

УДК 504.054

МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОЗЕРА БАЙКАЛ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В РАЙОНЕ СБРОСА СТОЧНЫХ ВОД БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (БЦБК)

© 2012 г. Член-корреспондент РАН А. М. Никаноров, А. А. Матвеев, С. А. Резников,
В. С. Аракелян, Н. Н. Лукьянова

Поступило 03.10.2011 г.

Проблема сохранения экосистемы оз. Байкал особенно остро проявила себя после пуска в 1965 г. на южном побережье озера Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК). В 1996 г. Байкал был включен в список объектов Всемирного наследия ЮНЕСКО. В СССР и РФ был принят ряд правительственных постановлений по охране экосистемы оз. Байкал, по ограничению влияния антропогенного фактора на экосистему озера, однако значительных успехов здесь достигнуто не было. В озеро загрязняющие вещества продолжают поступать с речным стоком, через атмосферу и уже на протяжении почти 50 лет — путем сброса сточных вод БЦБК.

Росгидромет начал контроль за водами озера в районе комбината с первого года его существования, а с 1969 г. создал постоянную систему гидрохимического, геохимического и гидробиологического контроля, которая охватывает водную среду, донные отложения, атмосферные выпадения и воды рек, впадающих в озеро. Наблюдения проводили на станциях и пунктах (несколько сотен), расположенных на озере, а также на его южном и северном побережье (район влияния трассы БАМ), на Селенгинском мелководье, на относительно слабозагрязненных фоновых точках.

По мере развития химического анализа сложных органических соединений с 1980-х годов начали осуществлять первые определения полициклических углеводородов (ПАУ) в воде озера, сточных водах комбината и донных отложениях.

Основная цель контроля — установление суммарной концентрации ПАУ, наиболее опасных для природной среды озера, и бенз(а)пирена (БП) — одного из самых токсичных аренов. Последний является индикаторным показателем загрязнения ПАУ в сточных водах комбината, воде озера и

донных отложениях в районе сброса сточных вод БЦБК (полигон). Бенз(а)пирен не является основным загрязняющим веществом в зоне антропогенного влияния сточных вод сульфатно-целлюлозного производства комбината на экосистему озера. Однако БП образуется непосредственно в процессе термической обработки древесины при 300–400°C и во многом при мониторинге является важным индикаторным показателем загрязнения донных отложений на полигоне комбината [1].

Пробы донных отложений в районе сброса сточных вод комбината на полигоне площадью до 20 км² отбирали на 9–40 станциях с помощью дночерпателя Океан-0.05 (нержавеющая сталь) из поверхностного слоя донных отложений (пелогена) на глубине отбора 20–500 м. Пробы помещали в пластиковые пакеты и немедленно доставляли в лабораторию. Затем пробы высушивали при 105°C и сохраняли при комнатной температуре до анализа. Полициклические ароматические углеводороды экстрагировали из образцов донных отложений бензолом в течение 8 ч в аппарате Сокслета. Бензол отгоняли с помощью роторного испарителя, остаток очищали от посторонних примесей методом тонкослойной хроматографии.

Углеводороды отделяли смесью бензол–ацетон (1 : 1). Анализ ПАУ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с помощью прибора Perkin-Elmer 3В HPLC с УФ- и флуоресцентным детекторами. Элюент метанол–вода (90 : 10), скорость 1.0 мл · мин⁻¹, колонка Perkin-Elmer ODS-HS Sil-x-1 (25 × 0.26). Определяли содержание ПАУ с 4–5 и более циклами. Качество аналитической процедуры контролировали с помощью стандарта: после каждого цикла анализировали содержание ПАУ в стандартной смеси с близким к пробам содержанием ПАУ.

Наряду с методом ВЭЖХ БП (как индикаторный показатель группы ПАУ) количественно определяли спектрально-люминесцентным методом Шпольского в октане при –196°C с помо-

*Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону
Научно-производственное объединение "Тайфун",
Обнинск Калужской обл.*

Таблица 1. Распределение бенз(*a*)пирена в донных отложениях по различным критериям в районе сброса сточных вод БЦБК (полигон)

