

**Г.С. ШИРАПОВА, В.В. ТАРАСКИН, Е.Ц. ПИНТАЕВА, Л.Д. РАДНАЕВА,  
С.В. ЖИГЖИТЖАПОВА, Ц.Ж. БАЗАРЖАПОВ, Е.П. НИКИТИНА,  
В.С. БАТОМУНКУЕВ, А.К. ТУЛОХОНОВ**

Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия, gshira@yandex.ru, vvtaraskin@binm.ru,  
e-pintaeva@yandex.ru, radld@mail.ru, zhig2@yandex.ru, btsog@yandex.ru, lenauude@mail.ru,  
bvalentins@binm.ru, aktulohonov@binm.ru

### **СОДЕРЖАНИЕ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В УСТЬЕВЫХ ЗОНАХ РЕК СЕЛЕНГИ, БАРГУЗИНА И ВЕРХНЕЙ АНГАРЫ – ОСНОВНЫХ ПРИТОКОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ**

*Устья рек относятся к наиболее уязвимым объектам озерной системы, которые в первую очередь откликаются на природные и антропогенные изменения речного стока и уровня озера. Представлены результаты исследования содержания стойких органических загрязнителей в устьевых зонах рек Селенги, Баргузина и Верхней Ангары. В образцах природной воды, отобранных в период зимней межени 2022 г., определены содержание и профили хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов. В результате анализа данных, полученных методом газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией в режиме мониторинга множественных реакций, установлены закономерности распределения и пути поступления стойких органических загрязнителей в основные притоки оз. Байкал. Выявлено, что загрязнение вод основных притоков озера хлорорганическими пестицидами невысоко, содержание полихлорированных бифенилов носит «следовый» характер и не превышает пределы обнаружения. Анализ происхождения полиароматических углеводородов в устьевых зонах имеет важное значение, поскольку, кроме антропогенных, существуют и их природные источники. В связи с этим были проанализированы соотношения концентраций индивидуальных полиароматических углеводородов, которые являются маркерами источников их поступления в окружающую среду. Полиароматические углеводороды в природной воде устьевых зон основных притоков оз. Байкал имеют смешанный генезис (пирогенного и петрогенного характера), однако большая часть пирогенного происхождения. Полученные данные по качественному и количественному составу стойких органических загрязнителей могут быть использованы для региональных эколого-геохимических и эколого-гигиенических оценок состояния природной среды, выявления источников антропогенного воздействия на природную среду и оценки экологического риска.*

**Ключевые слова:** метод газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией, хроматографические профили, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, полиароматические углеводороды, источники поступления.

**G.S. SHIRAPOVA, V.V. TARASKIN, E.Ts. PINTAEVA, L.D. RADNAEVA,  
S.V. ZHIGZHITZHAROVA, Ts.Zh. BAZARZHAPOV, E.P. NIKITINA,  
V.S. BATOMUNKUEV, A.K. TULOKHONOV**

Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
670047, Ulan-Ude, ul. Sakhyanovoi, 6, Russia, gshira@yandex.ru, vvtaraskin@binm.ru,  
e-pintaeva@yandex.ru, radld@mail.ru, zhig2@yandex.ru, btsog@yandex.ru, lenauude@mail.ru,  
bvalentins@binm.ru, aktulohonov@binm.ru

### **CONTENT OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN THE ESTUARIES OF THE SELENGA, BARGUZIN AND UPPER ANGARA RIVERS: THE MAIN TRIBUTARIES OF LAKE BAIKAL**

*The estuaries of the rivers are the most vulnerable objects of the lake system, which first of all respond to natural and anthropogenic changes of the river flow and lake level. Results from studying the content of persistent organic pollutants in the estuaries of the Selenga, Barguzin and Upper Angara rivers are presented. The content and profiles of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons were determined in the natural water samples taken during the winter*

*low-water period of 2022. The analysis of the data obtained by gas chromatography with tandem mass spectrometry in the mode of multiple reaction monitoring established the regularities of distribution and pathways of entry of persistent organic pollutants into the main tributaries of Lake Baikal. It was found that the pollution of waters of the main tributaries of the lake by organochlorine pesticides is not high, and the content of polychlorinated biphenyls is "trace" in nature and does not exceed the detection limits. Analysis of polyaromatic hydrocarbons origin in the estuaries is important because, apart from anthropogenic sources, there are also their natural sources. In this connection, we analyzed the ratios of concentrations of individual polyaromatic hydrocarbons, which are markers of the sources of their entry into the environment. Polyaromatic hydrocarbons in the natural water of the estuarine zones of the main tributaries of Lake Baikal have a mixed genesis (pyrogenic and petrogenic), but most of them are of pyrogenic origin. Data obtained for the qualitative and quantitative composition of persistent organic pollutants can be used for regional ecological-geochemical and ecological-hygienic assessments of the natural environment, identification of sources of anthropogenic impact on the natural environment and environmental risk assessment.*

**Keywords:** gas chromatography method with tandem mass spectrometry, chromatographic profiles, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons, sources of input.

## ВВЕДЕНИЕ

Природные воды служат интегральными индикаторами накопления стойких органических загрязнителей (СОЗ) в водных экосистемах. Наибольшую опасность среди них представляют следующие соединения: хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полиароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) и др. [1]. Поверхностные воды отражают текущее загрязнение водной экосистемы, так как поллютанты поступают в водоемы с поверхностными и грунтовыми стоками с сельскохозяйственных территорий и населенных пунктов, а также с атмосферными осадками. Это приводит к прогрессирующему ухудшению качества воды и, как следствие, к снижению качества питьевого и хозяйственного водопользования.

Устьевые области рек — это «пограничные» районы между приемным водоемом и речными бассейнами, которые формируются в результате сложных гидролого-морфологических, гидрохимических, биологических устьевых процессов. В результате природных изменений, а также усиливающейся антропогенной нагрузки на стоки рек и уровни водоемов наблюдается перестройка режима устьевых областей многих рек мира.

