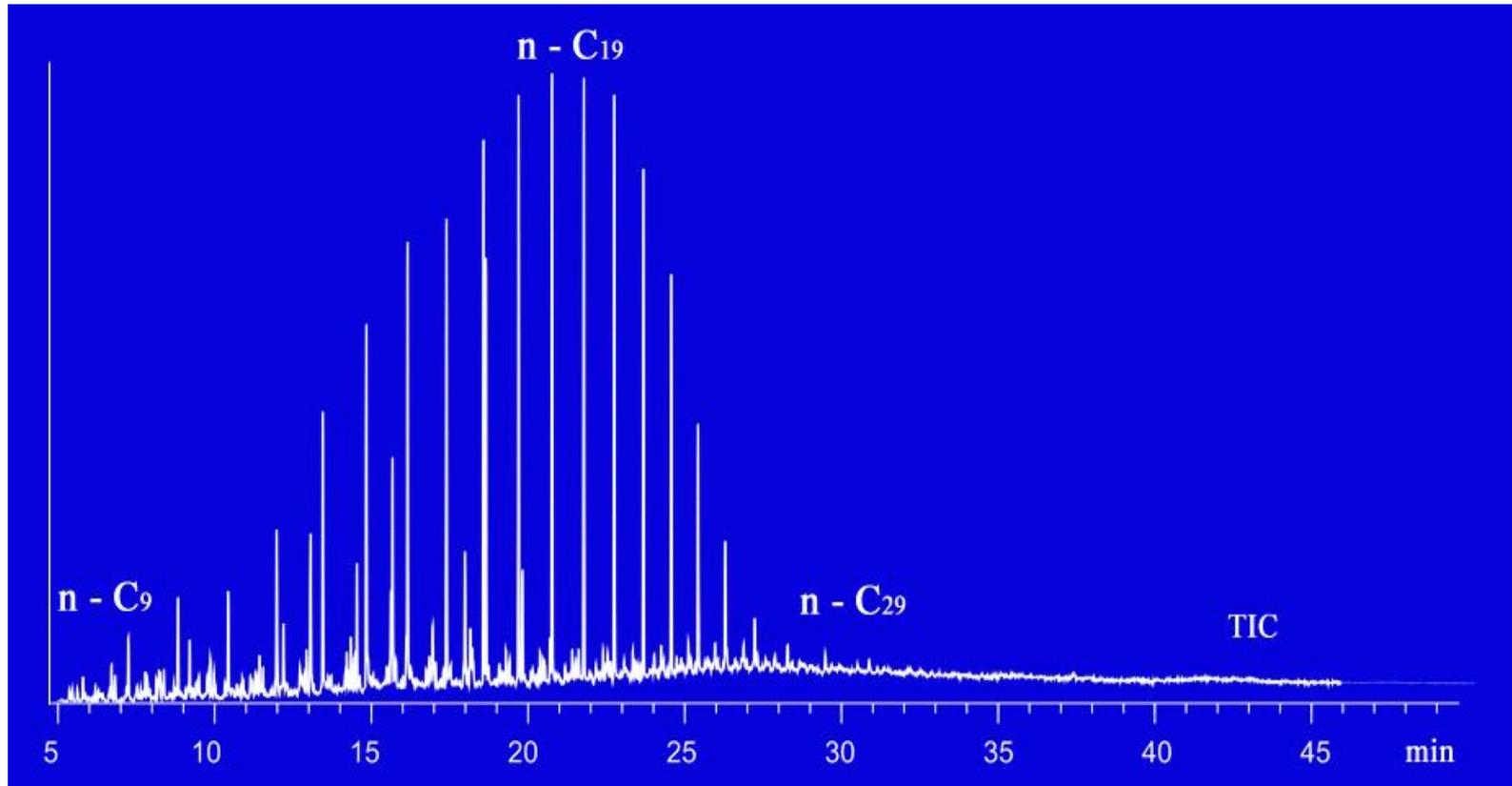
ИК спектры образцов построек включают интенсивные полосы поглощения, отнесенные к группам CH_3 , CH_2 и $(\text{CH}_2)_x$

Хлыстов и др., ДАН, 2009)

