

Государственная публичная научно-техническая библиотека
Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук

Серия "Экология"

Издается с 1989 г.

Выпуск 75

**В.Б. Батоев, О.В. Цыденова,
Г.Г. Нимацыренова, С.С. Палицына**

**СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ
В БАССЕЙНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 2004

ББК 26.22+20.1

Стойкие органические загрязнители в бассейне озера Байкал = Persistent Organic Pollutants in Lake Baikal Basin: Аналит. обзор / В.Б. Батоев, О.В. Цыденова, Г.Г. Нимацрыенова, С.С. Палицына; ГПНТБ, Байкальский институт природопользования СО РАН; Науч. ред. д-р хим. наук Д.М. Могнонов. – Новосибирск, 2004. – 110 с. – (Сер. Экология. Вып. 75).

ISBN 5-94560-029-6

Настоящий обзор обобщает данные отечественных и зарубежных исследователей, а также собственные результаты авторов, за 2002 – 2004 гг. по оценке загрязнения стойкими органическими загрязнителями экосистем бассейна оз. Байкал: хлорорганическими пестицидами, полиароматическими углеводородами, полихлорированными бифенилами, диоксинами и дибензофуранами, полихлорированными фенолами. Высокая актуальность таких исследований обусловлена уникальностью озера и высокой токсичностью этих загрязнителей. Запрет на использование особо опасных стойких органических загрязнителей ("грязной дюжины") вызвал уменьшение загрязнения экосистем. Большое внимание уделено идентификации источников поступления и механизмам переноса. Проведено сравнение уровней загрязнения бассейна озера с другими малозагрязненными регионами мира.

Обзор рассчитан на специалистов в области охраны окружающей среды.

The review presented summarizes data obtained in 2002 – 2004 by home and foreign scientists, as well as authors' own results, assessing the contamination of lake Baikal ecosystems by persistent organic pollutants: chlororganic pesticides, poly-aromatic hydrocarbons, polychlorinated bipheniles, dioxins and dibenzophurans, polychlorinated phenols. The importance of such investigations is due to the unique character of the lake and a high toxicity of these contaminants. A ban imposed on the use of especially dangerous stable organic contaminants ("dirty dozen") led to decrease in ecosystems contamination. Much attention is paid to the identification of the contamination sources and transfer mechanisms. Comparison is made of the levels of the lake basin pollution with that of other low contaminated regions of the world.

The review is for specialists dealing with the problems of environment protection.

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О.Л. Лаврик
канд. пед. наук Т.А. Калужной
М.Б. Зеленской

ISBN 5-94560-029-6 © Государственная публичная научно-техническая библиотека
Сибирского отделения Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 2004

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор обобщает данные за последние годы отечественных и зарубежных исследователей по оценке загрязнения стойкими органическими загрязнителями экосистем бассейна оз. Байкал. В озере содержится пятая часть всех мировых запасов пресной воды. В 1996 г. ЮНЕСКО внесло оз. Байкал в Список участков мирового природного наследия, тем самым мировое сообщество признало озеро уникальным природным феноменом, имеющим важное значение для всего человечества.

Признание оз. Байкал участком мирового природного наследия накладывает на мировое сообщество и, в первую очередь, на Россию обязательства по сохранению озера для будущих поколений людей.

Для сохранения озера необходимо знать современный уровень загрязнения его вредными веществами.

Особую опасность для экосистемы озера представляют стойкие органические загрязнители (СОЗ). Это, в основном, галогенированные органические соединения, синтезированные в промышленных целях, или соединения, спонтанно синтезирующиеся в процессах химического синтеза (побочные продукты) или горения. Особенностью этих соединений является высокая токсичность для биоты, высокая устойчивость к фотолитическому, химическому и биологическому разложению. Они характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в жирах, что приводит к биоаккумуляции в жировых тканях организмов. СОЗ, не разлагаясь, переносятся воздушными массами на большие расстояния и рассеиваются по всему земному шару. Поэтому СОЗ постоянно воздействуют на все живые организмы.

На сегодняшний день не существует общепринятого списка СОЗ в силу отсутствия научных данных по длительному воздействию и биоаккумуляции многих веществ. Тем не менее, из примерно 60 тыс. особо опасных химических веществ были выбраны 12 стойких органических загрязнителей, которые наиболее опасны для человека и окружающей среды. Эти двенадцать СОЗ получили название "грязная дюжина". В мае 1995 г. список этих СОЗ утвержден решением № 18/32 Совета управляющих ЮНЕП /200/:

1. Дихлор-дифенил-трихлорэтан (ДДТ);
2. Алдрин;

3. Диеддрин;
4. Эндрин;
5. Хлордан;
6. Мирекс;
7. Токсафен;
8. Гептахлор;
9. Гексахлорбензол (ГХБ);
10. Полихлорбифенилы (ПХБ);
11. Полихлордобензодиоксины (ПХДД);
12. Полихлордобензофураны (ПХДФ).

Список включает в себя 8 запрещенных к производству и применению пестицидов (1-8), ГХБ раньше использовался как пестицид, в настоящее время производится для создания пиротехнических устройств и для создания дымовых завес в военном деле. ПХБ в настоящее время не производится, но до сих пор входят в состав охлаждающих масел в электротехнике. ПХДД и ПХДФ специально не производятся, но эти соединения образуются при любых высокотемпературных процессах с использованием хлора (химический синтез и процессы горения). Основным источником в настоящее время является сжигание мусора.

Решение № 18/32 привлекло внимание не только научного сообщества, но и широких слоев населения, заинтересованного в сохранении окружающей среды. Соответственно правительства стран и природоохранные ведомства приняли решения о принятии мер по ограничению поступления СОЗ в окружающую среду.

Поскольку СОЗ могут длительное время оставаться в окружающей среде, есть только один способ защититься от СОЗ – полностью прекратить производство и применение этих веществ во всем мире, то есть требуется международная программа борьбы с СОЗ. Поэтому в 1998 г. по инициативе ЮНЕП (Программа ООН по окружающей среде) был создан Межправительственный комитет по разработке конкретных мер в отношении двенадцати СОЗ. В течение 3 лет обсуждались предложения многих стран, и был подготовлен документ в отношении двенадцати СОЗ. Документ был открыт для подписания 23 мая 2001 г. в Стокгольме и получил название "Стокгольмская конвенция". Заключительный акт конвенции, где был принят текст конвенции, подписали более ста стран.

18 мая 2002 г. премьер-министр Российской Федерации Михаил Касьянов подписал постановление Правительства № 320 о поддержке Россией Стокгольмской конвенции, тем самым Россия также приняла на себя обязательства по выполнению мероприятий по выведению из оборота, обезвреживанию и уменьшению выбросов двенадцати СОЗ.

Хотя в Стокгольмской конвенции речь идет только о двенадцати СОЗ, в ней заложены принципы политики в отношении СОЗ. Эти принципы

будут распространены и на другие СОЗ по мере увеличения списка. Существующий список отражает лишь современное понимание повышенной экологической опасности СОЗ. Поэтому прослеживается общая тенденция исследований присутствия СОЗ в объектах окружающей среды, когда исследуются не только СОЗ из "грязной дюжины", но и другие, не менее опасные СОЗ. На наш взгляд, для Байкальского региона актуальны исследования содержания в природе изомеров пестицида ГХЦГ, широко использовавшегося как инсектицид в сельском хозяйстве и для борьбы с вредителями леса. ГХЦГ устойчив, и в настоящее время как почвенные и лесные экосистемы, так и акваэкосистемы (пестицид поступает с поверхностными и подземными водами) содержат в опасных концентрациях этот высокотоксичный пестицид. Также актуальны для Байкальского региона исследования содержания хлорфенолов. Хотя они не так устойчивы, как ДДТ и ГХЦГ (кроме пентахлорфенола), но производство беленой целлюлозы на БЦБК с помощью активного хлора дает большой спектр хлорфенолов, особенно токсичных для гидробионтов. Полиароматические углеводороды (ПАУ) также можно отнести к токсичным СОЗ, ПАУ с большим числом ароматических колец также устойчивы в природе. ПАУ являются наиболее токсичными соединениями, входящими в состав нефти и нефтепродуктов. Огромное количество ПАУ выбрасывается в окружающую среду в регионе при производстве алюминия (сгорание электродов при электролизе). Два алюминиевых завода, расположенных в Иркутской области (г. Шелехов и г. Братск), эмитируют огромное количество токсичных ПАУ.

Поэтому важной проблемой, на наш взгляд, является выявление источников поступления в бассейн оз. Байкал токсичных СОЗ. Эта проблема крайне сложна и с научной стороны, вследствие отсутствия точных критериев отнесения к разным источникам, и из-за сложности процессов атмосферного переноса. Большие трудности создает и генерация некоторых СОЗ в природе (некоторые соединения ПАУ и хлорфенолы).

Само оз. Байкал относительно хорошо исследовано, работы по определению СОЗ в воде и приповерхностных донных отложениях начались в 1991 г. /72, 73/, а по определению СОЗ в тканях байкальской нерпы – в 1992 г. /99/. Бассейн же оз. Байкал относительно мало исследован.

Крайне высокая токсичность СОЗ для акваэкосистем, а также способность аккумулироваться и достигать высоких концентраций в конечных цепях трофической цепи (байкальская нерпа) с необходимостью определяют СОЗ как приоритетные загрязнители для оз. Байкал, а байкальская нерпа является чувствительным индикатором загрязнения СОЗ озера. Исследование образцов подкожного жира бельков байкальской нерпы (пробы отобраны в марте 2002 г.) показало, что со времени предыдущих исследований (пробы отбирались в 1992 г.) произошло существенное уменьшение загрязнения СОЗ, связанное с глобальным уменьшением загрязнения СОЗ.

Поступление СОЗ в озеро связано с выносом СОЗ водами притоков озера. СОЗ, сорбированные частицами аэрозоля, выпадают на территорию бассейна озера, затем смываются осадками и с наземными и подземными водами поступают в притоки озера. Донные отложения притоков, которые сорбируют СОЗ в процессе седиментации, отражают уровень поступления СОЗ в бассейн озера.

Полученные на сегодняшний день данные позволили идентифицировать источники поступления СОЗ в бассейн оз. Байкал и данные исследований имеют и практическое значение для охраны оз. Байкал и его бассейна.

В обзоре проанализированы данные оригинальных исследований последних лет (2000 – 2004 гг.), выполненных зарубежными и отечественными исследователями, в том числе и авторами аналитического обзора.

Благодарности

Авторы благодарят директора Байкальского института чл.-корр. РАН А.К. Тулохонова за всемерное содействие в выполнении исследований, Г.С. Дабалаеву за участие в исследованиях.

Выражаем глубокую признательность д-ру Л. Вайсфлогу и д-ру Ш. Та-набе за предоставленную возможность исследования в их лабораториях.

Выражаем благодарность президиумам РАН и СО РАН за финансовую поддержку экспедиционных работ, Министерству образования, науки и искусств земли Саксония (Германия) и Фонду Мацумае (Япония) за финансовую поддержку исследований.

1. СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ

1.1. Хлорорганические пестициды

Хлорорганические пестициды (ХОП) – большая группа химических веществ, представленная галогенпроизводными алициклических и ароматических соединений. ХОП являются веществами антропогенного происхождения, т. е. не образуются в природе и попадают в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека. Благодаря ярко выраженным инсектицидным свойствам, на протяжении 1940 – 1960 гг. хлорорганические пестициды дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и гексахлорциклогексан (ГХЦГ) являлись наиболее распространенными и широко используемыми препаратами. ХОП представляют собой твердые кристаллические вещества, которые обладают высокой термостабильностью, низким давлением насыщенного пара, плохой растворимостью в воде, но хорошей растворимостью в жирах и липидах. Физико-химические свойства соединений группы ДДТ, изомеров ГХЦГ и ГХБ представлены в табл. 1.1 – 1.3.

По своим химическим свойствам ХОП в обычных условиях очень инертны и практически не разлагаются под действием концентрированных кислот, щелочей и воды. Исключением являются изомеры ГХЦГ, которые при температуре 100°C и выше гидролизуются с образованием трихлорбензолов и трихлорфенолов и выделением хлористого водорода. Деструкция ХОП наступает в восстановительной среде и идет более интенсивно в присутствии катализаторов при повышенной температуре. Так, например, в спиртовом растворе едкой щелочи ДДТ количественно переходит в ДДЭ (реакция дегидрохлорирования). При нагревании бензольного раствора ДДТ с безводным хлористым алюминием наблюдается разложение ДДТ, о чем свидетельствует появление оранжевой окраски раствора. В присутствии сильных окислителей (азотной кислоты, оксидов хрома) разложение ДДТ и его метаболитов происходит с образованием бензофенолов /198/. При нагревании до температуры разложения ГХБ разлагается с выделением ядовитых паров хлоридов, при 65°C бурно взаимодействует с диметилформамидом (ДМФА). ГХБ получают в промышленности хлорированием бензола избытком хлора в присутствии катализатора – хлорида алюминия /137/.

Таблица 1.1

Физико-химические свойства ГХБ и изомеров ГХЦГ /37, 137, 138/

	α -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	β -ГХЦГ	ϵ -ГХЦГ	ГХБ
Молекулярная масса	290,83	290,83	290,83	290,83	284,78
Агрегатное состояние (н.у.)	Кристаллы	Кристаллы	Кристаллы	Кристаллы	Кристаллы
Цвет	От коричневатого до белого	Белый	–	–	Белый
Температура плавления, °С	159 – 160	112,5	314 – 315	141 – 142	231
Растворимость в воде	10 мг/л	17 мг/л	5 мг/л	10 мг/л	0,006 мг/л
Растворимость в органических растворителях	6,4 г/100 г этанола 28,9 г/100 г бензола	Ацетон, 1,8 г/100 г этанола	1,1 г/100 г этанола 1,9 г/100 г бензола	24,4 г/100 г этанола 41,4 г/100 г бензола	Этанол бензол
$K_{об}$	3,46 3,81 3,85	3,3 3,61	4,5 3,78 3,98	2,8 4,14	5,73
Давление паров, Па	$4,6 \times 10^{-3}$ (25°C)	$1,67 \times 10^{-2}$ (25°C)	–	–	$1,33 \times 10^{-3}$ (20°C)
N , атм \times м ³ /моль	$4,8 \times 10^{-6}$ $6,0 \times 10^{-6}$	$7,8 \times 10^{-6}$ $3,2 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-4}$

Таблица 1.2

Физико-химические свойства п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД /137/

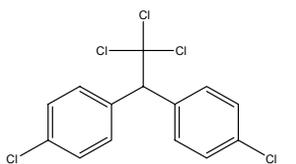
	П,п'-ДДТ	П,п'-ДДЭ	П,п'-ДДД
Молекулярная масса	354,49	318,03	320,05
Агрегатное состояние (н.у.)	Кристаллы	Кристаллы	Кристаллы
Цвет	Белый	Белый	Белый
Температура плавления, °С	109	89	109 – 110
Растворимость в воде, мг/л	0,025 (25°С)	0,12 (25°С)	0,09 (25°С)
Растворимость в органических растворителях	Ацетон, этанол	Ацетон, этанол	Ацетон, этанол
log K _{ов}	6,91	6,51	6,02
Давление паров, Па	$2,1 \times 10^{-5}$ (20°С)	8×10^{-4} (25°С)	$1,8 \times 10^{-4}$ (25°С)
Н, атм×м ³ /моль	$8,3 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-6}$

Таблица 1.3

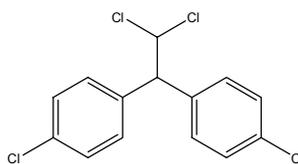
Физико-химические свойства о,п'-ДДТ, о,п'-ДДЭ и о,п'-ДДД /137/

	о,п'-ДДТ	о,п'-ДДЭ	о,п'-ДДД
Молекулярная масса	354,49	318,03	320,05
Агрегатное состояние (н.у.)	Кристаллы	–	–
Цвет	Белый	–	–
Температура плавления, °С	74,2	-	76 – 78
Растворимость в воде, мг/л	0,085 (25°С)	0,14 (25°С)	0,1 (25°С)
Растворимость в органических растворителях	–	–	Этанол, изооктан, четыреххлористый углерод
log K _{ов}	6,79	6,00	5,87
Давление паров, Па	$1,4 \times 10^{-5}$ (20°С)	$8,2 \times 10^{-4}$ (25°С)	$2,6 \times 10^{-4}$ (25°С)
Н, атм×м ³ /моль	$5,9 \times 10^{-7}$ (20°С)	$1,8 \times 10^{-5}$ (25°С)	$8,17 \times 10^{-6}$ (30°С)

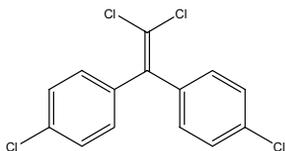
Основу технического препарата ДДТ составлял дихлордифенилтрихлорэтан, который был представлен двумя изомерами п,п'-ДДТ [1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан] и о,п'-ДДТ [1,1,1-трихлор-2-(*n*-хлорфенилфенил)-2-(*o*-хлорфенил)этан], различающимися положением атомов хлора в бензольных кольцах. В состав технического препарата кроме этих двух изомеров входили п,п'-ДДД [1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан], о,п'-ДДЭ [1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этилен], о,п'-ДДЭ [1,1-дихлор-2-(*o*-хлорфенил)-2-(*n*-хлорфенил)этилен] (рис. 1.1). Обычный состав технического ДДТ следующий: п,п'-ДДТ – 77,1%, о,п'-ДДТ – 14,9%, п,п'-ДДД – 0,3%, о,п'-ДДД – 0,1%, п,п'-ДДЭ – 4,0%, о,п'-ДДЭ – 0,1% и следовые других соединений /37/.



П,п'-ДДТ [1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан]



П,п'-ДДД [1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этан]



П,п'-ДДЭ [1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-хлорфенил)этилен]

Рис. 1.1. Структурные формулы ДДТ и его метаболитов

В состав технической смеси ГХЦГ входили различные изомеры ГХЦГ, различающиеся конформацией цикла, в технической смеси, полученной в результате фотохимического хлорирования, α -ГХЦГ составлял 55 – 70%, β -ГХЦГ – 5 - 14%, γ -ГХЦГ – 9 - 13% /189/ (рис. 1.2). Кроме того, выпускали препараты другого состава, содержащие 25% и 90 – 99% (линдан) γ -ГХЦГ в качестве активного действующего вещества /160/.

ГХБ – белое кристаллическое вещество в н.у., практически не растворяется в воде, чрезвычайно устойчив и, вместе с ДДТ и ПХБ, включен в список двенадцати наиболее опасных СОЗ /136/.

По разным оценкам, мировое потребление ДДТ за время его использования составило от 2,8 до 4,5 млн т /200, 203/. В бывшем СССР ДДТ производили на заводах в Москве, Киеве, Дзержинске (Новгородская область), выпускавших от 1 до 5 т препарата в год, а также на химических заводах в Вурнарах и Новочебоксарске (Чувашия) /203/. ГХЦГ также выпускался в Дзержинске, Вурнарах и, кроме того, в Чапаевске (Самарская область), Сумгаите (Азербайджан). Масштабы производства ГХЦГ были несколько ниже (0,1 – 1 тыс. т в год), чем ДДТ, однако он производился и после официального запрета ДДТ, вплоть до 1989 г. /203/. ГХБ применялся в качестве фунгицида в составе таких препаратов, как гамма-гексан, гексатиурам, меркурбензол, фагус (рис. 1.3). До 1991 г. для нужд сельского хозяйства отпускалось ежегодно до 120 – 150 т ГХБ, который входил в состав таких фунгицидов. Кроме того, ГХБ, по данным сборника "СОЗ: в опасности наше будущее" (2003), используется оборонной промышленностью в производстве пиротехнических средств. Мировое потребление его оценивают в 1 – 2 млн т /200/.

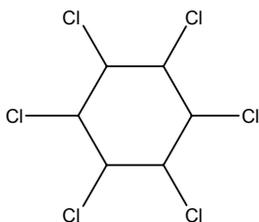


Рис. 1.2. Структурная формула гексахлорциклогексана

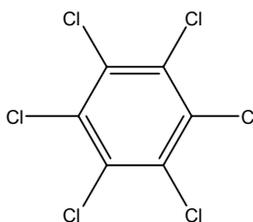


Рис. 1.3. Структурная формула гексахлорбензола

В большинстве стран на использование ДДТ, ГХЦГ и ГХБ наложены ограничения. В СССР запреты на применение ДДТ и ГХЦГ были введены в 1970 и 1986 гг. соответственно /203/. По данным Farm Chemicals Handbook, 2001, в настоящее время ДДТ производится в Индии и в Китае. В Индии его производством занимается государственная компания Hindustan Insecticides Limited (HIL), а в Китае – компании Shenzhen Jiangshan Commerce and Industry Corporation (провинция Шеньжень) /200/.

Стойкие органические соединения, попав в биосферу, вовлекаются в различные физико-химические процессы. Устойчивость СОЗ по отношению к фотохимическому, химическому и биологическому разложению в атмосфере, водной фазе и почве приводит к продолжительным срокам их циркуляции в окружающей среде. Несмотря на то, что рассматриваемая группа СОЗ имеет низкие значения давления паров, они все-таки обладают за-

метной способностью переходить в парогазовую фазу, т. е. испаряться в атмосферный воздух, например, с поверхности почвы, воды и т. д. и циркулировать между различными составляющими окружающей среды /16, 146, 198/. Они переносятся внутри различных составляющих биосферы (почва, водные системы, атмосфера) и из одной подсистемы в другую. В настоящее время СОЗ распространены повсеместно, о чем свидетельствуют факты их обнаружения как в абиотических, так и в биологических образцах из различных точек земного шара. О глобальном распределении СОЗ свидетельствуют факты их обнаружения в Арктике и Антарктике, регионах географически удаленных от возможных источников эмиссии этих соединений /25, 80, 101, 143/. Липофильность СОЗ приводит к их биоаккумуляции, т. е. накоплению в растениях или живых организмах (в основном, в жировых тканях) и увеличению концентраций данных соединений при переходе от низшего к высшему трофическому уровню пищевой цепи (биомагнификации).

Поведение ХОП, а также и ПХБ, в окружающей среде и распределение в различных составляющих природных экосистем определяются физико-химическими свойствами данных соединений (табл. 1.1 – 1.3, 1.4). Закономерности распределения СОЗ в окружающей среде характеризуются различными показателями, важнейшими из которых являются растворимость в воде, коэффициент распределения октанол/вода, константа Генри и давление насыщенных паров /15/. Данные показатели для группы рассматриваемых здесь СОЗ представлены в табл. 1.1 – 1.3, 1.4.

Коэффициент распределения октанол/вода – показатель липофильности соединения, который характеризует распределение вещества между водой и органическим веществом и определяется как отношение равновесной концентрации данного вещества в октанолу (C_o) к его концентрации в воде (C_v):

$$K_{ов} = C_o/C_v.$$

Вещества с более высоким значением $K_{ов}$ проявляют более гидрофобные свойства и легче связываются органическим веществом матрицы (почв, донных отложений, живых организмов и т. д.).

Константа Генри имеет большое значение при описании процессов распределения в системе вода-воздух. Согласно закону Генри, отношение парциального давления вещества в воздухе (P_a) к его концентрации в воде (C_v) равно отношению давления его насыщенного пара (P°) к его растворимости (S):

$$P_a/C_v = P^\circ/S = H, \text{ где } H \text{ – константа Генри.}$$

Вещества с более высокими значениями константы Генри легче переходят в газовую фазу.

Таблица 1.4

Физико-химические свойства ПХБ /139/

Группа конгенеров	Молекулярная масса	Давление паров, Па	Растворимость в воде, мг/л	Log K _{ов}
Монохлор-бифенил	188,7	0,9 – 2,5	1,21 – 5,5	4,3 – 4,6
Дихлор-бифенил	223,1	0,008 – 0,60	0,06 – 2,0	4,9 – 5,3
Трихлор-бифенил	257,5	0,003 – 0,22	0,015 – 0,4	5,5 – 5,9
Тетрахлор-бифенил	292,0	0,002	0,0043 – 0,010	5,6 – 6,5
Пентахлор-бифенил	326,4	0,0023 – 0,051	0,004 – 0,02	6,2 – 6,5
Гексахлор-бифенил	360,9	0,0007 – 0,012	0,0004 – 0,0007	6,7 – 7,3
Гептахлор-бифенил	395,3	0,00025	0,000045 – 0,000	6,7 – 7
Октахлор-бифенил	429,8	0,0006	0,0002 – 0,0003	7,1
Нонахлор-бифенил	464,2	–	0,00018 – 0,0012	7,2 – 8,16
Декахлор-бифенил	498,7	0,00003	0,000001 – 0,000	8,26

Давление насыщенных паров – максимальное давление паров данного соединения при переходе его в газовую фазу из твердого (сублимация) или жидкого состояния (испарение) при определенной температуре. F. Wania and D. Mackay (1996), основываясь на давлении паров соединений, разделили соединения на группы по их поведению в атмосфере (перераспределение между газовой и аэрозольной фазами в атмосфере). Согласно им соединения с давлением паров в интервале $10^{-2} - 10^{-4}$ при 25°C, т. е. ГХЦГ, ГХБ и некоторые ПХБ, способны находиться в атмосфере как в газовой, так и в аэрозольной фазе. Соединения с давлением паров ниже, чем 10^{-4} Па при 25°C (соединения группы ДДТ и высокохлорированные ПХБ) могут находиться в атмосфере только в аэрозольной фазе.

Чрезвычайная персистентность ХОП стала причиной их повсеместного распространения в биосфере в результате процессов растворения, сорбции, биоаккумуляции, испарения. Высокие значения K_{ов} и низкие раство-

римости в воде соединений группы ДДТ, изомеров ГХЦГ и ГХБ (см. табл. 1.1 – 1.3) способствуют тому, что в окружающей среде эти соединения связываются частицами почвы, донных отложений, взвешенными частицами в воде и воздухе /107, 152, 157/. Адсорбция на твердых частицах имеет важное значение при перераспределении в окружающей среде. Максимальной адсорбционной способностью обладают тяжелые хорошо гумусированные почвы и донные отложения с высоким содержанием органического углерода /198/. В водоемах ХОП сорбируются аллохтонными и автохтонными частицами и оседают на дно водоема. В результате испарения и ветровой эрозии из почвы и водоемов ХОП поступают в атмосферу. Кроме того, они могут вовлекаться в повторные процессы испарения-конденсации и переноситься на большие расстояния от источников, порождая региональное и глобальное загрязнение биосферы. Как и другие СОЗ, ХОП подвергаются глобальному перераспределению и переносятся в полярные регионы, в результате чего они обнаруживаются в различных объектах окружающей среды в Арктике /7, 55, 80, 95/.

ХОП хорошо растворяются в жирах. Например, значения логарифмов коэффициентов распределения октанол/вода равны 6,91, 6,51, и 6,02 для п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД соответственно. ХОП накапливаются, попадая в живые организмы, и концентрации ХОП увеличиваются при переходе от низшего к высшему звену пищевой цепи. Так, концентрации ДДТ в представителях четырех трофических уровней – планктоне, беспозвоночных, рыбе и рыбоядных птицах – оказались равными 0,04, 0,3, 4,1, и 24 мг/кг общей массы /77/.

В атмосфере молекулы ХОП взаимодействуют с гидроксил-радикалами, подвергаются фотолизу /76, 145/. В воде основным механизмом разложения является микробная деградация. Кроме того, ХОП подвергаются фотодegradации и гидролизу, однако вклад этих процессов в разложение незначителен. Фотолиз имеет место обычно лишь в приповерхностных слоях. Прямой фотолиз ДДТ и ДДД очень длительный процесс, и период полураспада ДДТ в результате фотолиза оказался больше 150 лет.

Наиболее распространенными механизмами разрушения ХОП в окружающей среде можно считать процессы метаболического распада с участием микроорганизмов, а также фотохимические реакции. Биодegradация ХОП происходит в аэробных и анаэробных условиях. Почвенные микроорганизмы *Aerobacter aerogenes*, *Pseudomonas fluorescens*, *E. coli* и *Klebsiella pneumoniae* способны разлагать ДДТ в аэробных и анаэробных условиях, образуя 4-хлорбензойную кислоту и ДДЭ соответственно, в качестве основных метаболитов /116/. ДДЭ, основной метаболит ДДТ /119/, чрезвычайно устойчив в отношении биоразложения /122/. В лесной почве период полураспада остаточных количеств ДДТ был равен 20 – 30 годам /38/. ГХБ разлагается в анаэробных и аэробных условиях с последовательным отщеплением атомов хлора, конечным продуктом в обоих случаях

являются дихлорбензолы /124, 155/. Процесс биодegradации ГХЦГ включает дехлорирование с последующим разрывом ароматического кольца и полной или частичной минерализацией. β -ГХЦГ – наиболее устойчивый изомер ГХЦГ – обычно составляет большую часть общего содержания ГХЦГ в тканях живых организмов.

Вследствие липофильности и чрезвычайной персистентности ХОП накапливаются и распространяются по пищевым цепям, достигая максимальных уровней в организмах высшего звена пищевой цепи. Степень накопления ХОП живыми организмами определяется комбинацией многих факторов, в том числе физических и химических свойств токсичных веществ, липофильности, влияния внешних условий, видовых особенностей организмов в отношении поглощения и выведения токсикантов. СОЗ накапливаются в жировой ткани живых организмов, поэтому обычно их концентрация в различных органах коррелирует с содержанием жира в них. Например, у тюленей до 98% общего содержания СОЗ в организме содержится в подкожном жире /120/.

Накопление СОЗ в пищевой цепи пелагиали пресноводного озера было проиллюстрировано на примере оз. Байкал /71/. Распределение СОЗ было представлено на примере пищевой цепи, включающей зоопланктон (*Macrohectopus branicii* и *Acanthogammarus*), большую голомянку (*Comephorus baikalensis*), малую голомянку (*Comephorus dybowskii*), омуля (*Coregonus autumnalis migratorious*) и нерпу (*Phoca sibirica*). Наибольшее увеличение концентрации при продвижении вверх по пищевой цепи выявлено для ПХБ и ДДТ, хотя такая тенденция прослеживается и в случае других хлорорганических соединений (ГХБ, гептахлор, хлорданы, токсафен). Суммарная концентрация ПХБ составила 17 – 37 нг/г сырого веса в рачках-бокоплавах, 59 – 80 нг/г и 72 – 712 нг/г в малой и большой голомянках соответственно, 18 – 86 нг/г в омуле и, наконец, 3310 – 14200 нг/г в жире нерпы. Концентрации 4,4'-ДДТ возрастали от единиц нг/г в зоопланктоне до 2190 – 7220 нг/г, а в случае 4,4'-ДДЭ – до 4520 – 17100 нг/г, в жире байкальской нерпы.

Присутствие СОЗ в окружающей среде и накопление их в пищевых цепях представляет серьезную угрозу для здоровья организмов, занимающих высшие трофические уровни, таковыми являются обычно хищные животные и птицы, а также человек – конечное звено многих пищевых цепей /125, 198/.