Водосборы основных притоков оз. Байкал — рек Селенги, Баргузина, Верхней Ангары — являются самыми крупными по протяженности, стоку воды и наносов и выделены в Большую питающую провинцию Байкала. Водосборы указанных рек занимают около 90 % площади бассейна озера: Селенги (82 %), Баргузина (3,8 %), Верхней Ангары (3,9 %). Устья рек относятся к наиболее уязвимым объектам озерной системы, которые в первую очередь откликаются на природные и антропогенные изменения речного стока и уровня озера [2].

Работы по исследованию содержания и распределения СОЗ в экосистемах оз. Байкал и Байкальского региона проводились несколькими группами ученых с конца 1980-х гг. Установлены уровни СОЗ в различных объектах окружающей среды оз. Байкал и территории его водосбора — в атмосферном воздухе, природной воде, почве, донных отложениях и биоте [3–11], однако сведений о содержании СОЗ в устьевых зонах рек Селенги, Баргузина и Верхней Ангары нет. Целью работы стало определение содержаний СОЗ (ХОП, ПХБ и ПАУ) в устьевых зонах основных притоков оз. Байкал. Достоверная информация об уровнях загрязнения СОЗ устьевых зон основных притоков оз. Байкал в периоды различной водности, а также анализ путей поступления загрязнителей необходимы для дальнейшего мониторинга состояния, анализа и прогнозирования состояния уникальной экосистемы озера и дальнейших региональных эколого-геохимических и эколого-гигиенических оценок для принятия эффективных мер по сохранению экосистемы оз. Байкал.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования выбраны устьевые зоны основных притоков оз. Байкал: рек Селенги, Верхней Ангары и Баргузина. Для исследования отобраны образцы поверхностной и придонной природной воды (12 проб) (глубина 20–40 м) в период зимней межени (февраль–март 2022 г.) (рис. 1). Пробы объемом 2 л консервировали добавлением концентрированной HCl из расчета 1 мл кислоты на 1 л воды. Подготовка проб состояла в экстракции СОЗ хлористым метиленом (особо чистый) по 50 мл трехкратно. Полученные экстракты объединяли, растворитель отгоняли на ротационном испарителе при пониженном давлении и температуре 40–45 °С и растворяли в 1 мл ацетона.

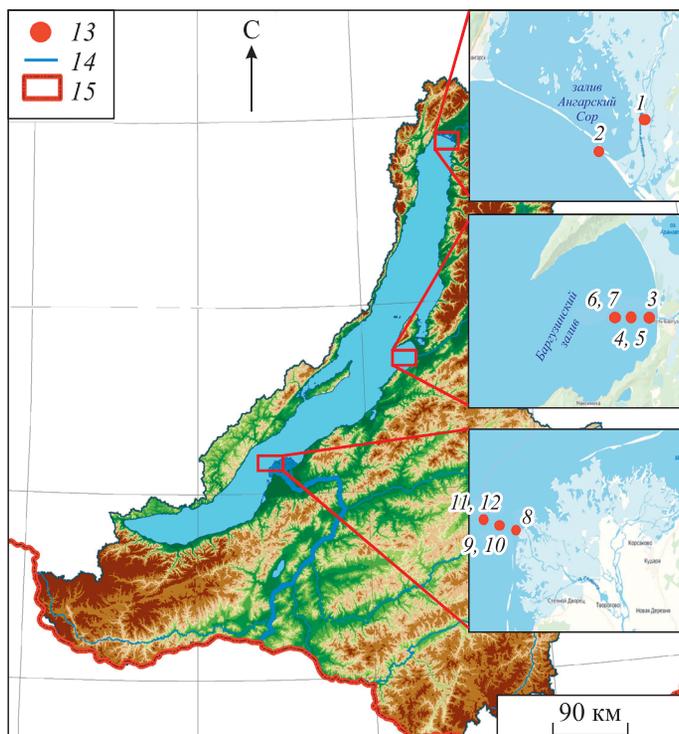


Рис. 1. Карта станций пробоотбора.

Верхняя Ангара: 1 — устье, 2 — 1 км; Селенгинское мелководье: 3 — 1 км, 4 — 3 км, верх, 5 — 3 км, дно, 6 — 5 км, верх, 7 — 5 км, дно; Селенгинское мелководье: 8 — центр, 1 км, 9 — центр, 5 км, верх, 10 — центр, 5 км, дно, 11 — центр, 7 км, верх, 12 — центр, 7 км, дно. 13 — точки отбора проб. 14 — р. Селенга. 15 — государственная граница.

Стандарты CO<sub>2</sub> и экстракты образцов анализировали согласно рекомендациям EPA 8270 методом газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ГХ/МС/МС, 7890В/7000С, Agilent, США). Система укомплектована новыми расширенными инструментами оптимизации функции мониторинга множественных реакций (MRM) и базой данных по пестицидам и загрязнителям окружающей среды. Целевые аналиты на хроматограмме определяли по абсолютному времени удерживания. Количественный анализ целевых соединений проводили с использованием коэффициентов отклика

(RF) по предварительно валидированному методу (специфичность, линейность, правильность, сходимость, внутрилабораторная воспроизводимость, предел обнаружения (ПО) и предел количественного определения) [12]. Предел обнаружения метода был принят равным трехкратному значению стандартного отклонения (СО) среднего значения лабораторного фона (СО холостых лабораторных опытов,  $n = 9$ ). ПКО приняли как среднее значение лабораторного фона плюс 10 СО. Степень извлечения варьировалась от 86 до 114 %. Условия работы ГХ/МС системы приведены в табл. 1, ион-предшественник, ион продукта и энергия столкновения целевых 48 СО<sub>2</sub>, используемых для количественной оценки, приведены в табл. 2. Валидацию метода проводили с применением стандартов Sigma-Aldrich: EPA 8310 PAH Mix, EPA 625/CLP Organochlorine Pesticide Mix, DCMA PCB Mixture, Hexachlorobenzene solution, Phenanthrene-d10 и 4,4'-Dibromobiphenyl.

