

УДК 543.63:547.591"13(282.256.341)

DOI: 10.15372/KhUR20170305

Полихлорированные бифенилы в водной экосистеме оз. Байкал

А. Г. ГОРШКОВ¹, О. В. КУСТОВА¹, Е. В. ДЗЮБА¹, Ю. Р. ЗАХАРОВА¹, С. М. ШИШЛЯННИКОВ¹, В. А. ХУТОРЯНСКИЙ²¹Лимнологический институт Сибирского отделения РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: gorchkov_ag@mail.ru

²Иркутский государственный университет,
Иркутск, Россия

(Поступила 28.06.16; после доработки 16.02.17)

Аннотация

Выполнена оценка содержания полихлорированных бифенилов (ПХБ) в верхнем водном слое (5 м) и глубоководных горизонтах (900–1500 м) оз. Байкал на современном этапе. Суммарные концентрации конгенов ПХБ (ΣПХБ, от 24 до 34 конгенов) варьируют в диапазоне 1.4–7.2 нг/дм³. Отмечено доминирование три-, тетра- и пентахлорированных бифенилов в ряду гомологических групп ПХБ, что указывает на дальний атмосферный перенос как на основной источник ПХБ. Содержание ΣПХБ в верхнем водном слое оз. Байкал сопоставимо или значительно ниже по сравнению с таковым в водах континентальных озер мира, но выше по сравнению с озерами Арктики и Антарктики. В качестве биомонитора ПХБ в водной экосистеме Байкала предложен промысловый вид рыб – омуль (*S. migratorius* Georgi, 1775). Согласно уровню накопления семи индикаторных конгенов ПХБ (№ 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180, по ИЮПАК) в омуле и в кумже (*Salmo trutta*) из высокогорных озер Южной и Центральной Европы, по содержанию биодоступных ПХБ в воде данные озера сопоставимы между собой. Результаты апробации методики определения индикаторных конгенов ПХБ в образцах воды и омуля с применением метода ГХ-МС/МС и изотопномеченных внутренних стандартов могут быть положены в основу современной системы мониторинга стойких органических загрязнителей в водной экосистеме Байкала.

Ключевые слова: ПХБ, озеро Байкал, мониторинг, экологические индикаторы, ГХ-МС/МС

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение поверхностных вод стойкими органическими загрязнителями (СОЗ) представляет важнейшую проблему для мирового сообщества. С целью ее решения в последние годы выполнен ряд фундаментальных исследований, связанных с оценкой токсичности поллютантов, их распространением и методами контроля в окружающей среде. Значительная часть исследований по данной проблеме посвящена хлорорганическим соединениям, которые обладают высокой устойчивостью в водных и наземных экосистемах, на-

капливаются в живых организмах и характеризуются высокой токсичностью [1, 2].

При контроле хлорорганических СОЗ в окружающей среде особое внимание уделяется источникам питьевой воды, в том числе озеру Байкал. Это самое глубокое озеро мира, с уникальной флорой и фауной, 60 % из которых эндемики. Байкал включен ЮНЕСКО в число участков мирового наследия. Озеро состоит из трех бассейнов с разной глубиной, отличающихся температурными условиями, поверхностными и подводными течениями и объемом водных масс. Байкал вмещает до 23 000 км³ воды, что примерно составляет

20 % поверхностных пресных вод мира. Обмен воды в озере происходит в течение длительного периода – почти 330 лет.

Первые сведения о хлорорганических соединениях в оз. Байкал опубликованы в [3, 4], авторы которых обнаружили хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) в зоопланктоне, в байкальском омуле (*Coregonus migratorius*, Georgi, 1775) и в байкальской нерпе (*Phoca sibirica*, Gmelin, 1788). Более широкий ряд данных о хлорорганических соединениях в экосистеме Байкала был получен позднее в результате совместных международных исследований, проведенных в 1990-х гг. [5–7] и обобщенных в [8]. Согласно полученным данным, на тот период содержание ХОП и ПХБ в озере оценивалось как фоновое.

Уровень обнаруженных хлорорганических СОЗ в байкальской биоте отражал рост аккумуляции поллютантов с повышением трофического статуса биологического объекта. Так, в жире нерпы, занимающей вершину трофической цепи экосистемы, зафиксированы максимальные количества ПХБ – от 3300 до 64 000 нг/г липидов, в зависимости от возраста и пола особей. В мышцах байкальского омуля обнаружены диоксины в диапазоне 0.04–0.12 и 0.22–1.16 пг сырой массы (WHO-TEQ) для ПХДД и ПХДФ соответственно. Ряд хлорорганических СОЗ в зависимости от уровня их накопления в жире нерпы и в мышцах байкальского омуля представлен следующей последовательностью [6, 10, 11]: ПХБ ~ ДДТ > хлорданы > ГХЦГ > ГХБ >>> ПХДД, ПХДФ, где ДДТ – сумма 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана и его метаболитов, ГХЦГ – гексахлорциклогексан, ГХБ – гексахлорбензол, ПХДД и ПХДФ – 2,3,7,8-хлорзамещенные дибензо-*p*-диоксины и дибензофураны соответственно.