Процессы перераспределения СОЗ в окружающей среде зависят от температуры. Давление паров любого вещества увеличивается с увеличением температуры. Повышение температуры окружающей среды способствует переходу вещества в паровую фазу, тогда как при понижении температуры происходит процесс конденсации. Так, концентрации СОЗ в атмосферном воздухе проявляют сезонную зависимость и в теплое время года концентрации выше, чем в холодное. Температура воды на планете

изменяется от примерно $+30^{\circ}\text{C}$ в районе экватора до $-1,7^{\circ}\text{C}$ в полярных регионах, тогда как температура воздуха изменяется в зависимости от сезона и географических координат в интервале от -90°C до $+50^{\circ}\text{C}$ /80/. Такой градиент температур обуславливает миграцию CO_2 из теплых регионов планеты в холодные, причем наблюдается перераспределение ("фракционирование") этих соединений в зависимости от их физико-химических свойств /15, 83/. В настоящее время накопилось достаточное количество публикаций, доказывающих существование перераспределения CO_2 в глобальном масштабе /25, 30, 62, 83/. Разные соединения в зависимости от физико-химических свойств проявляют различную способность переходить в паровую фазу и мигрировать от мест первоначального попадания в природную среду. Одновременное определение и анализ распределения CO_2 в донных отложениях и воде показали, что ДДТ и ПХБ имеют низкий потенциал к перераспределению и миграции от первоначальных источников. Распределение CO_2 между водой и донными отложениями обусловлено физико-химическими свойствами соединений и может быть описано показателем распределения октанол/вода ($K_{\text{ов}}$). Персистентные соединения с низкими значениями $K_{\text{ов}}$ в водоемах находятся преимущественно в водной фазе (в меньшей степени – в донных отложениях), из которой способны переходить в паровую фазу и вовлекаться в атмосферный перенос. ГХБ и ГХЦГ имеют по сравнению с ДДТ и ПХБ более низкие показатели $K_{\text{ов}}$ и в большей степени подвержены атмосферному переносу.

1.2. Полихлорированные бифенилы

ПХБ использовались как электропроводящие жидкости в электрооборудовании, смазочно-охлаждающие жидкости, а также при производстве пластификаторов, пестицидов, красок, лаков /198, 204/. ПХБ, как правило, представляют собой тяжелые высококипящие маслообразные жидкости с диэлектрическими свойствами. ПХБ чрезвычайно инертны и плохо растворяются в воде /139/. Физико-химические свойства ПХБ представлены в табл. 1.4.

Индивидуальные ПХБ различаются количеством n (от 1 до 10) и положением атомов хлора в молекуле. Теоретически возможно существование 209 индивидуальных ПХБ (рис. 1.4), отличающихся различным количеством атомов хлора и их положением в молекуле, однако только около 130 из них были идентифицированы в объектах окружающей среды до настоящего времени. Ныне принятая ИЮПАК нумерация конгенов ПХБ была предложена в 1980 г. /48/. Индивидуальные конгены ПХБ проявляют различные физико-химические свойства, которые, в конечном счете,

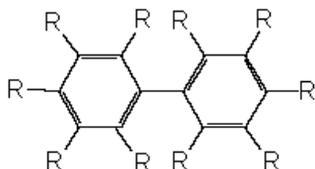


Рис. 1.4. Обобщённая структурная формула полихлорбифенилов.

$R = Cl$; $n = 1 - 10$

обуславливают различное поведение в окружающей среде и токсичность. Состав технических смесей зависит от условий синтеза и обычно включает чрезвычайно широкий спектр ПХБ /48/. ПХБ имеют низкую растворимость в воде, которая уменьшается с увеличением числа атомов хлора в молекуле. Например, растворимость в воде монохлорбифенилов изменяется в интервале 1 – 5 г/л, тогда как растворимость декахлорбифенила – лишь 0,015 мг/л /82/. Давление паров и способность разлагаться также уменьшаются с увеличением числа атомов хлора.

Два бензольных кольца в молекуле бифенилов могут располагаться в одной плоскости или под углом друг к другу (до 90°). Количество и расположение заместителей влияет на степень поворота бензольных колец относительно оси связи. Так, отсутствие атомов хлора в *орто*-положениях или наличие лишь одного заместителя в *орто*-положении (моно*орто*замещенные бифенилы) способствует сохранению плоской структуры, и такие ПХБ называют копланарными или копланарными конгенерами /91, 139/. Ранее считалось, что токсичность ПХБ увеличивается с увеличением числа атомов хлора в молекуле, однако было доказано, что устойчивость, способность к биоаккумуляции и токсичность индивидуальных изомеров зависят от положения атомов хлора в молекуле. Обнаружено, что наиболее токсичными являются ПХБ, не содержащие атомов хлора в *орто*-положениях, и моно*орто*замещенные ПХБ (копланарные ПХБ) /48/.

В объектах окружающей среды ПХБ присутствуют в виде смесей отдельных изомеров, которые обладают различной токсичностью. Поэтому для оценки общей токсичности ПХБ в данной системе используют систему токсических показателей, которые были определены в результате токсикологических исследований для различных *ортонезамещенных*, моно*орто*- и ди*орто*замещенных ПХБ /142/.

В результате горения ПХБ могут образовываться вещества более токсичные – хлороводород, диоксины и дибензофураны. Обнаружено, что пиролиз технических смесей ПХБ приводил к образованию некоторых дифензофуранов. Дибензофураны являются также побочными продуктами технического синтеза ПХБ /139/.

В бывшем СССР ПХБ и содержащие их препараты в массовом количестве производились в 1939 – 1995 гг. /178/. Их использовали преимущест-

венно в производстве диэлектрических жидкостей, которые выпускались под марками "Совол" и "Совтол". Основными производителями были ПО "Оргстекло" (г. Дзержинск) и ПО "Оргсинтез" (г. Новомосковск). В небольших количествах содержащие ПХБ материалы ("гексол" – смесь ПХБ с гексахлорбутадиеном) некоторое время производились на опытном заводе Всесоюзного научно-исследовательского института гербицидов, г. Уфа. Общий объем производства содержащих ПХБ диэлектрических жидкостей в то время составлял около 180 тыс. т. Смесь ПХБ "Совол электроизоляционный" использовалась для заполнения конденсаторов, улучшения электроизоляции проводов; "Совол пластификаторный" – в производстве пластических масс и нитроцеллюлозных лаков; "Совтол-10" (смесь ПХБ и трихлорбензола) – для заливки трансформаторов. Имеются сведения о том, что ПХБ применялись в качестве пластификаторов в производстве антикоррозионных покрытий. Заполнение ПХБ конденсаторов осуществлялось в России до 1988 г. на конденсаторном заводе в г. Серпухов. Согласно отчету Программы мониторинга и оценки Арктики /8/ в период между 1990 и 1993 г. производство ПХБ в России было полностью свернуто, однако в настоящее время все еще используется оборудование, содержащее ПХБ, кроме того, источником поступления ПХБ в окружающую среду являются отходы, содержащие ПХБ.

Для подготовки к выполнению Российской Федерацией обязательств по Стокгольмской Конвенции, связанных с ограничением поступления ПХБ в окружающую среду, Госкомэкологией России проведена в 1999 г. инвентаризация предприятий (производящих и использующих содержащие ПХБ вещества), а также отходов, содержащих ПХБ /178/. Результаты инвентаризации показали, что наибольшее количество содержащего ПХБ электротехнического оборудования используется в энергосистемах России (ГЭС, АЭС, ГРЭС, котельные, электросети). Несколько меньше содержащих ПХБ трансформаторов и конденсаторов (около 18%) эксплуатируется на предприятиях машино- и приборостроения, черной и цветной металлургии (около 14%), в пищевой промышленности (около 10%), химической промышленности (около 9%), в стройиндустрии, на механических заводах, в нефтегазовой и нефтеперерабатывающей промышленности (примерно по 6%), легкой промышленности (около 5%), автомобилестроении (примерно 4%), жилищно-коммунальном хозяйстве (3%), угледобывающей промышленности (не более 1%).

В эксплуатации и резерве находятся более 200 тыс. трансформаторов и конденсаторов, в которых имеется около 18 тыс. т содержащих ПХБ масел (в основном "Совол", "Совтол", трихлорбифенил). Основная часть этого оборудования находится в эксплуатации; наличие некоторого количества конденсаторов и трансформаторов в резерве свидетельствует об отсутствии спроса на данное оборудование в настоящее время и, возможно, в ближайшие годы.

Содержащее ПХБ электротехническое оборудование не используется в 25 субъектах Российской Федерации. Среди них республики: Башкортостан, Дагестан, Ингушетия, Калмыкия, Коми, Северная Осетия-Алания, Кабардино-Балкарская Республика; области: Амурская, Архангельская, Калужская, Ленинградская, Магаданская, Новгородская, Пермская, Псковская, Сахалинская, Томская, Тюменская, Ульяновская; Еврейская автономная область; автономные округа: Коми-Пермяцкий, Корякский, Таймырский, Чукотский, Эвенкийский. В обследованных регионах наибольшее количество содержащего ПХБ электротехнического оборудования находится в Республике Мордовия, Удмуртской Республике, Краснодарском и Ставропольском краях, Брянской, Вологодской, Иркутской, Курганской, Московской, Самарской, Свердловской, Челябинской областях. Согласно данным инвентаризации на декабрь 1999 г., на территории Российской Федерации накоплено около 1,5 тыс. т отходов, содержащих ПХБ, большая часть которых находится в выведенном из эксплуатации электротехническом оборудовании (около 5900 единиц).

ПХБ распространены повсеместно в окружающей среде. Атмосферный транспорт играет важнейшую роль при глобальном распределении ПХБ. Индивидуальные конгенеры ПХБ по-разному распределяются в атмосфере в зависимости от количества атомов хлора в молекуле /146/. Так, монохлорбифенилы находятся преимущественно в атмосфере, *орто*замещенные ПХБ с 1 – 4 атомами хлора переносятся к полярным полюсам в результате повторных процессов испарения-конденсации между воздухом и водой/почвой. ПХБ с 4 – 8 атомами хлора находятся в средних широтах, а ПХБ с 8 – 9 атомами хлора остаются в местах их первичного попадания в окружающую среду. В атмосфере ПХБ находятся в виде паров и аэрозольных ассоциатов. ПХБ в виде паров более мобильны и способны переноситься воздушными массами на большие расстояния, чем в составе аэрозольных ассоциатов. ПХБ с давлением паров $> 10^{-4}$ мм рт. ст. (моно- и дихлорбифенилы) в атмосфере находятся практически только в виде паров, тогда как ПХБ с давлением паров $< 10^{-8}$ мм рт. ст. (три-, тетра-, пента-, гекса- и гептахлорбифенилы) – в виде аэрозольных ассоциатов, а ПХБ с давлением паров от 10^{-4} до 10^{-8} могут находиться как в виде паров, так и в составе аэрозольных частиц /42/. Таким образом, низкохлорированные ПХБ легче подвергаются атмосферному переносу. Из атмосферы ПХБ выносятся сухими и мокрыми выпадениями, попадая в водоемы или на поверхность суши.

ПХБ поступают в водоемы из атмосферы с мокрыми и сухими выпадениями, а также в результате вымывания из почвы. В водоемах ПХБ перераспределяются между водой и донными отложениями. Высокохлорированные ПХБ, не имеющие заместителей в *орто*-положениях и характеризующиеся низкой растворимостью в воде и высоким коэффициентом распределения октанол/вода ($K_{ов}$), склонны сорбироваться в донных отло-

жениях, тогда как низкохлорированные ПХБ с более высокой растворимостью в воде и низким $K_{ов}$ находятся преимущественно в водной массе /19, 29/. В верхних слоях донных отложений ПХБ легче подвергаются вымыванию и вовлекаются в процессы перераспределения /2/.

Устойчивость ПХБ в окружающей среде зависит от количества атомов хлора и расположения их в молекуле. В атмосфере преобладающим процессом трансформации ПХБ является взаимодействие с гидроксил-радикалом /28/, тогда как роль фотоллиза в разложении ПХБ, находящихся в атмосфере, оказалась незначительна /13/. Расчетные значения периодов полураспада для различных ПХБ в результате взаимодействия с гидроксил-радикалом увеличивались с увеличением числа атомов хлора в молекуле от 2 дней для бифенила до 75 дней для гексахлорбифенила, а общая деструкция ПХБ в результате данной реакции составила 8300 т в год /11, 13/.

В воде преимущественным механизмом абиотического разложения ПХБ является фотоллиз, а вклад процессов гидролиза и окисления незначителен /139/. В процессе фотоллиза происходит разрушение хлор-углеродной связи и поэтапное замещение атомов хлора водородом /21/. Биодegradация ПХБ в поверхностной воде обычно является аэробным процессом и зависит от структуры отдельных изомеров и условий окружающей среды. Известно, что низкохлорированные ПХБ (моно- и дизамещенные) легче подвергаются биоразложению деградации, чем высокохлорированные /204/.

Биодegradация ПХБ является основным механизмом разложения ПХБ в донных отложениях и почве и может протекать в анаэробных и аэробных условиях. Аэробная деградация ПХБ обычно идет в два этапа: преобразование ПХБ в соответствующие бензойные кислоты и затем минерализация хлорбензоатов до диоксида углерода и неорганических хлоридов /1, 204/. В анаэробных условиях происходит восстановительное дехлорирование ПХБ, в результате которого происходит отщепление атомов хлора без разрушения бензольных колец и образуются менее токсичные моно- и дихлорбифенилы /1/. Скорость биодegradации ПХБ также определяется положением и количеством атомов хлора в молекуле. Возрастающее количество хлорзаместителей в целом в молекуле и орто-положениях в частности существенно ингибирует биодegradацию ПХБ /150, 204/.

ПХБ так же, как и другие СОЗ, накапливаются и распространяются по пищевым цепям, достигая максимальных уровней в организмах высшего звена пищевой цепи. Так, в пищевой цепи пелагиали оз. Байкал было обнаружено заметное увеличение концентраций ПХБ в пищевой цепи, включающей зоопланктон (*Macrohectopus branicii* и *Acanthogammarus*), большую голомянку (*Comephorus baikalensis*), малую голомянку (*Comephorus dybowskii*), омуля (*Coregonus autumnalis migratorious*) и нерпу (*Phoca sibirica*). Суммарная концентрация ПХБ составила 17 – 37 нг/г сырого веса в рачках-бокоплавах, 59 – 80 нг/г и 72 – 712 нг/г в малой и большой голомянках соответственно, 18 – 86 нг/г в омуле и, наконец, 3310 – 14200 нг/г в

жире нерпы. Распределение Σ ПХБ в звеньях пищевой цепи оз. Байкал представлено на рис. 1.5. Концентрации 4,4'-ДДТ возрастали от единиц нг/г в зоопланктоне до 2190 – 7220 нг/г, а в случае 4,4'-ДДЭ – до 4520 – 17100 нг/г, в жире байкальской нерпы.

Присутствие СОЗ в окружающей среде и накопление их в пищевых цепях представляет серьезную угрозу для здоровья организмов, занимающих высшие трофические уровни, таковыми являются обычно хищные животные и птицы, а также человек – конечное звено многих пищевых цепей.

Повышенные концентрации ПХБ были обнаружены в жировой ткани людей, в рацион которых постоянно входят рыба и морепродукты. В период с 1992 по 1994 г. ПХБ были обнаружены в печени, мозге, образцах жира сальника и подкожном жире ста пятидесяти представителей коренного населения Гренландии (инуитов), основу рациона которых исторически составляют мясо и жир морских млекопитающих и рыб. Средняя концентрация Σ ПХБ в образцах жировой ткани сальника 41 гренландца была равна 5719 мкг/г липидов, что оказалось в 18 раз выше, чем концентрация Σ ПХБ в жировой ткани 17 канадских женщин в период с 1991 по 1992 г.

Растет число свидетельств неблагоприятного действия СОЗ на живые организмы. Кроме острых токсических проявлений отравлений, СОЗ вызывают нарушения нормальной гормонально обусловленной биологической системы передачи информации в организме. Так, некоторые СОЗ проявляют эстрогеноподобные свойства, имитируя действие эндогенных гормонов в организме, и вызывают тем самым различные нарушения про-

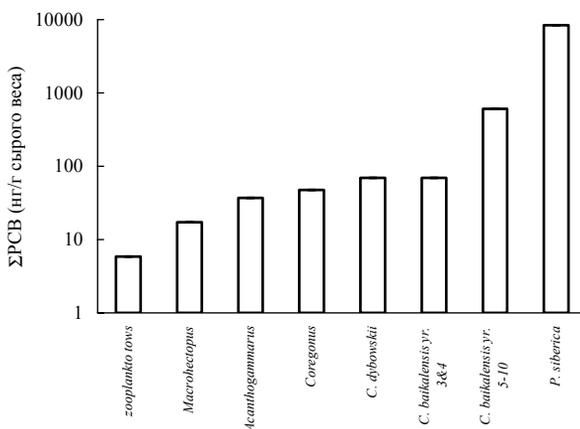


Рис. 1.5. Распределение Σ ПХБ в звеньях пищевой цепи оз. Байкал

цессов репродукции и развития живых организмов /90, 147, 148/. Копланарные ПХБ проявляют диоксиноподобные свойства и вызывают похожие эффекты, такие, как риск развития онкологических и аллергических заболеваний и другие неблагоприятные последствия.

Глобальное перераспределение ("фракционирование") ПХБ было зафиксировано с помощью использования полупроницаемых мембранных устройств для отбора проб атмосферного воздуха, которые были зафиксированы через определенные расстояния с юга Англии до севера Норвегии (50°N – 70°N) /25/. В пробах воздуха, отобранных таким образом, качественный состав изомеров ПХБ в воздухе изменялся с юга на север и в более северных точках наблюдалось увеличение доли низкохлорированных ПХБ. В настоящее время происходит постепенный процесс глобального перераспределения ХОП из регионов их интенсивного использования (тропические страны) в регионы с более низкими значениями среднегодовых температур. Арктика общепризнанно считается мировым "отстойником" ("sink") персистентных соединений, ГХЦГ, ГХБ и низкохлорированные ПХБ являются доминирующими загрязнителями природной среды Арктики /44, 103/. Преобладающими компонентами в атмосферном воздухе Арктики в период с 1992 по 1994 г. были изомеры ГХЦГ, а также ГХБ, хлорданы и эндосульфат. Среднегодовые концентрации были наивысшими для ГХЦГ (10 – 100 пг/м³), тогда как концентрации ДДТ были самыми низкими (0,2 – 0,5 пг/м³) среди обнаруженных соединений /54/.

1.3. Полиароматические углеводороды

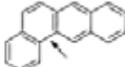
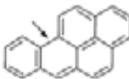
Группа ПАУ объединяет десятки веществ, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец. Известно более 100 различных ПАУ. При комнатной температуре все ПАУ – твердые кристаллические вещества, температуры плавления близки к 200°C, а давление насыщенных паров очень мало /140/.

В целом ПАУ можно разделить на две группы в зависимости от физико-химических характеристик: низкомолекулярные ПАУ, содержащие три или меньше ароматических кольца, и высокомолекулярные ПАУ, содержащие более трех ароматических колец (табл. 1.5).

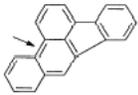
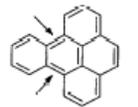
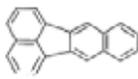
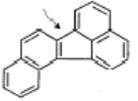
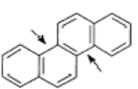
ПАУ могут иметь в своей структуре замещенные группы, присоединенные к одному или более кольцам. Алкилированные и хлорированные группы в структуре молекул ПАУ изменяют эффекты их воздействия и поведение в окружающей среде (чаще в отрицательную сторону). Шестнадцать ПАУ (нафталин, аценафтен, аценафтилен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен, индено(1,2,3)пирен, бенз(г,h,i)перилен) включены ЕРА в список 129 приоритетных поллютан-

Таблица 1.5

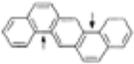
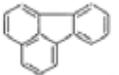
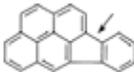
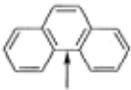
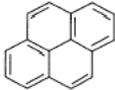
Физико-химические свойства некоторых полиароматических углеводородов /134/

Вещество	Химическая структура	Молекулярный вес	Цвет	Растворимость		Давление паров (мм рт. ст.)
				в воде (мг/л)	в органических растворителях	
1	2	3	4	5	6	7
Аценафтен		154,21	Белый	1,93	Растворяется в спирте, метаноле, пропанолe, хлороформе, бензоле, толуоле, ледяной уксусной кислоте	$4,47 \times 10^{-3}$
Аценафтилен		152,20	Нет данных	3,93	Спирт, эфир, бензол	0,029 (при 20°C)
Антрацен		178,2	Бесцветный, фиолетовое свечение в чистом виде	0,076	Ацетон, бензол, сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлороформ, эфир, этанол, толуол, метанол	1,0 (при 145°C); $1,7 \times 10^{-5}$ (при 25°C)
Бенз(а)антрацен		228,29	Желто-синяя флуоресценция	0,010	Малорастворим в уксусной кислоте и нагретом этаноле, растворяется в ацетоне и диэтиловом эфире, хорошо растворим в бензоле	$2,2 \times 10^{-8}$ (при 20°C)
Бенз(а)пирен		252,30	Бледно-желтый	$2,3 \times 10^{-3}$	Труднорастворим в этаноле и метаноле, растворяется в бензоле, толуоле, ксилене и эфире	$5,6 \times 10^{-9}$

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7
Бенз(b)флуорантен		252,30	Бесцветный	0,0012	Малорастворим в бензоле, ацетоне	$5,0 \times 10^{-7}$ (при 20 - 25°C)
Бенз(e)пирен		252,30	Бесцветный	$6,3 \times 10^{-3}$ (при 25°C)	Ацетон	$5,7 \times 10^{-9}$ (при 25°C)
Бенз(k)флуорантен		252,3	Бледно-желтый	$7,6 \times 10^{-1}$ (при 25°C)	Растворяется в бензоле, уксусной кислоте, этаноле	$9,59 \times 10^{-11}$
Бенз(g,h,i)перилен		276,34	Бледно-желто-зеленый	$2,6 \times 10^{-4}$ (при 25°C)	Растворяется в бензоле, дихлорметане, ацетоне	$1,03 \times 10^{-10}$ (при 25°C)
Бенз(j)флуорантен		252,32	От желтого до оранжевого	$6,76 \times 10^{-3}$ (при 25°C)	Малорастворим в спирте и уксусной кислоте, растворяется в сероводороде при нагревании	$1,5 \times 10^{-8}$ (при 25°C)
Хризен		228,3	Бесцветный, синяя или красно-синяя флуоресценция	$2,8 \times 10^{-3}$	Малорастворим в ацетоне, сероуглероде, диэтиловом эфире, этаноле, ледяной уксусной кислоте, толуоле, нагретом ксилене; растворяется в бензоле	$6,3 \times 10^{-7}$ (при 25°C)

Окончание табл. 1.5

1	2	3	4	5	6	7
Дибенз(ф,h)-антрацен		278,35	Бесцветный	5×10^{-4}	Малорастворим в этиловом спирте; растворяется в ацетоне, уксусной кислоте, бензоле, толуоле и ксилене	1×10^{-10} (при 20°C)
Флуорантен		202,26	Бледно-желтый	0,20 - 0,26	Спирт, эфир, бензол, уксусная кислота	$5,0 \times 10^{-6}$ (при 25°C)
Флуорен		166,2	Белый	1,68 - 1,98	Уксусная кислота, ацетон, бензол, сероуглерод, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир, этанол, пиридин, толуол	$3,2 \times 10^{-4}$ (при 20°C)
Индено(1,2,3-с,d)пирен		276,3	Желтые пластины или иголки, проявляющие зелено-желтую флуоресценцию	0,062	Растворяется в органических растворителях	$\sim 10^{-11} - 10^{-6}$ (при 20°C)
Фенантрен		178,2	Бесцветный	1,20	Растворяется в ледяной уксусной кислоте, бензоле, сероуглероде, четыреххлористом углероде, ангидриде диэтилового эфира, этаноле, толуоле	$6,8 \times 10^{-4}$ (при 25°C)
Пирен		202,3		0,077	Растворяется в бензиловом спирте, сероуглероде, диэтиловом эфире, этаноле, петролейном эфире, толуоле	$2,5 \times 10^{-6}$ (при 25°C)

тов. Пять из них также перечислены среди 25 загрязнителей, представляющих наибольший риск для здоровья человека /140/. В России в настоящее время обязательному контролю подлежит только одно соединение, относящееся к этому классу – бенз(а)пирен. Очевидно, что со временем перечень контролируемых соединений будет расширяться, приближаясь к международной практике.

Источники образования ПАУ имеют антропогенное (техногенное), абиогенное (вулканическая деятельность, месторождения полезных ископаемых) и биогенное (в процессе отмирания и разложения органических остатков) происхождение. Самые значительные техногенные источники ПАУ – промышленность и транспорт, так как ПАУ образуются и выбрасываются в атмосферу в результате неполного сгорания органического топлива /154, 197/. Важными антропогенными источниками ПАУ являются установки сжигания мусора и дров /115, 149/, производство угольной смолы, кокса, асфальта и крекинг нефти /18/. Чем ниже температура в устройстве для сжигания, тем больше образуется ПАУ /196/. Около 80% общей эмиссии ПАУ приходится на стационарные источники.

Спектр испускаемых ПАУ зависит от источника эмиссии. Например, среди ПАУ, образовавшихся в результате сжигания дров, доминирует аценафтилен, тогда как среди ПАУ автомобильных выхлопов – бенз(g,h,i)перилен и пирен /109/. В результате сжигания дизельного топлива образуется спектр ПАУ, среди которых доминируют ПАУ с тремя и четырьмя конденсированными кольцами, преимущественно флуорантен, фенантрен и пирен /67, 109/.

Петрогенные ПАУ (относящиеся к сырой нефти и ее продуктам) содержат в своем составе большее количество алкилированных ПАУ по сравнению с исходными соединениями, тогда как пирогенные ПАУ (образованные при высоких температурах) содержат преобладающее количество исходных соединений, а не алкилированных ПАУ /18/.

Поведение и распространение ПАУ в окружающей среде определяется их физико-химическими свойствами и такими показателями, как растворимость в воде, давление паров, коэффициент распределения октанол/вода ($K_{ов}$), константа Генри. Большинство ПАУ плохо растворяются в воде. Было обнаружено, что низкие значения растворимости в воде давления паров для бенз(а)пирена обуславливают его распределение в окружающей среде преимущественно между почвой (82%) и донными отложениями (17%), тогда как только 1% находится в воде и < 1% в атмосфере и других объектах окружающей среды.

В атмосфере ПАУ находятся в виде паров и ассоциированы с аэрозольными частицами. Распределение ПАУ между фазами определяет их распределение в окружающей среде и зависит от физико-химических свойств ПАУ (давление паров, сорбционная способность), условий окружающей среды (температура, влажность), а также свойств и природы аэро-

зольных частиц /18/. В целом ПАУ, в молекулы которых входят 2 или 3 конденсированных кольца (нафтаден, антрацен, аценафтен, антрацен, флуорен, фенантрен), находятся в воздухе преимущественно в виде паров. ПАУ, в состав молекул которых входят 4 кольца (флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен), существуют и в виде паров, и в виде аэрозольных ассоциатов, тогда как молекулы ПАУ, состоящие из 5 или более конденсированных колец (бенз(а)пирен, бенз(г,н,и)перилен), сорбируются аэрозольными частицами.

В атмосферном воздухе и водной среде ПАУ подвергаются фотохимическому разложению, на что влияет интенсивность солнечного излучения, температура, присутствие оксидов серы, азота, озон и перекись водорода. Реакционная способность ПАУ в атмосферном воздухе значительно выше, чем в водной среде. Эти соединения благодаря большой величине давления насыщенных паров вовлекаются в многочисленные повторные процессы испарения и конденсации и мигрируют на дальние расстояния /175/. В большинстве случаев ПАУ присутствуют в объектах окружающей среды в виде сложной смеси углеводородов, и это скорее исключение, чем правило, обнаружить одновременно только одно или два соединения.

1.4. Диоксины и дибензофураны

Список 12 особоопасных СОЗ включает в себя также диоксины - полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ). Основу структуры диоксинов составляют два бензольных кольца, соединенных атомами углерода в пара-положении через два атома кислорода (ПХДД) или фурановым кольцом с одним кислородным атомом (ПХДФ). В обеих группах соединений существует восемь возможных рядов гомологов, у которых число заместителей – атомов хлора – варьирует в пределах от одного до восьми. Группы ПХДД и ПХДФ включают в себя 75 и 135 изомеров соответственно (табл. 1.6).

Диоксины в твердом агрегатном состоянии представляют собой бесцветные кристаллы, обладающие очень низкой растворимостью в воде и низкой летучестью. Сведения о физико-химических свойствах отдельных изомеров диоксинов ограничены в силу трудности их химического разделения. В целом, с увеличением числа атомов хлора повышается температура плавления, понижается растворимость в воде и давление паров. Диоксины являются химически инертными соединениями, стабильны в растворах кислот и щелочей, растворимы в неполярных органических растворителях. Полихлорированные дибензофураны разлагаются при температуре 700°C /134/.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны обладают всеми основными свойствами СОЗ. Диоксины повсеместно распространены

Таблица 1.6

Состав изомеров ПХДД и ПХДФ /133, 134/

Соединение	Число изомеров
<i>Полихлорированные дибензо-<i>n</i>-диоксины (ПХДД):</i>	
Монохлордибензо- <i>n</i> -диоксины (МХДД)	2
Дихлордибензо- <i>n</i> -диоксины (ДХДД)	10
Трихлордибензо- <i>n</i> -диоксины (ТрХДД)	14
Тетрахлордибензо- <i>n</i> -диоксины (ТХДД)	22
Пентахлордибензо- <i>n</i> -диоксины (ПеХДД)	14
Гексахлордибензо- <i>n</i> -диоксины (ГкХДД)	10
Гептахлордибензо- <i>n</i> -диоксины (ГпХДД)	2
Октахлордибензо- <i>n</i> -диоксин (ОХДД)	1
<i>Полихлорированные дибензофураны (ПХДФ):</i>	
Монохлордибензофураны (МХДФ)	4
Дихлордибензофураны (ДХДФ)	16
Трихлордибензофураны (ТрХДФ)	28
Тетрахлордибензофураны (ТХДФ)	38
Пентахлордибензофураны (ПеХДФ)	28
Гексахлордибензофураны (ГкХДФ)	16
Гептахлордибензофураны (ГпХДФ)	4
Октахлордибензофуран (ОХДФ)	1

в объектах окружающей среды (пищевые продукты, почва, воздух, вода, живые организмы) и обладают высокой токсичностью, устойчивостью к разложению и способностью к биоаккумуляции. Наиболее токсичными являются 2,3,7,8-замещенные тетра-, пента- и гексахлорированные диоксины и фураны /40, 133, 134/. Октазамещенные изомеры обладают наивысшей способностью к биоаккумуляции. Одним из самых токсичных и наиболее хорошо изученных диоксинов является 2,3,7,8-ТХДД, признанный канцерогеном в 1997 г. на специальном совещании экспертов по оценке канцерогенного риска диоксинов /200/. Диоксины вызывают дерматологические (хлоракне), нарушения иммунной, эндокринной, репродуктивной системы, раковые и неврологические заболевания. Диоксины не производятся и не применяются в качестве промышленных продуктов, а образуются как побочные продукты при любых процессах с участием хлора (в особенности при высокотемпературных процессах) (табл. 1.7, 1.8).

Образование диоксинов в природных условиях с участием неорганического хлора (лесные пожары, вулканическая деятельность) вносит незначи-

Таблица 1.7

Самые известные факты в истории поступления диоксинов
в окружающую среду /26, 200/

Источник	Факты
<i>Коммерческое химическое производство:</i>	
Фирма "Dow Chemical", США, 1936 г.	Производство хлорфенолов и гербицидов на их основе (ди-, три-, тетра- и пентахлорфенолов, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т) и их солей)
Фирма "Monsanto", США, 1949 г.	
Фирма "BASF", Германия, 1953 г.	
ПО "Оргстекло", г. Дзержинск, Россия, 1944 г.	
ПО "Химпром", г. Уфа, Россия, 1961 – 1965 гг.	
Средневолжский химический завод, г. Чапаевск, Россия	Применение дефолианта – смеси гербицидов 2,4-Д и 2,4,5-Т ("Agent Orange") в войне США-Вьетнам (Операция Ranch Hand), 1965 – 1970 гг.)
<i>Химическое оружие</i>	
<i>Промышленные аварии:</i>	
Фирма "ICMESA", г. Севезо, Италия, 1976 г.	Взрыв и выброс 1 – 5 кг диоксинов в окружающую среду.
АО "Иркутсккабель", г. Шелехов, Россия, 1992 г.	Пожар и возгорание свыше 500 т изоляционного кабеля из поливинилхлорида (ПВХ)
<i>Пищевые продукты:</i>	
Рисовое масло	Массовые отравления рисовым маслом, загрязненным полихлорированными бифенилами и диоксинами (Юшо, Япония, 1968 г., Ю-Ченг, Тайвань, 1974 г.).
Куриное мясо	Запрет на ввоз куриного мяса и других продуктов, загрязненных диоксинами, из Бельгии, 1999 г.