Таблица 1

Условия работы методом газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией

Параметр		Рабочие значения ГХ/МС/МС
ГХ	Температура колонки (начальная), °С	70
	Газ-носитель	Гелий (99,9999 %)
	Газ подавления	Азот (99,999 %)
	Объем вводимой пробы, мкл	1
	Режим ввода пробы	Без деления потока
	Средняя скорость потока, см/с	52,9
	Температура термостата, °С	70 (удерживание 2 мин); 70–150 (25 °С/мин); 150–200 (3 °С/мин <sup>-1</sup> ) 200–280 (8 °С/мин <sup>-1</sup> , удерживание 10 мин)
МС	Температура испарителя, °С	280
	Температура интерфейса, °С	280
	Температура источника ионов, °С	300

Примечание. ГХ — газовая хроматография, МС — масс-спектрометрия.

Таблица 2

## Время удерживания и условия работы МС в режиме мониторинга множественных реакций (MRM)

СОЗ	RT <sup>a</sup> , мин	MRM-1 (CE) <sup>b</sup>	MRM-2 (CE) <sup>b</sup>
1	2	3	4
Хлорорганические пестициды			
α-ГХЦГ	11,922	219,8>183,5(5)	216,9>181,5(5)
ГХБ	12,196	283,8>248,8(10)	283,8>213,9(5)
β-ГХЦГ	13,031	217>181,5 (5)	181,1>145,1(15)
γ-ГХЦГ	13,282	216,9>181(5)	181>145(15)
δ-ГХЦГ	14,369	217>181,1(5)	181,1>145,1(15)
Гептахлор	16,593	272,3>238,9(15)	271,7>236,9(15)
Альдрин	18,307	262,9>192,9(35)	254,9>220(20)
Экзопоксид гептахлора	20,507	354,8>262,9(15)	352,8>262,9(15)
Хлордан-транс (γ)	21,821	372,8>265,8(15)	271,7>265,8(15)
Эндосульфан I (α)	22,427	194,9>160(5)	194,9>159(5)
Хлордан-цис (α)	22,646	372,9>265,9(15)	271,9>236,9(15)
п,п'-ДДЭ	23,694	315,8>246(15)	246,1>176,2(30)
Диэльдрин	23,869	277>241(5)	262,9>193(35)
Эндрин	24,596	262,8>193(35)	244,8>173(30)
Эндосульфан II (ω)	25,002	206,9>172(15)	194,9>158,9(15)
п,п'-ДДД	25,557	236,9>165,1(20)	234,9>165,1(20)
Эндрин альдегид	25,767	278,9>209(30)	249,9>217,9(30)
Эндосульфан сульфат	26,623	273,8>237(15)	271,9>237(15)
п,п'-ДДТ	26,865	237>165,2(20)	235>165,2(20)
Эндрин кетон	28,095	316,8>100,8(10)	316,8>280,7(5)
п,п'-Метоксихлор	28,759	227>169,1(25)	227>141,1(40)
Полихлорированные бифенилы			
2-хлоробифенил	8,528	188>153,1(10)	188>152,1(10)
3,3-дихлоробифенил	13,401	224>152,1(20)	222>152,1(20)
2,4',5'-трихлоробифенил	15,240	258>186(25)	256>186(25)
2,2',4,4'-тетрахлоробифенил	18,076	291,9>221,9(30)	289,9>219,9(30)
4,4-дибромдифенил (стандарт)	19,273	312>152,3(15)	152,3>126,2(25)
2,3',4,5',6-пентахлоробифенил	21,312	325,9>255,9(30)	253,9>184(30)
2,2',3,3',6,6'-гексахлоробифенил	24,000	361,9>289,9(30)	359,9>289,9(30)
2,2',3,4,5,5',6-гептахлоробифенил	27,540	393,8>358,8(25)	393,8>323,8(25)
2,2',3,3',4,4',5,5'-октахлоробифенил	31,564	427,8>392,8(15)	427,8>357,8(30)
2,2',3,3',4,4',5,5',6-нонахлоробифенил	32,515	463,8>391,7(30)	461,8>391,7(30)
Декахлоробифенил	33,373	497,7>427,7(30)	495,8>427,7(30)
Полиароматические углеводороды			
Нафталин	5,327	128>102 (20)	128>78 (20)
2-Метилнафталин	6,232	142>141 (15)	141>115 (15)
1-Метилнафталин	6,396	142>141 (15)	141>115 (20)
Аценафтилен	7,536	152>126 (30)	152>102 (30)
Аценафтен	8,383	153>127 (30)	152>126 (30)
Флуорен	10,327	166>165 (15)	165>164 (20)
Фенантрен-D10	13,556	188>186 (15)	188>160 (20)
Фенантрен	13,653	178>152 (25)	176>150 (25)
Антрацен	13,819	178>152 (25)	178-151 (30)
Флуорантен	20,618	202>152 (30)	201>200 (15)
Пирен	21,985	201>200 (15)	200>174 (15)
Хризен	27,920	228>226 (30)	113>112 (10)
Бенз(а)антрацен	27,933	228>226 (30)	114>101 (10)

1	2	3	4
Бензо(б)флуорантен	31,987	252>250 (35)	126>113 (10)
Бензо(к)флуорантен	31,995	252>250 (35)	126>113 (10)
Бенз(а)пирен	32,934	252>250 (35)	125>124 (10)
Перилен	33,875	252>250 (30)	126>125 (10)
Дибензо(а,һ)антрацен	37,525	278>273 (35)	125>124 (10)
Индено(1,2,3-сd)пирен	37,791	138>137 (10)	137>136 (15)
Бензо(г,һ,і)перилен	38,792	138>137 (15)	137>136 (15)

Примечание. <sup>a</sup>RT: время удерживания, <sup>b</sup>MRM (CE): мониторинг множественных реакций (энергия соударений), ионы, полученные MRM-1, использованы для количественного определения, а ионы, полученные MRM-2, использованы для подтверждения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования распределения СОЗ в поверхностной и придонной воде в устьевых зонах рек Селенги (Селенгинское мелководье — СМ), Верхней Ангары (ВА) и Баргузина (Баргузинский залив — БЗ) представлены в табл. 3.