Исследования СОЗ в экосистеме Байкала, выполненные позднее, характеризовались отсутствием системного подхода, в частности: 1) отбор проб воды и биоты проводился случайно и в ряде работ без описания эколого-морфологических признаков отобранных биологических образцов; 2) в отобранных пробах ПХБ определяли по авторским методикам, что не позволяет сегодня использовать эти результаты для точной оценки тенденций их

присутствия в водной экосистеме [12–16]. По результатам исследований 1990-х гг. ПХБ необходимо было включить в число приоритетных СОЗ для контроля в водной экосистеме Байкала по следующим причинам: 1) они отличались максимальным накоплением в байкальской биоте, а их поступление в воды озера было связано с локальными источниками; 2) несмотря на запрет производства и применения ПХБ в 1979 г., после обнаружения у ряда соединений этого класса диоксиноподобной токсичности, ПХБ использовались (и используются) в электрооборудовании для обслуживания станций распределения и потребления электроэнергии. Учитывая масштабы развития гидроэнергетики в Восточной Сибири, этот потенциальный источник ПХБ представлял (и представляет) максимальную угрозу для окружающей среды. Как показали дальнейшие исследования, вклад компланарных ПХБ в суммарный эквивалент токсичности ПХДД, ПХДФ и ПХБ (NEQ_{1998}) превышает 70 % для промысловых рыб [17] и 50 % для обследованных людей в Прибайкалье [18].

Цель настоящей работы – получение данных, которые могут быть положены в основу современной системы мониторинга ПХБ в уникальной водной экосистеме Байкала. Изучен ряд вопросов: 1) оценка распределения ПХБ в верхних и глубинных водных горизонтах озера, учитывая огромный объем озера и его рассредоточение по трем котловинам; 2) возможность использования байкальского омуля в качестве биомонитора ПХБ в водной экосистеме озера; 3) оценка современных уровней концентраций ПХБ, установленных по данным традиционного мониторинга и биомониторинга; 4) введение в практику определения индикаторных конгенов ПХБ (№ 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180, по ИЮПАК) для оценки содержания ПХБ в пробах воды, биоте Байкала и метода ГХ-МС/МС с использованием сурrogатных внутренних изотопно-меченых стандартов для количественного определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы воды отбирали в мае–июне 2015 г. кассетным пробоотборником SBE-32 (CarouselWaterSampler, Sea-BirdElectronics)

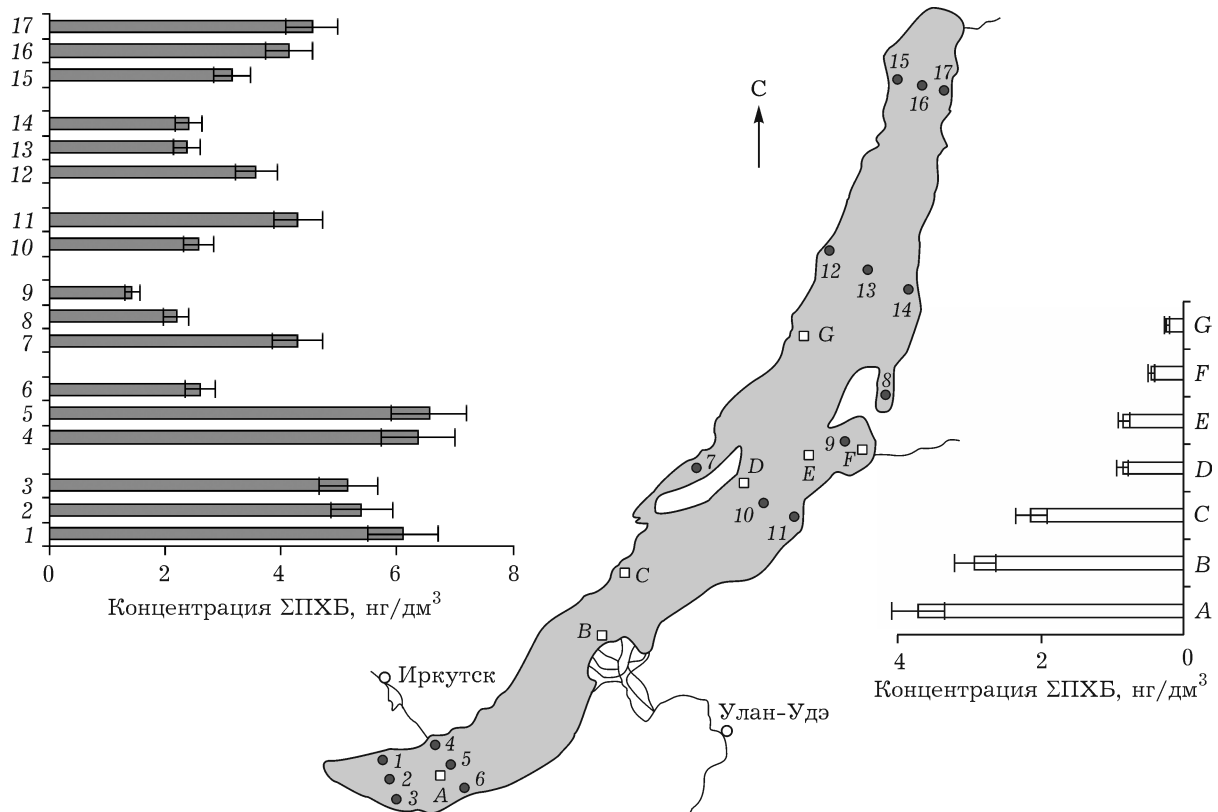


Рис. 1. Расположение станций отбора проб 1–17 и А–Г по акватории оз. Байкал и концентрации ΣПХБ в верхнем слое воды: 1–16 – экспедиция 2015 г. ЛИН СО РАН (1 – Маритуй, 2 – Маритуй–Солзан, 3 – Солзан, 4 – Листвянка, 5 – Листвянка–Танхой, 6 – Танхой, 7 – пролив Малое море, 8 – Чивыркуйский залив, 9 – Баргузинский залив, 10 – Ухан–Тонкий, 11 – Тонкий, 12 – Елохин, 13 – Елохин–Давша, 14 – Давша, 15 – Байкальское, 16 – Байкальское–Турали, 17 – Турали); А–Г – экспедиция 1993 г. [7].