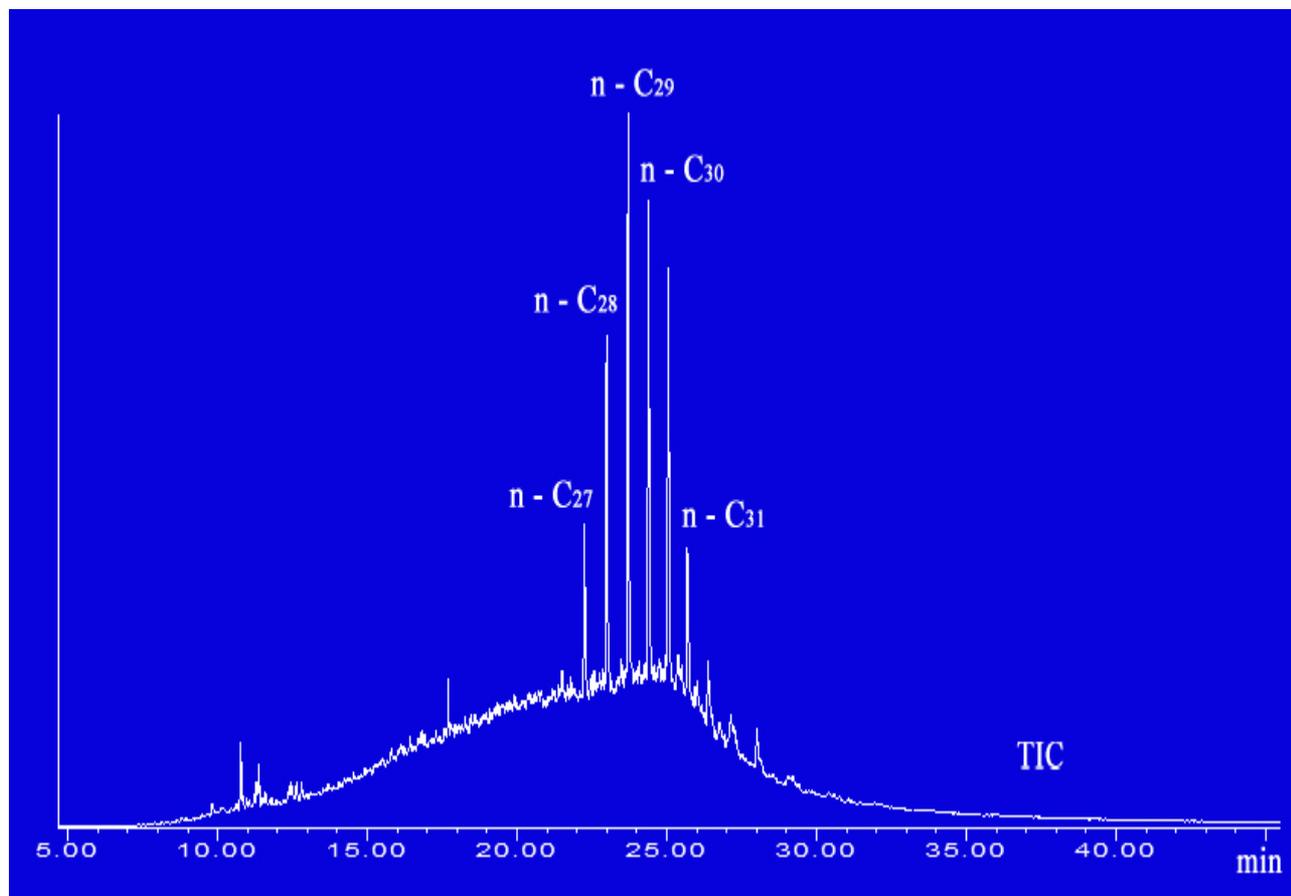
Content of *n*-alkane fractions in samples from oil seepage site