**ХОП.** Содержание ДДТ в поверхностной воде устьевой зоны Верхней Ангары было незначительное и составило 0,001 нг/л, что не превышало ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (100 мкг/л) и водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,00001 мг/л) [13, 14]. Присутствие в исследованных образцах соединений, которые ранее практически не применялись в РФ («следы» альдрина, дильдрина, эндринов), а также ГХЦГ, вероятно, связано с процессами глобального атмосферного переноса. Значения ХОП невысоки, что, возможно, связано с периодом многоводности и отбором проб в полуденный период.

**ПХБ** в исследованных образцах природной воды носят «следовый» характер.

**ПАУ.** Согласно рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), общая концентрация приоритетных ПАУ в питьевой воде не должна превышать 0,2 мкг/л при концентрации бенз(а)пирена не более 10 нг/л [13, 15]. Для определения происхождения ПАУ были использованы различные соотношения концентраций характерных индивидуальных ПАУ — маркеры, позволяющие идентифицировать источники и те или иные процессы их поступления в окружающую среду. Анализ соотношений основан на различиях в стабильности «кинетических» и «термодинамических» изомеров ПАУ. К пиролитическим источникам относятся процессы неполного сгорания органического вещества (каменный уголь, нефть, растительные остатки, древесина), а также выбросы двигателей внутреннего сгорания. Петрогенные источники — процессы трансформации растительного вещества (ископаемые нефть, газ, продукты их переработки, а также процессы современного диагенеза). Среди источников пирогенных ПАУ можно выделить следующие: вулканизм; сжигание различных видов нефти и нефтепродуктов; сжигание материалов растительного происхождения (древесина, травянистая растительность, торф, уголь). Пирогенные ПАУ образуются при температурном воздействии на крупные молекулы, присутствующие в органических материалах. Преобладающая часть ПАУ, обнаруженных в окружающей среде, имеет пирогенное происхождение. При высокотемпературных процессах горения и/или антропогенном поступлении ПАУ в окружающую среду наблюдается увеличение рассматриваемых соотношений за счет роста «кинетических» изомеров. Поэтому данные соотношения на основе изомеров ПАУ широко используются для определения их источников в водных системах [16–21].

В целом, идентификация происхождения углеводородов в устьевых зонах представляет собой важную проблему, поскольку в данных районах, кроме антропогенных, существуют и природные источники. Здесь наблюдается поступление большого количества терригенного биологического материала с речным стоком, а высокая биологическая продуктивность притоков оз. Байкал способствует наличию большого количества автохтонной органики, при разложении которой также образуются углеводороды.

Так, в данном исследовании было использовано семь маркерных соотношений:  $\Sigma\text{HM}/\Sigma\text{BM}$  (HM — низкомолекулярные ПАУ и BM — высокомолекулярные ПАУ), флуорантен/пирен, флуорен/пирен, фенантрен/антрацен, флуорантен/(флуорантен + пирен), флуорен/(флуорен + пирен) и антрацен/(антрацен + фенантрен).