Таблица 1.8

Источники эмиссий диоксинов /185, 200/

Источник	Процессы / материалы
Производство хлорфенольных гербицидов, фунгицидов, инсектицидов, дезинфектантов	Химический синтез ди-, три-, тетра- и пентахлорфенолов, 2,4-Д, 2,4,5-Т
Производство металлов	Получение никеля и магния электролизом из хлоридов, алюминия, агломерация руды, переплавка металлолома
Целлюлозно-бумажное производство	Отбеливание целлюлозы активным хлором
Мусоросжигательные заводы (МСЗ)	Сжигание техногенных, медицинских и бытовых отходов
Пожары	Возгорание электрического оборудования, материалов из ПВХ
Транспорт	Выхлопные газы при сгорании бензина, масел
Сжигание в быту	Древесина, уголь, торф, нефтепродукты
Прочие установки	Производство цемента, крематории

тельный вклад в общее количество диоксинов, образующихся в результате антропогенной деятельности.

1.5. Полихлорированные фенолы

Полихлорированные фенолы (хлорфенолы, ХФ) являются ароматическими углеводородами, содержащими в бензольном кольце гидроксильную группу (ОН) и различное число заместителей – атомов хлора (Сl). Хлорфенолы при 25°C представляют собой твердые вещества, за исключением 2-хлорфенола, являющегося жидкостью (табл. 1.9). Поведение хлорфенолов зависит от их физико-химических свойств и условий окружающей среды. Сорбция, испарение и деструкция (фотолиз, химическое окисление и биодеструкция) являются основными процессами, определяющими поступление, перенос и накопление хлорфенолов в природных экосистемах. С увеличением числа атомов хлора в молекуле увеличиваются коэффициент распределения "октанол-вода" (K_{ow}) и растворимость в воде. Так, растворимость 2,4-дихлорфенола в воде составляет 4500 мг/л, 2-хлорфенола –

Таблица 1.9

Физико-химические свойства ХФ /135/

Свойство	2-ХФ	4-ХФ	2,4-ДХФ	2,4,5-ТХФ	2,4,6-ТХФ	ПХФ
Химическая формула	C_6H_4ClON	C_6H_4ClON	$C_6H_3Cl_2ON$	$C_6H_2Cl_3ON$	$C_6H_2Cl_3ON$	C_6Cl_5ON
Молекулярная масса	128,56	128,56	163	197,46	197,46	266,40
Цвет	Светло-желтый	Бесцветный или розовый	Бесцветный	Серый	Желтый	Бесцветный
Агрегатное состояние	Жидкость	Твердое вещество	Твердое вещество	Твердое вещество	Твердое вещество	Твердое вещество
$T_{пл}, ^\circ C$	9,3	43,2 – 43,7	45	67	69	190
$T_{кип}, ^\circ C$	174,9	220	210	235	246	309
Плотность, г/см ³	1,26	1,22	1,38	1,68	1,49	1,98
Порог запаха:						
а) в воде при 30°C, мкг/л	0,33	0,33	0,35	11	100	857
б) в воздухе, мг/м ³	0,0189	0,0189	1,40	–	–	–
Растворимость в воде при 25°C, мг/л	20000	27000	4500	948	434	14
pK_a	8,49	8,85	7,68	7,43	7,42	4,7
$Log(K_{ow})$	2,17	2,4	3,2	3,72	3,69	5,01
Давление паров при 25°C, мм рт.ст.						
а) жидкость	0,99	0,23	0,14	0,05	0,03	–
б) твердое вещество	–	0,15	0,09	0,02	0,0094	0,0001

Примечание: "–" данные отсутствуют.

20000 мг/л, а растворимость 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола уменьшается до 434 и 14 мг/л соответственно (табл. 1.9). Величина $\text{Log}(K_{ow})$ увеличивается с 2,17 (2-хлорфенол) до 5,0 (пентахлорфенол). Поэтому увеличение степени хлорирования повышает степень накопления и концентрирования данных соединений в донных осадках и жировой ткани, соответственно. Так, коэффициент биоаккумуляции (bioaccumulation factor – BCF) 2,4-дихлорфенола в форели равен 1,0, в карасе серебряном – 1,53, водорослях – 2,41. Коэффициент биоаккумуляции пентахлорфенола значительно выше и равен 10000 в отдельных видах рыб, 1000 в карасе серебряном, 324 в мидии, 78 в устрицах /68/. Скорость испарения из водного раствора зависит от давления паров соединения и растворимости в воде. 2-хлорфенол обладает самым высоким значением давления паров и, следовательно, испаряется из воды с наибольшей скоростью. Величина pH среды является одним из главных физико-химических факторов, влияющих на поведение хлорфенолов. С повышением pH среды увеличивается степень ионизации хлорфенолов, которая определяется величиной их константы диссоциации (K_a или pK_a). Заместители в бензольном кольце – атомы хлора – относятся к электроноакцепторным заместителям и усиливают кислотные свойства фенолов. Низшие гомологи хлорфенолов характеризуются более высокими значениями pK_a (8,49 – 8,85), и в природных водах данные соединения находятся, главным образом, в недиссоциированной ("свободной") форме. Напротив, величины pK_a для полихлорированных фенолов ниже (4,7 – 7,68), поэтому при значениях pH 6,0 – 8,0 высшие гомологи присутствуют, в основном, в ионизированном виде. С увеличением числа атомов хлора в молекуле также повышается устойчивость (персистентность) соединения. Так, период полураспада дихлорфенолов в пресных водах равен 0,8 часа в летний период и 3-м часам в зимний период, в морских водах 5 и 23 часам соответственно. Период полураспада пентахлорфенола в воде уже изменяется в пределах 20 – 200 суток /68/.

ХФ превышают фенол по токсичности и устойчивости к биодеструкции /135, 167/ и обладают следующими эффектами воздействия на здоровье человека и окружающую среду: эмбриональная токсичность (в том числе тератогенность), мутагенность, канцерогенность, биоаккумуляция. Токсичность фенолов повышается с увеличением числа атомов хлора в молекуле, поэтому среди хлорфенолов наиболее токсичным является пентахлорфенол (табл. 1.10). Пентахлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол обладают выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами, могут вызывать хромосомные изменения и обуславливают возникновение лейкемии, злокачественной лимфомы и саркомы мягких тканей у человека, а также так называемого "хлоракногенного фактора" /32/. Хлорфенолы обладают кумулятивными свойствами и способны образовывать комплексные соединения с гемоглобином крови /170/. К клиническим симптомам относятся: астения, мышечная слабость, боли в конечностях и суставах, бессонница

Таблица 1.10

Токсичность хлорфенолов для живых организмов /32/

Вид	Летальная доза (ЛД ₅₀) и летальная концентрация (ЛК ₅₀)
<i>Homo sapiens</i> Человек	ЛД ₅₀ 50 – 500 мг/кг, прием внутрь (предполагаемый)
<i>Rattus</i> (Крыса)	ЛД ₅₀ 670 мг/кг, прием внутрь (2-хлорфенол) ЛД ₅₀ 950 мг/кг, подкожно (2-хлорфенол) ЛД ₅₀ 570 мг/кг, прием внутрь (3-хлорфенол) ЛД ₅₀ 1030 мг/кг, подкожно (3-хлорфенол) ЛД ₅₀ 261 мг/кг, прием внутрь (4-хлорфенол) ЛД ₅₀ 1390 мг/кг, подкожно (4-хлорфенол) ЛД ₅₀ 580 мг/кг, прием внутрь (2,4-дихлорфенол) ЛД ₅₀ 1730 мг/кг, подкожно (2,4-дихлорфенол) ЛД ₅₀ 820 мг/кг, прием внутрь (2,4,5-трихлорфенол) ЛД ₅₀ 2260 мг/кг, подкожно (2,4,5-трихлорфенол) ЛД ₅₀ 1620 мг/кг, прием внутрь (трихлорфенолят натрия) ЛД ₅₀ 820 мг/кг, прием внутрь (2,4,6-трихлорфенол) ЛД ₅₀ 140 мг/кг, прием внутрь (2,3,4,6-тетрахлорфенол) ЛД ₅₀ 210 мг/кг, подкожно (2,3,4,6-тетрахлорфенол) ЛД ₅₀ 50 мг/кг, прием внутрь (пентахлорфенол) ЛД ₅₀ 100 мг/кг, подкожно (пентахлорфенол) ЛД ₅₀ 210 мг/кг, прием внутрь (пентахлорфенолят натрия) ЛД ₅₀ 72 мг/кг, подкожно (пентахлорфенолят натрия)
<i>Cyprinus carpio</i> (Золотой карп)	ЛК ₅₀ 0,60 мг/л (96 часов) (пентахлорфенол)
<i>Salmo gairdneri</i> <i>Richardson</i> (Форель радужная)	ЛК ₅₀ 0,12 – 0,26 мг/л (96 часов) (пентахлорфенол)
<i>Siphonaptera</i> (Блоха водяная)	ЛК ₅₀ 0,33 – 0,41 мг/л (96 часов) (пентахлорфенол)
Algae (Водоросли)	ЛК ₅₀ 10 – 7000 мкг/г (96 часов) (пентахлорфенол)

светочувствительность, тошнота, диарея. В число объективных признаков входят нарушение деятельности печени, желчных путей, периферическая невропатия, повышенное содержание триглицеридов в крови, ослабление

иммунной системы /135/. При конденсации двух молекул хлорфенолов происходит образование более опасных токсикантов – полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов /202/.

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), ХФ входят в список приоритетных загрязнителей питьевой воды /164/. Согласно рекомендациям ВОЗ по безвредной для человека концентрации химических веществ, общее содержание хлорфенолов в питьевой воде должно поддерживаться ниже 1,0 мкг/л. В РФ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, нормируются 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол (4 класс опасности) и пентахлорфенол (2 класс опасности) /173, 194/. Согласно разработанному "Перечню вредных веществ, вредных для экосистемы озера Байкал", ХФ относятся к категории "особо опасных" веществ, содержание которых в воде оз. Байкал и его притоков недопустимо /193/. По данным Госкомсанэпиднадзора РФ, в питьевой воде нормируются 2-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол (табл. 1.11).

Значения ПДК хлорфенолов в природной воде, принятые EPA USA (Environmental Protection Agency), следующие: ПДК монохлорфенола составляет 25,0 мкг/л, дихлорфенола – 15,0 мкг/л, трихлорфенола – 2,5 (3,0), тетрахлорфенола – 1,0 мкг/л, пентахлорфенола – 3,5 (4,0) мкг/л /35/. В Руководстве по контролю качества воды (Канада) установлены следующие ПДК хлорфенолов в природных водах (пресных, морских и приустьевых):

Таблица 1.11

ПДК хлорфенолов в питьевой воде и в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования /173, 199/

Хлорфенол	ПДК, мкг/л		Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
	СанПиН 2.1.4.559-96	ГН 2.1.5.689-98		
2-хлорфенол	1,0	1,0	Органический запах	4
2,4-дихлорфенол	2,0	2,0	Органический привкус	4
2,4,6-трихлорфенол	4,0	4,0	Органический привкус	4
Пентахлорфенол	–	10,0	Санитарно-токсикологический	2

ПДК монохлорфенолов и дихлорфенолов в воде для рыбохозяйственных целей (отлова рыбы, ракообразных, моллюсков) составляют 0,1 и 0,2 мкг/л соответственно /9/. Здесь же представлены ПДК хлорфенолов в природных водах в зависимости от величин рН, при которых они безопасны для водной биоты (табл. 1.12).

Основными антропогенными источниками поступления хлорфенолов в водные экосистемы являются сточные воды химической, фармацевтической, целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей промышленности. В сточ-

Таблица 1.12

Предельные допустимые концентрации ХФ в природных водах
в зависимости от рН /9/

Соединение	ПДК, мкг/л							
	рН 5,7	рН 6,2	рН 6,7	рН 7,2	рН 7,7	рН 8,2	рН 8,7	рН 9,2
2-ХФ	3,9	6,4	11	17	29	48	79	130
3-ХФ	3,4	5,6	9,3	15	25	42	70	115
4-ХФ	1,7	2,9	4,8	7,8	13	22	36	59
2,3-ДХФ	1,1	1,8	3,1	5,1	8,3	14	23	38
2,4-ДХФ	0,6	1,0	1,6	2,6	4,3	7,2	12	20
2,5-ДХФ	0,5	0,8	1,4	2,3	3,7	6,2	10	17
2,6-ДХФ	2,0	3,3	5,5	9,1	15	25	41	68
3,4-ДХФ	0,6	1,0	1,6	2,7	4,4	7,4	12	20
3,5-ДХФ	0,59	0,7	1,2	2,0	3,4	5,6	9,2	15
2,3,4-ТХФ	0,5	0,8	1,3	2,2	3,6	6,0	9,9	16
2,3,5-ТХФ	0,5	0,8	1,3	2,2	3,7	6,1	10	17
2,3,6-ТХФ	1,6	2,6	4,4	7,2	12	20	33	54
2,4,5-ТХФ	0,5	0,7	1,2	2,0	3,3	5,6	9,2	15
2,4,6-ТХФ	1,2	1,9	3,2	5,3	8,8	15	24	40
3,4,5-ТХФ	0,2	0,3	0,5	0,9	1,4	2,4	3,9	6,4
2,3,4,5-ТТХФ	0,4	0,6	1,0	1,7	2,8	4,7	7,8	13
2,3,4,6-ТТХФ	1,1	1,84	2,9	4,9	8,0	13	22	36
2,3,4,6-ТТХФ	0,5	0,8	1,3	2,2	3,6	6,1	10	17
2,3,4,5,6-ПХФ	0,2	0,3	0,5	0,7	1,2	2,0	3,4	5,5

Условные обозначения: ХФ – хлорфенол, ДХФ – дихлорфенол, ТХФ – трихлорфенол, ТТХФ – тетрахлорфенол, ПХФ – пентахлорфенол.

ных водах, образующихся при отбелке целлюлозы хлором, присутствуют хлорированные тиофенолы, хлорфенолы, хлороформ, хлорированные алканы, диоксины /27, 63, 182/. В оз. Байкал полихлорированные фенолы поступают со сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), расположенного непосредственно на берегу озера (табл. 1.13). Эти хлорфенолы, включая хлоргваяколы и хлорпирокатехолы, образуются из лигнина на стадии отбелки целлюлозы хлором /169/. Концентрация хлорфенолов в очищенных сточных водах БЦБК изменяется в пределах 1 – 10 мкг/л /169/ и достигает 21 мкг/л /89/. Хлорфенолы обнаружены также в донных отложениях южной акватории оз. Байкал, в зоне влияния БЦБК /171, 172/. По содержанию и коэффициенту аккумуляции хлорфенолов (10^5) в желчи рыб (плотвы *Rutilus rutilus*) оценена загрязненность хлорфенолами участка Усть-Илимского водохранилища (приемного водоема Братского целлюлозно-бумажного комбината) на р. Ангара /161, 163/.

Исследования мутагенной активности в тесте Эймса на штаммах *Salmonella typhimurium* TA98 и TA100 выявили мутагенный эффект сточных вод БЦБК после хлорной отбелки целлюлозы /78/. После физико-химической и биологической очистки сточные воды БЦБК поступают в пруд-

Таблица 1.13

Хлорфенолы, идентифицированные в сточных водах БЦБК /169/

Потоки сточных вод	Соединение
Сточные воды отбельного цеха после стадий:	
- щелочной экстракции	Хлорфенол, дихлорфенол (2 изомера), трихлорфенол (3 изомера), дихлоргваякол (2 изомера), тетрахлоргваякол (3 изомера), дихлорпротокатехальдегид
- гипохлоритной отбелки	Хлорванилин, дихлоргваякол, трихлоргваякол, тетрахлоргваякол
Поступающие на биологическую очистку:	
- белый поток	Дихлоргваякол, хлорванилин
- черный поток	Трихлоргваякол, тетрахлоргваякол
- смешанный поток	Тетрахлорвератрол, дихлорфенол
Пруд-аэратор	Трихлорфенол (2 изомера), трихлоргваякол (2 изомера), тетрахлорфенол, тетрахлоркатехол, дихлорпротокатехальдегид, хлорванилин

аэратор (конечная стадия очистки), через который они сбрасываются в оз. Байкал (БЦБК расположен на берегу озера). Вода оз. Байкал в районе выпуска сточных вод БЦБК в тесте Эймса мутагенным эффектом не обладает, в то время как мутагенным эффектом обладают экстракты зооплankтона (*Epischura baikalensis*), мышечной ткани сига (*Coregonus autumnalis migratorus*), плотвы (*Rutilus rutilus lacustris*), отловленных около г. Байкальска /121/. Биотестирование воды оз. Байкал в районе БЦБК в присутствии 4-хлорфенола и пентахлорфенола показало значительное уменьшение скорости фильтрации *Daphnia magna* и *Daphnia pulex*, что может оказывать сильное влияние на трофические взаимодействия /51/.

По данным Комитета природных ресурсов Иркутской области, в 2000 г. в оз. Байкал со сточными водами БЦБК поступило 29,7 тонн хлорорганических соединений, в том числе хлорпроизводных фенольного ряда. Средние концентрации сопоставимы с последними, найденными для очищенных стоков целлюлозно-бумажного завода в Новой Зеландии, за исключением ди- и трифенолов (табл. 1.14) /74/.

Полихлорированные фенолы поступают в окружающую среду также в результате применения дезинфектантов, фотографических растворов, лекарственных средств. Хлорфенолы (главным образом хлорированные крезолы и ксиленолы) применяются в качестве дезинфицирующих (антисептических) средств, например, в хирургии применяется двухъядерный полихлорированный фенол – гексахлорофен /182/. 2,4,5-трихлорфенол (Дауцид 2, превентол) и 2,4,6-трихлорфенол (Дауцид 2С), пентахлорфенол (ПХФ) относят к фенольным пестицидам, которые применяются в качестве

Таблица 1.14

Хлорфенолы, идентифицированные в очищенных сточных водах целлюлозно-бумажного завода (Новая Зеландия) /74/

Соединение	Концентрация, мкг/л
2,4,6-трихлорфенол	7,1 ± 1,3
2,3,4,6-тетрахлорфенол	1,1 ± 0,3
Пентахлорфенол	0,3 ± 1,1
4,5-дихлоргваякол	4,3 ± 3,3
3,4,5-трихлоргваякол	46,8 ± 6,1
4,5,6-трихлоргваякол	7,4 ± 1,0
3,4,5,6-тетрахлоргваякол	8,6 ± 1,1
3,4,5-трихлоркатехол	19,0 ± 5,2
3,4,5,6-тетрахлоркатехол	6,4 ± 2,7

гербицидов, фунгицидов, инсектицидов /182/. Хлорфенолы являются промежуточными продуктами (интермедиатами) разложения гербицидов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т), использование которых обуславливает рассеянное поступление хлорфенолов в водные экосистемы в результате вымывания из почвы их остаточных количеств. Содержание хлорфенолов в стоках химической и деревообрабатывающей промышленности может достигать нескольких тысяч микрограммов на литр /41/. Пентахлорфенол применяется для консервации древесины в лесной промышленности. Полихлорированные фенолы образуются и при термическом разложении полихлорированных бифенилов /182/. Поэтому в водных экосистемах обнаруживаются остаточные количества практически всех изомеров хлорфенолов, главным образом, в районах сброса промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод, стоков городских очистных сооружений. Содержание хлорфенолов в незагрязненных природных водах обычно очень низкое, хотя известны факты обнаружения отдельных изомеров в самых чистых природных водах /41, 132/. Вместе с тем исследования последних лет показали, что хлорорганические соединения природного происхождения, в том числе хлорфенолы, имеют гораздо более широкое распространение, чем считалось ранее.

Процессы галогенирования органического вещества и накопления продуктов галогенирования широко распространены в природе. Основными природными источниками галогенорганических соединений являются океаны, лесные пожары и деятельность грибов. Живые организмы продуцируют свыше 3000 галогенорганических соединений, больше половины из которых содержат в своем составе хлор. Это морские организмы (губки, кораллы, медузы, водоросли), растения, грибы, лишайники, бактерии, пресноводные водоросли и насекомые /52/. Так, морские водоросли продуцируют около 400 галогенорганических соединений, а некоторые виды фитопланктона образуют хлорированные углеводороды (трихлорэтилен и перхлорэтилен). Природные галогенорганические соединения представлены, главным образом, летучими C_1 - C_3 , C_{22} - C_{24} -алканами, C_2 -алкенами, ароматическими углеводородами, эфирами /20, 52/. Как известно, хлор природного происхождения входит в состав неорганических соединений. Ежегодно 5 – 15 тыс. т неорганического хлора выделяется с поверхности океанов в атмосферу в виде так называемого "солевого пара". Большая часть неорганического хлора возвращается в океан, но 3 – 35% остается в газообразной фазе, в том числе хлороводород, молекулярный хлор, хлорноватистая кислота. Часть такого "газа" в итоге превращается в атомарный хлор, который может взаимодействовать с природными органическими соединениями с образованием галогенорганических соединений /66/. Многочисленные исследования содержания АГВ (адсорбированного галогенорганического вещества или Adsorbable Organic Halogens – AOX) в при-

родных водах показали, что галогенорганические соединения, в частности хлорорганические соединения, практически всегда присутствуют в природных поверхностных водах /12, 45, 56, 96/. Установлено, что концентрация АГВ в незагрязненных природных водах составляет 5 – 50 мкг Сl/л (в Швеции и Финляндии), из которых только незначительная часть может быть обусловлена поступлением загрязнителей антропогенного происхождения /10/. Поэтому многие авторы полагают, что в незагрязненных природных водах преобладающая часть хлора, связанного с органическим веществом, в действительности имеет естественное происхождение. Так, высокие концентрации АГВ (до 200 мкг Сl/л) обнаружены в незагрязненных озерах и реках в Швеции с высоким содержанием гумусовых веществ (главным образом гумусовых кислот – гуминовых и фульвокислот), которые, как правило, составляют значительную часть растворенного органического вещества. Фульвокислоты, как известно, являются частью гумусовых кислот, не осаждающихся при нейтрализации из раствора органических веществ, извлеченных обработкой щелочью, и представляют собой высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот с меньшим содержанием углерода и более выраженными кислотными свойствами по сравнению с гуминовыми кислотами /162, 192/. Хорошая растворимость фульвокислот по сравнению с гуминовыми кислотами является причиной их более высоких концентраций и широкого распространения в природных поверхностных водах. Реакционная способность гумусовых веществ, обусловленная наличием в их структуре карбоксильных (COOH) и фенолгидроксильных (ОН) групп, и особенно их предрасположенность к сорбции галогенов и галогенсодержащих соединений доказаны многими исследователями. Поверхностные природные воды, помимо высокомолекулярных хлорорганических соединений, составляющих основную часть АГВ, обычно содержат небольшую фракцию низкомолекулярных соединений, состоящую, в основном, из хлорированных карбоновых кислот. Так, в воде незагрязненных озер, насыщенной гумусовыми веществами, обнаружены моно- и трихлоруксусные кислоты, а концентрация дихлоруксусной кислоты достигала 1,0 мкг/л в пересчете на хлор /10/. Считается, что 2,4,6-трихлорфенол является самым распространенным из соединений хлорфенольного ряда хлорфенолом природного происхождения, обнаруженным до настоящего времени в незагрязненных природных водах /131/. Исследования незагрязненных природных вод в Швеции, насыщенных гумусовыми веществами, показали, что фоновая концентрация 2,4,6-трихлорфенола в воде достигает 0,01 мкг/л /10/ (табл. 1.15). Аналогичные результаты были получены и для его метилированного аналога – 2,4,6-трихлоранизола. В пользу этого свидетельствует факт, что применение всех хлорфенолов было запрещено в Швеции еще в 1978 г. /32/. Хлорорганические соединения в естественных условиях образуются в результате химического взаимодействия неорганического хлора и природного органического вещества, меха-

Таблица 1.15

Содержание трихлорфенолов в природных водах

Государство	Тип природных вод и наименование водного объекта	Концентрация, мкг/л	Ссылка
Швеция	Северные реки	2,4,6-ТХФ 0,010	/10, 135/
	Оз. Фэттерн	2,4,6-ТХФ 0,001 – 0,012	/135/
Канада	Речные воды	2,4,6-ТХФ < 0,040	/33/
Италия	Залив Таранто (Ионическое море)	2,4,6-ТХФ 0,041	/31/
Канада	Речные воды, штат Альберта	2,4,6-ТХФ 0,002 – 17	/135/
Нидерланды	Речные и морские воды в зонах сброса хлорированных сточных вод	2,4,5-ТХФ 0,32	/135/
		2,4,6-ТХФ 0,74	

низм которого изучен недостаточно и в настоящее время исследуется. В связи с этим необходимо отметить, что исходные хлорорганические соединения, в том числе и хлорфенолы как природного, так и антропогенного происхождения, могут сорбироваться природными высокомолекулярными гумусовыми веществами и внедряться ("инкорпорироваться") в их трехмерную каркасную структуру, образуя при этом внутри- и межмолекулярные химические связи (например, водородные, ван-дер-ваальсовы) в зависимости от величины рН водной среды и pK_a хлорфенолов /106/. В природных условиях хлорфенолы могут генерироваться в результате химического взаимодействия хлора природного (неорганического) и антропогенного происхождения с низкомолекулярными фенолами, входящими в состав природных гумусовых кислот. Низкомолекулярные фенолы, в свою очередь, могут продуцироваться из высокомолекулярных гуминовых и фульвокислот в результате их микробиологической деструкции или гидролиза. Так, некоторые галогенированные структуры водного органического вещества были идентифицированы путем деградации макромолекул до низкомолекулярных соединений. Методом пиролизной хроматомасс-спектрометрии доказано, что в состав галогенированных структур фульвокислот, выделенных из поверхностных незагрязненных вод озер и рек на севере Швеции, входят хлорированные 4-гидроксibenзойные кислоты /45/. В составе продуктов пиролиза водных фульвокислот идентифицированы 2-хлорфенол и 2,6-дихлорфенол, которые образуются в результате декарбоксилирования исходных 4-гидроксibenзойной и 4-гидроксидихлорбензойной кислот. Оказалось, что продукты разложения были практически

идентичны продуктам разложения хлорлигнинов, выделенных из стоков целлюлозно-бумажного производства /27, 45/. Кроме того, живые организмы ферментативным путем продуцируют многочисленные хлорорганические соединения. В частности, выделен фермент галопероксидазы, который является характерным для морских организмов, наземных растений, грибов, бактерий и млекопитающих и катализирует синтез галогенорганических соединений в присутствии ионов хлора, брома или иода /20/. Поэтому при оценке экологического риска воздействия, например, продуктов отбеливания целлюлозы, целесообразно учитывать тот факт, что многие образующиеся при этом хлорорганические соединения образуются и в природе /27/. Природные источники имеют моно-, ди- и трихлорфенолы, тетрахлорфенолы и пентахлорфенол же имеют антропогенное происхождение, поскольку факт их образования в естественных условиях не установлен и экспериментально не доказан.

В пресных и морских водах обычно обнаруживаются остаточные количества всех хлорфенолов. В незагрязненных природных водах концентрации хлорфенолов находятся на уровне пределов детектирования и превышают 1,0 мкг/л, как правило, в зонах повышенной антропогенной нагрузки. Максимальные концентрации хлорфенолов в поверхностных и грунтовых водах могут достигать нескольких микрограммов на литр. В результате локальных разливов содержание хлорфенолов в поверхностных и грунтовых водах может достигать несколько десятков миллиграммов на литр /41/. Концентрация пентахлорфенола в поверхностных водах обычно варьирует в пределах 0,1 – 1,0 мкг/л. Высокое содержание пентахлорфенола в поверхностных (до 31,9 мкг/л) и грунтовых водах (до 23 мкг/л) наблюдается, главным образом, в районах, где расположены предприятия деревообрабатывающей промышленности. Концентрация пентахлорфенола на уровне миллиграммов на литр характерна для точек сброса промышленных сточных вод /39/. По данным Программы Еврохлор, по оценке риска воздействия монохлорфенолов и пентахлорфенола на водные экосистемы бассейна Северного моря за период 1974 – 1986 гг. концентрация 2-хлорфенола в поверхностных природных водах изменялась в пределах 0,05 – 2,3 мкг/л /43, 44/ (табл. 1.16). В 90% современных данных по мониторингу поверхностных вод бассейна Северного моря сообщается, что средняя концентрация 2-хлорфенола и 4-хлорфенола составляет 0,5 мкг/л и 0,05 – 0,1 мкг/л соответственно /92/. Средняя концентрация монохлорфенолов (2-, 3- и 4-хлорфенола) в реках бассейна Северного моря составляет 0,1 мкг/л. За периоды 1983 – 1991 гг. и 1993 – 1997 гг. концентрация пентахлорфенола в морских прибрежных и приустьевых речных водах изменялась в пределах 0,006 – 0,10 мкг/л и 0,011 – 0,08 мкг/л /105/ (табл. 1.17). На основании 120 токсикологических тестов и данных по мониторингу за период 1983 – 1997 гг. показано, что современные уровни загрязнения монохлорфенолами и пентахлорфенолом поверхностных вод бассейна Север-

Таблица 1.16

Содержание монохлорфенолов в природных водах

Государство	Тип природных вод и наименование водного объекта	Концентрация, мкг/л	Ссылка
Польша	Залив Гданьск	2-ХФ 0,1 (2001), 0,8 (2002)	/70/
Германия, Нидерланды, Великобритания	Бассейн Северного моря	2-ХФ 0,05 – 2,3, 0,5 4-ХФ 0,05 – 0,1	/92/
Великобритания	Речные и морские воды	2-ХФ < 0,20	/132/
Нидерланды	Речные и морские воды в зонах сброса хлорированных сточных вод	2-ХФ 0,6 4-ХФ 2,1	/135/
Канада	Речные воды, штат Альберта	2-ХФ не обнаружен (предел обнаружения 0,005 мкг/л)	/135/

Таблица 1.17

Содержание пентахлорфенола в природных водах

Государство	Тип природных вод и наименование водного объекта	Концентрация, мкг/л	Ссылка
Польша	Залив Гданьск	0,4 – 1,5, 0,4 – 1,0	/70/
Германия, Нидерланды, Великобритания	Бассейн Северного моря	0,006 – 0,10 (1983 – 1991), 0,011 – 0,08 (1993 – 1997)	/105/
Канада	Речные воды	0,0019 – 0,0028, 0,053	/33/
Новая Зеландия	Оз. Роторуа	0,01 – 0,04, 0,34, 3,62	/49/
Бразилия	Приливный канал Кварентенарио (бассейн р. Мариана)	0,0085 – 0,0266	/159/

ного моря для окружающей среды опасности не представляют /92, 105/. В прибрежных водах залива Гданьск в Балтийском море (Польша) отмечалось повышение содержания и частоты обнаружения хлорфенолов (2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола и пентахлорфенола) в водных пробах, отобранных в весенний период 2002 г. по сравнению с последними, отобранными в осенний период 2001 г. /70/. Максимальная концентрация 2,4-дихлор-

фенола (до 6,0 мкг/л) обнаружена в дельте р. Вистула (Польша), что объясняется авторами поступлением хлорфенолов антропогенного происхождения (табл. 1.18).

Данные о современных уровнях содержания хлорфенолов в природных водах РФ единичны. Согласно данным эколого-аналитической лаборатории Института биологии Уральского отделения РАН (г. Сыктывкар) в реках Печора, Вычегда, Уса, Сысола, в тундровых озерах и лесных речках содержание фенолов достигает 3 – 5, иногда 7 – 10 и даже 15 – 20 мкг/л, что связано с поступлением фенолов природного происхождения /181/.