Характеристика	1981 г. (август)	1984 г. (март)	1985 г. (март)	1985 г. (август)	1986 г. (март)	1986 г. (август)	1988 г. (сентябрь)	2010 г. (июль)
Площадь полигона, км ²		9.3	17.7	15	17.9	20.3	20.1	15.5
Общее количество проб	9	20	37	35	35	41	40	30
Интервал значений (среднее значение, мкг/кг с.о.)	4.1–43.1 (18.2)	0.2–65.2 (7.4)	0.3–48.5 (9.1)	0.2–95.9 (24.7)	0.5–34.6 (10.6)	0.5–40.5 (15.7)	3.0–59.7 (18.6)	1–16 (5.3)
Число проб с умеренным загрязнением:								
в песках*	–	1 (0.5)	Отсутствует	1 (0.3)	2 (0.7)	1 (0.4)	2 (0.5)	4 (2.6)
в илах*	–	5 (2.4)	11 (5.7)	6 (3.6)	10 (5.4)	19 (9.5)	27 (13.5)	4 (1.8)
Число проб с высоким загрязнением:								
в песках*	–	16 (14.2)	15 (7.6)	18 (9.6)	18 (9)	9 (4.9)	8 (4.1)	4 (1.2)
в илах*	–	Отсутствует	4 (1.8)	1 (0.6)	1 (0.5)	2 (1)	3 (2)	Отсутствует
Площадь загрязнения, км ² , по превышению								
среднего значения**	–	2.2 (23.6)	5.3 (29.9)	5.9 (39.3)	7.1 (39.6)	8.5 (41.9)	7.3 (36.3)	3.05 (19.7)
фона**	–	Отсутствует	7.2 (40.7)	5.9 (39.3)	11.4 (63.7)	14.9 (73.4)	18.4 (91.5)	4.55 (29.3)
ПДК почвы (20 мкг/кг с.о.)**	–	0.5 (5.4)	2.6 (14.7)	6.9 (46)	2.9 (16.2)	6.7 (33)	5.2 (25.9)	Отсутствует
Концентрация на фоновых станциях, мкг/кг с.о.	–	Отсутствует	5.7	22.6	7.2	4.4	3.7	3.2

Примечания. В период 2009 г.–весна 2010 г. сброс сточных вод в озеро не проводили в связи с кратковременной приостановкой работы комбината. Прочерк означает, что число проб и площадь загрязнения не определяли. В скобках приведены: * площадь загрязнения, км²; ** процент от площади полигона.

стью внутреннего стандарта бенз[*g,h,i*]перилена. Использованные растворители, ацетон и бензол, имели спектроскопическую степень чистоты (“Chemapol”). *n*-Гексан и *n*-октан (“Реахим”) были дополнительно очищены активированным углем. В процессе предварительной подготовки и анализа проводили бланк-контроль [2], табл. 1.

В 1981–1988 гг. химико-аналитические определения ПАУ осуществляли в Институте химии АН Эстонии [2, 3], а в 2010 г. – в Институте проблем мониторинга Научно-производственного объединения “Тайфун”.

Химический анализ содержания БП в сточных водах комбината показал постоянное присутствие этого вещества в них в концентрациях 0.9–4.6 нг/л (среднее 2.1 нг/л).

Содержание БП в донных отложениях полигона составляет 1.6–5.5% от суммарного содержания 20 идентифицированных ПАУ или (в абсолютных значениях) 0.2–95.9 мкг/кг с.о. (сухого осадка). Согласно шкале сравнительной оценки загрязненности донных отложений бенз(*a*)пиреном внутриконтинентальных водоемов, разрабо-

танной в Институте химии АН Эстонии, фоновая концентрация для песков не должна превышать 2 мкг/кг с.о., для глинистых илов – 5 мкг/кг с.о.; умеренная концентрация – соответственно 2–5 и 5–30 мкг/кг с.о.; на сильнозагрязненных участках – соответственно более 5 и более 30 мкг/кг с.о. [4].

Как правило, БП в большей степени обнаруживаются в донных отложениях водоемов с повышенным содержанием пелитовых частиц. Попадая со сточными водами комбината в прибрежную часть озера, это соединение вследствие малой растворимости и большой устойчивости аккумулируется вдоль южного побережья озера, накапливаясь под влиянием гидродинамического и других факторов в определенных участках озерного дна. Бенз(*a*)пирен в совокупности с другими химическими веществами, сбрасываемыми со сточными водами, представляет постоянную угрозу для донных и придонных гидробионтов. Параллельный контроль за состоянием бентосных организмов и за микробиологическим состоянием донных отложений свидетельствует о сни-