на 17 станциях с горизонта 5 м (рис. 1) и в центральных точках разрезов Листвянка–Танхой (станция 5), Ухан–Тонкий (станция 10), Елохин–Давша (станция 13) с горизонтов 5, 50, 200, 400, 800, 1200 и 1600 м, в зависимости от глубины котловины озера. На каждой станции и с каждого водного горизонта в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ отбирали две пробы, которые закрывали крышкой с прокладкой из алюминиевой фольги, хранили при 5 °С до анализа в лаборатории при добавлении 0.5 см³ водного раствора азидата натрия (1 моль/л) фирмы Merck квалификации “ос. ч.”. Образцы байкальского омуля северобайкальской популяции отбирали в марте–июле 2015 г. при помощи жаберных сетей (ячей 32 мм) с глубины 120–230 м в районе пос. Большие Коты (южный бассейн Байкала). После отлова рыбу заворачивали в алюминиевую фольгу и хранили при –70 °С.

Перед анализом к пробам воды добавляли 30 мм³ раствора суррогатного внутреннего

стандарта – смеси ¹³C₁₂–ПХБ (№ 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180; Marker-7 PCB Mixture (W/PCB-118)) с концентрацией каждого конгенера 0.11 нг/мм³. Полихлорированные бифенилы экстрагировали 30 см³ *n*-гексана (дважды), экстракты объединяли и концентрировали на роторном испарителе до объема, примерно равного 0.5 см³, концентрат переносили во флакон автосамплера хроматографа.

У рыб перед проведением химического анализа удаляли содержимое пищеварительного тракта, затем их разрезали на куски и гомогенизировали с помощью блендера, не отделяя кости, кожу и чешую. К навеске гомогенизированного материала ~0.5 г (точная навеска) добавляли внутренний стандарт – 50 мм³ ¹³C₁₂–ПХБ (Marker-7 PCB Mixture (W/PCB-118)), затем навеску перетирали в ступке с примерно 1.5 г безводного Na₂SO₄, прокаленного при температуре 300 °С в течение 6 ч. Полихлорированные бифенилы экстрагировали смесью растворителей *n*-гексан/аце-

тон (1 : 1, по объему) дважды на ультразвуковой ванне (40 кГц, 20 мин). Экстракты объединяли, центрифугировали, супернатант отделяли и концентрировали на роторном испарителе до объема, примерно равного 1 см³ (при необходимости осушали дополнительной порцией безводного Na₂SO₄), и в токе аргона до объема примерно 0.2 см³. Концентрат наносили на патрон с силикагелем Discovery® SPE DSC-Si (масса сорбента 0.5 г), подготовленный последовательной промывкой 3 см³ карбинола, 2 см³ хлористого метилена, затем 2 см³ смеси хлористый метилен/*n*-гексан (1 : 19, по объему). Фракцию ПХБ элюировали 4 см³ смеси хлористый метилен/*n*-гексан (1 : 19, по объему). Элюат концентрировали в токе аргона до объема, примерно равного 0.5 см³.

Подготовленные образцы анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 7890B GC System 7000C GC/MS Triple Quad с капиллярной колонкой ОПТИМА®-17 MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в режиме программирования температуры от 80 до 310 °С со скоростью 7 °С/мин. Температура инжектора 280 °С; температура источника 230 °С; энергия ионизации 70 эВ; объем пробы, вводимой в колонку в режиме без деления потока, составлял 2 мм³.

Пики ПХБ регистрировали в режиме выбранных ионов (SIM), идентифицировали по относительным временам удерживания t_R , количественное определение проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве которого использовали 4,4'-дибромбифенил. Суммарное содержание обнаруженных конгенов рассчитывали как сумму гомологических групп ПХБ [19]. Пики индикаторных конгенов регистрировали в режиме мониторинга множественных реакций (MRM), идентифицировали по значениям t_R внутренних стандартов, меченых по углероду ¹³C, концентрацию аналитов рассчитывали по методу внутреннего стандарта. Масс-спектрометрические параметры для ГХ-МС/МС метода приведены в табл. 1.

Суммарное содержание конгенов ПХБ измеряли дважды в каждой пробе, полученные результаты усредняли. Суммарная погрешность определения не превышала 10 %. Правильность определения ПХБ оценивали путем анализа стандартного образца жира макрели Certified Reference Material BCR®-350 с аттестованным содержанием пяти экологических конгенов и по методу добавок.

Общий биологический анализ рыб проводили согласно [20, 21], жирность оценивали

ТАБЛИЦА 1

Масс-спектрометрические параметры анализа в режиме МС/МС

Номер конгенера	R, мин	m/z		Время выдержки, мс	Энергия соударения, В
		первичного иона	вторичного иона		
28	21.206	256.0	186.0	10	25
52	22.048	289.9	219.9	10	25
101	24.623	325.9	255.9	10	30
118	26.843	325.9	255.9	10	30
153	27.067	359.9	289.9	10	25
138	28.176	359.9	289.9	10	30
180	29.891	393.8	323.8	10	30
¹³ 28 ₁₂	21.196	268.0	198.0	10	25
¹³ 52 ₁₂	22.038	301.9	231.9	10	25
¹³ 101 ₁₂	24.611	337.9	267.9	10	30
¹³ 118 ₁₂	26.832	337.9	267.9	10	30
¹³ 153 ₁₂	27.056	371.9	301.9	10	25
¹³ 138 ₁₂	28.164	371.9	301.9	10	30
¹³ 180 ₁₂	29.881	405.8	335.8	10	30