Таблица 3

## Содержание СОЗ в образцах поверхностной и придонной воды, нг/л

СОЗ	Точки отбора проб												
	Верхняя Ангара			Селенгинское мелководье					Баргузинский залив центр				
	устье	1 км	1 км	3 км, верх	3 км, дно	5 км, верх	5 км, дно	1 км	5 км, верх	5 км, дно	7 км, верх	7 км, дно	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	Хлорорганические пестициды												
$\alpha$ -ГХЦГ	н.о.	н.о.	н.о.	0,0090	0,0028	0,0053	0,0090	0,0036	0,0020	0,0037	0,0019	0,0020	
ГХБ	н.о.	0,0008	0,0010	н.о.	0,0011	н.о.	н.о.	0,0007	0,0008	н.о.	н.о.	н.о.	
$\beta$ -ГХЦГ	н.о.	0,0035	н.о.	0,0010	0,0007	0,0006	0,0015	0,0011	0,0008	0,0015	0,0009	0,0008	
$\gamma$ -ГХЦГ	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
$\delta$ -ГХЦГ	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Гептахлор	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Альдрин	н.о.	0,0007	0,0006	0,0007	н.о.	0,0008	н.о.	н.о.	н.о.	0,0011	н.о.	н.о.	
Экзопоксид гептахлора	н.о.	0,0010	0,0006	н.о.	н.о.	н.о.	0,0006	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,0006	
Хлордан-транс ( $\gamma$ )	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Эндосульфан I ( $\alpha$ )	0,0007	0,0021	0,0011	0,0008	н.о.	0,0006	0,0018	0,0011	0,0007	0,0008	н.о.	н.о.	
Хлордан-цис ( $\alpha$ )	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
<i>n,n'</i> -ДДЭ	н.о.	0,0027	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Дильдрин	0,0012	0,0016	0,0031	0,0014	0,0014	0,0029	0,0062	0,0012	0,0008	0,0013	0,0009	0,0016	
Эндрин	0,0022	0,0006	0,0070	0,0027	0,0033	0,0099	0,0035	0,0091	0,0024	0,0063	0,0028	0,0020	
Эндосульфан II ( $\beta$ )	н.о.	н.о.	0,0009	н.о.	0,0007	0,0006	0,0011	0,0007	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
<i>n,n'</i> -ДДД	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Эндрин альдегид	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Эндосульфан сульфат	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
<i>n,n'</i> -ДДТ	0,0013	0,0011	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Эндрин кетон	н.о.	0,0007	0,0024	0,0008	н.о.	0,0015	0,0022	0,0008	н.о.	н.о.	0,0011	0,0008	
<i>n,n'</i> -метоксилор	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
	Полихлорированные бифенилы												
2-хлоробифенил	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
3,3-дихлоробифенил	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
2,4',5'-трихлоробифенил	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2,2',4,4'-тетрахлоробифенил	н.о.											
2,3',4,5',6-пентахлоробифенил	н.о.											
2,2',3,3',6,6'-гексахлоробифенил	н.о.											
2,2',3,4,5,5',6-гептахлоробифенил	н.о.											
2,2',3,3',4,4',5,5'-октахлоробифенил	н.о.											
2,2',3,3',4,4',5,5',6-нонахлоробифенил	н.о.											
Декахлоробифенил	н.о.											
Полиароматические углеводороды												
Нафталин	0,1039	0,1604	0,0191	0,0674	0,1013	0,1154	0,0241	0,0473	0,0305	0,0302	0,0338	0,0276
2-метилнафталин	0,0451	0,0624	0,0103	0,0306	0,0508	0,0388	0,0100	0,0230	0,0207	0,0182	0,0163	0,0140
1-метилнафталин	0,0209	0,0329	0,0061	0,0217	0,0299	0,0263	0,0070	0,0149	0,0127	0,0123	0,0107	0,0089
Аценафтилен	0,0043	0,0063	0,0131	0,0088	0,0099	0,0090	0,0058	0,0058	0,0053	0,0057	0,0046	0,0038
Аценафтен	0,0045	0,0045	0,0065	0,0106	0,0145	0,0140	0,0064	0,0073	0,0040	0,0075	0,0033	0,0045
Флуорен	0,1594	0,1832	0,3504	0,2011	0,4229	0,1888	0,3733	0,1632	0,1786	0,1884	0,1681	0,1317
Фенантрен	0,0412	0,0542	0,0740	0,0457	0,0670	0,0430	0,0634	0,0277	0,0310	0,0295	0,0234	0,0247
Антрацен	0,0026	0,0019	0,0036	0,0017	0,0020	0,0012	0,0016	0,0011	0,0012	0,0014	0,0008	0,0011
Флуорантен	0,0122	0,0124	0,0117	0,0094	0,0113	0,0048	0,0129	0,0040	0,0055	0,0038	0,0038	0,0038
Пирен	0,0080	0,0083	0,0060	0,0047	0,0058	0,0022	0,0062	0,0020	0,0031	0,0020	0,0017	0,0020
Бенз(а)антрацен	0,0056	0,0064	0,0020	0,0014	0,0020	0,0011	0,0019	0,0005	0,0011	н.о.	0,0007	0,0007
Хризен	0,0046	0,0049	0,0022	0,0011	0,0026	0,0008	0,0022	0,0004	0,0011	н.о.	н.о.	0,0006
Бензо(б)флуорантен	0,0017	0,0043	0,0014	н.о.	0,0014	н.о.						
Бензо(к)флуорантен	0,0014	0,0015	0,0009	н.о.	0,0007	0,0010	н.о.	н.о.	0,0008	н.о.	н.о.	н.о.
Бенз(а)пирен	0,0015	0,0022	0,0006	н.о.	0,0010	н.о.						
Перилен	0,0168	0,0205	0,0239	0,0127	0,0258	0,0159	0,0200	0,0083	0,0185	0,0101	0,0100	0,0050
Дибензо(а,h)антрацен	0,0016	0,0028	0,0056	0,0007	0,0027	0,0043	0,0018	0,0007	0,0012	0,0037	0,0011	0,0015
Индено(1,2,3-сd)пирен	0,0006	н.о.	0,0012	0,0010	0,0015	н.о.	0,0012	н.о.	0,0012	0,0006	н.о.	н.о.
Бензо(г,h,i)перилен	0,0007	0,0007	0,0008	н.о.	н.о.	н.о.	0,0012	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Σ 19 ПАУ	0,4365	0,5697	0,5394	0,4186	0,7531	0,4670	0,5390	0,3053	0,3171	0,3133	0,2784	0,2300

Примечание. н.о. – не обнаружено, ниже предела обнаружения – 0,0005 нг/л.

Таблица 4

Суммарная концентрация групп ПАУ в природной воде с различным числом ароматических колец в молекуле, нг/л

Станция	Количество ароматических колец			
	2–3	4	5	6
Верхняя Ангара				
устье	0,3818	0,0304	0,0230	0,0013
1 км	0,5058	0,0320	0,0313	0,0007
Селенгинское мелководье				
1км	0,4830	0,0220	0,0324	0,0020
3 км, верх	0,3876	0,0165	0,0134	0,0010
3 км, дно	0,6982	0,0217	0,0316	0,0015
5 км, верх	0,4365	0,0089	0,0215	0,0000
5 км, дно	0,4916	0,0232	0,0218	0,0024
Баргузинский залив				
центр 1 км	0,2904	0,0060	0,0089	0,0000
центр 5 км, верх	0,2840	0,0108	0,0211	0,0012
центр 5 км, дно	0,2931	0,0058	0,0138	0,0006
центр 7 км, верх	0,2610	0,0062	0,0111	0,0000
центр 7 км, дно	0,2165	0,0070	0,0065	0,0000

В табл. 3 представлена суммарная концентрация групп ПАУ с различным числом ароматических колец в исследованных образцах. Общая концентрация 19 индивидуальных ПАУ в природных водах составила от 0,23 до 0,75 нг/л вследствие низкой растворимости ПАУ в воде и отсутствия заметного количества взвешенных частиц. Среднее значение концентрации ПАУ составило 0,43 нг/л. Содержание бенз(а)пирена было незначительно (максимальное значение 0,002 нг/л) и не превышало ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК составляет 0,001 мкг/л) [13]. Суммарная концентрация группы с 2–3 ароматическими кольцами (0,3818 нг/л) (табл. 4) в исследуемых образцах значительно превышает концентрации других групп, что свидетельствует о поступлении ПАУ в результате низкотемпературных пиролизических процессов [22]. Значения  $\Sigma\text{НМ}/\Sigma\text{ВМ}$  составили от 6,99 до 19,46 нг/л (среднее значение 12,26 нг/л).