Хлорфенолы в артезианской воде не обнаружены, в питьевой и дистиллированной воде обнаружены все исследованные хлорфенолы, ПДК превышали 2-хлорфенол и 2,6-дихлорфенол в питьевой воде (табл. 1.19).

Таблица 1.18

Содержание дихлорфенолов в природных водах

Государство	Тип природных вод и наименование водного объекта	Концентрация, мкг/л	Ссылка
Польша	Залив Гданьск	2,4-ДХФ 0,5 (2001), 0,2 – 0,6 (2002)	/70/
Япония	Р. Канзаки	2,4-ДХФ 0,2	/97/
Италия	Залив Таранто (Ионическое море)	2,4-ДХФ 0,065	/31/
Канада	Речные воды, штат Альберта	2,4-ДХФ 0,002 – 7,1	/135/
Нидерланды	Речные и морские воды в зонах сброса хлорированных сточных вод	2,4-ДХФ 0,33	/135/

Таблица 1.19

Содержание хлорфенолов в питьевой и дистиллированной воде
(г. Сыктывкар, 2000) /181/

Соединение	Концентрация, мкг/л		ПДК, мкг/л
	Питьевая вода	Дистиллированная вода	
2,4,6-трихлорфенол	0,045	0,028	0,1
2,4-дихлорфенол	0,092	0,052	0,3
2,6-дихлорфенол	1,012	0,473	1,0
4-хлорфенол	0,098	0,048	1,0
2-хлорфенол	0,743	0,379	0,1

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

2.1. Определение ХОП и ПХБ в пробах донных отложений и почв

Пробоподготовка обычно состоит в двукратной экстракции ХОП растворителями (гексан, ацетон) и очистке полученных экстрактов концентрированной серной кислотой и пропусканием через колонку с флоризилом. Донные отложения и почва высушиваются при комнатной температуре и просеиваются через сито с диаметром пор 0,5 мм для исключения крупных включений, затем примерно 20 г воздушно сухих донных отложений или почва используются для экстракции ацетоном и гексаном (40 мл смеси состава 1:1), затем снова гексаном (15 мл). Экстрагированные ХОС перераспределяют в гексан путем промывания объединенного экстракта дистиллированной водой. Полученный гексановый экстракт подвергают очистке концентрированной кислотой (промывание экстракта порциями кислоты по 5 мл до получения обесцвечивания слоя кислоты). Идентификация и количественное определение индивидуальных ХОП в пробах проводят с помощью метода газовой хроматографии.

Конфигурация хроматографов и условия газохроматографического определения:

Пример № 1. Газовый хроматограф Hewlett-Packard HP 5890 с масс-спектрометром HP 5971 и автосамплером HP 7673, капиллярной колонкой HP Ultra 2 (неподвижная фаза – (5%)-дифенил-(95%)-диметилсилоксан сополимер) длиной 25 м с внутренним диаметром 0,32 мм. В качестве газа-носителя используют гелий. Температура термостата колонки увеличивают от 60°C (время выдержки – 1 мин.) до 260°C (время выдержки – 1 мин.) со скоростью 10°C/мин.

Пример № 2. Газовый хроматограф Hewlett-Packard HP 6890 с электрозахватным детектором, капиллярная колонка HP 5 (неподвижная фаза – (5%)-дифенил-(95%)-диметилсилоксан сополимер) длиной 30 м с внутренним диаметром 0,32 мм, газ-носитель – гелий). Температуру термостата колонки увеличивают от 80°C (время выдержки – 1 мин.) до 190°C (время выдержки – 1 мин.) со скоростью 30°C/мин., затем до 280°C (время выдержки – 1 мин.) со скоростью 6°C/мин. и до 300°C (время выдержки – 2 мин.) со скоростью 20°C/мин.

Пробоподготовка при определении ХФ состояла в бромировании молекулярным бромом в кислой среде (derivатизации), удалении избытка брома раствором тиосульфата натрия и экстракционным концентрированием образовавшихся бромпроизводных толуолом /186/. Полученные экстракты анализировали на газовом хроматографе Hewlett-Packard HP 6890 (электронзахватный детектор, капиллярная колонка HP 5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,32 мм, газ-носитель – гелий). Условия газохроматографического определения: температура испарителя – 250°C, температура детектора – 330°C, поддув детектора азотом – 60 мл/мин., без деления потока. Температура термостата колонки увеличивалась от 40°C (время выдержки – 2 мин.) до 70°C (время выдержки – 1 мин.) со скоростью 30°C/мин., далее до 200°C (время выдержки – 3 мин.) со скоростью 20°C/мин. и до 255°C (время выдержки – 1 мин.) со скоростью 20°C/мин. В экстрактах были определены следующие хлорфенолы: 2-хлорфенол (2-ХФ), изомеры дихлорфенола (2,4-ДХФ и 2,6-ДХФ), изомеры трихлорфенола (2,4,5-ТХФ и 2,4,6-ТХФ) и пентахлорфенол (ПХФ). Концентрацию хлорфенолов рассчитывали методом стандартной добавки /190/.

2.2. Определение ХОП и ПХБ в биологических образцах

Образцы (мышечная ткань, жир, почки, печень) гомогенизируют с безводным сульфатом натрия, затем экстрагируют из образцов подкожного жира (примерно 4 г), гомогенизированных смесью диэтилового эфира (300 мл) и гексана (100 мл) в аппаратах Сокслета в течение 8 часов. Полученные экстракты очищают методом гель-проникающей хроматографии и разделяют на фракции пропусканием через колонку с активированным флоризилом.

Для анализа индивидуальных изомеров ПХБ так же, как и для определения общего содержания ПХБ, использовались экстракты, полученные после экстракции в аппарате Сокслета в течение 8 часов. Аликвота экстракта была подвергнута нагреванию со смесью 1 N КОН и этилового спирта в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем ПХБ были перераспределены в гексан, и конечный экстракт был подвержен очистке пропусканием через колонку с силикагелем (Wako gel S-1, Wako Chemical Co, Japan), промыванием концентрированной серной кислотой и дистиллированной водой.

Конфигурация хроматографа и условия хроматографирования:

2. Для определения индивидуальных ПХБ, т. е. изомер-специфичного анализа, необходимо использовать метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

1. Для идентификации ХОП можно использовать газовый хроматограф с детектором электронного захвата (Hewlett Packard 6890 series). Анализируемые компоненты разделяют на капиллярной колонке DB-1 (неподвиж-

ная фаза – 100% диметилполисилоксан) длиной 32 м с внутренним диаметром 0,25 мм. В качестве газа-носителя используют гелий. Температуру термостата колонки увеличивают от 60°C (время выдержки – 1 мин.) до 160°C (время выдержки – 10 мин.) со скоростью 20°C/мин., затем до 260°C (время выдержки – 10 мин.) со скоростью 2°C/мин. В качестве стандарта необходимо использовать смесь определяемых соединений с заданной концентрацией.

2.3. Определение ПАУ в донных отложениях

Подготовка проб донных отложений для анализа состоит в двукратной экстракции ПАУ и очистке полученных экстрактов концентрированной серной кислотой и пропусканием через колонку с флоризилом. ПАУ экстрагируют из 20 г донных отложений дважды – 40 и 30 мл гексана в течение 30 мин. и 15 мин. соответственно – при комнатной температуре. Полученные экстракты обрабатывают концентрированной серной кислотой до обесцвечивания кислоты. Очищенные экстракты концентрируют на ротационном испарителе примерно до 1 – 2 мл, затем досуха, а полученный сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют.

Конфигурация хроматографа:

Для идентификации ПАУ используют метод хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф производства Hewlett-Packard HP 5890 с масс-спектрометром HP 5971 и автосамплером HP 7673). Анализируемые компоненты разделяют на капиллярной колонке HP Ultra 2 длиной 25 м с внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной покрытия 0,52 мкм. В качестве газа-носителя используют гелий (Linde GmbH, Hoelikrigelskreuth, Germany). Температуру термостата колонки увеличивают от 60°C (время выдержки – 1 мин.) до 260°C (время выдержки – 1 мин.) со скоростью 10°C/мин. В качестве внутреннего стандарта используют стандартную смесь дейтерированных ПАУ.

3. СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ЭКОСИСТЕМАХ БАССЕЙНА ОЗЕРА БАЙКАЛ

Исследованию распределения СОЗ в экосистемах оз. Байкал и Байкальского региона посвящено достаточно много работ /60, 71, 72, 75, 98, 99, 111, 128, 195/. СОЗ обнаружены практически во всех составляющих окружающей среды (вода, почва, воздух, гидробионты, птицы), при этом уровни СОЗ были относительно незначительны в воде озера, воздухе, почвах региона, заметные концентрации СОЗ были обнаружены в биоте оз. Байкал, достигая чрезвычайно высоких значений в жире байкальской нерпы. Результаты различных работ представлены в табл. 3.1.

3.1 СОЗ в природных водах бассейна озера Байкал

3.1.1. Полихлорированные фенолы в природных водах бассейна озера Байкал

Исследования загрязненности ХФ водных экосистем бассейна оз. Байкал и источников их поступления не проводились. Для анализа поступления ХФ в бассейн оз. Байкал нами выбраны поверхностные воды р. Селенги и ее основных притоков, обеспечивающих 53% водосбора озера, а также оз. Байкал ниже выпуска сточных вод БЦБК и пруда-аэратора, куда поступают очищенные сточные воды БЦБК. Отбор проб воды р. Селенги производился на участке от границы с Монголией (пос. Наушки) до дельты, включая основные притоки – реки Уда, Джида, Темник, Чикой.

В табл. 3.2 представлены результаты определения хлорфенолов в поверхностной природной воде и воде пруда-аэратора БЦБК.

2-хлорфенол. Во всех пробах концентрации 2-ХФ не превышают предельно допустимую концентрацию (ПДК) для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (1,0 мкг/л) /173/, но превышают ПДК для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,1 мкг/л) /194/. В пробе, отобранной в р. Селенге в 20 км ниже г. Улан-Удэ, обнаружена максимальная концентрация 2-ХФ (0,95 мкг/л), со-

Таблица 3.1

СОЗ в объектах окружающей среды и гидробионтах Байкальского региона

Объект	Место отбора проб	Год отбора проб	Кол-во образцов	П,п'-ДДЭ	П,п'-ДДД	П,п'-ДДТ	ΣДДТ	ΣПХБ	ΣГХЦГ	ГХБ	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Воздух, пг/м³											
	Оз. Байкал	1992	6	3,0 - 18	Н.о.	1,3 - 18	10 - 29	8,7 - 23	230 - 960	70 - 170	/60/
Почва, нг/г											
	Иркутская обл.	1992	4	0,049 - 10	0,022 - 2,0	0,096 - 16	0,34 - 28	1,4 - 92	0,043 - 16	0,050 - 1,6	/60/
Донные отложения, нг/г											
	Оз. Байкал	1992	6	0,007 - 1,3	0,009 - 0,60	0,007 - 0,83	0,014 - 2,7	0,08 - 6,1	0,019 - 0,12	0,005 - 0,16	/60/
	Р. Селенга и оз. Байкал	1997		20		15					/195/
	Р. Селенга	2000	12					0,236 - 6,897			/111/
Вода, пг/л											
	Оз. Байкал	1992		< 2 - 8,5		< 2 - 11	Н.о. - 15	18 - 590	56 - 960	7,0 - 28	/60/
Зоопланктон, нг/г сырого веса											
	Оз. Байкал	1993		0,27 - 20		< 2,7 - 3,14		3,7 - 37		< 0,3	/71/

Продолжение табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Рыба, нг/г сырого веса											
	Оз. Байкал	1993		15 - 327		6 - 791		18 - 712		0,9 - 26	/71/
	Дельта р. Селенги и оз. Байкал	1997		Н.о. - 260	Н.о. - 20	Н.о. - 170					/195/
	Р. Селенга	2000						91 - 920			/111/
Яйца птиц, нг/г лиофильной массы											
	Дельта р. Селенги, г. Байкальск	1996 - 1997								< 10 - 10700	/195/
Птицы, нг/г липидов											
	Дельта р. Селенги	1996 - 1997					9,2 - 26000	20 - 140000	3,0 - 9000		/75/
Нерпа, нг/г											
муж. особи	Оз. Байкал	1992		3400 - 110000	60 - 4100	1700 - 50000	5300 - 160000	4300 - 64000	38 - 140	Н.о.	/99/
жен. особи, нг/г липидов				3100 - 20000	170 - 1500	1500 - 24000	4900 - 46000	3500 - 19000	28 - 110		
муж. особи	Оз. Байкал	1993		5610 - 17100		5220 - 6730		5920- 14200		4,2 - 9,7	/71/
жен. особи, нг/г сырого веса				4520 - 11100		2190 - 7220		3310 - 9970		4,8 - 16,9	

Окончание табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
муж. особи	Оз. Байкал	1995		2400 - 5360	300 - 1900	3700 - 25300		7330 - 55800				/195/
жен. особи, нг/г жира				1190 - 5700	Н.о. - 550	870 - 5520		1710 - 12900				
жен. особи, нг/г липидов	Оз. Байкал	1995					1900 - 11000	3300 - 11000	11 - 36	Н.о.		/128/
жен. особи, нг/г липидов	Оз. Байкал	1998					3200 - 4600	4200 - 7500	23 - 34	Н.о.		/128/

Н.о. – не обнаружено

Таблица 3.2

Содержание полихлорированных фенолов в водных пробах, мкг/л

№ станции	Станции отбора проб	Соединение				
		2-ХФ	ΣДХФ	ΣТХФ	ПХФ	ΣХФ
1.	Р. Селенга (пос. Наушки)	0,35	0,21	0,16	0,13	0,85
2.	Р. Селенга (пос. Новоселенгинск)	0,29	0,34	0,04	0,08	0,75
3.	Р. Селенга (20 км ниже г. Улан-Удэ)	0,95	0,76	0,01	–*	1,72
4.	Р. Селенга (с. Кабанск)	0,40	0,53	0,92	–	1,85
5.	Р. Селенга (пос. Мурзино)	0,48	0,69	0,63	–	1,80
6.	Дельта р. Селенги (протока Средняя)	0,39	1,19	0,11	–	1,69
7.	Дельта р. Селенги (протока Харауз)	0,43	0,58	0,76	–	1,77
8.	Дельта р. Селенги (протока Лобановская)	0,39	Н.д.**	0,15	–	0,54
9.	Дельта р. Селенги (протока Колпинная)	Н.д.	1,33	0,05	–	1,38
10.	Р. Уда (0,5 км выше устья)	0,28	0,74	0,01	–	1,03
11.	Р. Джида	0,24	0,39	0,11	–	0,74
12.	Р. Чикой	0,31	Н.д.	0,05	–	0,36
13.	Р. Темник	0,31	Н.д.	0,28	–	0,59
14.	Оз. Байкал (100 м ниже выпуска сточных вод БЦБК)	0,47	1,11	0,03	0,25	1,86
15.	Пруд-аэрактор БЦБК	0,30	2,38	0,09	2,99	5,76

–* - соединение не обнаружено в пробе;

Н.д.** - нет данных.

поставимая с его содержанием в Гданьском заливе (Польша) (0,80 мкг/л), куда поступают ХФ главным образом антропогенного происхождения /70/. В остальных водных пробах концентрации 2-ХФ изменяются в интервале от 0,24 до 0,48 мкг/л, что находится на уровне содержания 2-ХФ в реках бассейна Северного моря (0,50 мкг/л) /92/, Нидерландов (0,60 мкг/л) /135/

и ниже его содержания в реках Южного полушария (1,21 – 8,88 мкг/л) (Южно-Африканская Республика) /53/. Следует отметить, что повышенное содержание 2-ХФ – до 0,48 мкг/л – в воде р. Селенги характерно как для придельтовой части (пос. Мурзино), так и для самой дельты реки (протоки Средняя, Харауз, Лобановская), и находится на уровне содержания в воде оз. Байкал ниже сброса сточных вод БЦБК (0,47 мкг/л) и пруда-аэратора (0,30 мкг/л). В притоках р. Селенги концентрация 2-ХФ ниже и составляет в среднем 0,28 мкг/л.

2,4-дихлорфенол и 2,6-дихлорфенол. В воде р. Селенги и ее притоков суммарные концентрации изомеров ДХФ, как и в случае 2-ХФ, не превышают ПДК согласно ГН 2.1.5.689-98 (2,0 мкг/л) /173/, но превышают ПДК для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,1 мкг/л) /194/. Повышенные концентрации ДХФ найдены в воде р. Селенги в 20 км ниже г. Улан-Удэ (0,76 мкг/л) и р. Уды в 0,5 км выше устья (0,74 мкг/л). В дельте р. Селенги обнаружены максимальные концентрации изомеров ДХФ (0,58 – 1,33 мкг/л), сопоставимые с уровнем загрязненности ДХФ воды оз. Байкал ниже сброса сточных вод БЦБК (1,11 мкг/л). Это ниже их содержания в воде Уводьского водохранилища (г. Иваново) (до 2,1 мкг/л) /183/, рек Великобритании (до 2,0 мкг/л) /58/. Концентрации изомеров ДХФ в остальных водных пробах коррелируют с данными по содержанию ДХФ в природных водах в Нидерландах (0,33 мкг/л) /135/, Польше (0,20 – 0,60 мкг/л) /92/, Японии (0,20 мкг/л) /97/.

2,4,5-трихлорфенол и 2,4,6-трихлорфенол. Изомеры ТХФ обнаружены во всех исследованных водных пробах. 2,4,6-ТХФ считается самым распространенным ХФ природного происхождения, обнаруженным до настоящего времени в незагрязненных озерных и речных водах в Швеции и Финляндии, насыщенных гумусовыми веществами /56, 100, 135/. Поэтому присутствие ТХФ в воде р. Селенги у границы с Монголией (0,16 мкг/л), р. Темник (0,28 мкг/л) и р. Чикой (0,05 мкг/л) может быть обусловлено продуцированием его, главным образом, в результате естественного хлорирования растворенных в воде гумусовых веществ. Максимальные концентрации изомеров ТХФ обнаружены в пробах воды р. Селенги, отобранных в районе с. Кабанск и пос. Мурзино (0,92 мкг/л и 0,63 мкг/л), протоке Харауз в дельте реки (0,76 мкг/л), что обусловлено преимущественно природными источниками, поскольку значительно превышают содержание ТХФ в воде оз. Байкал ниже выпуска сточных вод БЦБК и пруда-аэратора (антропогенный источник). В пробах, отобранных в р. Селенге в 20 км ниже г. Улан-Удэ и р. Уде в 0,5 км выше устья, содержание ТХФ ниже и не превышает ПДК для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,1 мкг/л) /194/. Полученные данные сопоставимы с уровнями загрязненности ТХФ природных вод в Нидерландах (0,32 – 0,74 мкг/л) /135/, Швеции (0,01 мкг/л) /100/, Италии (0,04 мкг/л) /31/, Португалии (от 0,02 мкг/л) /17/.

Пентахлорфенол. ПХФ обнаружен в воде р. Селенги у границы с Монголией (пос. Наушки) и в районе пос. Новоселенгинск на уровне 0,13 мкг/л и 0,08 мкг/л соответственно, сравним с фоновыми концентрациями ПХФ в природных водах в Канаде (до 0,05 мкг/л) /33/, в воде оз. Роторуа (Новая Зеландия) (0,01 – 0,34) /49/ и не превышающем ПДК для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение (0,5 мкг/л) /194/. Максимальная концентрация ПХФ обнаружена в воде пруда-аэратора БЦБК (2,99 мкг/л) (табл. 3.3).

Суммарная концентрация хлорфенолов в воде пруда-аэратора БЦБК составила 5,76 мкг/л, что на один порядок ниже, чем в очищенных сточных водах целлюлозно-бумажного комбината в г. Питерсаари в Финляндии (79,4 мкг/л) /104/. Содержание хлорфенолов в воде оз. Байкал ниже выпуска сточных вод БЦБК находится на уровне, характерном для природных вод в зоне выпуска стоков финских целлюлозно-бумажных комбинатов в г. Питерсаари (Ботнический залив, 1,122 мкг/л) /104/ и в г. Лаппенранта (оз. Саймаа, 0,40 мкг/л) /74/. Таким образом, уровни содержания хлорфенолов в воде оз. Байкал в зоне выпуска сточных вод БЦБК относительно невысоки, хотя по монохлорфенолу (2-ХФ) и дихлорфенолу (2,4-ДХФ) превышают ПДК для водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение.

Как известно, антропогенными источниками поступления ХФ в водные экосистемы являются промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. ХФ образуются при обеззараживании питьевой воды хлором и при использовании антисептических средств в медицине /100, 135/. Кроме того, ХФ поступают в экосистемы в результате дезинфекции оборудования на пищевых предприятиях и использования хлорсодержащих средств населением. Полагаем, что относительно высокое содержание ХФ в пробе станции 3 (20 км ниже г. Улан-Удэ) обусловлено внесом ХФ при фильтрации

Таблица 3.3

Содержание хлорфенолов в воде пруда-аэратора и оз. Байкал ниже выпуска сточных вод БЦБК, мкг/л

Соединение	Пруд-аэратор	Оз. Байкал
2-ХФ	0,30	0,47
2,4-ДХФ	1,66	0,86
2,6-ДХФ	0,72	0,25
ΣТХФ	0,09	0,03
ПХФ	2,99	0,25
ΣХФ	5,76	1,86

стоков городских очистных сооружений. Применение в сельском хозяйстве фенольных пестицидов, промежуточными продуктами разложения которых являются ХФ, также обуславливает рассеянное поступление данных экотоксикантов в водные экосистемы в результате вымывания из почвы их остаточных количеств /33/.

В природных условиях ХФ генерируются в результате взаимодействия активного хлора, образующегося при ферментативном и фотолитическом окислении хлорид-ионов, и фенолов, входящих в состав гумусовых веществ (в основном гуминовых и фульвокислот) /32, 56, 100, 180, 201/. Активный хлор и исходные фенолы, в свою очередь, могут быть и антропогенного происхождения. Генерация ХФ происходит также при разложении природных хлорированных фульвокислот, в состав которых, в частности, входят 4-гидрокси-хлорбензойная и 4-гидроксидихлорбензойная кислоты /45/. Для идентификации источников поступления органических загрязнителей используют определенные соотношения концентраций соединений, указывающих на природу их происхождения /165/. Подобную попытку идентификации источников поступления ХФ можно предпринять и по результатам настоящей работы. Отправной точкой являются пробы станций 14 и 15 (зона влияния БЦБК и пруд-аэрактор БЦБК), где природа ХФ заведомо антропогенная. Как видно из табл. 3.4, значения соотношений $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$ и $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$ изменяются в интервале от 0,01 до 1,74 и от 0,01 до 2,30 соответственно. Причем низкие значения также характерны для станций отбора проб, расположенных ниже г. Улан-Удэ по течению р. Селенги (станция 3), выше устья р. Уды (в черте г. Улан-Удэ, станция 10) и ниже выпуска сточных вод БЦБК (станция 14), где природа ХФ антропогенная. Соотношение $2\text{-ХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$ в данном случае не является таким критерием. Следовательно, можно предполагать, что при $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ} < 0,1$ и при $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ} < 0,1$ преобладают антропогенные источники поступления хлорфенолов. Напротив, максимальные значения соотно-

Таблица 3.4

Соотношения концентраций ХФ в исследованных пробах

№ станции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$	0,76	0,12	0,01	1,74	0,91	0,09	1,31	Н.д.	0,04	0,01	0,28	Н.д.	Н.д.	0,03	0,04
$\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$	0,46	0,14	0,01	2,30	1,31	0,28	1,77	0,38	Н.д.	0,04	0,46	0,16	0,90	0,06	0,30
$2\text{-ХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$	1,67	0,85	1,25	0,75	0,70	0,33	0,74	Н.д.	Н.д.	0,38	0,61	Н.д.	Н.д.	0,42	0,13

Н.д. – нет данных.

шений $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$ и $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$ найдены для станций отбора проб, расположенных в дельте р. Селенги и придельтовой части реки в районе с. Кабанск (станция 4) и пос. Мурзино (станция 5), что позволяет говорить о преобладании природных источников ХФ. Следовательно, можно предполагать, что при $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ} > 0,1$ и при $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ} > 0,1$ преобладают природные источники поступления ХФ.

Вышеизложенное позволяет предложить соотношения концентраций $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$ и $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$ в качестве критерия для идентификации природы источников хлорфенолов.

В отличие от моно-, ди- и трихлорфенолов, ПХФ имеет только антропогенное происхождение /81/. Источником поступления ПХФ в экосистему р. Селенги, по нашему мнению, является атмосферный перенос, хотя и не исключено локальное поступление с отходами деревообрабатывающих предприятий.

Результаты исследования загрязненности вод ХФ и анализ соотношений концентраций ХФ для идентификации источников их поступления в водные экосистемы позволяют прийти к следующим выводам /166/:

- Уровень загрязненности ХФ природных вод в бассейне р. Селенги относительно невелик, сумма концентраций исследованных ХФ находится в интервале 0,36 – 1,85 мкг/л.
- Поступление ХФ со сточными водами БЦБК имеет локальный характер и не вносит вклада в загрязнение ХФ бассейна оз. Байкал.
- Присутствие 2-ХФ и изомеров ДХФ в природных водах, насыщенных гумусовыми веществами, вызвано как антропогенными источниками, так и природными источниками.
- Повышенное содержание ТХФ в воде дельты р. Селенги и придельтовой части обусловлено преимущественно природными источниками.
- Концентрации ПХФ в природной воде низкие и сравнимы с фоновыми концентрациями.
- Соотношения концентраций $\Sigma\text{ТХФ}/\Sigma\text{ДХФ}$ и $\Sigma\text{ТХФ}/2\text{-ХФ}$ позволяют определить природу источников ХФ.

3.1.2. ХОП и ПХБ в природных водах

В работах сотрудников Института геохимии СО РАН под руководством Е.Н. Тарасовой были исследованы байкальская рыба и почва с целью идентификации источников поступления СОЗ в оз. Байкал. Результаты, полученные для образцов рыбы, свидетельствовали о том, что загрязнение не является фоновым и возрастает с севера на юг.

Комплексное исследование загрязнения оз. Байкал хлорорганическими соединениями было осуществлено в 1991 г., когда уровни ДДТ, ГХЦГ, ГХБ, ПХБ были определены в воздухе над оз. Байкал, воде и донных отложениях озера, а также в почвах Иркутской области /60/. Концентрации

ГХБ ($70 - 170 \text{ пг/м}^3$) и ГХЦГ ($230 - 960 \text{ пг/м}^3$) в воздухе над поверхностью озера оказались близки к наименьшим значениям, обнаруженным в Северном полушарии (меньше, чем сотни пикограмм в 1 м^3). Концентрации ПХБ ($8,7 - 23 \text{ пг/м}^3$) также были сравнимы с обнаруженными для Арктики, а концентрации ДДТ ($10 - 29 \text{ пг/м}^3$), напротив, были на один порядок выше, чем арктические уровни. В воде озера ГХБ ($7,0 - 28 \text{ пг/л}$) был относительно равномерно распределен. Концентрации ГХЦГ ($56 - 960 \text{ пг/л}$) и ПХБ ($18 - 590 \text{ пг/л}$) были выше в южной части озера и зоне впадения р. Селенги, свидетельствуя о поступлении данных экотоксикантов с водой р. Селенги и др. притоков. Градиент концентраций был особенно значителен в случае ПХБ, а абсолютные концентрации ПХБ были на $1 - 2$ порядка выше, чем обнаруженные для Арктического океана. Хотя концентрации ДДТ (н.о. – 15 пг/л) в воде озера были также выше, чем в воде Арктического океана, они согласовывались с высокими концентрациями ДДТ в атмосферном воздухе над озером, что предполагает возможность поступления ДДТ из атмосферы в результате глобального/регионального переноса. Авторы использовали соотношение концентраций α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ и ДДЭ/ДДТ и состав ПХБ в образцах для идентификации источников поступления. Были получены относительно низкие значения для α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ и ДДЭ/ДДТ для всех матриц, что в сочетании с достаточно высокими абсолютными концентрациями для ДДТ и γ -ГХЦГ, составляющих основу технических препаратов, по мнению авторов, было свидетельством близости источников или недавнего использования технических препаратов в регионе. Среди индивидуальных ПХБ в составе исследованных образцов преобладали тетра-, пента- и гексахлорбифенилы. Обнаруженный спектр конгенов ПХБ соответствовал составу технической смеси "совол" в большей степени, нежели другим применявшимся техническим препаратам. Кроме того, в рамках данного исследования путем анализа одновременно отобранных проб воды и воздуха были оценены процессы испарения-конденсации на границе раздела фаз воздух-вода для оз. Байкал. Обнаружено, что в случае ГХБ, ГХЦГ и ДДТ преобладает процесс конденсации этих соединений из атмосферы, а для ПХБ – испарения с поверхности воды.

Распределение СОЗ, таких, как ПХБ, ДДТ, и ГХБ, в воде оз. Байкал было рассмотрено в работе американских исследователей /71/. В июле и августе 1993 г. были отобраны образцы воды, зоопланктона, рыбы и нерпы, в которых исследовали содержание СОЗ, и в том числе ПХБ, ДДТ и ГХБ. В воде озера измерялись ПХБ и ГХБ. Суммарная концентрация ПХБ в поверхностной воде варьировала от 130 пг/л в южной части до 1900 пг/л в северном Байкале. Концентрации ГХБ были неизменны пространственно (не обнаружено градиента концентраций между севером и югом Байкала) и во времени ($20 \pm 4 \text{ пг/л}$ в 1991 г. /72/, $17 \pm 6 \text{ пг/л}$ в 1992 г. и $13 \pm 5 \text{ пг/л}$ в 1993 г. /60/), поэтому ГХБ, вероятнее всего, поступали в результате атмосферного переноса. Градиент концентраций ПХБ в южном и северном

Байкале и гомологический состав ПХБ в образцах воды свидетельствовали о свежих поступлениях ПХБ. Так, в южном Байкале в составе ПХБ преобладали конгенеры с $\log K_{ов} = 6,5 - 7$, т. е. пента- и гексахлорбифенилы, составляющие основу технического препарата "совол".

3.2. СОЗ в донных отложениях притоков озера Байкал и селенгинского мелководья

3.2.1. ХОП и ПХБ в донных отложениях озера Байкал, притоков озера и селенгинского мелководья

В рамках международной экспедиции, проходившей на Байкале в 1992 г., были отобраны образцы донных отложений оз. Байкал /60/. Донные отложения озера оказались более загрязненными ДДТ (0,014 – 2,7 нг/г сухого веса) и ПХБ (0,08 – 6,1 нг/г сухого веса), чем донные отложения Берингова и Чукотского морей, тогда как уровни ГХБ и ГХЦГ в них были сопоставимы с таковыми для указанных морей. Низкие значения для α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ и ДДЭ/ДДТ в образцах донных отложений в сочетании с достаточно высокими абсолютными концентрациями для ДДТ и γ -ГХЦГ, составляющих основу технических препаратов, по мнению авторов, было свидетельством близости источников или недавнего использования технических препаратов в регионе. Среди индивидуальных ПХБ в составе исследованных образцов преобладали тетра-, пента- и гексахлорбифенилы. Спектр ПХБ, обнаруженных в образцах, соответствовал композиции технической смеси "совол".

По результатам международной экспедиции, проходившей в 2000 г. и посвященной распределению ПХБ и ртути в воде, донных отложениях и биоте р. Селенги, были опубликованы данные о содержании ПХБ в донных отложениях р. Селенги на участке от пос. Селенгинска до дельты и в тканях рыб /111/. Концентрации ПХБ в донных отложениях оказались ниже, чем опубликованные ранее для оз. Байкал и мест, подверженных влиянию антропогенных источников ПХБ. Так, концентрация ПХБ в донных отложениях варьировала от 0,24 до 6,9 мкг/кг сухого веса.