гравиметрическим методом, экстрагируя липиды смесью хлороформ/метанол = 1 : 2 (по объему). Для экстракции использовали *n*-гексан для хроматографии 1-го сорта производства ООО “НПК КРИОХРОМ”, ацетон, хлористый метилен и хлороформ квалификации “х. ч.” ЗАО “ЭКОС-1”, карбинол “х. ч.” ЗАО “Вектон”, которые предварительно перегоняли. Чистоту растворителей, посуды и хроматографической системы оценивали проведением холостых опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение ПХБ по водным горизонтам Байкала

В пробах воды из верхнего (5–200 м) и глубинных горизонтов озера (до 1600 м) обнаружено от 24 до 34 конгенов ПХБ. Суммарное содержание конгенов ПХБ (ΣПХБ) в верхнем слое воды варьирует в пределах 1.4–7.2 нг/дм³. Максимальные концентрации ΣПХБ обнаружены в пробах из южной котловины озера (станции 1–5), минимальные – в пробах воды из Чивыркуйского и Баргузинского заливов (станции 8 и 9) у восточного побережья. Концентрации ΣПХБ в пробах со станций северной оконечности озера (станции 15–17) сопоставимы с таковыми для проб из южной котловины.

Ранее [6, 7] отмечался тренд увеличения концентрации ΣПХБ в верхнем слое воды при продвижении к южной котловине озера (см. рис. 1), который связывали с поступлением ПХБ в южную часть Байкала из локальных источников. Очевидно, что эта тенденция – более высокая антропогенная нагрузка в южной части озера – сохраняется и в настоящее время, но при определяющем вкладе дальнего атмосферного переноса.

Профиль гомологических групп ПХБ во всех пробах пелагиали озера подобен и характеризуется доминированием три-, тетра- и пентахлорированных бифенилов, а также минимальным количеством конгенов (5.4–8.4%), имеющих шесть-семь атомов хлора в структуре (рис. 2). Это соотношение гомологов указывает на дальний атмосферный перенос как на основной источник поллютантов. При этом пробы из южной части озера (станции 1–5) отличались повышенным содержанием конгенов с высокой степенью хлорирования – 11–19% от суммы всех обнаруженных ПХБ, что, вероятно, обусловлено дополнительным антропогенным загрязнением вод из локальных источников.

Концентрации ΣПХБ в нижних горизонтах водного тела озера почти в три раза ниже по сравнению с верхними слоями. Например, в южной котловине на горизонте 5 м концентрация ΣПХБ составляет (6.6±0.7) нг/дм³, а в глу-

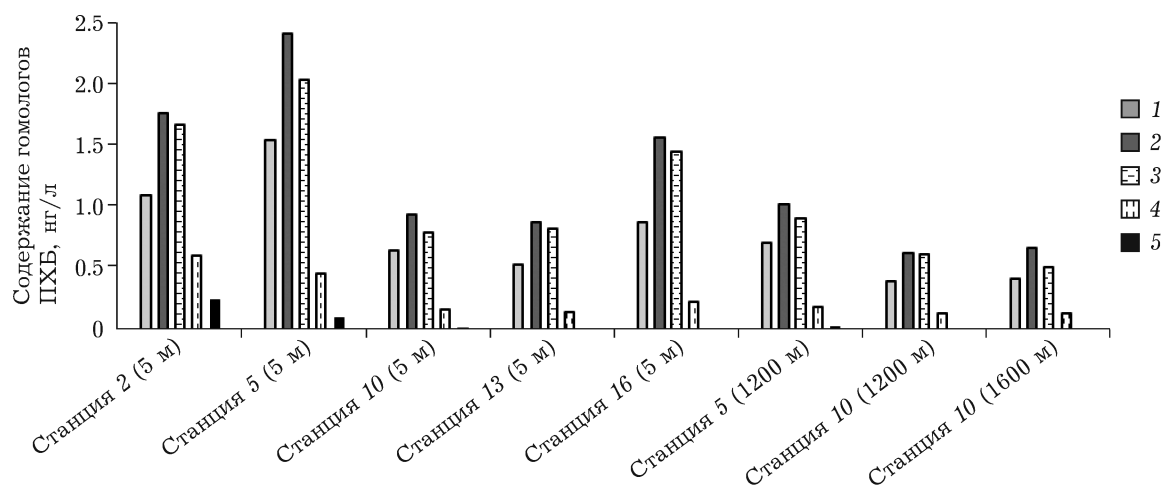


Рис. 2. Соотношение групп гомологов ПХБ в верхних и глубинных водных горизонтах: три- (1); тетра- (2); пента- (3); гекса- (4); гептахлорированные (5) бифенилы.

ТАБЛИЦА 2

Концентрация ΣПХБ в верхних и глубинных горизонтах вод Байкала

Водный горизонт, м	Котловины (максимальная глубина, м)					
	Южная (1419), станция 5		Средняя (1637), станция 10		Северная (890), станция 13	
	Концентрация, нг/дм ³	Возраст воды, лет*	Концентрация, нг/дм ³	Возраст воды, лет*	Концентрация, нг/дм ³	Возраст воды, лет*
5	6.6	1	2.6	1	2.4	1
50	5.9	1	3.5	1	3.9	1
200	7.2	1	5.3	1	2.3	1
5–200**	6.6	1	3,8	1	2.9	1
400	5.8	2	4.3	2	2.5	2
800	2.6	14	2.5	11	2.4	8
1200	2.8	14	1.8	15	–	–
1600	–	–	1.7	16	–	–

Примечание. Прочерк – не определяли.

*Данные работы [21].