Наибольшие концентрации были обнаружены для нафталина и его метилпроизводных, фенантрена, флуорантена и флуорена, что свидетельствует о локальных источниках их поступления.

Соотношения флуорантен/пирен  $< 1$ , флуорен/пирен  $> 1$  и фенантрен/-антрацен  $> 10$  указывают на петрогенные источники. Соотношения флуорантен/(флуорантен + пирен)  $< 0,4$  указывают на петрогенные источники, а значения от 0,4 до 0,5 предполагают поступление ПАУ в результате сжигания нефти и нефтепродуктов. При значениях соотношения флуорантен/(флуорантен + пирен)  $> 0,5$  предполагают сжигание материалов растительного происхождения (древесина, травянистая растительность, торф, уголь) [23]. Соотношение флуорен/(флуорен + пирен)  $< 0,5$  указывает на газовые выхлопы, а при значениях  $> 0,5$  — на сжигание нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива) в двигателях внутреннего сгорания [24]. Наконец, значения соотношения антрацен/(антрацен + фенантрен)  $< 0,1$  характерны для петрогенных источников, тогда как значения  $> 0,1$  указывают на источники горения [9].

Соотношения флуорантен/(флуорантен + пирен) варьировались от 0,60 до 0,79 (среднее значение 0,65), что соответствует пирогенным источникам, таким как сжигание биомассы и ископаемое топливо. Соотношения флуорен/(флуорен + пирен) и флуорен/пирен колебались от 0,95 до 0,99 (0,98) и 20,02–96,09 (63,23) соответственно, что указывает на пирогенные и пиролизические источники. Но соотношения фенантрен/антрацен и антрацен/(антрацен + фенантрен) при значениях 16,07–39,56 (27,22) и 0,02–0,06 (0,04) характерны для петрогенных источников поступления ПАУ, скорее всего, в результате активного диагенеза и высокой биологической продуктивности объектов исследования.

С целью визуализации результатов исследования данные были обработаны с использованием метода главных компонент (МГК-анализ, программный пакет Sirius version 6.0, Pattern Recognition Systems, a/s, Норвегия).

На графике главных компонент можно выделить три группы образцов (рис. 2). Первую из них составляют образцы с Селенгинского мелководья, которые характеризуются наименьшим содержанием нафталина и его производных (1- и 2-метилнафталинов). Содержание прочих СОЗ в образцах этой группы также минимальное. Напротив, образцам второй группы (Верхняя Ангара), свойственно наибольшее содержание как нафталина и его производных, так и пирена, бензо(б)флуорантена, хризена, бенз(а)антрацена, флуорантена. И третью группу составляют все остальные образцы, для которых характерно различное содержание СОЗ. Так, в образцах «СМ 5 км верх», «БЗ 1 км» и «БЗ 5 км дно» концентрация  $\alpha$ -ГХЦГ составила 0,0036–0,0530 нг/л, аценафтена 0,0140–0,0075 нг/л, эндрина 0,0063–0,0099 нг/л. При этом содержание  $\alpha$ -ГХЦГ и эндрина выше в образцах Баргузинского залива по сравнению с образцами Селенгинского мелководья. Различия в содержании СОЗ в остальных пробах наиболее ярко можно проследить на примере аценафтилена, флуорена, фенантрена, перилена,

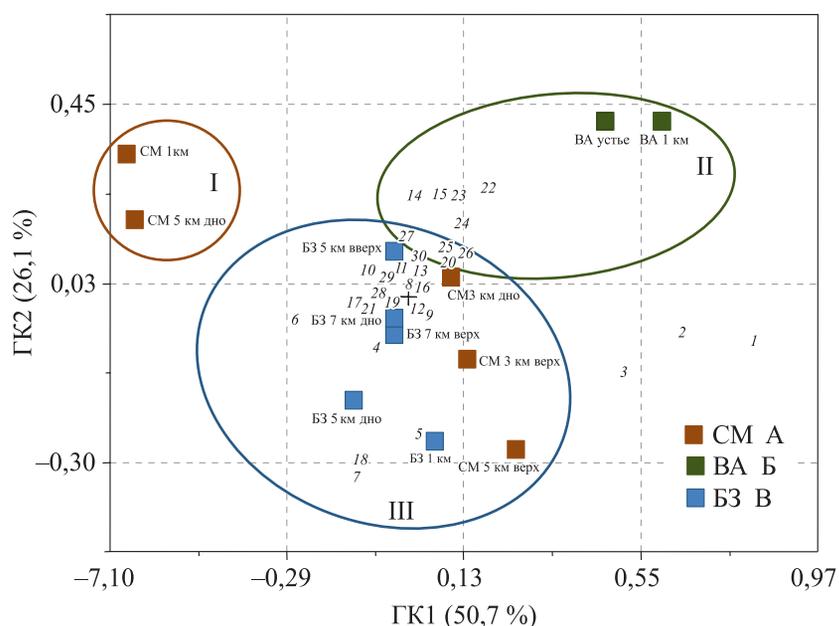


Рис. 2. Метод главных компонент. Биplot (ГК1-ГК2) данных по содержанию СОЗ в образцах поверхностной и придонной воды в устьевых зонах рек Селенга, Баргузин, Верхняя Ангара.