В период с 1999 по 2002 год нами отбирались образцы донных отложений основных притоков оз. Байкал. В образцах донных отложений исследовалось содержание ряда СОЗ, таких, как ПХБ, ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ, ГХБ, дильдрин, эндрин. Исследовались донные отложения рек Селенга, Уда, Хаим, Турка, Баргузин и Большая речка, дающих около 70 процентов притока в озеро. Пробы отбирались с приповерхностного слоя донных отложений, до 10 см. Исследование пестицида гексахлорбензола (ГХБ), метаболитов пестицида ДДТ и изомеров ГХЦГ позволило не только определить современный уровень загрязнения притоков

СО₂, но и оценить пути поступления этих экотоксикантов в бассейн оз. Байкал /168, 205/. Результаты исследования представлены в табл. 3.5.

ГХБ. Концентрации гексахлорбензола в донных отложениях притоков оз. Байкал, в донных отложениях самого озера (5 – 160 пг/г /60/) и арктических морей (5 – 1500 пг/г /34/ были сопоставимы (табл. 3.5). ГХБ имеет относительно высокое значение давления паров, порядка 10⁻² Па /204/ и в силу этого достаточно равномерно распределен в Северном полушарии благодаря глобальному переносу.

Пестицид был разрешен к использованию до 1990 г. В бывшем СССР использовался как товарный продукт гексатиурам (30% ГХБ) и гаммагексан (30% ГХБ) в сельском хозяйстве для протравливания семян, в лесном деле и в коммунальном хозяйстве. ГХБ также образуется в качестве побочного продукта при хлорорганическом синтезе, в черной и цветной металлургии и в целлюлозно-бумажной промышленности.

Дильдрин, эндрин. Эти два пестицида не обнаружены в донных отложениях притоков озера. Дильдрин использовался в очень малых количествах (годы активного применения – 1966 – 1967), а эндрин не использовался в России. В Байкальском регионе дильдрин и эндрин не использовались.

Таблица 3.5

Содержание ХОП в донных отложениях притоков оз. Байкал

Соединение	Содержание, пг/г сухого веса
ГХБ	3,7 – 8,8
п,п'-ДДТ	102 – 621
п,п'-ДДЭ	22 – 86
п,п'-ДДД	12 – 385
о,п'-ДДТ	200 – 261
о,п'-ДДЭ	13 – 15
о,п'-ДДД	23 – 34
Σ ДДХ	135 – 1594
дильдрин	Не обнаружен
эндрин	Не обнаружен
α-ГХЦГ	470 – 3523
β-ГХЦГ	469 – 516
γ-ГХЦГ	170 – 606
Σ ГХЦГ	640 – 4598

В странах, использовавших эти пестициды, присутствие их в экосистемах заметно. В Китае (Гонконг) в донных отложениях морских заливов содержание дильдрин составляет 500 – 19400 пг/г /108/.

ДДТ. Опасный экотоксикант пестицид ДДТ запрещено производить и применять в России с 1970 г. Период полураспада ДДТ в экосистемах равен 18 – 20 годам. В наши дни большая часть ДДТ должна была бы перейти в метаболиты (ДДД и ДДЭ), и большей частью в основной метаболит ДДЭ. Сейчас для стран Европы соотношение метаболитов ДДТ/ДДЭ обычно меньше единицы (например, 0,06 – 0,7 /50/).

Наши исследования показывают, что в донных отложениях притоков оз. Байкал соотношение метаболитов ДДТ/ДДЭ составляет 4,2 – 7,2 для п,п'-ДДХ и 15,3 – 17,4 для о,п'-ДДХ.

Отметим, что особенностью оз. Байкал является аномальное соотношение концентраций ДДТ и ДДЭ (ДДТ/ДДЭ) в воде (0,23 – 5) и донных отложениях озера (0,1 – 4) /60/. Высокие значения соотношения ДДТ/ДДЭ в воде и донных отложениях оз. Байкал и его притоков указывают на современные поступления ДДТ. На наш взгляд, основным источником поступления ДДТ в экосистемы бассейна оз. Байкал является трансграничный перенос из стран, производящих и использующих ДДТ в наши дни. Это Китай и Индия. По оценкам Всемирного фонда дикой природы (WWF), для борьбы с малярией в Индии производится и используется около 10000 т ДДТ в год, данные же по Китаю отсутствуют (официально не представляются), но, по оценкам экспертов, объем производства не меньше. Также косвенным подтверждением современного поступления ДДТ в бассейн оз. Байкал являются данные по оценке количества стока ДДТ в период 1988 – 1996 г. для р. Енисей (в него впадает Ангара, единственная река, вытекающая из Байкала). Общий сток ДДТ составил 21,4 т, ДДЭ – 9,3 т (ДДТ/ДДЭ равно 2,3). Для сравнения укажем, что Волга вынесла за тот же период 8,6 т ДДТ и 7,2 т ДДЭ (ДДТ/ДДЭ равно 1,2), а р. Амур соответственно 10,2 т ДДТ и 10,2 т ДДЭ (ДДТ/ДДЭ равно 1) /160/.

В самом же Китае (включая Гонконг) содержание ДДТ и метаболитов в донных отложениях доходит до очень больших значений (табл. 3.6, высшая концентрация – 1893 мкг/кг /46/. Соотношение ДДТ/ДДЕ в донных отложениях рек Китая достигает значений 11,1 /153/.

Хотя большинство стран (более 80 стран) еще в 1970 г. подписали конвенцию о запрещении производства и применения ДДТ, в Индии и Китае пестицид в настоящее время используется для разбрызгивания в жилых помещениях и местах размножения комаров, переносчиков малярии, а также для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве. Поскольку ДДТ обладает способностью испаряться (давление паров порядка 2×10^{-5} Па /198/), а также хорошо сорбируется частичками почвы, то ДДТ вовлекается в процессы воздушного массопереноса. Мы полагаем, что источником поступления ДДТ в бассейн оз. Байкал является трансграничный перенос.

Таблица 3.6

Содержание хлорорганических пестицидов в донных отложениях рек и пресноводных озер в странах Северного полушария, пг/г

Соединение	Канада /95/	Гренландия /34/	Оз. Байкал /60/	Притоки оз. Байкал /205/	Китай /153/
ГХБ	80 – 1800	< 100	5 – 160	3,7 – 8,8	–
Σ ДДХ	50 – 5000	< 300	14 – 2700	135 – 1594	100 – 14500
Σ ГХЦГ	50 – 3000	< 300	19 – 120	640 – 4598	200 – 101400

Отметим, что географически эти страны, производящие и использующие ДДТ, находятся близко от бассейна оз. Байкал, который в Монголии простирается почти до границы с Китаем.

ГХЦГ. Пестицид ГХЦГ обнаруживается в донных отложениях всех рек, концентрация на порядок выше, чем в донных отложениях оз. Байкал (α -ГХЦГ – 6 - 54 пг/г, β -ГХЦГ – 10 - 56 пг/г, γ -ГХЦГ – 3 - 9 пг/г /60/). В донных отложениях рек Селенга и Баргузин, в долинах которых использовался ГХЦГ /160/, концентрация метаболитов ГХЦГ выше. В нашем исследовании соотношение α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ равно 2,2 - 5,8, а соотношение α -ГХЦГ/ β -ГХЦГ – 6,8 - 7,5. Такое соотношение соответствует использовавшейся в России технической смеси ГХЦГ, в которой α -ГХЦГ составлял 55 - 70%, β -ГХЦГ – 5 - 14%, γ -ГХЦГ – 9 – 13% /189/. Соотношения изомеров для одной и той же пробы донных отложений Байкала также соответствуют этой технической смеси изомеров ГХЦГ, причем содержание изомеров ГХЦГ возрастало в пробах, отобранных напротив впадения р. Селенги и в южной части озера /60/. Следовательно, на основе данных работы /60/ и наших данных можно предполагать, что источники поступления ГХЦГ локальные.

ПХБ. Из полихлорированных бифенилов определялись шесть индикаторных соединений (ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180) в соответствии с DIN 51 527 (табл. 3.7). Анализ спектра соединений с разным числом атомов хлора показал, что в донных отложениях рек ПХБ соответствуют широко применявшемуся российскому техническому продукту "совол". Подобный же состав ПХБ обнаружен в донных отложениях оз. Байкал /60/. Полихлорированные бифенилы, на наш взгляд, также имеют региональный характер, поскольку в спектре соединений присутствуют ПХБ с большим числом атомов хлора. А для глобального переноса характерны более летучие ПХБ, с малым числом атомов хлора /146/.

Таблица 3.7

Содержание индикаторных ПХБ в донных отложениях притоков оз. Байкал

Соединение	Содержание, пг/г сухого веса
ПХБ 28	9,30 – 23
ПХБ 52	13 – 32
ПХБ 101	–
ПХБ 138	6,8 – 54
ПХБ 152	6,5 – 224
ПХБ 180	53 – 58
Σ 6ПБХ	26 – 225
Σ 6ПБХ* 5	130 – 1125

3.2.2. СОЗ в керне донных отложений залива Провал

ПХБ, ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ (α, β, γ) и ГХБ (гексахлорбензол) были определены в пробах верхнего (до 50 см) рыхлого слоя керна, отобранного в апреле 2002 г. в заливе Провал (в точке с координатами 52°21'09" с.ш., 106°46'52" в.д.). Глубина залива в точке бурения составила 3,15 м. Общая длина колонки до горизонта палеопочв Цаганской степи составила 1,5 м. Верхняя часть данного керна (50 см) была разделена на отдельные пробы через каждые 5 см, примерно 2 г которых использовали для анализа. Результаты анализа представлены в табл. 3.8.

Залив Провал образовался в январе 1862 г. в результате 10-балльного землетрясения. За одну ночь под воды Байкала опустилась Цаганская степь площадью около 200 км² с пятью бурятскими улусами /184, 188/. В настоящее время почвы и торфяники Цаганской степи являются маркирующим горизонтом, четко определяющим нижнюю границу донных отложений, накопившихся со времени образования залива.

Концентрации ΣДДТ и ΣГХЦГ в анализированных пробах керна сопоставимы с уровнями содержания данных соединений в поверхностных донных отложениях притоков оз. Байкал (0,13 – 1,5 и 0,64 – 4,5 нг/г для ΣДДТ и ΣГХЦГ соответственно) /205/, в керне из залива Аляска /59/. Преобладание ДДЭ по отношению к ДДД (рис. 3.1) свидетельствует о том, что в заливе преобладают аэробные условия, способствующие превращению ДДТ в ДДЭ, так как известно, что в аэробных условиях основным метаболитом ДДТ является ДДЭ, а в анаэробных – ДДД /36/. На всех кривых распределения ПХБ и пестицидов проявляется общая тенденция уменьшения содержания с увеличением глубины (рис. 3.2). Если учесть, что период на-

Таблица 3.8

Хлорорганические соединения в керне донных отложений,
нг/г сухого веса

Керн	ΣПХБ	p,p'-ДДЭ	p,p'-ДДД	p,p'-ДДТ	ΣДДТ	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	ΣГХЦГ	ГХБ
0 – 5 см	5,2	0,18	0,9	1,0	2,1	0,86	0,76	2,5	4,1	0,28
5 – 10 см	6,0	0,13	0,5	0,90	1,5	0,91	0,73	1,7	3,3	0,47
10 – 15 см	5,1	0,05	0,2	0,24	0,44	0,31	0,37	0,57	1,2	0,20
15 – 20 см	2,0	0,04	0,3	0,58	0,89	0,92	1,3	1,8	4,0	0,13
20 – 25 см	2,8	0,05	< 0,10	0,09	0,16	0,24	0,23	0,48	1,0	0,13
25 – 30 см	1,3	0,05	< 0,07	0,10	0,15	0,29	0,21	0,51	1,0	0,11
30 – 35 см	2,3	0,10	< 0,07	0,18	0,27	0,78	0,45	2,3	3,5	0,29
35 – 40 см	2,4	0,08	< 0,07	0,15	0,23	0,52	0,43	1,5	2,5	0,18
40 – 45 см	1,4	0,04	< 0,07	0,10	0,14	0,35	0,27	0,60	1,2	0,11
45 – 50 см	0,50	< 0,02	< 0,07	0,08	0,10	0,11	0,11	0,27	0,49	< 0,02

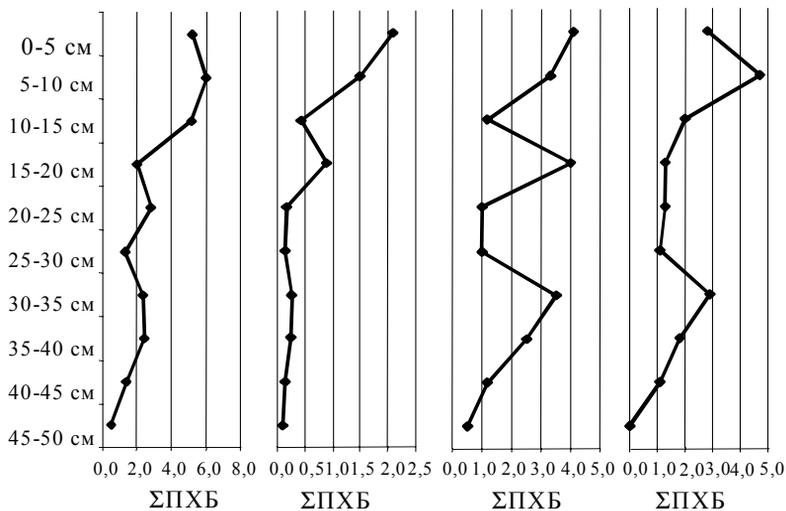


Рис. 3.1. Вертикальное распределение ПХБ, ДДТ, ГХЦГ и ГХБ в керне донных отложений, нг/г сухого веса

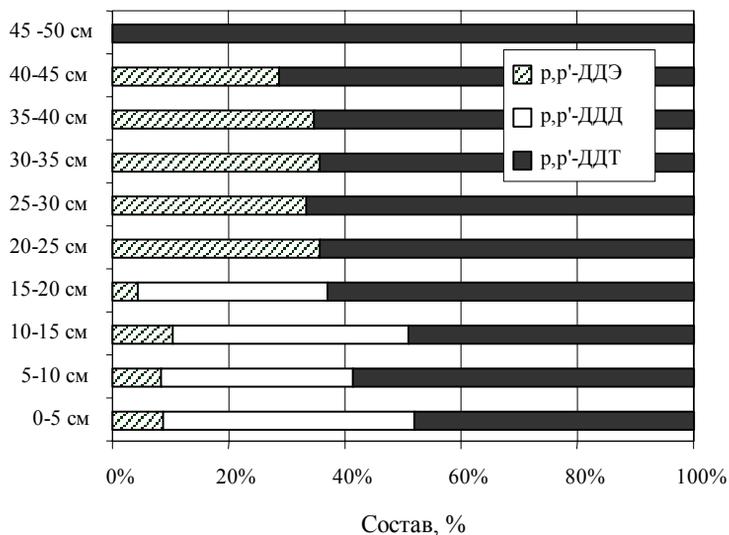


Рис. 3.2. Индивидуальные соединения в составе ΣДДТ в зависимости от глубины

копления осадков в заливе Провал со времени образования до 2002 г. составил 140 лет и мощность накопившихся осадков составляет 1,5 м, то среднегодовое накопление осадков примерно равно 1,07 см. На глубине 50 см, что, предположительно, соответствует 1950 – 1960 гг., содержание всех компонентов приближается к пределу обнаружения.

3.2.3. ПАУ в донных отложениях притоков озера Байкал

В донных отложениях притоков Селенга, Турка, Хаим, Баргузин, обеспечивающих больше семидесяти процентов водного стока в озеро, а также донных отложениях мелководья озера – бухты Змеевая (Чивыркуйский залив) и залива Сор-Черкалово были определены концентрации 23 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Обнаружено, что уровень загрязненности ПАУ относительно невелик и сумма концентраций ПАУ по 23 индивидуальным соединениям находится в диапазоне 1,4 – 5,2 мкг/кг (по 5 соединениям – 0,15 - 1,11 мкг/кг). Присутствие ПАУ в образцах донных отложений обусловлено локальными источниками петрогенной и пиролитической природы.

Для анализа поступления ПАУ в бассейн оз. Байкал нами выбраны донные отложения притоков оз. Байкал. Поскольку ПАУ смываются поверхностными водами и сорбируются донными отложениями, то донные отложения водоемов являются депонирующими средами, интегральными индикаторами поступления ПАУ в экосистемы рек. Нами исследованы донные отложения притоков Селенга, Турка, Хаим, Баргузин, обеспечивающих больше семидесяти процентов водного стока в озеро, а также донные отложения мелководья озера – бухты Змеевая (Чивыркуйский залив) и залива Сор-Черкалово.

В табл. 3.9 представлены результаты определений ПАУ для притоков и мелководья озера. Из приведенных в таблице значений ПАУ следует, что уровень загрязненности ПАУ относительно невелик и сумма концентраций ПАУ по 23 индивидуальным соединениям находится в диапазоне 1,4 – 5,2 мкг/кг (по 5 соединениям – 0,15 - 1,11 мкг/кг). Эти значения гораздо ниже уровня концентраций ПАУ в приповерхностных донных отложениях в арктических морях и дельтах северных рек (в Карском море и реках Енисее и Оби по сумме 18 соединений – 130 – 180 мкг/кг /114/, в Белом море по 27 соединениям – 13 - 208 мкг/кг) /112/. В странах, где антропогенный пресс велик, концентрация ПАУ в донных отложениях рек достигает больших значений и представляет серьезную угрозу речным экосистемам и здоровью людей из-за высокой степени биоаккумуляции ПАУ в тканях рыб /22/. Например, в донных отложениях р. Янцзы сумма ПАУ по 14 соединениям достигает значений 11,74 мг/кг /79/.

Анализ происхождения ПАУ представляет собой сложную задачу. В основном, анализ сводится к идентификации источников ПАУ, которые ус-

Таблица 3.9

Содержание ПАУ в образцах донных отложений, нг/кг сухого веса

Соединение	Станции отбора проб									
	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	C	D	E
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Нафталин	16,4	11,0	Н.д.	20,0	15,6	10,2	22,8	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Бифенил	12,3	4,4	Н.д.	13,9	12,2	5,4	12,9	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Аценафтилен	4,9	1,8	Н.д.	11,1	7,8	2,8	10,6	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Аценафтен	13,8	12,8	Н.д.	17,9	10,1	9,7	16,3	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Флуорен	66,8	27,1	Н.д.	53,4	67,0	30,9	66,1	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Фенантрен	606,0	80,7	297,0	439,0	353,0	141,0	334,0	547,5	376,5	522,0
Антрацен	58,8	3,1	28,0	12,6	7,1	3,4	90,0	13,2	12,8	23,0
3-Метилфенантрен	310,0	83,8	Н.д.	226,0	205,0	90,5	380,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
2-Метилфенантрен	295,0	83,9	Н.д.	227,0	232,0	88,3	215,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
4-/9-Метилфенантрен	2854,0	853,0	Н.д.	2187,0	1965,0	761,0	2457,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
1-Метилфенантрен	283,0	86,4	Н.д.	199,0	208,0	89,1	199,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Флуорантен	322,0	60,7	469,5	87,2	128,0	67,0	143,0	305,0	152,5	299,0
Пирен	12,9	5,1	287,0	28,1	11,3	4,4	29,3	126,5	34,0	231,0
Бенз(а)антрацен	29,6	12,9	Н.д.	12,3	16,7	4,7	18,3	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Хризен	72,1	31,2	Н.д.	20,2	36,2	18,5	60,4	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Бенз(б)флуорантен	93,0	57,5	Н.д.	14,9	57,0	27,5	100,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Бенз(к)флуорантен	19,5	15,2	Н.д.	8,3	15,9	4,7	33,0	Н.д.	Н.д.	Н.д.

Окончание табл. 3.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Бенз(е)пирен	57,9	52,3	Н.д.	41,1	35,9	25,9	36,3	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Бенз(а)пирен	–	–	29,0	6,9	–	–	3,6	25,0	–	–
Перилен	56,3	13,3	Н.д.	16,9	12,4	12,7	14,4	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Индено(1,2,3)пирен	–	–	Н.д.	–	–	–	15,1	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Дибенз(а,һ)антрацен	–	–	Н.д.	–	–	–	21,3	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Бенз(ghi)перилен	–	–	Н.д.	9,5	3,4	–	20,6	Н.д.	Н.д.	Н.д.
Сумма ПАУ по 23 соединениям	5184,3	1496,2	–	3652,3	3399,6	1397,7	4299,0	–	–	–
Сумма ПАУ по 5 соединениям	999,7	149,6	1110,5	573,8	499,4	215,8	599,9	1017,2	575,8	1075,0

Н.д. – нет данных.

"–" – соединение не обнаружено в пробе.

Расположение станций отбора проб: А1 – р. Селенга (22 км выше г. Улан-Удэ), А2 – р. Селенга (15 км выше г. Улан-Удэ), А3 – р. Селенга (1,5 км ниже очистных сооружений г. Улан-Удэ), А4 – р. Селенга (17 км ниже г. Улан-Удэ), А5 – р. Селенга (дельта р. Селенга), В1 – залив Сор-Черкалово, В2 – бухта Змеевая, С – р. Турка (0,5 км выше места впадения в озеро), D – р. Хаим (28 км выше места впадения), Е – р. Баргузин (4 км выше места впадения).

ловно делят на источники пиролитической и петрогенной природы /156/. Под источниками пиролитической природы понимают все источники ПАУ, в которых образование ПАУ происходит в процессах неполного сгорания органического вещества, в том числе в двигателях внутреннего сгорания. Существенным источником ПАУ в Байкальском регионе являются лесные пожары. Источники петрогенной природы – источники ПАУ, образовавшихся и образующихся в процессах трансформации растительного вещества (ископаемые нефть, газ и каменный уголь, продукты их переработки, а также ПАУ, образующиеся в процессе современного диагенеза в почвах и донных отложениях).

Антропогенные ПАУ поступают в окружающую среду при промышленном производстве алюминия (сгорание электродов), работе ТЭЦ (сжигание каменного угля и мазута), синтезе органических соединений, переработке нефти, работе двигателей внутреннего сгорания и проливах горюче-смазочных материалов. В природе ПАУ образуются в процессе современного диагенеза и вулканической деятельности /187/. Вследствие многочисленности источников эмиссии ПАУ их идентификация является крайне сложной задачей. Для анализа используют отношения индивидуальных ПАУ. Эти соотношения позволяют идентифицировать источники как для регионов с развитой промышленностью, так и для относительно незагрязненных арктических районов. В табл. 3.10 приведены широко используемые соотношения концентраций ПАУ для определения природы источников ПАУ. Число используемых соотношений гораздо больше, но для трех приведенных соотношений определены диапазоны значений, указывающих на природу происхождения. Хотя это не означает, что эти соотношения дают абсолютно точное определение источников ПАУ, поскольку условия микробного разложения ПАУ в донных отложениях зависят от

Таблица 3.10

Соотношения концентраций ПАУ, используемые для определения источников загрязнения

Источник загрязнения	Фенантрен/ Антрацен /117/	ΣМетилфенантронов/ Фенантрен /47/	Пирен/Перилен /144/
Пиролитическое происхождение	< 10	< 2	
Петрогенное происхождение	> 15	> 2	
Антропогенное загрязнение (пиролитическое и петрогенное)			0,8 – 15

температуры, природы микробных сообществ и присутствия других органических загрязнителей /113/.

Как видно из табл. 3.11, значения соотношений фенантрен/антрацен изменяются в интервале от 3,7 до 49,4. Причем низкие значения характерны для станций отбора проб вблизи населенных пунктов (А1 и А3) и традиционных мест отдыха (В2), где природа ПАУ пиролитическая. Среднее значение соотношения (26,2) свидетельствует о преобладании ПАУ петрогенной природы, поступивших вместе с нефтепродуктами (минеральные масла и топливо, используемое наземным и водным транспортом).

Преобладание алкилированных и содержащих 2-3 ароматических кольца ПАУ характерно для образцов петрогенной природы загрязнения /102/. Соотношение Σ метилфенантронов/фенантрен для исследованных образцов изменяется от 6,2 до 13,7, подтверждая петрогенную природу происхождения ПАУ. Суммарная концентрация группы ПАУ с 2-3 ароматическими кольцами значительно превышает концентрации других групп (табл. 3.12). Эти результаты коррелируют с данными о содержании нефтепродуктов в воде самого озера и его притоков (антропогенное загрязнение) /191/. Также вносят свой вклад выбросы двигателей внутреннего сгорания.

Таблица 3.11

Соотношения концентраций ПАУ в исследованных образцах

ПАУ	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	C	D	E
Фенантрен/Антрацен	10,3	19,1	10,7	34,8	49,4	42,0	3,7	45,0	30,1	16,7
Σ Метилфенантронов/Фенантрен	6,2	13,7		6,5	7,4	7,3	9,7			
Пирен/Перилен	0,2	0,4		1,6	0,9	5,3	2,0			

Таблица 3.12

Суммарная концентрация групп ПАУ с различным количеством ароматических колец в молекуле, нг/кг

Количество ароматических колец	A1	A2	A4	A5	B1	B2
2-3	4521	1248	3407	3083	1232	3804
4	493	123	165	205	107	265
5	170	125	81	112	58	215
6	–	–	–	–	–	15

Известно, что перилен образуется в экосистемах в процессе превращения органического вещества (современный диагенез). Соотношение пирен/перилен, введенное М.И. Венкатасан /144/, позволяет оценить диагенный перилен. В донных отложениях, взятых выше г. Улан-Удэ (А1, А2) и в дельте р. Селенги (А5) соотношение мало, и можно говорить о проявлении диагенного перилена. В других же пробах проявляются нефтепродукты, маскирующие диагенный перилен.

Исследование распределения ПАУ в снеговом покрове Иркутской области выявило мощный источник этих соединений – Иркутский алюминиевый завод /171/, где в процессе электролиза происходит сгорание электродов, сопровождающееся эмиссией большого количества ПАУ. Анализ качественного состава ПАУ в образцах снегового покрова г. Шелехов и пос. Листвянка и донных отложениях залива Сор-Черкалово и р. Селенги вблизи пос. Мурзино (точках географически наиболее близко расположенных к источникам ПАУ в Иркутской области и дополняющих профиль г. Шелехов/пос. Листвянка – залив Сор-Черкалово/р. Селенга в районе пос. Мурзино) обнаружил значительное различие в качественном составе ПАУ снегового покрова и донных отложений. Для г. Шелехов и пос. Листвянка характерно повышенное содержание пирена, бенз(а)пирена, бензо(ghi)перилена и индено(123)пирена в составе образцов (рис. 3.3).

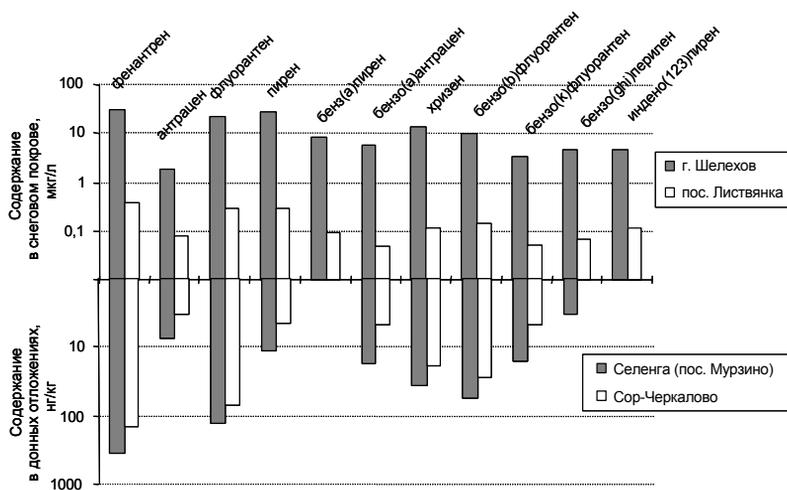


Рис. 3.3. Содержание ПАУ в снеговом покрове г. Шелехов и пос. Листвянка и донных отложениях донных отложениях р. Селенга (пос. Мурзино) и оз. Байкал (Сор-Черкалово)

Качественно различный состав образцов в Иркутской области и Бурятии свидетельствует о различном происхождении соединений, которое в первом случае обусловлено газовыми выбросами Иркутского алюминиевого завода, а во втором случае – различными локальными источниками. Хотя было обнаружено наличие значительного переноса ПАУ воздушными массами в направлении г. Иркутск – пос. Листвянка /171/, однако различие качественного состава образцов по профилю г. Шелехов/пос. Листвянка – залив Сор-Черкалово/р. Селенга позволяет предположить, что такой перенос не вносит определяющего вклада в загрязнение ПАУ притоков оз. Байкал.

Таким образом, концентрации ПАУ в донных отложениях притоков оз. Байкал малы, сравнимы с концентрациями ПАУ в донных отложениях арктических морей и вызваны, в основном, локальными источниками. Для станций отбора проб, расположенных в границах населенных пунктов и вблизи их, природа ПАУ – пиролитическая, обусловленная использованием в зимнее время отопления (сжигание угля и дров). Для станций, расположенных вдали от населенных пунктов, характерны ПАУ, источниками которых являются нефтепродукты (водный и наземный транспорт). Диагностический перилен проявляется в пробах станций, где уровень загрязнения нефтепродуктами низок. Источники ПАУ, расположенные в Иркутской области, не вносят значительного вклада в загрязнение донных отложений исследованных рек.

3.3. СОЗ в почвах, снеговом покрове и аэрозолях бассейна озера Байкал

3.3.1. СОЗ в почвах Байкальского региона

Уровни накопления ПХБ в почве (количество вещества на 1 м^2) были исследованы в 34 точках в районе долины р. Ангара и вокруг оз. Байкал. Концентрация ПХБ в почве, выраженная в токсических эквивалентах, варьировала от 0,2 до 1380 нг ТЭQ/м^2 . Наивысшие значения были зафиксированы в районе г. Усолье-Сибирское, а самые низкие – к северо-востоку от озера. Сопоставляя процентные соотношения 17 ПХБ, измеренных в почве, было обнаружено увеличение доли низкохлорированных соединений по мере удаления от промышленного источника. Авторы высказали предположение, что возможным источником ПХБ является химический комплекс, расположенный в районе Усо́лья-Сиби́рского.

В образцах почв, отобранных в 1992 г. на территории Иркутской области в рамках международной экспедиции, уровни СОЗ в образцах почв изменялись в широких пределах /60/. В одном образце с картофельного поля концентрации ГХЦГ и ДДТ достигали чрезвычайно высоких значе-

ний: 16 и 28 нг/г сухого веса соответственно. Относительно низкие значения для α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ и ДДЭ/ДДТ для всех образцов и значительные концентрации ДДТ и γ -ГХЦГ в образце почвы с картофельного поля, по мнению авторов, были свидетельством близости источников или недавнего использования технических препаратов в регионе. Исследование распределения ПХБ в снеговом покрове (1994 – 1996 гг.) обнаружило наибольшие значения концентраций в промышленных городах Иркутской области (0,031 – 0,491 мкг/л), а наименьшие и принятые за фоновые – в Тункинской долине (0,011 – 0,083 мкг/л). Полученный в большинстве проб гомологический состав ПХБ подобен таковому в соволе. На основании градиента концентраций в 1000 раз между индустриальными и фоновыми территориями региона авторы сделали вывод, что ПХБ имеют преимущественно локальное происхождение, и вклад глобального переноса в загрязнение региона незначителен.

Для оценки содержания ХОП в почвах Байкальского региона были отобраны и исследованы образцы почв сельскохозяйственных полей и целинных почв в качестве реперных точек. Концентрации оказались невелики (табл. 3.13) и ни в одной пробе не достигали значений, обнаруженных для ГХЦГ и ДДТ в 1992 г. /60/. Обнаруженные концентрации в образцах почвы были значительно ниже норм ПДК для почв /174/ и найденных для почвы в Польше (концентрация Σ ДДТ составляла 4,3 – 2400 нг/г сухого веса, а Σ ГХЦГ – 0,3 - 110 нг/г и Индии (Σ ДДТ – 320 - 1780 нг/г, Σ ГХЦГ – 210 - 1230 нг/г. Чрезвычайно высокие концентрации ХОП в последнем случае объясняются современным использованием ДДТ и ГХЦГ в санитарных целях и нелегальным использованием в сельском хозяйстве.