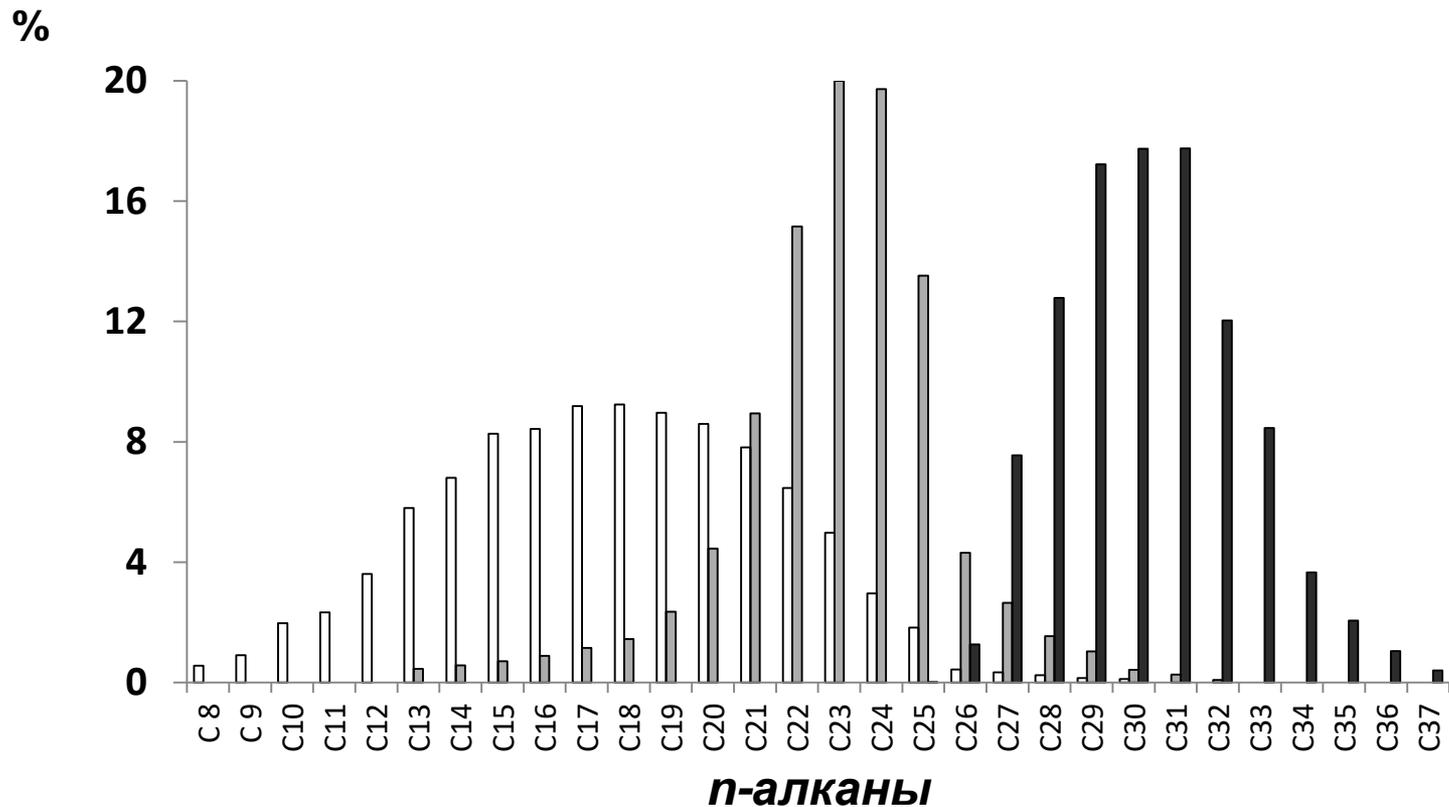


Хроматограмма образца нефти с водной поверхности