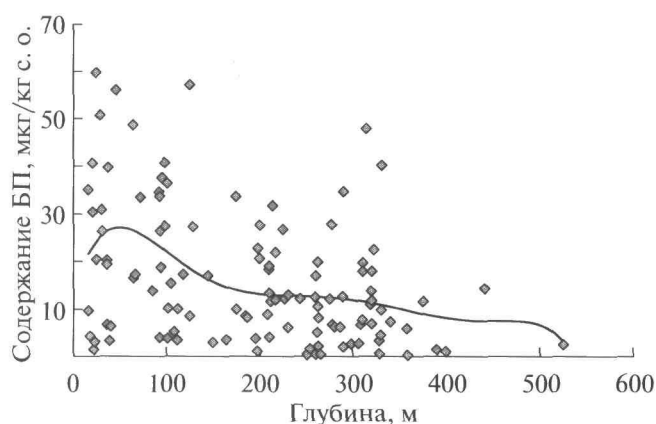


Рис. 1. Концентрирование бенз(а)пирена в донных отложениях в зависимости от глубины отбора проб в районе сброса сточных во БЦБК (полигон).

жени численности и видового состава первых, а также о росте содержания гетеротрофной микрофлоры.

Полученные результаты показывают, что концентрация БП в донных отложениях уменьшается с глубиной по мере удаления от источника сброса сточных вод. Не выявлено четкой зависимости концентрации БП от содержания пелитовой фракции в донных отложениях. Данные анализов гранулометрического состава показали, что содержание пелитовой фракции в донных отложениях в целом растет с глубиной в направлении основного переноса взвешенного материала от места его массивного поступления через подводный сброс сточных вод комбината в восточном направлении. Однако абсолютный рост содержания этой фракции прекращается после достижения глубин 200–300 м. Концентрация БП с глубиной также уменьшается, проходя через максимум содержания на глубине в пределах 50–100-метровых изобаты. Этот вывод отличается от классического положения литолого-геохимической дифференциации осадочного материала в крупных водоемах, разработанного академиком Н.М. Страховым, но соответствует исследованиям И.А. Немировской [5]. Автор работы [5] пишет: “Эта зависимость нарушается в области лавинной седиментации и в местах массивного поступления углеводородов. Поэтому илистые осадки могут быть загрязнены даже в меньшей степени по сравнению с песчанистыми. Основная масса антропогенных углеводородов концентрируется в донных осадках в области маргинальных фильтров и не попадает в открытые морские воды”.

Следует отметить при этом высокую “пятнистость” содержания БП в пределах глубин 50–400 м (рис. 1). Неравномерность содержания пелитовой

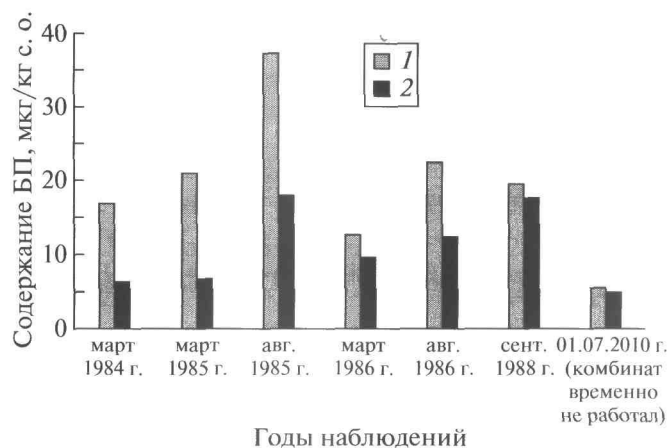


Рис. 2. Среднее содержание бенз(а)пирена в донных отложениях для различных глубин в районе сброса сточных вод БЦБК (полигон).

Глубина, м: менее 100 (1), более 100 (2).

фракции на этих глубинах относительно больше, чем колебания концентраций БП. Это подтверждается их корреляционными связями. Для установления зависимости содержания БП в донных отложениях полигона от глубины отбора проб определяли коэффициент корреляции, который составлял -0.39 , а от гранулометрического состава донных отложений литологических типов (содержание пелитовой фракции) — -0.16 .