**Средняя концентрация для верхнего водного слоя (5–200 м).

бинной воде (1200 м) – (2.3 ± 0.2) нг/дм³, в среднем бассейне (3.8 ± 0.4) (5 м) и (1.7 ± 0.2) нг/дм³ (1600 м) (табл. 2). Следует обратить внимание на пробы с горизонта 1200–1600 м (станция 10), в которых содержание ПХБ не превышает 1.8 нг/дм³. Эти данные сопоставимы с максимальным содержанием ПХБ в поверхностной воде озера, установленным в 1996 г. [6, 7].

Возраст воды в Байкале, т. е. время, которое прошло с момента ее пребывания на поверхности, зависит от водного горизонта, и в средней котловине озера на глубине 1200–1600 м он примерно равен 15 годам [22, 23]. Следовательно, можно предположить, что глубинная “старая” вода на горизонте 1500 м содержит ПХБ, накопленные в поверхностной воде в конце XX в. В последующие годы увеличилась концентрация ΣПХБ в верхнем водном слое озера, что подтверждают результаты исследований двух независимых экспедиций: в 2014 г. НПО “Тайфун” [24] и в 2015 г. ЛИН СО РАН.

Биомониторинг ПХБ

Традиционные методы мониторинга предполагают отбор и анализ значительного числа проб воды для получения общей картины содержания СОЗ в водной экосистеме (в случае исследования ПХБ в водах Байкала про-

водился отбор проб воды объемом до 20–180 дм³ [6, 9]). При таком варианте мониторинга высока вероятность пропуска локальных участков с высоким уровнем СОЗ или возможна оценка на основании экстремальных краткосрочных периодов загрязнения.

Альтернативным способом контроля ПХБ в водной экосистеме может быть биологический мониторинг. В качестве биомонитора нами выбран байкальский омуль (*C. migratorius*, Georgi, 1775) [25] ввиду достаточно высокой численности данного вида и экологической ниши, которую он занимает в экосистеме озера. Численность его достигает 263 000 тыс. экз., вид мигрирует по всей акватории Байкала в диапазоне глубин до 350 м и относится к промысловым рыбам, поэтому отбор его образцов при проведении мониторинга экономически эффективен. В особях байкальского омуля в зависимости от их возраста (3–7 лет) обнаружено от 21 до 43 конгенов ПХБ. Концентрация ΣПХБ в тканях рыб варьирует в пределах 8.5–38 нг/г сырой массы, или 100–710 нг/г липидов. При возрасте особей в пять–шесть лет уровень накопления ПХБ достаточен для определения поллютантов с требуемой точностью в оптимальных условиях анализа (количество материала, степень концентрирования).

Необходимо отметить, что корректная оценка уровней аккумуляции СОЗ в рыбах

часто затруднена из-за применения различных методик определения СОЗ – идентификации и определения различного числа конгенов ПХБ, а также различий в возрасте, массе и содержании липидов в отдельных особях, выбранных для анализа [26, 27]. В этой связи для контроля ПХБ в продовольственном сырье, в почве предложено определять ограниченное число конгенов – индикаторные конгенеры [28, 29]. Это устраняет многие вопросы, связанные с хроматографией анализируемых образцов, способом измерения аналитов и последующих мониторинговых оценок. Применение при таком варианте анализа метода ГХ-МС/МС и изотопно-меченых суррогатных внутренних стандартов повышает точность определения и статус методики до арбитражной.

Индикаторные конгенеры ПХБ

Индикаторные конгенеры (№ 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180, по ИЮПАК) характеризуются максимальным содержанием в гомо-

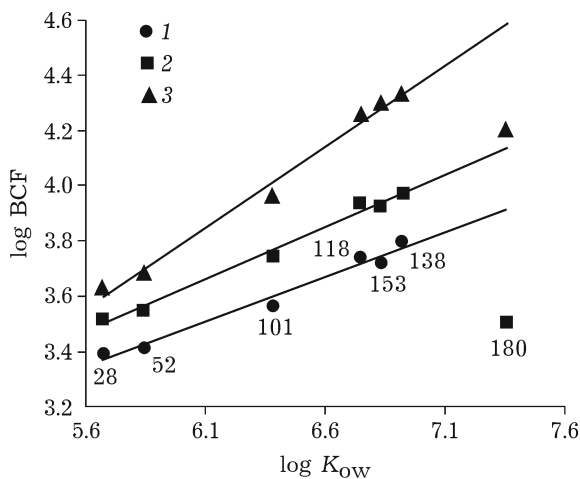


Рис. 3. Зависимость между накоплением индикаторных конгенов ($\log BCF$, коэффициент биоконцентрирования) и гидрофобных свойств ПХБ ($\log K_{ow}$, коэффициент распределения в системе октанол–вода). Значения BCF рассчитаны как отношения средних концентраций индикаторных конгенов в тканях *C. migratorius* различного возраста к их средним концентрациям в экстрактах верхнего горизонта воды (5–200 м) для трех котловин озера воды ($n = 18$). Возраст *C. migratorius*, лет: 1 – 3–4 ($k = 0.3249$, $R^2 = 0.9789$, $n = 8$), 2 – 5–6 ($k = 0.3813$, $R^2 = 0.9872$, $n = 15$), 3 – 7 ($k = 0.5895$, $R^2 = 0.9899$, $n = 4$). В рыбах в возрасте до 5 лет уровень накопления конгенов № 180 недостаточен для количественного определения $\log K_{ow}$.