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.**

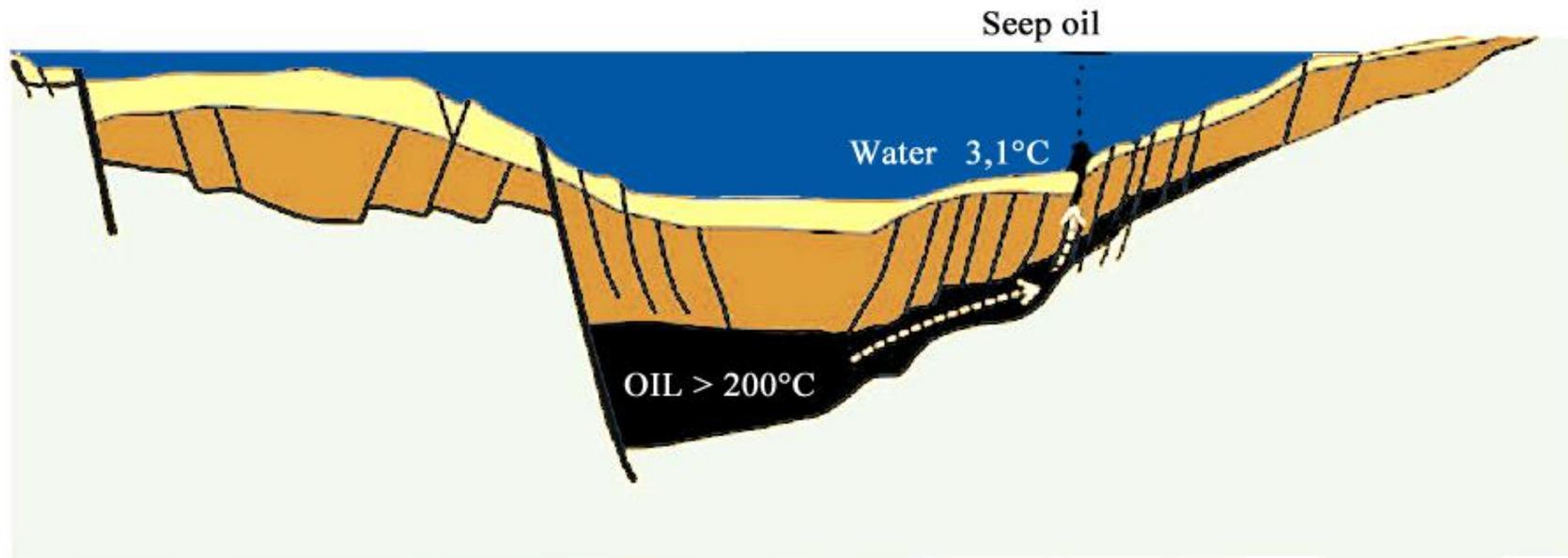
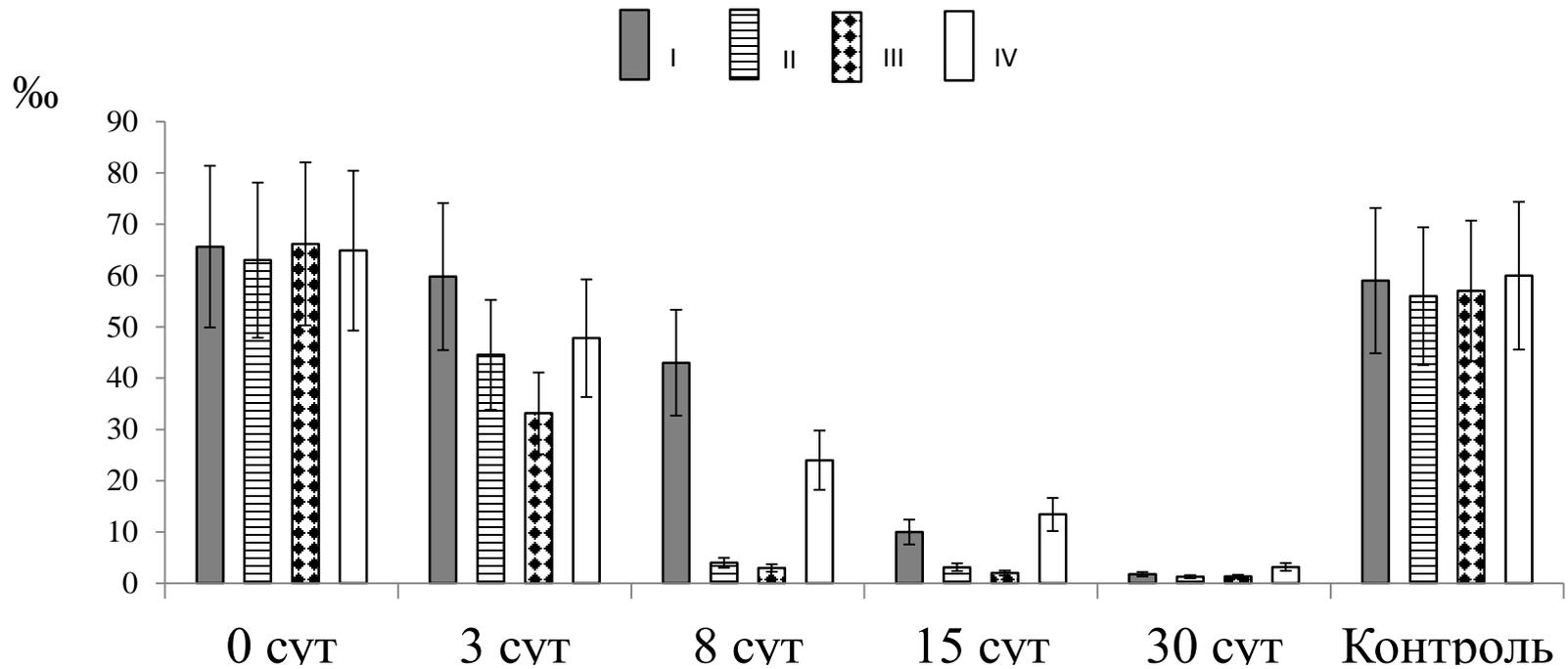