Образцы воды: I — Селенгинского мелководья, II — Верхней Ангары, III — Баргузинского залива и Селенгинского мелководья. Точки забора образцов: А — Селенгинское мелководье, Б — Верхняя Ангара, В — Баргузинский залив. Цифры в км обозначают расстояние от границ устьев рек, верх — поверхностная вода, дно — придонная вода. Стойкие органические загрязнители, некоторые из которых приведены на биplotе: 1 — нафталин, 2 — 2-метилнафталин, 3 — 1-метилнафталин, 4 — аценафтален, 5 — аценафтен, 6 — флуорен, 7 —  $\alpha$ -ГХЦГ, 8 — ГХБ, 9 —  $\beta$ -ГХЦГ, 10 — фенантрен, 11 — антрацен, 12 — алдрин, 13 — гептахлор-экто-эпоксид, 14 — флуорантен, 16 — пирен, 17 — эндосульфат I ( $\alpha$ ), 18 — диэлдрин, 19 — эдрин, 20 — эндосульфат II ( $\beta$ ), 21 — *n,n'*-ДДД, 22 — эндрин альдегид, 23 — бенз(а)антрацен, 24 — хризен, 25 — бензо(б)флуорантен, 26 — бензо(к)флуорантен, 27 — бенз(а)пирен, 28 — перилен, 29 — дибензо(а, h)антрацен, 30 — индено(1,2,3-сд)пирен, 31 — бензо(г, h, i)перилен.

канцерогенов — бенз(а)пирена, бензо(г, h, i)перилена и токсичного бензо(к)флуорантена. Образцы поверхностной и придонной воды Баргузинского залива в 7 км («БЗ 7 км дно» и «БЗ 7 км верх») от устья содержат наименьшие количества указанных веществ, в то время как в образцах «СМ 3 км верх», «СМ 3 км дно» и «БЗ 5 км верх» аценафтилен, флуорен, фенантрен, бенз(а)пирен присутствуют в заметных количествах, но не в максимальных, и одновременно отсутствует бензо(г, h, i)перилен. В то же время в образцах «СМ 3 км дно» и «БЗ 5 км верх» есть, хоть и в минимальных количествах, бензо(к)флуорантен.

Относительно чистыми по содержанию СОЗ являются поверхностные воды вблизи устья (до 1 км) и придонные воды Селенгинского мелководья в 5 км от устья р. Селенги. Наиболее загрязнены СОЗ воды Верхней Ангары (от устья реки до 1 км по течению). В поверхностных водах Селенгинского мелководья (3–5 км), Баргузинского залива (1–5 км) и придонной воде Баргузинского залива (5 км) происходит накопление как ПАУ, так и пестицидов. На расстоянии 7 км от устья р. Баргузина концентрация пестицидов и ПАУ минимальна. Все вышесказанное позволяет предположить, что в Селенгинское мелководье СОЗ поступают из атмосферы, а в Баргузинский залив — с водами р. Баргузина и из атмосферы. Наше предположение подтверждает и тот факт, что в образцах с Селенгинского мелководья (поверхностная вода в 5 км от устья р. Селенги) содержания СОЗ больше, чем в придонных водах. Легколетучий  $\alpha$ -ГХЦГ обнаружен в наибольшем количестве в водах Селенгинского мелководья.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время не вызывает сомнений важность исследований содержания СОЗ в водных экосистемах, тем более на территории Байкальского региона. Однако несмотря на большой массив данных по уровню СОЗ в различных объектах окружающей среды оз. Байкал и его водосборной тер-

ритории, «белым пятном» остается их содержание в устьевых зонах притоков озера. Настоящая работа в некоторой степени раскрывает указанную проблему. Впервые проведены исследования содержания СОЗ в природной поверхностной и придонной воде в устьевых зонах основных притоков оз. Байкал — рек Селенги, Баргузина и Верхней Ангары. Определены уровни загрязнения ХОП (21 соединение), ПХБ (10 соединений) и ПАУ (19 соединений), что позволило получить первичные данные о фоновом загрязнении устьевых зон.

Поступление СОЗ в экосистемы устьевых зон имеет смешанный генезис, то есть обусловлено как локальными источниками, так и атмосферным переносом, в том числе трансграничным. Несомненно, положительным моментом является то, что содержание большинства исследованных ХОП и ПАУ, всех ПХБ ниже предела обнаружения. С другой стороны, настораживает обнаружение, хоть в количествах, не превышающих ПДК, некоторых ХОП и ПАУ. ХОП, имея исключительно техногенное происхождение, токсичны для человека и животных, в организмах которых могут образовывать более токсичные, по сравнению с исходными пестицидами, метаболиты [25].

Из-за высокой токсичности, мутагенности и канцерогенности ПАУ требуется мониторинг их содержания в объектах окружающей среды. Поступление большинства ПАУ в воды устьевых зон связано с их выбросами в атмосферу с в результате неполного сгорания органических веществ. Известно, что основной путь распространения ПАУ — пирогенный, что согласуется с литературными данными [26]. Пирогенные процессы на территории водосборного бассейна оз. Байкал могут быть связаны и с природными явлениями, например, с лесными пожарами в летний период. На наш взгляд, основная доля ПАУ обусловлена сжиганием твердого топлива (угля и дров).

Высокая липофильность СОЗ служит причиной их накопления почти во всех внутренних органах (особенно в богатых жировой тканью) животных и человека. Учитывая присущий им кумулятивный эффект и высокую миграционную способность распределения по трофическим звеньям, можно ожидать, что в тканях и органах животных, обитающих в устьевых зонах основных притоков, происходит накопление СОЗ в концентрациях, превышающих уровни загрязнения этими веществами вод.