логических группах ПХБ и идентифицированы во всех пробах байкальской воды и в образцах байкальского омуля, за исключением конгенов №180. Последний обнаружен только в воде из южной котловины озера и в рыбах старше 5 лет. В пробах воды суммарная концентрация индикаторных конгенов (Σ_7 ПХБ) составляет 0.43–2.2 нг/дм³, в образцах омуля – 4.7–15 нг/г сырой массы (56–270 нг/г липидов). Отмечено, что вклад Σ_7 ПХБ в суммарную концентрацию всех обнаруженных конгенов равен 28–37 % для проб воды и 34–50 % – для проб омуля (возраст 5–6 лет). Причем вклад Σ_7 ПХБ характеризуется малым разбросом от среднего значения для серии исследованных образцов ($n = 30$ (вода) и 16 (омуль); относительная дисперсия $S_r = 8.0$ % для проб воды и $S_r = 5$ % для образцов омуля).

Ряд индикаторных конгенов характеризуется широким диапазоном гидрофобных свойств ($\log K_{ow} = 5.67$ – 7.36 [30]) и уровень их накопления в тканях рыб соответствует их гидрофобности (рис. 3). По этой причине конгенеры № 118, 153 и 138 выделяются максимальным концентрированием в рыбах, тогда как в пробах воды доминируют конгенеры № 28 и 52 и, как следствие, профили конгенов в тканях рыб не отражают их соотношение в экстрактах образцов воды. Рост доли конгенов № 101, 118, 153 и 138 в тканях рыб с увеличением возраста особей может быть связан не только с гидрофобными свойствами ксенобиотиков, но и с более быстрым метаболизмом конгенов с низкой степенью хлорирования [31], учитывая подобный рацион питания омуля в течение первых семи лет жизни [32]. Минимальный уровень накопления в омуле конгенов № 180, отличающегося максимальным значением $\log K_{ow}$, связывают с барьерами, которые возникают при его прохождении через липидные мембраны клеток вследствие структурных особенностей ксенобиотика, и (или) с проблемами абсорбции из-за его низкой растворимости в воде [33, 34].

Оценка современного уровня концентраций ПХБ в Байкале

По данным мониторинга, проведенного в 2015 г., за период с 1991 г. в верхнем водном слое Байкала максимальные концентрации

ТАБЛИЦА 3

Содержание конгенов ПХБ в воде озер мира, нг/дм³

География объектов	Годы	ПХБ	Лит. ссылка
Земля Виктория, Антарктика	2011–2012	Σ_{127} : 0.046–0.143	[38]
Норвежская Арктика	1999	Σ_{12} : 0.023–0.129	[39]
Высокогорные озера Европы	2000–2001	Σ_7 : 0.048–0.123	[40]
Гималаи	2007	Σ_5 : 0.02–0.45	[41]
оз. Байкал, Россия	2015	Σ_{24-34} : 1.4–7.2 Σ_7 : 0.43–2.2	Настоящая работа
Комо, Италия	2007	Σ_7 : 0.30	[42]
Каспийское море, Россия	2002	Σ_6 : 0.10–7.3	[43]
оз. Байяндянь, Китай	2008	Σ_{39} : 19–132	[44]

Σ ПХБ выросли в 3.5 раза, минимальные – почти в 70 раз, за счет увеличения концентраций Σ ПХБ в водах северной оконечности Байкала (станции 16–17, см. рис. 1). В настоящее время нет единого критерия для оценки загрязнения вод ПХБ. Согласно временному экологическому стандарту качества (EQS), концентрация ПХБ в поверхностных водах на территории ЕЭС не должна превышать 1 нг/дм³ [35]. По нормативам, установленным в России, содержание ПХБ в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не должно быть превышать 1000 нг/дм³, но в водоемах, имеющих рыбохозяйственное значение, присутствие ПХБ не допускается [36]. В соответствии с нормами Агентства по охране окружающей среды США [37], ПХБ в воде в концентрации менее 14 нг/дм³ не представляют опасности для гидробионтов и здоровья человека. Тем не менее следует констатировать, что уровень ПХБ в воде Байкала в современный период выше, чем в озерах Антарктики и Арктики, но сопоставим или значительно ниже, чем содержание ПХБ в воде континентальных озер – Комо (Италия), Каспийское море (северная часть, Россия), Байяндянь (Китай) (табл. 3).

Оценка уровня накопления ПХБ в байкальском омуле проведена по концентрации Σ_7 ПХБ. Для сравнения взят близкий по таксономическому положению к байкальскому омулю вид – кумжа (*Salmo trutta*), причем выбранные особи сопоставимы по возрасту и содержанию в тканях липидов. Близкие концентрации Σ_7 ПХБ в байкальском омуле и кум-

же (рис. 4) могут указывать на сопоставимое содержание биодоступных ПХБ в воде Байкала и высокогорных озер Южной и Центральной Европы, в которых обитает кумжа [45–47]. В тканях кумжы из оз. Изео (Lake Iseo) и Эндин (Lake Endine), расположенных в промышленных районах Северной Италии [48], величина Σ_7 ПХБ в 3–7 раз выше по сравнению с таковой для байкальского омуля (2.600, 1.100 и 330 нг/г липидов соответственно).

Постоянный мониторинг концентрации ПХБ в тканях байкальского омуля необходим не только для контроля чистоты вод Байкала, но и для контроля качества этого вида

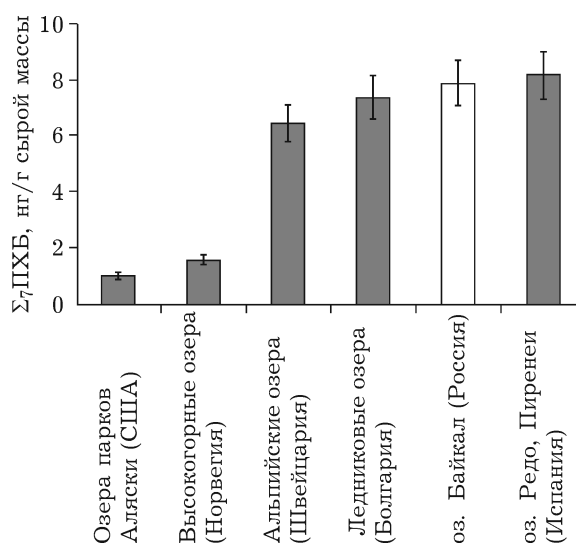


Рис. 4. Концентрация Σ_7 ПХБ в кумже из озер национальных парков Аляски США, высокогорных озер Норвегии [44], Южной и Центральной Европы [45–47], в омуле из оз. Байкал.