Схема процесса фракционирования нефти при гидроокеанодной разгрузке:

- 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.**

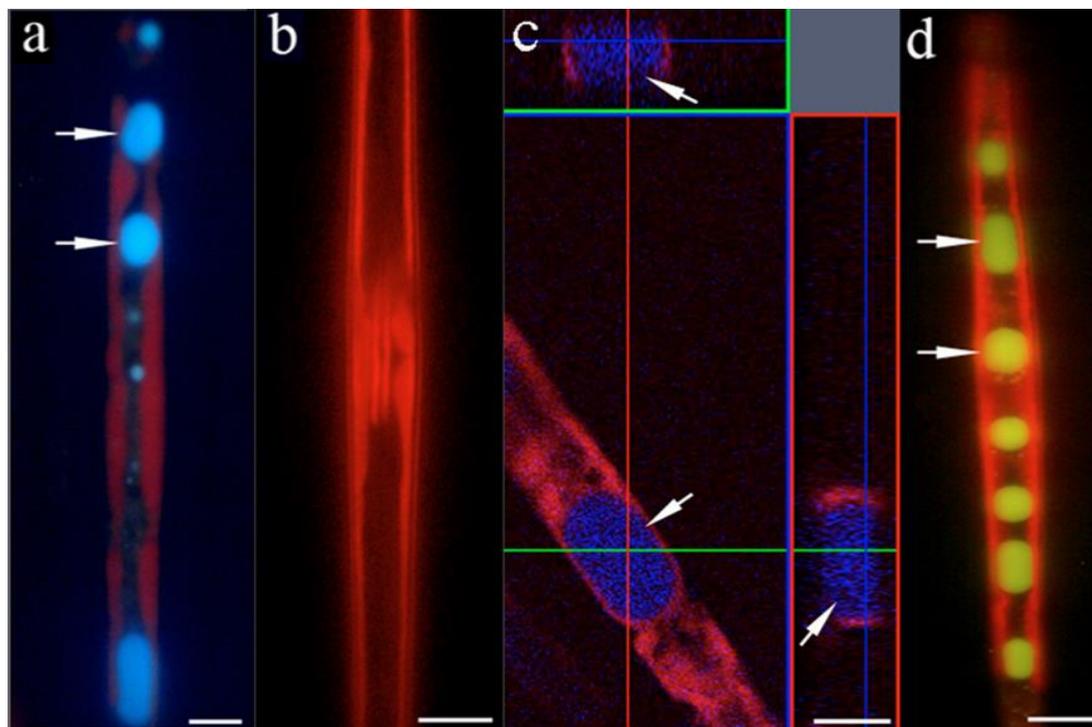
(Горшков и др., Успехи органической геохимии, 2010)



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 ЛИИ СО РАН:
вед. инженеру О.В. Кустовой,
инженеру Т.А. Шишлянниковой,
аспирантам Т.А. Бабенко и О.Н. Изосимовой;

сотрудникам ЛИИ 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.