В экосистеме оз. Байкал и Байкальском регионе (главным образом в Иркутской области) диоксины обнаружены в почве, ихтиофауне, байкаль-

Таблица 3.13

Хлорорганические пестициды в образцах почвы, нг/г сухого веса

Место отбора пробы	Дата отбора	α -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	П,п'-ДДТ
Мухоршибирь, №1, степь	Август 2001 г.	4,5635	Н.о.	0,5271
Мухоршибирь, №2, луг	Август 2001 г.	1,0729	Н.о.	0,4273
Мухоршибирь, №6, поле	Август 2001 г.	0,9148	Н.о.	Н.о.
Иволгинск, поле	Май 2000 г.	2,4744	5,407	2,0025

Н.о. – соединение не обнаружено.

ской нерпе, а также в продуктах питания и организме человека (жители Иркутской области) (табл. 3.14).

Уровни содержания ПХДД/Ф в донных отложениях незначительны и варьируют в диапазоне 0,03 – 0,05 пг ТЕQ/г, концентрация ПХДД/Ф в точке сброса сточных вод БЦБК достигает 7,7 пг ТЕQ/г /87/.

Таблица 3.14

Содержание ПХДД и ПХДФ в объектах окружающей среды Байкальского региона

Объект	Точка отбора проб	Концентрация, пг ТЕQ*/г	Ссылка
Почва	Устье р. Баргузин, г. Северобайкальск	0,022 – 0,10 (0,22 – 0,75 пг ТЕQ/см ²)	/87/
	Города Зима-Усолье- Сибирское-Иркутск – пос. Листвянка	3 – 40 (312 пг ТЕQ/см ²)	
Донные отложения	Оз. Байкал (северная часть)	0,03	/87/
	Дельта р. Селенги	0,05	
	Точка сброса сточ- ных вод БЦБК	7,7	
Голомянка <i>Comephorus baicalensis</i> , <i>Comephorus dybowskii</i>	Оз. Байкал	11 – 32 (<i>Comephorus baicalensis</i>) 15 – 50 (<i>Comephorus dybowskii</i>)	/84/
	Оз. Байкал (10 км от дельты р. Селенги)	54 (<i>Comephorus dybowskii</i>)	
Омуль <i>Coregonus autumnalis migratorius</i>	Оз. Байкал	12,60 (0,71 – на сырой вес)	/85/
Плотва <i>Rutilus ruti- lus lacustris</i>	Река В. Ангара	0,66 (0,018 на сырой вес)	/85/
Окунь <i>Perca fluvi- atilis</i>	Река В. Ангара	0,86 (0,025 – на сырой вес)	/85/
Байкальская нерпа <i>Phoca Sibi- rica</i>	Оз. Байкал	28 – 93	/130/

Примечание: * – WHO-TEQ.

Концентрации ПХДД/Ф в почвах Байкальского региона изменяются в пределах от 0,22 – 0,75 пг ТЕQ/см² в северо-восточной части оз. Байкал, принятой за фоновый регион, до 312 пг ТЕQ/см² в г. Усолье-Сибирское (индустриальный регион), что на три порядка превышает фоновые концентрации. Распределение ТЕQ для ПХДД/Ф в почве, отобранной по оси г. Зима – Усолье-Сибирское – Иркутск – пос. Листвянка, показало уменьшение концентраций по мере удаления от г. Усолье-Сибирское до истока р. Ангары более чем в 22 раза. При сравнении полученных результатов с мировыми и российскими данными авторами показано, что данные уровни загрязнения являются средними для промышленно-городских зон и низкими для фонового региона.

3.3.2. ПАУ в снеговом покрове и воздухе

Существует целый ряд работ по определению концентраций полиароматических углеводородов и индивидуальных соединений данного класса в аэрозоле (г. Иркутск) и снежном покрове (южное побережье оз. Байкал) /176, 177/. Выпадение ПАУ вместе с атмосферными осадками приводит к их накоплению в почве, поверхностных водах. В зимнее время ПАУ локализуются в снежном покрове, который является очень удобным объектом исследования с целью оценки загрязнения приземного слоя атмосферы, выявления источников загрязнения и направлений переноса ПАУ. Очень информативно проведение исследования снежного покрова с целью оценки уровня загрязнения ПАУ приземного аэрозоля и установления областей их распространения с газовыми выбросами в районах расположения потенциальных источников загрязнения. В атмосфере ПАУ ассоциированы преимущественно с аэрозольными частицами /6/. Результаты исследований аэрозоля показали заметные сезонные изменения количества твердой фазы аэрозоля и относительного содержания в нем ПАУ /177/, что авторы объясняют следующими причинами:

- а) максимальной мощностью тепловых источников в зимнее время года;
- б) установлением с ноября по март антициклона, характеризующегося слабыми ветрами, приземными температурными инверсиями и частыми туманами, что способствует поддержанию высокого уровня загрязнения атмосферы;
- в) сдвигом фазового равновесия в аэрозоле между содержанием ПАУ в твердой и газовой фазах в сторону последней при повышении температуры окружающего воздуха от -20° до 25°С, что приводит к их полному (фенантрен и антрацен) или частичному (флуорантен и пирен) переходу в газовую составляющую окружающего воздуха.

Суммарная концентрация ПАУ в газовой и твердой фазах в летний период может достигать уровня 10 – 15 нг/м³, в зимнее время эти значения больше в 10 – 15 раз. Это позволяет сделать вывод о том, что основными

факторами, определяющими низкий уровень ПАУ в летний период, являются меньший объем выбросов данных веществ и значительно большая очищающая способность атмосферы.

В ряду идентифицированных ПАУ в твердой фазе аэрозоля, собранного в зимний период, преобладают три соединения: фенантрен, пирен и флуорантен. Их суммарное количество достигает половины от общей массы обнаруженных ПАУ, а концентрация бенз(а)пирена равна 4 – 10% (4 – 22 нг/м³, 4 – 22 ПДК). Концентрация ПАУ и их соотношение определяются местом отбора пробы аэрозоля, т. е. расположением локальных источников загрязнения. В результате, максимальный суммарный уровень ПАУ до 300 нг/м³, бенз(а)пирена до 30 нг/м³ зарегистрирован в зимний период вследствие максимальных выбросов, показано, что при соответствующих метеорологических ситуациях возможно экстремально высокое накопление ПАУ в дневное время суток. В летнее время в результате больших очищающих возможностей атмосферы уровни концентрации ПАУ не превышают 1 – 6 нг/м³, бенз(а)пирена 0,2 – 1 нг/м³ (\leq ПДК).

Группой ученых проведено исследование полиароматических углеводородов в снежном покрове южного побережья оз. Байкал /176/. Пробы снега отбирали в виде кернов с площадью основания 200×200 мм, с каждой точки отбора не менее 2 – 3 кернов.

Во всех пробах снежного покрова проведено определение 12 ПАУ, входящих в число приоритетных экотоксикантов и рекомендованных для постоянного контроля в объектах окружающей среды. В водной фазе снеговой воды обнаружено ограниченное число ПАУ – фенантрен, флуорантен, пирен и иногда антрацен и хризен с концентрациями в интервале от 2 до 500 нг/л. В твердой фазе снеговой воды – твердые частицы с размерами \leq 6 мкм (до 98% от числа) – определено максимальное количество аккумулярованных ПАУ – 11 соединений с концентрациями до 4 ÷ 8 мкг/л (флуорантен и фенантрен). Суммарное содержание фенантрена, флуорантена и пирена во всех пробах составляет более 50% от количества обнаруженных соединений.

Максимальные концентрации ПАУ найдены в образцах снега, собранных в местах расположения населенных пунктов. Этими пунктами в данных работах являлись г. Слюдянка, пос. Листвянка, г. Байкальск, пос. Танхой и Байкальский заповедник. Кроме того, была обнаружена надежная корреляция ($R^2 = 0,9657$) между средней концентрацией ПАУ в аэрозольной части окружающего воздуха в течение зимнего периода времени и их уровнем аккумуляции в снежном покрове. Поэтому уровень аккумуляции ПАУ в снежном покрове как интегральная характеристика позволяет оценить среднюю величину загрязнения приземного аэрозоля. Учитывая, что в зимнее время года ПАУ практически полностью ассоциированы с твердыми частицами (до 95%), определение концентрации ПАУ в аэрозоле дает оценку уровня загрязнения этими веществами окружающего воздуха /176/.

Авторами сделан вывод о том, что к основным источникам ПАУ относятся малые котельные, печи индивидуального отопления, использующие уголь в качестве топлива. Поэтому усовершенствование технологии сжигания топлива и системы очистки газовых выбросов, замена топлива – угля на газ – и использование электроэнергии для отопления будут способствовать уменьшению уровня загрязнения ПАУ /176/.

4. АККУМУЛЯЦИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ГИДРОБИОНТАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Эпидемия морбилливируса в 1988 г., в результате которой погибло несколько тысяч особей байкальской нерпы *Phoca sibirica*, привлекла внимание ученых к проблеме экотоксикантов в экосистеме оз. Байкал. Одной из причин массовой гибели нерп во время эпидемии морбилливируса в 1988 г. считали чрезмерное накопление хлорорганических соединений в организмах нерп и вызванное этим ослабление иммунитета и неспособность противостоять вирусной инфекции /179/. В связи с этим ряд исследовательских работ был направлен на изучение распределения СОЗ в гидробионтах и, в частности, в тканях байкальской нерпы, высшего звена пищевой цепи оз. Байкал.

Распределение хлорорганических соединений в звеньях пищевой цепи пелагиали оз. Байкал было рассмотрено в работе американских исследователей /71/. Концентрация ПХБ в рыбах изменялась с 60 до 710 нг/г сырого веса. Авторы пришли к выводу, что ДДТ и ПХБ поступали в оз. Байкал из атмосферы вследствие локального или регионального переноса или, что менее вероятно, с речными водами с территории бассейна озера. О свежих поступлениях свидетельствовали относительно высокие значения соотношений концентраций ДДТ к концентрации ДДЭ в живых организмах (0,5 – 1,5) и градиент концентраций ПХБ в южном и северном Байкале и гомологический состав ПХБ в образцах воды. Концентрации ПХБ и ДДТ в рыбе были сравнимы с таковыми в форели из оз. Верхнее (США). В жире байкальской нерпы ПХБ и ДДТ концентрации были ниже, чем соответствующие уровни для балтийских тюленей (кольчатая нерпа и серый тюлень) и канадских тюленей (тюлень-хохлач), но выше, чем для арктических тюленей.

Несколько работ научной группы под руководством проф. Танабе /60, 75, 98, 99, 128/ было посвящено исследованию СОЗ в байкальской нерпе, вершине байкальской пищевой цепи. Были обнаружены значительные концентрации ДДТ (4,9 – 160 мкг/г липидов) и ПХБ (3,5 – 64 мкг/г) в подкожном жире нерпы в 1992 г. /99/. Эти уровни были сравнимы с концентрациями данных поллютантов в жире ластоногих из таких загрязненных

мест планеты, как Северное море, Балтийское море и восточное побережье Канады /5/. В образцах рыбы ПХБ и ДДТ также были преобладающими загрязнителями с концентрациями, равными 0,82 – 3,2 мг/г и 0,47 – 2,0 мг/г соответственно. Концентрации ГХЦГ были примерно на 3 порядка ниже, чем концентрации ПХБ и ДДТ. Средние концентрации ГХЦГ составляли 0,089 мкг/г и 0,055 мкг/г для жира мужских и женских особей, что было примерно на 1 порядок ниже, чем в жире арктических тюленей. П,п'-ДДЭ и β-ГХЦГ были основным компонентом в составе ΣДДТ и ΣГХЦГ соответственно в образцах подкожного жира нерпы, тогда как п,п'-ДДТ и α-ГХЦГ – в образцах рыбы. Оказалось, что концентрации СОЗ варьировали в зависимости от возраста и пола нерп. В жире всех животных концентрации ДДТ, ПХБ и хлорданов увеличивались с возрастом до 7 – 8 лет, т. е. времени полового созревания, затем уровни этих соединений в жире разновозрастных самцов положительно коррелировали с возрастом животных, тогда как в жире самок оставались практически неизменными с возрастом. В случае ГХЦГ зависимость концентрации от возраста и пола животных не была ярко выражена. По расчетам авторов, примерно 20% и 14% от общего содержания ДДТ и ПХБ в нерпе переносится с молоком в организм детенышей. Хотя не было выявлено прямой связи между эпидемией морбилливируса и высоким уровнем СОЗ в байкальской нерпе, авторы предположили, что высокие концентрации СОЗ могли нарушить деятельность цитохром Р450-содержащей монооксигеназы и ослабить иммунитет нерп.

Гексахлорбифенилы преобладали в составе образцов жира нерп, затем следовали пента-, гепта-, окта- и тетрахлорбифенилы. Анализ индивидуальных конгенов в образцах жира нерпы и образцах рыбы показал, что копланарные конгены, не имеющие атомов хлора, в *орто*-положении менее устойчивы, чем другие конгены. Сравнение токсических эквивалентов концентраций копланарных и моно-, *диорто*замещенных конгенов с соответствующими значениями, обнаруженными для других морских млекопитающих, показало, что концентрации этих конгенов относительно высоки, особенно для ПХБ 105 и ПХБ 118, вклад которых в суммарное значение токсического эквивалента (ΣТЕQ) был значителен, предполагая опасность диоксиноподобной токсичности /60/.

В другой статье этой же группы исследователей /128/ были опубликованы результаты определения СОЗ в образцах подкожного жира байкальской нерпы, которые были отобраны в 1995 (11) и 1998 гг. (5). Для анализа СОЗ использовали только образцы жира половозрелых самок, так как известно, что концентрации СОЗ в жире самок после достижения половозрелого состояния не меняется значительно с возрастом (как у самцов), поэтому могут служить хорошим показателем при исследовании временных закономерностей изменения концентраций СОЗ. Анализ образцов жира нерп и образцов рыбы был осуществлен в одной и той же лаборатории, что и образцы 1992 г., и это позволило проследить изменения концентраций и

качественного состава СОЗ в жире байкальской нерпы за период времени с 1992 по 1998 г. В образцах жира нерп концентрации СОЗ уменьшались в ряду ПХБ>ДДТ>хлорданы>ГХЦГ>ГХБ. Концентрации Σ ПХБ (3,3 – 11 мкг/г) и Σ ДДТ (1,9 – 11 мкг/г) были значительно выше концентраций других соединений, тогда как концентрации Σ ГХЦГ (11 – 36 нг/г) были на 1 – 2 порядка ниже. Концентрации всех обнаруженных соединений в исследованных образцах жира нерп 1995 и 1998 гг. были ниже, чем соответствующие значения для образцов 1992 г. Так, средние концентрации Σ ГХЦГ, Σ ПХБ и Σ ДДТ в образцах 1998 г. были ниже, чем соответствующие значения в 1992 г. в 2,4, 1,7, и 5 раз соответственно, отражая прекращение производства соответствующих технических препаратов и ограничения на их использование в большинстве стран мира. Схожие тенденции были обнаружены при рассмотрении изменения концентрации СОЗ в байкальской рыбе – концентрации всех соединений были меньше по сравнению с данными для 1992 г. Кроме того, в течение рассматриваемого периода (1992 – 1998 гг.) увеличились пропорции соединений, доля которых в технических препаратах незначительна (п,п'-ДДЭ и β -ГХЦГ) и которые образуются в результате метаболизма основных компонентов технических смесей (Σ ДДТ и Σ ГХЦГ), что также является подтверждением снижения свежего поступления ДДТ и ГХЦГ в оз. Байкал.

Содержание ПХБ, ДДТ, ГХЦГ было определено в тканях перелетных и перелетных птиц, обитающих в дельте р. Селенги /75/. Исследовались образцы гомогенизированных тушек и мышечной ткани птиц. Как для перелетных, так и для перелетных птиц концентрации СОЗ уменьшались в следующем порядке: ПХБ>ДДТ>ГХЦГ>хлорданы. Накопление СОЗ в организме оказалось связано с характером питания птиц. Так, наивысшие концентрации СОЗ были обнаружены в рыбоядных птицах, затем концентрации уменьшались в ряду насекомоядные – всеядные – травоядные. В общем, концентрации СОЗ в байкальских птицах были ниже, чем соответствующие значения, обнаруженные для птиц из района Великих озер и других озер в Европе и Японии. Концентрации ГХЦГ и ДДТ в образцах тканей перелетных птиц, отобранных весной, были выше, чем в образцах, отобранных осенью, указывая на заметное накопление экотоксикантов в местах зимовки этих птиц. Относительно высокие пропорции α - и γ -ГХЦГ в составе Σ ГХЦГ и р,р'-ДДТ в составе Σ ДДТ были обнаружены для некоторых перелетных птиц, что, по мнению авторов, является свидетельством того, что недавно птицы подвергались воздействию пестицидов. Состав гомологов ПХБ в тканях перелетных и перелетных птиц был различен. В тканях перелетных птиц доминировали низкохлорированные ПХБ, что также является косвенным свидетельством недавнего поступления ПХБ. Таким образом, показано, что СОЗ могут распространяться из тропических стран не только в результате трансграничного переноса, но и в результате накопления в организмах птиц, зимующих там.

В период с 1995 по 1998 г. были отобраны и исследованы образцы снега, донных отложений, фито- и зоопланктона, водорослей, а также яйца птиц, ткани рыб и нерп /195/. СОЗ были обнаружены лишь в одном образце снега, отобранном в г. Байкальск в марте 1998 г. Во всех остальных образцах, отобранных вдоль р. Ангары в мае 1997 г., не было обнаружено СОЗ. Содержание ГХБ в яйцах птиц Байкальского региона (15 видов) изменялось от < 10 до 10700 мкг/кг лиофилизированной массы. В донных отложениях содержание п,п'-ДДТ и п,п'-ДДЭ составило 15 и 20 мкг/кг сухого веса. В рамках данной работы были также определены соединения группы ДДТ и ПХБ в звеньях пищевой цепи оз. Байкал – фитопланктоне, зоопланктоне, рыбе и байкальской нерпе. СОЗ не были обнаружены в образцах фито- и зоопланктона, появление СОЗ в заметных количествах было обнаружено в рыбах. Максимальные концентрации всех СОЗ зафиксированы в тканях голомянки. Содержание ДДТ в тканях рыб изменялось от следовых до 170 мкг/кг сырого веса. Максимальная концентрация п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД составила 260 и 20 мкг/кг сырого веса. Очень высокие концентрации СОЗ (до десятков мкг/кг) зафиксированы в подкожном жире нерп.

По результатам международной экспедиции, проходившей в 2000 г. и посвященной распределению ПХБ и ртути в воде, донных отложениях и биоте р. Селенги, были опубликованы данные о содержании ПХБ в донных отложениях р. Селенги на участке от пос. Селенгинска до дельты и в тканях рыб /111/. Концентрации ПХБ в тканях рыб, как и в донных отложениях, оказались ниже, чем опубликованные ранее для оз. Байкал и мест, подверженных влиянию антропогенных источников ПХБ. Так, концентрация ПХБ в донных отложениях варьировала от 0,24 до 6,9 мкг/кг сухого веса, а в тканях рыб изменялась от 0,091 до 0,92 мкг/кг липидов. Концентрации, обнаруженные для тканей рыб, были сопоставимы с минимальными уровнями, обнаруженными для рыб оз. Байкал.

Нами в 2001 и 2002 гг. были отобраны и исследованы образцы жировой ткани байкальской нерпы /141/. Целью данного исследования было выявить современный уровень концентраций хлорорганических соединений в байкальской нерпе и временные тенденции в изменении уровня загрязнения и состава хлорорганических соединений, а также оценить начальный/базовый уровень концентраций хлорорганических соединений в байкальской нерпе путем анализа подкожного жира однояичных бельков – детенышей байкальской нерпы. Особи байкальской нерпы, жир которых был исследован в настоящей работе, были пойманы в районе пос. Сухая. Восемь бельков были пойманы в апреле 2002 г. Принимая во внимание время года и размер туш, был установлен примерный возраст особей – 25 – 30 дней. Четыре разновозрастных животных, пойманных в 2001 г., также были включены в данные исследование. Образцы подкожного жира перечисленных животных были использованы для анализа хлорорганических соединений.

Хлорорганические соединения (ПХБ, соединения группы ДДТ, ГХЦГ, ГХБ) были обнаружены во всех образцах подкожного жира байкальской нерпы, исследованных в данной работе. Причем частота обнаружения всех соединений (за исключением γ -ГХЦГ, концентрации которого были ниже предела обнаружения, 0,2 нг/г липидов во всех образцах) составила 100%. Результаты представлены в табл. 4.1. Соединения группы ДДТ были обнаружены в наивысших концентрациях, которые изменялись в интервале от 0,77 до 18 мкг/г липидов, затем следовали ПХБ (1,50 – 13 мкг/г), ГХЦГ (14 – 31 нг/г) и ГХБ (1,0 – 7,2 нг/г).

Такой же характер распределения хлорорганических загрязнителей (Σ ДДТ > Σ ПХБ > Σ ГХЦГ) в жире байкальской нерпы был обнаружен ранее для образцов, отобранных в 1992 г. /60/ и 1995/1998 гг. /128/. Таким образом, ПХБ и соединения группы ДДТ являются доминантными загрязнителями в экосистеме оз. Байкал.

Среди восьми образцов подкожного жира белков концентрации не изменялись значительно и, как и ожидалось, не было обнаружено значительной разницы между концентрациями хлорорганических соединений в под-

Таблица 4.1

Концентрации СОЗ в образцах подкожного жира байкальской нерпы, отобранных в 2001 и 2002 гг. Концентрация выражена в нг/г липидов

№ образца	Пол	Возраст, дней	Вес, кг	Длина туши, см	Содержание липидов, %	Σ ПХБ	Σ ДДТ	Σ ГХЦГ	ГХБ
2002-1	Ж*	30	10	71	82	3700	5600	27	6,1
2002-2	М*	30	11	75	87	3100	4100	24	2,1
2002-3	Ж	30	13	74	85	2900	2600	23	2,7
2002-5	Ж	25	12	74	85	1700	3000	24	1,0
2002-6	Ж	25	9,0	53	89	4200	5400	34	3,0
2002-7	Ж	30	10	75	85	3200	4800	23	4,3
2002-8	Ж	25	7,5	75	85	3400	5000	29	7,2
2002-9	М	30	14	79	83	2800	3600	25	6,2
2001-А	Н.д.**	Н.д.	Н.д.	Н.д.	91	1500	770	14	3,0
2001-В	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	89	3000	2400	22	5,4
2001-С	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	90	13000	18000	31	3,4
2001-Д	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	89	2700	2000	19	4,6

* Ж – женская особь; М – мужская особь.

** Н.д. – нет данных.

кожном жире мужских и женских особей. Хорошо известно, что детеныши морских млекопитающих подвержены трансплацентному и лактационному переносу хлорорганических соединений во время внутриутробного развития и в течение первых месяцев жизни /23, 24, 43, 57, 60, 61, 125 – 127, 129, 151/. Степень трансплацентного переноса низка, и белки получают высокие концентрации во время относительно короткого периода лактации /129/. У байкальской нерпы период лактации длится 8 – 10 недель /14/, и концентрации хлорорганических соединений, обнаруженные в подкожном жире одномесечных детенышей байкальской нерпы, несомненно, отражают уровни этих соединений в жире их матерей и показывают начальный/базовый уровень хлорорганических соединений в байкальской нерпе. Лактация является основным путем вывода липофильных хлорорганических соединений из организма самок, но одновременно является и основным источником хлорорганических соединений для детенышей млекопитающих. Поступление значительных количеств хлорорганических соединений в сочетании с недостаточно развитой метаболизирующей способностью и иммунной системой может привести к неблагоприятным последствиям для детенышей.

Интересно, что в исследованных образцах был обнаружен ГХБ в концентрациях выше предела обнаружения, хотя это соединение не было обнаружено в предыдущих работах, посвященных изучению СОЗ в байкальской нерпе /60, 128/. Возможным объяснением данного феномена может быть то, что группа особей, ткани которых были исследованы в настоящей работе, были младше, чем те, образцы жира которых исследовались ранее. В работе /60/ были исследованы образцы подкожного жира нерп (51 особь) в возрасте от 0,3 года до 35,5 лет, а в работе /128/ были изучены образцы жира половозрелых (т. е. в возрасте больше 6 лет) женских особей, пойманных в 1995 г. (11 шт.) и 1998 г. (5 шт.). Известно, что степень лактационного переноса СОЗ от самки к детенышу неодинакова для различных соединений и возрастает в ряду $ПХБ \leq ДДТ < ГХБ \leq ГХЦГ$ /43/. Таким образом, поступление ГХБ в организм детенышей с молоком во время лактации в сочетании с недостаточно развитой способностью метаболизировать чужеродные вещества приводит к заметным концентрациям ГХБ, которые уменьшаются с возрастом, т. е. с развитием метаболизирующей способности, а также из-за "разбавления" вследствие роста и накопления жировой ткани /110/.

Концентрации, обнаруженные в жире белков в данной работе, сравнили с соответствующими данными для байкальской нерпы (12 шт.) в 1992 г. /60/. Все особи из работы 1992 г., включенные в данное сравнение, были неполовозрелыми, с возрастом в интервале от 0,3 до 2 лет. Обобщенные данные представлены в табл. 4.2. Средние концентрации ГХЦГ и ПХБ в образцах 2002 г. примерно в два раза, тогда как концентрация ДДТ в три раза ниже, чем соответствующие значения в 1992 г.

Таблица 4.2

Концентрации СОЗ в образцах подкожного жира ювенильных особей байкальской нерпы (1992 г.)
и детенышей байкальской нерпы (2002 г.), нг/г липидов

Год отбора образцов	Кол-во	Возраст, мес.	Содержание липидов, %	Σ ГХЦГ	β -ГХЦГ/ Σ ГХЦГ	Σ ДДТ	П,п'-ДДЭ/ Σ ДДТ	П,п'-ДДЭ/ п,п'-ДДТ	Σ ПХБ
1992	12	3,5 – 24	87* 82 – 90**	57 35-78	0,62 0,46 – 0,75	13000 4900 – 22000	0,45 0,26 – 0,72	0,84 0,35 – 3,0	6300 3500 – 11000
2002	8	1	85 82 – 89	26 23 – 34	0,88 0,86 – 0,91	4300 2600 – 5600	0,56 0,35 – 0,77	1,37 0,58 – 3,9	3100 1700 – 4200
1992/2002***				2,2		3,0			2,0

* – среднее арифметическое;

** – интервал значений;

*** – соотношение средних концентраций.

Концентрации СОЗ в тканях морских млекопитающих зависят от различных факторов, и возраст животных – один из важнейших среди них. СОЗ, будучи липофильными и чрезвычайно устойчивыми, склонны накапливаться с возрастом в организме животных. Так, в тканях более взрослых особей обычно содержатся более высокие концентрации СОЗ. Поэтому обнаруженная разница между концентрациями в 2002 и 1992 г. может быть обусловлена разницей в возрасте животных, так как особи 1992 г. были старше, чем те, которые были добыты в 2002 г. Однако данные результаты хорошо согласуются с тем, что на примере половозрелых женских особей байкальской нерпы было обнаружено уменьшение концентраций всех рассматриваемых здесь соединений. Темпы снижения концентраций Σ ДДТ между 1992 и 1998 г. были выше, чем для других соединений /128/. Похожее наблюдение было сделано при исследовании временных закономерностей изменения уровня хлорорганических соединений в жире кольчатого тюленя (оз. Хаукивеси, Финляндия). Темпы снижения концентраций ДДТ были выше, чем темпы снижения концентраций ПХБ между 1981 и 2000 г. /69/. В подкожном жире серого тюленя /4/ зафиксировано уменьшение концентраций ДДТ на 85 – 90% от первоначального значения за 14-летний период (с середины 1970-х по 1998 г.), тогда как заметное уменьшение концентраций ПХБ началось только после середины 1980-х годов. Разница между концентрациями СОЗ в подкожном жире детенышей байкальской нерпы в 2002 г. и соответствующими значениями в жире ювенильных особей байкальской нерпы в 1992 г. отражает тенденцию снижения концентраций СОЗ вследствие прекращения производства рассматриваемых СОЗ в России, а также ограничений на производство и использование этих соединений в других странах. Согласно отчету Программы мониторинга и оценки Арктики /8/ между 1990 и 1993 г. в России производство ПХБ было свернуто полностью. ДДТ и ГХЦГ были запрещены в России в 1970 и 1986 гг. соответственно /158/.

Среди соединений группы ДДТ п,п'-ДДЭ был наиболее распространенным компонентом образцов как в 1992 г., так и в 2002 г., доля которого составляла 25 – 72% и 35 – 77% соответственно (рис. 4.1). Соотношение концентраций п,п'-ДДЭ/ Σ ДДТ широко используется для оценки временных тенденций изменения состава соединений группы ДДТ /24, 93, 126/. В данном случае соотношение концентраций п,п'-ДДЭ/ Σ ДДТ увеличилось с 0,45 в 1992 г. до 0,56 в 2002 г., приближаясь к значению 0,6, которое считается критическим /126/. Значение соотношений концентраций больше, чем 0,6 свидетельствует об отсутствии свежих поступлений ДДТ в экосистему. Тенденция увеличения доли п,п'-ДДЭ и одновременного уменьшения доли п,п'-ДДТ в составе соединений группы ДДТ становится более очевидной, если рассматривать соотношение концентраций п,п'-ДДЭ/п,п'-ДДТ. Значение этого соотношения увеличилось с 0,84 до 1,37 между 1992 и 2002 г.

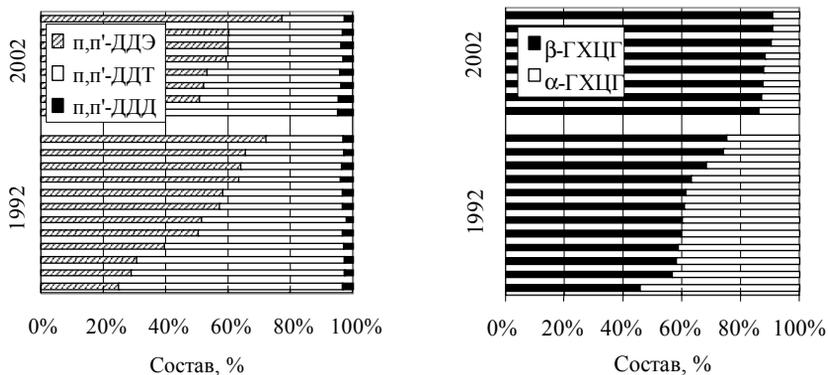


Рис. 4.1. Индивидуальные соединения групп ДДТ и изомеры ГХЦГ в составе Σ ДДТ и Σ ГХЦГ в исследованных образцах подкожного жира байкальской нерпы (2002 г.) и аналогичные данные для образцов 1992 г. Данные для 1992 г. цитируются из /60/

Наиболее заметные изменения были обнаружены в составе изомеров ГХЦГ. Как в образцах 1992 г., так и в образцах 2002 г. были обнаружены два изомера α - и β -ГХЦГ. Средняя доля β -ГХЦГ в составе Σ ГХЦГ увеличилась с 62% в 1992 г. до 88% в 2002 г. Известно, что в жире тюленей β -ГХЦГ аккумулируется в большей степени, чем другие изомеры, вследствие большей устойчивости /126/.

Данные тенденции в составе хлорорганических соединений также хорошо согласуются с результатами, полученными на примере байкальской нерпы между 1992 г. и 1995/1998 гг. /128/. Они также обнаружили, что вклад β -ГХЦГ и p,p'-ДДЭ в состав Σ ГХЦГ и Σ ДДТ соответственно увеличился. Увеличение значений соотношений ДДЭ/ Σ ДДТ и β -ГХЦГ/ Σ ГХЦГ и одновременное уменьшение абсолютных значений концентраций соединений группы ДДТ и изомеров ГХЦГ свидетельствуют об улучшении состояния экосистемы оз. Байкал в отношении загрязнения хлорорганическими соединениями.