рыб, поскольку это один из основных продуктов питания у населения, проживающего на берегах озера. Диапазон концентраций ΣПХБ (0.01–0.04 мг/кг сырой массы) в омуле в 2015 г. более чем на порядок меньше максимально допустимого уровня ΣПХБ в рыбах, используемых в качестве продуктов питания (2.0 мг/кг сырой массы [27]). Содержание в Σ₇ПХБ байкальском омуле (4.7–17 нг/г сырой массы) в тот же период не превышало предел концентрации Σ₇ПХБ (75 нг/г сырой массы), установленный в ЕЭС для рыб, выловленных в пресноводных водоемах [49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена высокая неоднородность распределения ПХБ по водным горизонтам Байкала. Суммарные концентрации конгенеров ПХБ (от 24 до 34) варьируют в пределах 1.4–7.2 нг/дм³. Так как верхний водный слой (до 300 м) отражает содержание ПХБ в текущий момент времени, мониторинг этого водного горизонта будет отвечать задачам контроля поллютантов этого класса в водной экосистеме Байкала. Установлено, что концентрация ΣПХБ в верхнем слое воды Байкала сопоставима или значительно ниже по сравнению с таковой в воде континентальных озер мира, но выше, чем в озерах Арктики и Антарктики. Показано, что соотношение гомологических групп ПХБ и индикаторных конгенеров в пелагиали Байкала подобно и характеризуется доминированием три-, тетра- и пентахлорированных бифенилов, а это указывает на дальний атмосферный перенос как на основной источник ПХБ. Для биомониторинга ПХБ в водах Байкала предложен байкальский омуль, отвечающий основным критериям биомонитора. Близкий уровень накопления Σ₇ПХБ в байкальском омуле и в кумже из высокогорных озер Южной и Центральной Европы свидетельствует о сопоставимых количествах биодоступных ПХБ в воде данных озер. Результаты исследования, полученные в настоящей работе, могут быть положены в основу современной системы мониторинга ПХБ в водной экосистеме Байкала.

Работа выполнена в Байкальском аналитическом центре коллективного пользования СО РАН

в рамках базового бюджетного финансирования (проект № 0345–2014–0007, № гос. рег. 01201353446).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях.
URL: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf. (Дата обращения: 18.06.2016).
- 2 Майстренко В. Н., Клюев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
- 3 Бобовникова Ц. И., Вирченко Е. П., Дибцева А. В., Яблоков А. В., Солнцева Г. Н., Пастухов Д. В. // Гидробиол. журн. 1986. Т. 22 (2). С. 63–66.
- 4 Малахов С. Г., Бобовникова Ц. И., Сиверина А. В., Дибцева А. В. // Тез. докл. III междунар. симп. “Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы”. Л.: Гидрометеиздат, 1986. Т. 2. С. 113–122.
- 5 Kucklick J. R., Bidleman T. F., McConnell L. L., Walla M. D., Ivanov G. P. // Environ. Sci. Technol. 1994. Vol. 28. P. 31–37.
- 6 Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R. // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29. P. 792–801.
- 7 Kucklick J. R., Harvey H. R., Ostrom P. H., Ostrom N. E., Baker J. E. // Toxicol. Chem. 1996. Vol. 15. P. 1388–1400.
- 8 Грачев М. А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 156 с.
- 9 McConnell L. L., Kucklick J. R., Bidleman T. F., Ivanov G. P., Chernyak S. M. // Environ. Sci. Technol. 1996. Vol. 29. P. 792–801.
- 10 Nakata H., Tanabe S., Tatsukawa R., Amano M., Miyazaki N., Petrov E. A. // Environ. Sci. Technol. 1995. Vol. 29. P. 2877–2885.
- 11 Tanabe S., Niimi S., Minh T. B., Miyazaki N., Petrov E. A. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2003. Vol. 44. P. 533–545.
- 12 Отчет о научно-исследовательской работе “Роль региональных процессов в загрязнении озера Байкал и его регионов”. Тема 1.4.2.5. План НИР и ОКР. М.: Росгидромет, 2003. 21 с.
- 13 Отчет о научно-исследовательской работе “Дать уточненную характеристику состояния озера Байкал и его бассейна в условиях продолжающегося загрязнения окружающей среды и действия глобальных факторов”. Тема 4.2.28. План НИР и ОКР. М.: Росгидромет, 2006. 29 с.
- 14 Отчет “Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 г.” М.: Росгидромет, 2010. 183 с.
- 15 Отчет “Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2010 г.”. М.: Росгидромет, 2011. 188 с.
- 16 Poliakova O. V., Lebedev A. T., Petrosyan V. S., Hanninen O., Rensoni A., Savva D., Walker C. // Toxicol. Environ. Chem. 2000. Vol. 75. P. 235–243.
- 17 Mamontov A. A., Mamontov E. A., Tarasova E. N., McLachlan M. S. // Environ. Sci. Technol. 2000. Vol. 34. P. 741–747.
- 18 Шелепчиков А. А., Черняк Ю. И., Бродский Е. С., Фешин Д. Б., Грассман Дж. А. // Сиб. мед. журн. 2012. № 3. С. 53–59.