Полученные данные имеют важное теоретическое значение для мониторинга, оценки состояния, расширения знаний функционирования водных экосистем. Настоящее исследование является первым в получении временных и пространственных рядов концентраций СОЗ в водах устьевых зон оз. Байкал. Также требуются проведение исследований по оценке их содержания и миграции по звеньям разного уровня трофических цепей.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mumtaz M., George J. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). — Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995. — 487 p.
2. Potyomkina T.G., Grachev A.M., Potyomkin V.L., Baryshev V.B. Chemical composition of suspension in water body of Lake Baikal // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 1998. — Vol. 405 (2–3). — P. 543–545.
3. Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S. Tracing the sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // Environmental Science & Technology. — 2000. — Vol. 34 — P. 741–747.
4. Poliakova O.V., Lebedev A.T., Petrosyan V.S., Hanninen O., Renzoni A., Sawa D., Walker C. Accumulation of persistent organic pollutants in the food chain of Lake Baikal // Toxicol. Environ. Chem. — 2000. — Vol. 75. — P. 235–243.
5. Голобокова Л.П., Филиппова У.Г., Мариняйте И.И., Белозерова О.Ю., Горшков А.Г., Оболкин В.А., Потёмкин В.Л., Ходжер Т.В. Химический состав аэрозолей над акваторией оз. Байкал // Оптика атмосферы и океана. — 2011. — Т. 24. — С. 236–241.
6. Никаноров А.М., Резников С.А., Матвеев А.А., Аракелян В.С., Ирха Н., Кирсо У., Пальме Л. Загрязнение донных отложений оз. Байкал полициклическими ароматическими углеводородами // Изв. РАН. Сер. геогр. — 2013. — № 1. — С. 105–117.
7. Ok G., Shirapova G., Matafonova G., Batoev V., Le S.H. Characteristics of PAHs, PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the Sediment of Lake Baikal, Russia // Polycycl. Aromat. Compd. — 2013. — Vol. 33. — P. 173–192.
8. Nomiya K., Hirakawa S., Eguchi A., Kanbara C., Imaeda D., Yoo J., Kunisue T., Kim E.-Y., Iwata H., Tanabe S. Toxicological assessment of polychlorinated biphenyls and their metabolites in the liver of Baikal seal (*Pusa sibirica*) // Environ. Sci. Technol. — 2014. — Vol. 48. — P. 13530–13539.

9. Горшков А.Г., Кустова О.В., Дзюба Е.В., Захарова Ю.Р., Шишлянников С.М., Хуторянский В.А. Полихлорированные бифенилы в водной экосистеме оз. Байкал // Химия в интересах устойчивого развития. — 2017. — Т. 25. — С. 269–278.
10. Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения оз. Байкал // Вода: химия и экология. — 2017. — № 4. — С. 71–76.
11. Морозов С.В., Ширапова Г.С., Черняк Е.И., Ткачева Н.И., Батоев В.Б., Могнонов Д.М. Стойкие органические загрязнители в экосистеме оз. Байкал// Химия в интересах устойчивого развития. — 2018. — Т. 26. — С. 233–239.
12. Adhikari P.L., Wong R.L., Overton E.B. Application of enhanced gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry for monitoring petroleum weathering and forensic source fingerprinting in samples impacted by the Deepwater Horizon oil spill // Chemosphere. — 2017. — Vol. 184. — P. 939–950.
13. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и(или) безвредности для человека факторов среды обитания. СанПиН 1.2.3685-21 [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения 26.05.2021).
14. Перечень нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 года N 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Электронный ресурс]. — <https://docs.cntd.ru/document/-420389120> (дата обращения 26.05.2022) .
15. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. — 323 с.
16. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry. — 2002. — Vol. 33. — P. 489–515.
17. Sun J.-H., Wang G.-L., Chai Y., Zhang G., Li J., Feng J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China // Ecotoxicology and Environmental Safety. — 2009. — Vol. 72. — P. 1614–1624.
18. Yan J., Liu J., Shi X., You X., Cao Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water from three estuaries of China: distribution, seasonal variations and ecological risk assessment // Mar. Pollut. Bull. — 2013. — Vol. 109. — P. 471–479.
19. Santana J.L., Massone C.G., Valdés M., Vazquez R., Lima L.A., Olivares-Rieumont S. Occurrence and source appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface waters of the Almendares River, Cuba // Arch. Environ. Contam. Toxicol. — 2015. — Vol. 69. — P. 143–152.
20. Zhang A., Zhao S., Wang L., Yang X., Zhao Q., Fan J., Yuan X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China // Mar. Pollut. Bull. — 2016. — Vol. 113. — P. 592–599.
21. Santos E., Souza M.R.R., Junior A.R.V., Soares L.S., Frena M., Alexandre M.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment // Mar. Pollut. Bull. — 2018. — Vol. 127. — P. 352–358.
22. Shi Z., Tao S., Pan B., Fan W., He X.C., Zuo Q., Wu S.P., Li B.G., Cao J., Liu W.X., Xu F.L., Wang X.J., Shen W.R., Wong P.K. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons // Environmental Pollution. — 2005. — Vol. 134. — P. 97–111.
23. Tobiszewski M., Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // Environ. Pollut. — 2012. — Vol. 162. — P. 110–119.
24. Ravindra K., Wauters E., Grieken R.V. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses // Sci. Total Environ. — 2008. — Vol. 396. — P. 100–110.
25. Тютиков С.Ф. Миграция и биогеохимическая индикация стойких органических загрязнителей // Геохимия. — 2018. — № 10. — С. 979–987.
26. Abdel-Shafy H.I., Mansour M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation // Egyptian Journal of Petroleum. — 2016. — N 25. — P. 107–123.

*Поступила в редакцию 31.05.2022*

*После доработки 25.07.2022*

*Принята к публикации 03.10.2022*