Обнаруженные результаты для одномесячных белков байкальской нерпы были сопоставлены с опубликованными данными для белков тюленей (в возрасте до 1 года) из других мест земного шара (табл. 4.3). Концентрации ПХБ и ДДТ, полученные в настоящей работе, были ниже, чем соответствующие значения, найденные для жира морских слонов *Mirounga augustirostris* с побережья Калифорнии /65/, известного как одно из наиболее загрязненных мест планеты, но были сравнимы и выше обнаруженных для жира арктических тюленей (серого тюленя *Haliocherus grypus* /61/, грен-

Таблица 4.3

Концентрации СОЗ в жире детенышей байкальской нерпы в сравнении с соответствующими уровнями для детенышей других тюленей, нг/г липидов

Вид	Место обитания	Год отбора проб	Кол-во	Возраст, мес.	Содержание липидов, %	ГХБ	ΣГХЦГ	ΣДДТ	ΣПХБ	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Phoca sibirica</i> (Байкальская нерпа)	Оз. Байкал	1992	12	3,5 – 24	87 82 – 90	–	57 35 – 78	13000 4900 – 22000	6300 3500 – 11000	/60/
<i>Phoca sibirica</i> (Байкальская нерпа)	Оз. Байкал	2002	8	1	85 82 – 89	4,1 1,0 – 7,2	26 23 – 34	4300 2600 – 5600	3100 1700 – 4200	/141/
<i>Haliocherus grypus</i> (Серый тюлень)	Норвежское море, Норвегия	1991	7	Новорожденные	–	59 39 – 78	–	978 507 – 1673	1070 712 – 1342	/61/
<i>Haliocherus grypus</i> (Серый тюлень)	Залив Святого Лаврентия, Канада	1995	10	5 – 15 дней	–	21 4 – 76	–	1072 656 – 2027	1505 944 – 2141	/118/
<i>Phoca groenlandica</i> (Гренландский тюлень)	Гренландское море	1990	10	Новорожденные	68 39 – 84	170 Н.о. – 410	210 Н.о. – 350	890 510 – 2010	920 340 – 2210	/43/
<i>Phoca groenlandica</i> (Гренландский тюлень)	Белое море	1993	10	–	80 58 – 92	135 61 – 288	79 67 – 95	734 470 – 1030	1244 814 – 1870	/94/

Окончание табл. 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Phoca groenlandica</i> (Гренландский тюлень)	Белое море	1998	10	–	68 64 – 74	65 31 – 156	43 23 – 61	494 359 – 722	585 405 – 914	/94/
<i>Cystophora cristata</i> (Тюлень-хохлач)	Гренландское море	1990	8	Новорожденные	75 42 – 89	37 17 – 130	100 62 – 130	3080 950 – 7730	3840 1370 – 9290	/43/
<i>Mirounga augustirostris</i> (Морской слон)	Побережье Калифорнии, США	1991 – 1992	4	12	73 18 – 93	49 24 – 82	380 120 – 900	35000 8300 – 110000	19000 5000 – 58000	/65/

* Н.о. – соединение не обнаружено.

ландского тюленя *Phoca groenlandica* и тюленя-хохлача *Cystophora cristata* /43/. Концентрации ГХЦГ и ГХБ в жире бельков байкальской нерпы не превышали (были ниже или сравнимы) соответствующие значения для жира детенышей других тюленей (гренландских тюленей и тюленей-хохлачей из Гренландии /43/, морских слонов с калифорнийского побережья и Каспийского моря /64, 65/, тюленей обыкновенных *Phoca vitulina*, обитающих во внутренних водах штата Вашингтон /57/, и серых тюленей /61/). Данное сравнение показывает, что концентрации ДДТ и ПХБ в подкожном жире байкальской нерпы все еще довольно высоки, и данный феномен отражает устойчивость и интенсивное использование технических препаратов в прошлом в бассейне оз. Байкал.

Среди конгенов ПХБ в исследованных образцах наиболее распространенными были пента- и гекса-конгены. ПХБ 99, 101, 105, 118, 138 и 153 составляли примерно 60 – 70% общего содержания ПХБ в исследованных образцах. Абсолютные концентрации индивидуальных ПХБ в образцах 2002 г. были ниже, чем в 1992 г., тогда как изомерный состав ПХБ остался таким же. При сравнении концентраций индивидуальных ПХБ, отнесенных к концентрации ПХБ 153, концентрация которого была наивысшей во всех образцах, оказалось, что пропорции высокохлорированных конгенов (гепта- и окта-конгенов) немного ниже, а для других конгенов выше в образцах 2002 г., чем пропорции соответствующих конгенов в образцах 1992 г. (рис. 4.2). Детеныши нерпы, жир которых исследовали в настоящей работе, были пойманы в возрасте 25 – 30 дней, т. е. в период лактации, который длится у байкальской нерпы 8 – 10 недель /14/. Поэтому наиболее вероятной причиной обнаружения ГХБ в исследованных нами образцах является селективный перенос конгенов с молоком от самки к детенышу. Во многих работах было обнаружено, что высокохлорированные конгены в меньшей степени, чем низкохлорированные, переносятся с молоком во время лактации от самки к детенышу /3, 43, 118, 123, 151/. Растворимость в жирах и, возможно, структура молекулы являются важнейшими факторами при таком переносе. Кроме того, организм одномесячного детеныша и взрослой особи обладает различной способностью метаболизировать ПХБ. Поэтому распределение индивидуальных ПХБ в образцах 2002 г. является результатом селективного лактационного переноса конгенов. С возрастом характер распределения ПХБ изменяется вследствие накопления ПХБ 153 и развития метаболизирующей способности.

Для шести конгенов ПХБ (ПХБ 77, 126, 169, 105, 118, 156), которые проявляют диоксиноподобные свойства, были рассчитаны значения токсических эквивалентов (ТЕQ) (табл. 4.4.). Токсический эквивалент индивидуального соединения рассчитывается как произведение его концентрации на соответствующий показатель токсичности (ТЕF). Всемирной Организации Здоровья (World Health Organization) были рекомендованы ТЕF, рассчитанные на основе токсикологических исследований /142/. Токсический

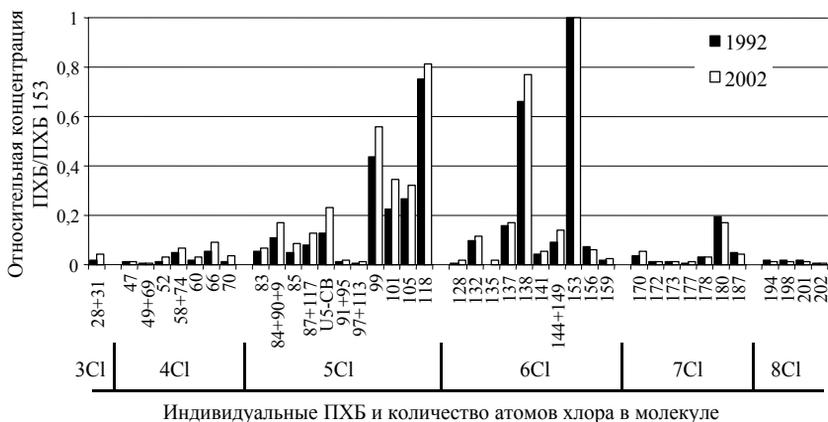


Рис. 4.2. Относительные концентрации индивидуальных ПХБ (концентрация ПХБ 153 принята за 1) в образцах подкожного жира байкальской нерпы в 1992 и 2002 гг.

Таблица 4.4

Средние концентрации неорто- и моноортозамещенных копланарных ПХБ и их токсические эквиваленты (TEQs) для образцов жира детенышей разных видов тюленей. Значения токсических показателей (TEF) взяты из /142/

Вид, место обитания	Год отбора проб	Кол-во проб	ПХБ 77	ПХБ 126	ПХБ 169	ПХБ 105	ПХБ 118	ПХБ 156	ΣПХБ	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Байкальская нерпа, оз. Байкал

Концентрация, нг/г липидов	1992	6	10	2,8	0,30	300	852	84	1250	/60/
TEQ, пг/г липидов			1,0	280	3,0	30	85	42	441	

Байкальская нерпа, оз. Байкал

Концентрация, нг/г липидов	2002	8	0,90	0,86	0,04	200	504	38	740	/141/
TEQ, пг/г липидов			0,09	86	0,40	20	50	19	175	

Окончание табл. 4.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Серый тюлень, Канада										
Концентрация, нг/г липидов	1995	6	0,007	0,13	0,01	30	51	20	101	/3/
TEQ, пг/г липидов			0,001	13	0,10	3,0	5,1	10	31	
Тюлень обыкновенный, шт. Вашингтон, США (станция № 1)										
Концентрация, нг/г сырого веса	1990	4	3,5	0,6	–	43	52	19	118	/57/
TEQ, пг/г липидов			0,35	60,0	–	4,3	5,2	9,5	79	
Тюлень обыкновенный, шт. Вашингтон, США (станция № 2)										
Концентрация, нг/г сырого веса	1990	4	9,7	7,7	–	239	352	150	760	/57/
TEQ, пг/г липидов			0,97	770	–	24	35	75	905	

показатель 2,3,7,8-ТХДД (2,3,7,8-тетрахлордibenзо-пара-диоксина), наиболее токсичного соединения, был принят за единицу. ТEF диоксиноподобных соединений меняются от 0,5 до 0,00001. Среди диоксиноподобных ПХБ (ПХБ 77, 126, 169, 105, 118, 156), обнаруженных в исследованных образцах, наивысшие значения TEQ соответствовали ПХБ 126 и 118. Концентрации диоксиноподобных ПХБ, так же, как и значения их TEQ, в образцах 2002 г. были ниже, чем концентрации соответствующих конгенов и TEQ в образцах 1992 г. Хотя суммарные концентрации указанных шести ПХБ в исследованных образцах оказались сопоставимы с соответствующими значениями для детенышей тюленей обыкновенных *Phoca vitulina* из внутренних вод штата Вашингтон /57/, суммарные значения TEQ для последних были примерно в 5 раз выше (вследствие высокой концентрации токсичного ПХБ 126), чем для детенышей байкальской нерпы. Значения TEQ для образцов, исследованных в настоящей работе, оказались выше, чем аналогичные данные для серых тюленей *Haliocherus grypus* из Канады /3/ и тюленей обыкновенных *Phoca vitulina* из штата Вашингтон /57/.

Таким образом, концентрации СОЗ, обнаруженные в образцах подкожного жира одномесячных детенышей байкальской нерпы, отобранных в 2002 г., оказались ниже, чем соответствующие значения в 1992 г. Обна-

руженная разница между концентрациями, вероятнее всего, отражает снижение уровня СОЗ в тканях байкальской нерпы за 10-летний период, хотя может быть вызвана разницей в возрасте между сравниваемыми группами животных. Темпы снижения концентраций СОЗ и изменения в составе соединений группы ДДТ и ГХЦГ были схожи с закономерностями, обнаруженными при исследовании образцов жира байкальской нерпы между 1992 и 1995/1998 гг., что также подтверждает тенденцию снижения уровня СОЗ в тканях байкальской нерпы и, следовательно, в экосистеме оз. Байкал в целом. Темпы снижения концентраций ДДТ были выше, чем других соединений. По сравнению с 1992 г. возросла доля β -ГХЦГ и п,п'-ДДЭ в составе Σ ГХЦГ и Σ ДДТ соответственно. Сравнение уровней СОЗ в исследованных образцах с соответствующими данными для других ластоногих показало, что содержание СОЗ в жире различных тюленей соответствует глобальным тенденциям перераспределения СОЗ: наивысшие концентрации ГХБ и ГХЦГ были обнаружены в жире тюленей, обитающих в Арктике, тогда как концентрации ДДТ и ПХБ были выше в образцах жира тюленей из средних широт.

Содержание ПХДД/Ф в жире голомянки *Comephorus baicalensis* и *Comephorus dybowskii* увеличивается с севера оз. Байкал на юг: ТЕQ для *C. dybowskii* и *C. baicalensis* изменяются в диапазоне 11 – 32 пг/г и 15 – 50 пг/г соответственно. Максимальное значение ТЕQ составило 54 пг/г для *C. dybowskii*, отловленной в оз. Байкал на расстоянии 10 км от дельты р. Селенга, что объясняется авторами возможным внесением ПХДД/Ф в озеро с водой реки /84/. Найденные уровни содержания диоксинов в продуктах питания и жировой ткани организмов жителей Иркутской области не превышает нормативов, установленных в Российской Федерации /86, 88/. Таким образом, установлены основные источники образования и поступления диоксинов в оз. Байкал и Байкальский регион (главным образом, Иркутская область):

- предприятия химической (города Усолье-Сибирское, Саянск, Ангарск), электротехнической (г. Шелехов), лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности (города Байкальск, Усть-Илимск, Братск), цветной металлургии (города Шелехов, Братск);
- предприятия теплоэнергетики (ТЭЦ, котельные);
- транспорт;
- сжигание мусора;
- применение хлорорганических пестицидов;
- лесные пожары.

5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Локальное поступление

Поскольку многие СОЗ использовались в сельском хозяйстве, промышленности и в быту, экосистемы загрязняются СОЗ локально.

Хлорорганические пестициды ДДТ и ГХЦГ использовались в сельском хозяйстве для борьбы с саранчой, гусеницами лугового мотылька и другими вредителями. Поэтому почвы долин рек Селенга и Баргузин содержат эти пестициды, которые вымываются поверхностными водами (атмосферные осадки и таяние снегового покрова), а также через подземные воды поступают в притоки озера и сорбируются донными отложениями.

Полихлорированные бифенилы, как известно, входят в состав трансформаторных масел. Поскольку не было утилизации этих масел, то обычно отработанные масла выливались на землю. И тем же путем, как и ХОП, попадали в почвенные и водные экосистемы. В настоящее время ПХБ обнаруживается практически во всех экосистемах (почвенных и водных). Более того, в жире байкальской нерпы ПХБ обнаруживается в достаточно больших концентрациях. Анализ индивидуальных соединений ПХБ показывает, что соединения ПХБ соответствуют применявшимся техническим смесям ПХБ марок "Совол" и "Совтол", то есть источник ПХБ является локальным.

Полиароматические углеводороды, как было сказано выше, образуются в природе и при процессах горения органического топлива. Исследования показали, что в экосистемах бассейна оз. Байкал ПАУ поступают при сгорании топлива (каменного угля и дров) в отопительных устройствах, при лесных пожарах, при загрязнении экосистем нефтью и нефтепродуктами. Все эти источники локальной природы.

Диоксины и дибензофураны образуются в подавляющем числе случаев при сжигании мусора, включающего хлорсодержащие пластические массы. Почвы вблизи свалок мусора имеют высокую концентрацию этих соединений. Другим источником являются техногенные катастрофы, в которых происходит сгорание хлорсодержащих соединений. И в том и другом случае источники диоксинов и дибензофуранов являются локальными.

Полихлорированные фенолы, содержащиеся в промышленных и коммунальных стоках, имеют локальные источники. Исключение составляет

пентахлорфенол (см. ниже). Хлорфенолы, образующиеся в природе, также имеют локальные источники.

Региональный (трансграничный) атмосферный перенос

Необходимо сделать оговорку, чтобы более точно характеризовать источники региональной (трансграничной) природы. Эти источники в состоянии загрязнять экосистемы, находящиеся от них в тысячах километров. Термин "трансграничный" актуален больше для Европы, чем для России с ее большой протяженностью. Но поскольку это распространенный термин, мы сочли нужным использовать термины "региональный" и "трансграничный" вместе, поскольку речь идет о переносе по воздуху загрязнителей на тысячи километров и они соответствуют термину "long-range atmospheric transport". Для бассейна оз. Байкал ТЭЦ, расположенные в Красноярском крае, дальше, чем расположенный за государственной границей (трансгранично) металлургический комбинат в Эрдэнете (Монголия).

Полагаем, что использование в наши дни ДДТ для борьбы с комарами, разносчиками малярии, в тропических районах Индии и Китая дает современный внос этого опасного пестицида, отнесенного к "грязной дюжине". Географически бассейн р. Селенги, главного притока оз. Байкал, простирается на юг до 40-й параллели и близок к районам использования ДДТ. Как известно, ДДТ применяется для обработки водоемов, где размножаются комары. При испарении воды с этих водоемов ДДТ попадает в воздух, а затем переносится в другие регионы.

Еще одним региональным (трансграничным) переносом в буквальном смысле этого слова можно считать перенос пестицида ДДТ в тканях перелетных птиц. Речь идет о птицах, которые летом живут в дельте р. Селенги. Эти перелетные птицы, зимующие на незамерзающих водоемах Индии и Китая, накапливают в своих организмах высокие концентрации ДДТ, которые уменьшаются к осени /75/. Авторы этой статьи полагают, что это способ попадания пестицидов в экосистемы, удаленные на тысячи километров от мест использования пестицидов.

Глобальный атмосферный перенос

Глобальный атмосферный перенос – распространение поллютантов на большие расстояния, благодаря которому поллютант равномерно распределен по Северному полушарию Земли. Происходит это вследствие вращения Земли вокруг оси. Ветра, в основном, перемещают воздушные массы вдоль параллелей. И обмен воздушными массами между полушариями Земли мал.

Как нами найдено /205/, пестицид ГХБ имеет те же концентрации в донных отложениях рек бассейна оз. Байкал, как и в донных отложениях арктических морей. Пестицид ГХБ, в силу своей высокой летучести, равномерно распределен в Северном полушарии.

Пентахлорфенол также вследствие глобального переноса попадает в экосистемы.

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Принятие федерального закона "Об охране озера Байкал" дало законодательную базу для реализации мероприятий по сохранению озера. Отметим, что это первый в истории России закон об охране природного объекта. Разработка подзаконных актов, без которых закон не может реализоваться, потребовала привлечения данных государственного экологического мониторинга и научных данных, полученных как российскими, так и зарубежными исследователями. Данные по исследованию СОЗ в бассейне оз. Байкал получены большей частью в кооперации с ведущими мировыми научными центрами, имеющими необходимое оборудование и опыт.

Данные по исследованию СОЗ были использованы при разработке "Нормативов предельно допустимых вредных воздействий на экологическую систему озера Байкал на 2002 – 2007 гг.", а также Приложения к ним – "Перечня веществ, вредных для экосистемы озера Байкал". Материалы монографии вошли также в ежегодные доклады правительственной комиссии по Байкалу "Охрана озера Байкал и обеспечение рационального природопользования в Байкальском регионе в 1999 г. (в 2000 г, в 2001 г., в 2002 г.)" и ежегодные доклады "Состояние окружающей среды и природоохранная деятельность в Республике Бурятия в 1999 г. (в 2000 г, в 2001 г., в 2002 г.)".

ЛИТЕРАТУРА

1. Abramowicz D.A. Aerobic and anaerobic PCB biodegradation in the environment // Environ. Health Perspect. Suppl., 1995. – Vol. 103, N 5. – P. 97 – 99.
2. Achman D.R., Brownawell B.J., Zhang L. Exchange of polychlorinated biphenyls between sediment and water in the Hudson River estuary // Estuaries. – 1996. – Vol. 19, N 4. – P. 950 – 965.
3. Addison R.F., Ikonomou M.G., Stobo W.T. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans and non-ortho- and mono-ortho-chlorine substituted polychlorinated biphenyls in grey seals (*Halichoerus grypus*) from Sable Island, Nova Scotia, in 1995 // Marine Environ. Research. – 1999. – Vol. 47. – P. 225 – 240.
4. Addison R.F., Stobo W.T. Trends in organochlorine residue concentrations and burdens in grey seals (*Halichoerus grypus*) from Sable Is., NS, Canada, between 1974 and 1994 // Environ. Pollution. – 2001. – Vol. 112. – P. 505 – 513.
5. Aguilar A., Borrell A., Reijnders P.J.H. Geographical and temporal variation in levels of organochlorine contaminants in marine mammals // Marine Environ. Research. – 2002. – Vol. 53. – P. 425 – 452.
6. Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications. – European Series N 23. – Copenhagen: WHO, Regional Office for Europe, 1987. – 425 p.
7. Allen-Gil S.M. et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and biota from four US Arctic lakes / S.M. Allen-Gil, C.P. Gubala, R. Wilson et al. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1997. – Vol. 33, N 4. – P. 378 – 387.
8. PCB in the Russian Federation: Inventory and Proposals for Priority Remedial Actions / Arctic Monitoring and Assessment Programme. – Oslo, 2000. – Режим доступа: <http://amap.no/documents/search.cfm?category=15>
9. Ambient Water Quality Guidelines For Chlorophenols: Overview Report. – Canada: Ministry of Water, Land and Air Protection, 1997. – Режим доступа: <http://wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/chlorophenol.html>
10. Anders G. Natural Organochlorines in Precipitation and Surface Waters // The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment. – 1999. – Режим доступа: <http://www.eurochlor.org/chlorine/science/chemistry.htm>
11. Anderson P.N., Hites R.A. OH radical reactions: The major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere // Environ. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 30, N 5. – P. 1756 – 1763.
12. Asplund G., Grimvall A. Organohalogens in Nature // Ibid. – 1991. – Vol. 25, N 8. – P. 1347 – 1350.
13. Atkinson R. Atmospheric Chemistry of PCBs, PCDDs, and PCDFs in Chlorinated Organic Micropollutants // Environ. Science and Technology. – 1996. – N 6. The Royal Society of Chemistry, 1996. – P. 53 – 72.

14. Atkinson S. Reproductive biology of seals // *Rev. of Reproduction*. – 1997. – Vol. 2. – P. 175 – 194.
15. Atmospheric Input of Persistent Organic Pollutants to the Mediterranean Sea: Technical Report Series UNEP/WMO/MSC-E / L. Erdman, A. Gusev, N. Pavlova. – Athens, 1999. – Режим доступа: <http://www.msceast.org/publications.html>
16. Axelman J., Wania F., Bromann D. A review of processes involved in the exchange of persistent organic pollutants across the air-sea interface // *Environ. Pollution*. – 1998. – Vol. 102. – P. 3 – 23.
17. Azevedo D. de A. et al. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry / D. de A. Azevedo, S. Lacorte, T. Vinhas et al. // *J. Chromatography A*. – 2000. – Vol. 879. – P. 13 – 26.
18. Back S.O., Field R.A., Goldstone M.E. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources fate and behavior // *Water, Air, Soil, Pollution*. – 1991. – Vol. 60, N 3 – 4. – P. 279 – 300.
19. Baker J.E., Eisenreich S.J. Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of Lake Superior // *Environ. Sci. Technol.* – 1990. – Vol. 24. – P. 342 – 352.
20. Ballschmiter K. Pattern and sources of naturally produced organohalogens in the marine environment: biogenic formation of organohalogens // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 52. – P. 313 – 324.
21. Barr J.R., Oida T., Kimata K. Photolysis of environmentally important PCBs // *Organohalogen Compounds*. – 1997. – Vol. 33. – P. 199 – 204.
22. Baumard P. et al. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records / P. Baumard, H. Budzinski, Q. Michon et al. // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. – 1998. – Vol. 47. – P. 77 – 90.
23. Beckmen K.B. et al. Factors affecting organochlorine contaminant concentrations in milk and blood of northern fur seal (*Callorhinus ursinus*) dams and pups from St. George Island, Alaska / K.B. Beckmen, G.M. Ylitalo, R.G. Towell et al. // *Sci. Total Environ.* – 1999. – Vol. 231. – P. 183 – 200.
24. Bernt K.E. et al. Levels and patterns of PCBs and OC pesticides in Harbour and Grey seals from the St. Lawrence Estuary, Canada / K.E. Bernt, M.O. Hammill, M. Lebeuf, K.M. Kovacs // *Ibid.* – Vol. 243/244. – P. 243 – 262.
25. Bidleman T.F. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides // *Water, air, and soil pollutions*. – 1999. – Vol. 115. – P. 115 – 166.
26. Blümler B. Dioxin: Seveso, Vietnam and everyday exposure // *The Disasters Lectures*. – 1999. – P. 1 – 16.
27. Bright D. et al. Evaluation of Ecological Risks Associated with the Use of Chlorine Dioxide for the Bleaching of Pulp / D. Bright, P. Hodson, Karl-Johan Lehtinen et al.; *Scientific Progress Since – 1993*. – Режим доступа: http://www.aet.org/science_of_ecf/eco_risk/sap97toc.html
28. Brubaker W.W., Hites R.A. Gas-phase oxidation products of biphenyl and polychlorinated biphenyls // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32. – P. 3913 – 3918.
29. Burgess R.M., McKinney R.A., Brown W.A. Enrichment of marine sediment colloids with polychlorinated biphenyls: Trends resulting from PCB solubility and chlorination // *Ibid.* – 1996. – Vol. 30. – P. 2556 – 2566.

30. Burkow I.C., Kallenborn R. Sources and transport of persistent pollutants to the Arctic // *Toxicology Lett.* – 2000. – P. 112 – 113.
31. Cardellicchio N. et al. Determination of phenols in environmental samples by liquid chromatography-electrochemistry / N. Cardellicchio, S. Cavalli, V. Piangerelli et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 358. – P. 749 – 754.
32. Chlorophenols // *Environ. Handbook-Documentation on monitoring and evaluating environmental impacts. Vol. III: Compendium of environmental standards.* – 1995. – Режим доступа: <http://144.16.93.203/energy/HC270799/HDL/ENV/enven/begin3.htm>
33. Chlorophenols // *Guidelines for Canadian drinking water quality – supporting documents.* – 2003. – Part 2. – Режим доступа: <http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/water/dwgsup.htm>
34. Cleemann M. et al. Organochlorines in Greenland lake sediments and landlocked Arctic char *Salvelinus alpinus* / M. Cleemann, F. Riget, G.B. Paulsen et al. // *Sci. Total Environ.* – 2000. – Vol. 245. – P. 173.
35. Crommentuijn T. et al. Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides / T. Crommentuijn, D. Sijm, J. de Bruijn et al. // *Environ. Management.* – 2000. – Vol. 58. – P. 297 – 312.
36. Dannenberger D. Chlorinated microcontaminants in surface sediments of the Baltic Sea-investigations in the Belt Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight // *Marine Pollution Bull.* – 1996. – Vol. 32. –P. 772 – 781.
37. DDT and its derivatives : environmental aspects / International Program on Chemical Safety. – Geneva: World Health Organization, 1989. – 98 p. – (Series: Environmental health criteria; 83).
38. Dimond J.B., Owen R.B. Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine // *Environ. Pollution.* – 1996. – Vol. 92. – P. 227 – 230.
39. Environmental Health Criteria 71: Pentachlorophenol / World Health Organization. – Geneva, 1987. – Режим доступа: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc71.htm>
40. Environmental Health Criteria 88: Polychlorinated Dibenso-Para-Dioxins and Dibenzofurans / World Health Organization. – Geneva, 1997. – Режим доступа: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc88.htm>
41. Environmental Health Criteria 93: Chlorophenols other than pentachlorophenol/ World Health Organization. – Geneva, 1989. – Режим доступа: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc093.htm>
42. Erickson M.D. Analytical chemistry of PCBs / Mitchell D. Erickson. – Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1992. – 667 p.
43. Esperland O. et al. Organochlorines in mother and pup pairs in two Arctic seal species: Harp seal (*Phoca groenlandica*) and Hooded seal (*Cystophora cristata*) / O. Esperland, L. Kleivane, S. Haugen, J.U. Skaare // *Marine Environ. Res.* – 1997. – Vol. 44. – P. 315 – 330.
44. Fellin P. et al. Air monitoring in the arctic: Results for selected persistent organic pollutants for 1992 / P. Fellin, L. Barrie, D. Dougherty et al. // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1996. – Vol. 15. – P. 253 – 261.
45. Flodin C. et al. Pyrolysis-GC/AED and pyrolysis-GC/MS analysis of chlorinated structures in aquatic fulvic acids and chlorolignins / C. Flodin, M. Ekelund, H. Boren, A. Grimvall // *Chemosphere.* – 1997. – Vol. 34, N 11. – P. 2319 – 2328.
46. Fowler S.W. Critical review of selected heavy metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in the marine environment // *Marine Environ. Res.* – 1990. – Vol. 29, N 1. – P. 1 – 64.

47. Garrigues P. et al. Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: A definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution / P. Garrigues, H. Budzinski, M.P. Manitz, S.A. Wise // *Pol. Arom. Comp.* – 1995. – Vol. 7. – P. 275.
48. Giesy J.P., Kannan K. Dioxin-like and non-dioxin-like toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs): implications for risk assessment // *Crit. Rev. Toxicol.* – 1998. – Vol. 28, N 6. – P. 511 – 569.
49. Gifford J.S. et al. Pentachlorophenol (PCP), PCDD, PCDF and pesticide concentrations in a freshwater lake catchment / J.S. Gifford, S.J. Buckland, M.C. Judd et al. // *Chemosphere.* – 1996. – Vol. 32, N 11. – P. 2097 – 2113.
50. Gil O., Vale C. DDT concentrations in surficial sediments of three estuarine systems in Portugal // *Aquatic Ecology.* – 1999. – Vol.33, N 3. – P. 263 – 269.
51. Gokcen J.E. Investigating the Potential Impacts of Chlorophenols on the Lake Baikal (Siberia, Russia) Food Web by Employing *Daphnia* Grazing Bioassays and a *Chlorella* Growth Bioassay // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 1998. – Vol. 34. – P. 241 – 247.
52. Gribble G.W. The diversity of naturally produced organohalogenes // *Chemosphere.* – 2003. – Vol. 52. – P. 289 – 297.
53. Grobler D.F., Badenhorst J.E., Kempster P.L. PCBs, Chlorinated Hydrocarbon Pesticides and Chlorophenols in the Isipingo Estuary, Natal, Republic of South Africa // *Marine Pollution Bull.* – 1996. – Vol. 32, N 7. – P. 572 – 575.
54. Halsall C.J. et al. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere / C.J. Halsall, R. Bailey, G.A. Stern et al. // *Environ. Pollution.* – 1998. – Vol. 102. – P. 51 – 62.
55. Harner T. Organochlorine contamination of the Canadian Arctic, and speculation on future trends // *Ibid.* – 1997. – Vol. 8(½). – P. 51 – 73.
56. Hodin F., Boren H., Grimvall A. Formation of chlorophenols and related compounds in natural and technical chlorination processes // *Water Sci. Technol.* – 1991. – Vol. 24(3/4). – P. 403 – 410.
57. Hong C.-S. et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Harbor seal pups from the inland waters of Washington State / C.-S. Hong, J. Calambokidis, B. Bush et al. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1996. – Vol. 30. – P. 837 – 844.
58. House W.A. et al. Micro-organic compounds in the Humber rivers / W.A. House, D. Leach, J.L.A. Long et al. // *Sci. Total Environ.* – 1997. – Vol. 194 – 195. – P. 357 – 371.
59. Iwata H. et al. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes / H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai et al. // *Environ. Pollution.* – 1994. – Vol. 85. – P. 15 – 33.
60. Iwata H. et al. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal region, Russia / H. Iwata, S. Tanabe, K. Ueda, R. Tatsukawa // *Environ. Sci. and Technol.* – 1995. – Vol. 29. – P. 792 – 801.
61. Jenssen B.M. et al. Organochlorine compounds in blubber, liver, and brain in neonatal Grey seal pups / B.M. Jenssen, J.U. Skaare, M. Ekker et al. // *Chemosphere.* – 1996. – Vol. 32. – P. 2115 – 2125.
62. Jones K.C., de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science // *Environ. Pollution.* – 1999. – Vol. 100, N 1 – 3. – P. 209 – 221.
63. Juuti S. et al. Volatile organochlorine compounds formed in the bleaching of pulp with ClO₂ / S. Juuti, T. Vartiainen, P. Joutsenoja, J. Ruuskanen // *Chemosphere.* – 1996. – Vol. 33. – P. 437 – 448.