- 19 Никонова А. А., Горшков А. Г. // ЖАХ. 2012. Т. 67 (1). С. 74–83.
- 20 Правдин И. Ф. Руководство по изучению рыб (преимущественно пресноводных). М.: Пищевая пром-сть, 1966. 376 с.
- 21 Чугунова Н. И. Руководство по изучению возраста и роста рыб. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 164 с.
- 22 Weiss R. F., Carmack E. C., Koropalov M. V. // Nature. 1991. Vol. 349. P. 665–669.
- 23 Peeters F., Kipfer R., Hohmann R., Hofer M., Imboden D. M., Kodenev G. G., Khozder T. V. // Environ. Sci. Technol. 1997. Vol. 31. P. 2973–2982.
- 24 Отчет стойкие органические загрязнители (СОЗ) на байкальской природной территории. Обнинск: НПО “Тайфун, 2015. 55 с.
URL: http://www.rpatyphoon.ru/upload/medialibrary/dbc/Baykal_otchet_2015.pdf. (дата обращения 18.06.2016).
- 25 Горшков А. Г., Дзюба Е. В., Кустова О. В., Никонова А. А., Мамонтов А. М., Хуторянский В. А. // Вода: химия и экология. 2015. № 8. С. 48–54.
- 26 Szlinder-Richert J., Barska I., Mazerski J., Usydus Z. // Marine Pollution Bulletin. 2009. Vol. 58. P. 85–92.
- 27 Blocksom K. A., Walters D. M., Jicha T. M., Lazorchak J. M., Angradi T. R., Bolgrien D. W. // Sci. Total Environ. 2010. Vol. 408. P. 1180–1189.
- 28 ГОСТ 31983–2012. Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Методы определения содержания ПХБ.
- 29 ISO 13876:2013(en). Soil quality – Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Gas Chromatography with Mass Selective Detection (GC-MS) and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection (GC-ECD). URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:13876:ed-1:v1:en> (дата обращения: 18.06.2016).
- 30 IARC. Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. Vol. 107. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France, 2015.
- 31 Fox K., Zauke G.P., Butte W. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 1994. Vol. 28. P. 99–109.
- 32 Никонова А. А., Дзюба Е. В., Горшков А. Г., Тягун М. Л. // Сб. статей “Состояние и проблемы искусственного воспроизводства рыбных запасов Байкальского региона”. Улан-Удэ: Издательский дом “ЭКОС”, 2008. С. 78–80.
- 33 Gobas F. A. P. C., Opperhuizen A., Hutzinger O. // Environ. Toxicol. Chem. 1986. Vol. 5. P. 637–646.
- 34 Gobas F. A. P. C., Zhang X., Wells R. // Environ. Sci. Technol. 1993. Vol. 27. P. 2855–2863.
- 35 INERIS. Données Technico-économiques sur les Substances Chimiques en France: Les polyChloro-Biphenyles (PCB). DRC-11-118962-11081A. 2011. P. 89. URL: <http://www.ineris.fr/substances/fr>. (дата обращения 18.06.2016).
- 36 Гос. комитет РФ по охране окружающей среды. Приказ от 13 апреля 1999 г. № 165. О рекомендациях для целей инвентаризации на территории российской федерации производств, оборудования, материалов, использующих или содержащих ПХБ, а также ПХБ-содержащих отходов.
URL: <http://www.dioxin.ru/doc/prikaz165.htm> (дата обращения 18.06.2016).
- 37 US EPA 440.5-88.006. 1998. Water Quality Standards Criteria Summaries: A Compilation of State/Federation Criteria.
URL: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html> (дата обращения 18.06.2016).
- 38 Vecchiato M., Zambon S., Argiriadis E., Barbante C., Gambaro A., Piazza R. // Microchem. J. 2015. Vol. 120. P. 26–33.
- 39 Fernandez P., Carrera G., Grimalt J. O. // Aquatic Sci. 2005. Vol. 67. P. 263–273.
- 40 Guzzella L., Poma G., De Paolis A., Roscioli C., Viviano G. // Environ. Pollution. 2011. Vol. 159. P. 2552–2564.
- 41 Villa S., Bizzotto E. C., Vighi M. // Environ. Pollution. 2011. Vol. 159. P. 932–939.
- 42 ЕСИМ “Единая государственная система информации об обстановке в мировом океане”. 2004.
URL: http://esimo.oceanography.ru/esp2/index/index/esp_id/2/section_id/8/menu_id/4218 (дата обращения 18.06.2016).
- 43 Dai G., Liu X., Liang G., Han X., Shi L., Cheng D., Gong W. // J. Environ. Sci. 2011. Vol. 23 (10). P. 1640–1649.
- 44 Ackerman L. K., Schwindt A. R., Massey Simonich S. L., Koch D. C., Lett T. F., Schreck C. B., Kent M. L., Landers D. H. // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. P. 2334–2341.
- 45 Schmid P., Kohler M., Gujer E., Zennegg M., Lanfranchi M. // Chemosphere. 2007. Vol. 67. P. 16–21.
- 46 Vives I., Grimalt J. O., Catalan J., Rosseland B. O., Battarbee R. W. // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38. P. 690–698.
- 47 Vives I., Grimalt J. O., Venture M., Catalan J., Rosseland B. O. // Environ. Pollution. 2005. Vol. 133. P. 343–350.
- 48 Consoli C., Gavazzeni G., Vitali A., Fedrizzi G., Menotta S. // L’Osservatorio. 2001 Vol. 4. P. 6–8.
- 49 Commission Regulation (EU). 2011. No 1259/2011.
URL: <http://eurex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:320:0018:0023:EN:PDF> (дата обращения 18.06.2016).