В целом средний уровень концентрации БП от максимального содержания на глубинах 50–100 м (диапазон 0.2–95.9, среднее значение 13.7 мкг/кг с.о.) уменьшается в 5–6 раз по сравнению с содержанием на глубинах ~500 м (рис. 2). Мы считаем приведенные выше факты определенного концентрирования ПАУ–БП в донных отложениях в районе сброса сточных вод комбината принципиально важным выводом данного исследования. Величины абсолютного содержания БП в донных отложениях полигона, определенные в 1981–1988 гг. и 2010 г., сопоставимы с данными 1997 г., приведенными в работе Л.И. Бельих и др. [6].

Данные, полученные в июле 2010 г., показывают снижение содержания БП в донных отложениях, что отразилось на абсолютных значениях (последняя графа в табл. 1); это связано с приостановкой работы комбината в 2009–2010 гг.

Бенз(а)пирен является общепризнанным индикаторным показателем опасных токсических веществ, входящих в семейство ПАУ, но оценивать общую загрязненность донных отложений только по одному показателю не вполне корректно. Суммарное содержание 20 индивидуальных аренов ПАУ в 2010 г. варьировалось от 4 до 5643 мкг/кг с.о., среднее значение составляло 1394 мкг/кг с.о. Механизм концентрирования ПАУ, в том числе и

БП, в донных отложениях в районе исследуемого полигона в целом аналогичен. Из 30 отобранных проб на полигоне в 2010 г., в 63% проб было зафиксировано превышение уровня в 1000 мкг/кг с.о. В районах с постоянным поступлением загрязняющих веществ суммарная концентрация ПАУ в донных отложениях обычно составляет больше 1000 мкг/кг с.о., при величинах более 4000 мкг/кг с.о. донные отложения становятся токсичными [5]. При концентрации ПАУ в донных отложениях водоемов в диапазоне 3000–5000 мкг/кг с.о. и выше придонные рыбы подвержены заболеваниям канцерогенного и мутагенного характера. По нормам ООН, донные отложения, в которых концентрация ПАУ составляет более 500 мкг/кг с.о., считаются умеренно загрязненными, а при концентрации более 1000 мкг/кг с.о. — сильнозагрязненными [7].

Актуальная проблема репрофилирования БЦБК обсуждается уже десятки лет на всех уровнях, вплоть до правительственного. Однако, кроме *рекомендаций* о закрытии комбината, о переходе его производства на замкнутый цикл и выпуске иной продукции, никаких решений принято не было. Следует заметить, что в мировой лимнологической практике есть впечатляющие примеры комплексного решения подобных проблем, например относительное восстановление экологического состояния Великих озер в США.

Многолетние исследования динамики состояния и уровня загрязнения донных отложений оз. Байкал показали, что для озера характерны существенные особенности распределения и концентрирования бенз(а)пирена и полициклических ароматических углеводородов в донных от-

ложениях в районе сброса сточных вод БЦБК. Данные контроля за содержанием ПАУ и БП в донных отложениях в районе БЦБК, полученные в 2010 г., указывают на необходимость повышенного внимания к оценке уровня загрязненности по этим показателям. Согласно нормам ООН, уровень сильного загрязнения донных отложений ПАУ, определенный в июле 2010 г., по числу проб и размерам площади сильного загрязнения полигона был в 1.5–2 раза выше, чем согласно шкале оценок только по БП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дикун П.Л., Костенко Л.Д., Ливеровский А.А. и др. В кн.: Растения и химические канцерогены. Л.: Наука, 1979. С. 171–173.
2. Kirso U., Irha N., Paalme L., et al. // Polycyclic Aromatic Compounds. 2002. V. 22. P. 715–728.
3. Курсо У.Э., Матвеев А.А., Паальме Л.П. и др. В кн.: Проблемы экологии Прибайкалья. Иркутск, 1988. С. 76.
4. Трапидо М.А. Распределение канцерогенных ПАУ и мониторинг водной среды (на примере водоемов Прибалтийского региона) Автореф. дис. канд. биол. наук. Л., 1985. 20 с.
5. Немировская И.А. В кн.: Геология, география и экология океана. Ростов н/Д, 2009. С. 243–246.
6. Белых Л.И., Пензина Э.Э., Попов Л.Г. и др. // Вод. ресурсы. 1997. Т. 24. № 6. С. 734–739.
7. Никаноров А.М., Страдомская А.Г., Иваник В.М. Локальный мониторинг загрязнения водных объектов в районах высоких техногенных воздействий топливно-энергетического комплекса. СПб.: Гидрометеоздат, 2002. 134 с.