64. Kajiwara N. et al. Organochlorine and organotin compounds in Caspian seals (*Phoca caspica*) collected during an unusual mortality event in the Caspian Sea in 2000 / N. Kajiwara, S. Niimi, M. Watanabe et al. // *Environ. Pollution*. – 2002. – Vol. 117. – P. 391 – 402.
65. Kajiwara N. et al. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and butyltin compounds in blubber and liver of stranded California sea lions, Elephant seals and Harbor seals from coastal California, USA / N. Kajiwara, K. Kannan, M. Muraoka et al. // *Arch. Environ. Contamination and Toxicology*. – 2001. – Vol. 41. – P. 90 – 99.
66. Keene W.C. The Natural Chemistry of Inorganic Chlorine in the Lower Atmosphere: A Potential Source for Organochlorine Compounds, The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment: Euro Chlor publication, 1999. – Режим доступа: <http://www.eurochlor.org/chlorine/science/chemistrynatural.pdf>
67. Kelly G.W., Bartle K.D., Clifford A.A. Identification and quantitation of polycyclic aromatic compounds in air particulate and diesel exhaust particulate extracts by LC-GC // *Chromatogr. Sci.* – 1993. – Vol. 31. – P. 73 – 76.
68. Kiefer M.C., Hengraprom S., Knuteson S. Organochlorines: Analysis of the Chlorophenol Group // *Environmental Engineering Chemistry II: Environmental Organic Chemistry*, 1998. – Режим доступа: <http://www.ces.clemson.edu/ees/lee/chlorophenol.html>
69. Kostamo A. et al. Organochlorine concentrations in the Saimaa ringed seal (*Phoca hispida saimensis*) from Lake Haukivesi, Finland, 1981 to 2000, and its diet today / A. Kostamo, H. Hyvarinen, J. Pellinen, J.V.K. Kukkonen // *Environ. Toxicology and Chemistry*. – 2002. – Vol. 21. – P. 1368 – 1376.
70. Kot-Wasik A. et al. Determination of phenoxyacid herbicides and phenols in water of the Gulf of Gdansk (Baltic Sea) using SPE and HPLC-DAD-MS / A. Kot-Wasik, D. Dąbrowska, R. Kartanowicz, J. Namieśnik // 7th International Symposium Advances in Analytical Separation Science Chromatography and Electrophoresis, 3 – 5 June, Pörschach / Wörthersee Austria, 2002. – Режим доступа: <http://www.iaa-cnr.unical.it/EUROCAT/List%20of%20publications.htm>
71. Kucklick J.R. et al. Organochlorine Dynamics in the Pelagic Food Web of Lake Baikal / J.R. Kucklick, H.R. Harvey, P.H. Ostrom et al. // *Environ. Toxicology and Chemistry*. – 1996. – Vol. 15(8). – P. 1388 – 1400.
72. Kucklick J.R. et al. Organochlorines in the water and biota of Lake Baikal, Siberia / J.R. Kucklick, T.F. Bidleman, L.L. McConnell et al. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1994. – Vol. 28. – P. 31 – 37.
73. Kucklick J.R. et al. Toxaphene Contamination in Lake Baikal's water and food web / J.R. Kucklick, L.L. McConnell, T.F. Bidleman et al. // *Chemosphere*. – 1993. – Vol. 27. – P. 2017 – 2026.
74. Kukkonen J.V.K. et al. Chlorophenolic and isotopic tracers of pulp mill effluent in sediment particles collected from southern Lake Saimaa, Finland / J.V.K. Kukkonen, B.J. Eadie, A. Oikari et al. // *Sci. Total Environ.* – 1996. – Vol. 188. – P. 15 – 27.
75. Kunisue T. et al. Seasonal variation of persistent organochlorine accumulation in birds from Lake Baikal, Russia, and the role of the South Asian Region as a source of pollution for wintering migrants / T. Kunisue, T.B. Minh, K. Fukuda et al. // *Environ. Sci. and Technol.* – 2002. – Vol. 36. – P. 1396 – 1404.
76. Kwok ESC, Atkinson R. Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update // *Atmos. Environ.* – 1995. – Vol. 29. – P. 1685 – 1695.

77. LeBlanc G. Trophic-level differences in the bioconcentration of chemicals: Implications in assessing environmental biomagnification // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. 29. – P. 154 – 160.
78. Lindström-Seppä P. et al. Toxicity and Mutagenicity of Waste Waters from Baikalsk Pulp and Paper Mill: Evaluation of Pollutant Contamination in Lake Baikal / P. Lindström-Seppä, S. Huuskonen, S. Kotelevtsev et al. // *Marine Environ. Res.* – 1998. – Vol. 46. – P. 273 – 277.
79. Liu M. et al. Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary / M. Liu, P.J. Baugh, S.M. Hutchinson et al. // *Environ. Pollution.* – 2000. – Vol. 110. – P. 357.
80. Macdonald R.W. et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways / R.W. Macdonald, L.A. Barrie, T.F. Bidleman et al. // *Sci. Total Environ.* – 2000. – Vol. 254. – P. 93 – 234.
81. Machera K. et al. Determination of pentachlorophenol in environmental samples of the S. Eubolic Gulf, Greece / K. Machera, G. Miliadis, E. Anagnostopolis, P. Anastasiadou // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 1997. – Vol. 59. – P. 909 – 916.
82. Mackay D. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / D. Mackay, W.Y. Shiu, Kuo Ching Ma., Vol. 1: Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs. – Boca Raton : Lewis Publishers, 1992. – 697 p.
83. Mackay D., Wania F. Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models // *Sci. Total Environment.* – 1995. – N 160/161. – P. 25 – 38.
84. Mamontov A.A. et al. Assessment of PCDD, PCDF and PCB Pollution in Lake Baikal using two species of Sculpins: *Comephorus baicalensis* and *Comephorus dybowskii* / A.A. Mamontov, E.A. Mamontova, E.N. Tarasova et al. // *Ibid.* – P. 319 – 322.
85. Mamontov A.A. et al. Levels PCDD/Fs in omul from Lake Baikal / A.A. Mamontov, E.A. Mamontova, E.N. Tarasova, M.S. McLachlan // *Organohalogen Compounds.* – 1998. – Vol. 39. – P. 323 – 326.
86. Mamontov A.A. et al. PCDD/Fs and PCBs in human adipose tissue from the Irkutsk Oblast, Russia / A.A. Mamontov, E.A. Mamontova, E.N. Tarasova, M.S. McLachlan // *Ibid.* – P. 131 – 134.
87. Mamontov A.A. et al. PCDD/Fs in Soil and Sediment from the Baikal Region / A.A. Mamontov, E.A. Mamontova, E.N. Tarasova, M.S. McLachlan // *Ibid.* – P. 327 – 330.
88. Mamontov A.A. et al. PCDDs, PCDFs and PCBs in food from the Irkutsk Oblast, Russia/ A.A. Mamontov, E.A. Mamontova, E.N. Tarasova, M.S. McLachlan // *Ibid.* – P. 135 – 138.
89. McNaught D.C., Beim A.M. Ecotoxicological assessment of treated effluents on phytoplankton and zooplankton of Lake Baikal // *Siberian J. Ecol.* – 1997. – Vol. 2. – P. 199 – 203.
90. Minh T.B. et al. Widespread contamination by tris(4-chlorophenyl) methane and tris(4-chlorophenyl) methanol in cetaceans from the North Pacific and Asian coastal waters / T.B. Minh, M. Watanabe, S. Tanabe et al. // *Environ. Pollution.* – 2000. – Vol. 110. – P. 459 – 468.
91. Mizukami Y. Exploratory ab initio MO calculations on the structures of polychlorinated biphenyls(PCBs): a possible way to make a coplanar PCB stable at coplanar conformation // *J. Molecular Structure (Theochem).* – 1999. – Vol. 488. – P. 11 – 19.

92. Monochlorophenols marine risk assessment with special reference to the OSPARCOM region North-Sea: Euro Chlor publication. – 2003. – Режим доступа: <http://www.eurochlor.org/chlorine/science/risk16.htm>
93. Mossner S., Ballschmiter K. Marine mammals as global pollution indicators for organochlorines // *Chemosphere*. –1997. – Vol. 34. – P. 1285 – 1296.
94. Muir D., Savinova T., Savinov V. et al. Bioaccumulation of PCBs and chlorinated pesticides in seals, fishes and invertebrates from the White Sea, Russia // *Sci. Total Environ.* – 2003. – Vol. 306. – P. 111 – 131.
95. Muir D.C.G., Grift N.P., Lockhart W.L. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments // *Ibid.* – 1995. Vol. 160/161. – P. 447 – 457.
96. Müller G. Sense or *no*-sense of the sum parameter for water soluble "adsorbable organic halogens" (AOX) and "absorbed organic halogens" (AOX-S18) for the assessment of organohalogens in sludges and sediments // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 52. – P. 371 – 379.
97. Nakamura S., Takino M., Daishima Sh. Trace level determination of phenols as pentafluorobenzyl derivatives by gas chromatography-negative-ion chemical ionization mass spectrometry // *The Analyst*. – 2001. – Vol. 126. – P. 835 – 839.
98. Nakata H. et al. Bioaccumulation profiles of polychlorinated biphenyls including coplanar congeners and possible toxicological implications in Baikal seal (*Phoca sibirica*) / H. Nakata, S. Tanabe, R. Tatsukawa et al. // *Environ. Pollution*. – 1997. – Vol. 95. – P. 57 – 65.
99. Nakata H. et al. Persistent organochlorine residues and their accumulation kinetics in Baikal Seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia / H. Nakata, S. Tanabe, R. Tatsukawa et al. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1995. – Vol. 29. – P. 2877 – 2885.
100. Naturally Produced Organohalogens. – The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. – 440 p.
101. Negoita T.G. et al. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in soils from the East Antarctic coast / T.G. Negoita, A. Covaci, A. Gheorghe, P. Schepens // *J. Environ. Monitoring*. – 2003. – Vol. 5(2). – P. 281 – 286.
102. Notar M., Leskovsek H., Faganeli J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the gulf of trieste, northern adriatic sea // *Marine Pollution Bull.* – 2001. – Vol. 42. – P. 36 – 44.
103. Oehme M., Haugen J.E., Schlabach M. Seasonal changes and relations between levels of organochlorines in arctic ambient air: First results of an all-year-round monitoring program at Ny-Alesund, Svalbard, Norway // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30. – P. 2294 – 2304.
104. Palm H., Paasivirta J., Lammi R. Behavior of chlorinated phenolic compounds in bleach-plant, treatment-system and archipelago area // *Chemosphere*. – 1995. – Vol. 3. – P. 2839 – 2852.
105. Pentachlorophenol marine risk assessment with special reference to the OSPARCOM region North-Sea: Euro Chlor publication. – 2003. – Режим доступа: <http://www.eurochlor.org/chlorine/science/risk16.htm>
106. Peuravuori J., Paaso N., Pihlaja K. Sorption behavior of some chlorophenols in lake aquatic humic matter // *Talanta*. – 2002. – Vol. 56. – P. 523 –538.
107. Quemerais B., Lemieux C., Lum K.R. Concentrations and sources of PCBs and organochlorine pesticides in the St. Lawrence River (Canada) and its tributaries // *Chemosphere*. – 1994. – Vol. 29(3). – P. 591 – 610.

108. Richardson B.R., Zheng G.J. Chlorinated hydrocarbon contaminants in Hong Kong surficial sediments // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 39. – P. 913.
109. Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 27. – P. 636 – 651.
110. Ruus A. et al. Factors influencing activities of biotransformation enzymes, concentrations and compositional patterns of organochlorine contaminants in members of a marine food web / A. Ruus, M. Sandvik, K.I. Ugland, J.U. Skaare // *Aquatic Toxicology*. – 2002. – Vol. 61. – P. 73 – 87.
111. Sampson J.R. et al. Polychlorinated biphenyls and mercury in sediments and aquatic biota, nearshore juvenile fish communities and food web structure in the lower Selenga river, Russia: Report. (August 2002) / Sampson J.R., Tarasova E.A., Mamontova E.M. et al. – 2002. – Режим доступа: <http://www.10000years-institute.org>
112. Savinov V.M. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia / V.M. Savinov, T.N. Savinova, J. Carroll et al. // *Marine Pollution Bull.* – 2000. – Vol. 40. – P. 807 – 818.
113. Schulz H.-M., Emeis K.-C. Sources and pathways of natural and anthropogenic hydrocarbons into the natural dump Arkona Basin (southern Baltic Sea) // *Environ. Geol.* – 2000. – Vol. 39. – P. 839 – 848.
114. Sericano J.L. et al. Trace Contaminant Concentrations in the Kara Sea and its Adjacent Rivers, Russia / J.L. Sericano, J.M. Brooks, M.A. Champ et al. // *Marine Pollution Bull.* – 2001. – Vol. 42. – P. 1017.
115. Shane B.S., Henry C.B., Hotchkiss J.H. Organic toxicants and mutagens in ashes from eighteen municipal refuse incinerators // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 1990. – Vol. 19(5). – P. 665 – 673.
116. Singh B.K., Kuhad R.C., Singh A. Biochemical and molecular basis of pesticide degradation by microorganisms // *Crit. Rev. Biotechnol.* – 1999. – Vol. 19(3). – P. 197 – 225.
117. Soclo H. Etude de la Distribution des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les Sédiments Marins Récents, Identification des Sources: Ph. D. Thesis. – University Bordeaux I, Bordeaux, France, 1986.
118. Sormo E.G. et al. Partitioning of persistent organic pollutants in grey seal (*Halichoerus grypus*) mother-pup pairs / E.G. Sormo, J.U. Skaare, C. Lydersen et al. // *Sci. Total Environ.* – 2003. – Vol. 302. – P. 145 – 155.
119. Spencer W.F., Singh G., Taylor C.D. DDT persistence and volatility as affected by management practices after 23 years // *J. Environ. Qual.* – 1996. – Vol. 25. – P. 815 – 821.
120. State of the marine environment in Antarctica / J.O. Stromberg et al. – Nairobi: UNEP, 1990. – 34 p. – (UNEP Regional Seas Reports and Studies N 129).
121. Stepanova L.I. et al. Accumulation of Mutagenic Xenobiotics in Fresh Water Lake Baikal and Marine Hornoya Island Ecosystems / L.I. Stepanova, V.M. Glaser, T.I. Savinova et al. // *Ecotoxicology*. – 1999. – Vol. 8. – P. 83 – 96.
122. Strompl C., Thiele J. Comparative fate of 1,1-diphenylethylene(DPE), 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)-ethylene(DDE), and pentachlorophenol (PCP) under alternating aerobic and anaerobic conditions // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 1997. – Vol. 33. – P. 350 – 356.

123. Subramanian A.N., Tanabe S., Tatsukawa R. Use of organochlorines as chemical tracers in determining some reproductive parameters in Dalli-type Dall's Porpoise *Phocoenoides dalli* // *Marine Environ. Res.* – 1988. – Vol. 25. – P. 161 – 174.
124. Susarla S., Yonezawa Y., Masunaga S. Transformation kinetics and pathways of chlorophenols and hexachlorobenzene in fresh water lake sediment under anaerobic conditions // *Environ. Technol.* – 1997. – Vol. 18. – P. 903 – 911.
125. Tanabe S. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds // *Marine Pollution Bull.* – 2002. – Vol. 45. – P. 69 – 77.
126. Tanabe S. et al. Persistent organochlorine residues in Harbor porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea / S. Tanabe, B. Madhusree, A.A. Ozturk et al. // *Ibid.* – 1997. – Vol. 34. – P. 338 – 347.
127. Tanabe S. et al. Persistent organochlorine residues in northern fur seal from the Pacific coast of Japan since 1971 / S. Tanabe, J.K. Sung, D.Y. Choi et al. // *Environ. Pollution.* – 1994. – Vol. 85. – P. 305 – 314.
128. Tanabe S. et al. Temporal Trends of persistent organochlorine contamination in Russia: a case study of Baikal and Caspian seal / S. Tanabe, S. Niimi, T.B. Minh et al. // *Arc. Environ. Contamination and Toxicology.* – 2003. – Vol. 44. – P. 533 – 545.
129. Tanabe S. et al. Transplacental transfer of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides from the pregnant striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) to her fetus / S. Tanabe, R. Tatsukawa, K. Maruyama, N. Miyazaki // *Agricultural and Biological Chemistry.* – 1982. – Vol. 46. – P. 1249 – 1254.
130. Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A. Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) in Baikal Seal // *Chemosphere.* – 1997. – Vol. 34. – P. 2419 – 2427.
131. The Natural Chemistry of Chlorine in the Environment. A Series of Overviews by a Panel of Independent Scientists. – Brussel: World Chlorine Council, 1999.
132. The United Kingdom Marine Special Areas of Conservation (SACs): Project Report, 2001. – Режим доступа: <http://www.english-nature.org.uk/uk-marine/>
133. Toxicological Profile for Chlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (CDDs) / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1998. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp104.html>
134. Toxicological Profile for Chlorodibenzofurans (CDFs) / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1994. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp32.html>
135. Toxicological Profile for Chlorophenols / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1999. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp107.html>
136. Toxicological profile for DDT, DDE, DDD / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts35.html>
137. Toxicological profile for hexachlorobenzene / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp90.html>

138. Toxicological profile for hexachlorocyclohexanes / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp43.html>
139. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs) / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts17.html>
140. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995. – Режим доступа: <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts69.html>
141. Tsydenova O.V. et al. Recent contamination by persistent organochlorines in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia / O.V. Tsydenova, T.B. Minh, N. Kajiwara et al. // *Marine Pollution Bull.* – 2004. – Vol. 48. – P. 749 – 758.
142. Van den Berg M. et al. Toxic equivalency factors (TEF) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife / M. Van den Berg, L. Birnbaum, A.T.C. Bosveld et al. // *Environ. Health Perspectives.* – 1998. – Vol. 106. – P. 775 – 792.
143. Van den Brink N.W. Directed transport of volatile organochlorine pollutants to polar regions: the effect on the contamination pattern of Antarctic seabirds // *Sci. Total Environ.* – 1997. – Vol. 198(1). – P. 43 – 50.
144. Venkatesan M.I., Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments – a review // *Marine Chem.* – 1988. – Vol. 25. – P. 1 – 27.
145. Wania F., Mackay D. A global distribution model for persistent organic chemicals // *Sci. Total Environ.* – 1995. – Vol. 160/161. – P. 211 – 232.
146. Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30. – P. 390A – 396A.
147. Watanabe M., Kannan K., Takahashi A. et al. Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, tris(4-chlorophenyl) methane, and tris(4-chlorophenyl) methanol in livers of small cetaceans stranded along Florida coastal waters, USA // *Environ. Toxicology and Chemistry.* – 2000. – Vol. 19. – P. 1566 – 1574.
148. Watanabe M., Tanabe S., Miyazaki N. et al. Contamination of tris(4-chlorophenyl) methane and tris(4-chlorophenyl) methanol in marine mammals from Russia and Japan: body distribution, bioaccumulation and contamination status / M. Watanabe, S. Tanabe, N. Miyazaki et al. // *Marine Pollution Bull.* – 1999. – Vol. 39. – P. 393 – 398.
149. Wild S.R., Berrow M.L., McGrath S.P. Polynuclear aromatic hydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge // *Environ. Pollution.* – 1992. – Vol. 76. – P. 25 – 32.
150. Williams W.A., May R.J. Low-temperature microbial aerobic degradation of polychlorinated biphenyls in sediment // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31(12). – P. 3491 – 3496.
151. Wolkers H. et al. Transfer of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides from mother to pup in relation to cytochrome P450 enzyme activities in Harp seals (*Phoca groenlandica*) from the Gulf of St. Lawrence, Canada / H. Wolkers, I.C. Burkow, M.O. Hammill et al. // *Environ. Toxicology and Chemistry.* – 2002. – Vol. 21. – P. 94 – 101.
152. Wu W.Z., Xu Y., Schramm K.W. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment/water system // *Chemosphere.* – 1997. – Vol. 35(9). – P. 1887 – 1894.

153. Wu Ying, Zhang Jing, Zhou Qing Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems // *Environ. Pollution*. – 1999. – Vol. 105. – P. 143.
154. Yang S.Y.N, Connell D.W., Hawker D.W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway // *Sci. Total. Environ.* – 1991. – Vol. 102. – P. 229 – 240.
155. Yuan S.Y., Su C.J., Chang B.V. Microbial dechlorination of hexachlorobenzene in anaerobic sewage sludge // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38(5). – P. 1015 – 1023.
156. Yunker M.B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from Beaufort and Barents seas / M.B. Yunker, L.R. Snowdon, R.W. MacDonald et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 1996. – Vol. 30. – P. 1310 – 1320.
157. Zeng E., Yu C., Tran K. In situ measurements of chlorinated hydrocarbons in the water column off the Palos Verdes Peninsula, California // *Ibid.* – 1999. – Vol. 33. – P. 392 – 398.
158. Zhulidov A. et al. Levels of DDT and hexachlorocyclohexane in burbot (*Lota lota* L.) from Russian Arctic rivers / A. Zhulidov, R.D. Robarts, J.V. Headley et al. // *Sci. Total Environ.* – 2002. – Vol. 292. – P. 231 – 246.
159. Zuin V.G., Airoldi F.P. da Silva, do Nascimento N.R. et al. Determination of Pentachlorophenol and Hexachlorobenzene in Natural Waters Affected by Industrial Chemical Residues / V.G. Zuin, F.P. da Silva Airoldi, N.R. do Nascimento et al. // *J. Braz. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 10, N 1. – P. 25 – 30.
160. Zulidov A.V. et al. Riverine fluxes of the persistent organochlorine pesticides hexachlorocyclohexane and DDT in the Russian Federation / A.V. Zulidov, J.V. Headley, F.D. Pavlov et al. // *Chemosphere*. – 2000. – Vol. 41. – P. 829 – 841.
161. Артемова Н.Б., Барам Г.И., Надобнов С.В. Накопление хлорфенолов в рыбах приемных водоемов предприятий целлюлозной промышленности // *Доклады АН СССР*. – 1989. – Т. 309, № 2. – С. 508 – 511.
162. Аюкаев Р.И., Петров Е.Г., Аюкаев Р.Р. Проблемы удаления гумусовых веществ из поверхностных и подземных вод в России // *Вода и экология*. – 2000. – Т. 1 – С. 3 – 10.
163. Барам Г.И., Маринайте И.И., Надобнов С.В. Групповое определение хлорфенолов в желчи рыб как тест на загрязнение водоема стоками предприятий целлюлозной промышленности // *Журнал физической химии*. – 1991. – Т. 65, № 12. – С. 3369 – 3374.
164. Бартулович Я., Ягов Г.В. Аналитические методы определения ПАУ в объектах окружающей среды // *Питьевая вода*. – 2001. – № 6. – С. 11 – 14.
165. Батоев В.Б. и др. Загрязнение бассейна озера Байкал: Полициклические ароматические углеводороды / В.Б. Батоев, О.В. Цыденова, L. Weissflog и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2003. – Т. 11, № 6. – С. 837 – 842.
166. Батоев В.Б. и др. Хлорфенолы в водных экосистемах Байкальского региона: поступление и биодеструкция / В.Б. Батоев, Г.Г. Нимацыренова, Г.С. Дабалаева, Ж.Г. Базарова // *Вестник Бурятского государственного университета. Серия 1: Химия*. – Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2004. – Вып. 1. – С. 116 – 130.
167. Батоев В.Б., Нимацыренова Г.Г. Деструкция фенола микрофлорой // *Экология и промышленность России*. – 2002. – № 8. – С. 26 – 27.
168. Батоев В.Б., Цыденова О.В. Поступление стойких органических загрязнителей в бассейн озера Байкал // *Там же*. – С. 130 – 150.

169. Бейм А.М. и др. Хлорорганические соединения, поступающие в Байкал со сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината / А.М. Бейм, Г.В. Белянцева, В.Г. Горохова и др. // Экология и промышленность России. – 1997. – Т. 5, № 4. – С. 383 – 392.
170. Белоусова М.Я., Авгуль Т.В., Сафронова Н.С. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. – М.: Наука, 1987. – 104 с.
171. Белянцева Г.В. и др. Идентификация токсичных хлорорганических соединений, поступающих в озеро Байкал со сточными водами целлюлозного производства / Г.В. Белянцева, В.Г. Горохова, В.А. Бабкин, А.М. Бейм // География и природные ресурсы. – 1993. – № 3. – С. 77 – 80.
172. Белянцева Г.В., Дубовенко Ж.В. Хлорорганические вещества в донных отложениях Южного Байкала // Там же. – 1994. – № 2. – С. 61 – 64.
173. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.689-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, Российский Регистр потенциально опасных химических и биологических веществ. – М.: Минздрав России, 1998.
174. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). ГН 1.1.546-96. – М.: Информ.-издат. центр Госсанэпиднадзора России, 1997.
175. Гольдберг В.М., Путилина В.С. Органические загрязнители атмосферы и снежного покрова // Геоэкология. – 1997. – № 4. – С. 30 – 38.
176. Горшков А.Г. и др. Полициклические ароматические углеводороды в снежном покрове южного побережья озера Байкал / А.Г. Горшков и др. // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – Т. 11, № 8. – С. 913 – 918.
177. Горшков А.Г., Маринайте И.И. Мониторинг экотоксикантов в объектах окружающей среды Прибайкалья. Ч. 1. Определение полициклических ароматических углеводородов в аэрозоле промышленных центров (на примере г. Иркутска) // Там же. – 2000. – Т. 13, № 10. – С. 967 – 970.
178. Государственный доклад "О состоянии окружающей природной среды РФ в 1999 г." – М., 2000.
179. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 156 с.
180. Гриневич В.И. и др. Источники хлорорганических соединений в питьевой воде г. Иванова / В.И. Гриневич, Т.В. Извекова, В.В. Костров, Т.А. Чеснокова // Инженерная экология. – 1998. – № 2. – С. 44 – 46.
181. Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Фенольные реки, хлорфенольная питьевая вода, диоксиновый реактор в духовке // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. – 2000. – Вып. 32.
182. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 392 с.
183. Извекова Т.В., Гриневич В.И., Костров В.В. Хлорорганические поллютанты в природном источнике питьевой воды г. Иванова // Инженерная экология. – 2003. – № 3. – С. 49 – 54.
184. Казенкина Г.А., Ладохин Н.П. Геоморфология и донные отложения залива Провал // Тр. Восточно-Сибирского геологического института СО РАН. – 1961. – Вып. 3. – С. 35 – 48.
185. Квас У. Материалы Субрегионального совещания по выявлению и оценке выбросов стойких органических загрязнителей. – М., 1997. – С. 124.

186. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Химическая модификация хлорфенолов при газохроматографическом определении их в воде // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 9. – С. 1451 – 1455.
187. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Органические загрязнители питьевой воды: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН, НИОХ СО РАН. – Новосибирск, 1993. – 167 с.
188. Ладохин Н.П. Современные тектонические движения в заливе Провал и методика их изучения // Изв. АН СССР. Сер. географическая. – 1960. – № 9(1-2). – С. 59 – 66.
189. Лобов В.П., Ефимов Г.А. Пестициды. – Киев: Гостехиздат УССР, 1963.
190. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. – М.: Мир, 1978. – 179 с.
191. Обзор загрязнения окружающей природной среды в Российской Федерации за 2001 г. – М.: Росгидромет, 2002.
192. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С. 57 – 63.
193. Перечень веществ, вредных для экосистемы озера Байкал. Проект. – М., МПР РФ, 2004.
194. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: Изд-во ВНИРО, 1999.
195. Полякова О.В. Приоритетные органические загрязняющие вещества в водной экосистеме озера Байкал. Сравнение химического и биологического подходов: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М., 2000. – 26 с.
196. Пурмаль А.П. Антропогенная интоксикация планеты // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 9, ч. 2. – С. 46 – 51.
197. Рапута В.Ф. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование выбросов ПАУ угольными котельными и электростанциями / В.Ф. Рапута, А.П. Садовский, С.Е. Олькин и др. // Оптика атмосферы и океана. – 1999. – № 6. – С. 540 – 543.
198. Ровинский Ф.Я. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронова, М.И. Афанасьев и др. – Л.: Гидрометеоиздат, 1990. – С. 14, 68, 97.
199. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: Санитарные правила и нормы. – М.: Информ.-издат. центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. – 111 с.
200. СОЗ: в опасности наше будущее. – М.: ЭКО-Согласие, 2003. – 144 с.
201. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. – М.: Наука, 1993. – 266 с.
202. Федоров Л.А., Мясоедов Б.Ф. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, № 11. – С. 1818 – 1866.
203. Федоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. – М: Наука, 1999. – 642 с.
204. Фидлер Х. Материалы Субрегионального совещания по выявлению и оценке выбросов стойких органических загрязнителей. – М., 1998. – С. 233.
205. Цыденова О.В. и др. Загрязнение бассейна озера Байкал: хлорорганические пестициды / О.В. Цыденова, В.Б. Батоев, L. Weissflog, K.-D. Wenzel // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 349 – 352.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Батоев Валерий Бабудоржиевич – зав. лабораторией, канд. физ.-мат. наук, Байкальский институт природопользования СО РАН, тел. (83012) 43-42-20, e-mail: vbat@binm.bsc.burayatia.ru
- Цыденова Оюна Валерьевна – инженер, Байкальский институт природопользования СО РАН, тел. (83012) 43-42-20, e-mail: oyuna@binm.bsc.burayatia.ru
- Нимацыренова Галина Георгиевна – научный сотрудник, канд. биол. наук, Байкальский институт природопользования СО РАН, тел. (83012) 43-42-20, e-mail: ngal@binm.bsc.burayatia.ru
- Палицына Сусана Семеновна – канд. хим. наук, ученый секретарь Байкальского института природопользования СО РАН, тел. (83012) 43-42-59, e-mail: kadr@binm.bsc.burayatia.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ	7
1.1. Хлорорганические пестициды.....	7
1.2. Полихлорированные бифенилы	17
1.3. Полиароматические углеводороды.....	23
1.4. Диоксины и дибензофураны.....	28
1.5. Полихлорированные фенолы	31
2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ.....	45
2.1. Определение ХОП и ПХБ в пробах донных отложений и почв.....	45
2.2. Определение ХОП и ПХБ в биологических образцах	46
2.3. Определение ПАУ в донных отложениях	47
3. СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ЭКОСИСТЕМАХ БАССЕЙНА ОЗЕРА БАЙКАЛ	48
3.1. СОЗ в природных водах бассейна озера Байкал.....	48
3.1.1. Полихлорированные фенолы в природных водах бассейна озера Байкал	48
3.1.2. ХОП и ПХБ в природных водах	56
3.2. СОЗ в донных отложениях притоков озера Байкал и селенгинского мелководья	58
3.2.1. ХОП и ПХБ в донных отложениях озера Байкал, притоков озера и селенгинского мелководья.....	58
3.2.2. СОЗ в керне донных отложений залива Провал	62
3.2.3. ПАУ в донных отложениях притоков озера Байкал	65
3.3. СОЗ в почвах, снеговом покрове и аэрозолях бассейна озера Байкал.....	71
3.3.1. СОЗ в почвах Байкальского региона	71
3.3.2. ПАУ в снеговом покрове и воздухе	74
4. АККУМУЛЯЦИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ГИДРОБИОНТАХ ОЗЕРА БАЙКАЛ	77
5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ.....	92
6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ	94
ЛИТЕРАТУРА	95
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	108

Батоев Валерий Бабудоржиевич
Цыденова Оюна Валерьевна
Нимацыренова Галина Георгиевна
Палицына Сусана Семеновна

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ
В БАССЕЙНЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калужной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 24.12.2004. Формат 60x84/16.
Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,9. Уч.-изд. л. 6,2. Тираж 300 экз.
Заказ N 333.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА.
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,
ул. Восход, 15.