



*Экологическая химия 2021, 30(3); 117–128.*

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОДЕРЖАНИИ  
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ  
ОЗЕРА БАЙКАЛ**

**И. С. Халиков\*, А. А. Макаренко, Д. Г. Левшин, Н. Н. Лукьянова, В. Н. Яхрюшин**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение  
“Научно-производственное объединение “Тайфун”,  
Россия, 249038, г. Обнинск, ул. Победы, 4  
\*e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru*

Поступило в редакцию 19 февраля 2021 г.

Получены актуальные данные о содержании приоритетных ПАУ в донных отложениях озера Байкал в 2019–2020 гг. с помощью метода ВЭЖХ и флуориметрического детектирования. Представлены результаты мониторинга ПАУ в донных отложениях районов, испытывающих антропогенную нагрузку: выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска (сброса сточных вод бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК)), полигонов авандельты реки Селенга и северной части озера, прилегающей к трассе Байкало-Амурской магистрали (БАМ). Концентрация суммы 15 ПАУ составляет в районе БЦБК от 8.5 до 737.8 нг/г, в районе реки Селенга – от 23.6 до 218.9 нг/г, в районе БАМ – от 2.2 до 380.8 нг/г. Впервые проведен анализ проб донных отложений, отобранных в районе Малого моря Байкала, концентрация суммы ПАУ от 3.2 до 121.3 нг/г. Минимальные концентрации ПАУ определены в разнородных песках с низким содержанием органического углерода. Среднее содержание бенз(а)пирена, как и других высокомолекулярных ПАУ, было примерно в 2–5 раз выше в донных отложениях района г. Байкальска по сравнению с районами трассы БАМ и авандельты р. Селенга. Отмечено, что профили ПАУ в донных отложениях полигонов БАМ и Селенги были близки между собой и заметно отличались от полигона г. Байкальска. Изучение происхождения ПАУ в донных отложениях показало, что большинство проб имеют пирогенную природу. Значения показателей пирогенности ( $\sum \text{ПАУ (4-6-ядерные)} / \sum \text{ПАУ (5-6-ядерные)}$ ) /  $\sum \text{ПАУ (2-4-ядерные)}$ ) были выше в районе южного Байкала по сравнению с авандельтой р. Селенга, Малым морем и северным Байкалом.

**Ключевые слова:** ПАУ, мониторинг загрязнения, донные отложения, Байкал, ВЭЖХ

## ВВЕДЕНИЕ

В 1996 г. озеро Байкал внесено в список мирового природного наследия ЮНЕСКО как объект, составляющий достояние всего человечества. Правовое регулирование в области охраны оз. Байкал осуществляется федеральным законом Российской Федерации “Об охране озера Байкал”, принятым в 1999 г. Улучшение экологического со-

стояния оз. Байкал, крупнейшего пресноводного озера России, является важной государственной задачей.

Одной из задач комплексного мониторинга оз. Байкал, осуществляемого Росгидрометом (Госкомгидрометом СССР) с 1969 г., является контроль содержания приоритетных загрязняющих веществ в разных объектах среды, в том числе и

в донных отложениях районов антропогенного воздействия: выпуска коммунальных очистных стоков г. Байкальска (сброса сточных вод бывшего Байкальского целлюлозно-бумажного комбината [БЦБК]), полигонов авандельты реки Селенга и северной части озера, прилегающей к трассе Байкало-Амурской магистрали (БАМ). БЦБК являлся одним из крупнейших загрязнителей природных объектов оз. Байкала, предприятие функционировало без перерывов производства с 1966 по 2009 гг. и был закрыто в конце 2013 г.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) состоят из двух или более конденсированных ароматических колец и относятся к числу наиболее опасных веществ загрязняющих природные объекты [1]. ПАУ представляют опасность для экосистем с точки зрения их содержания, устойчивости к химической и биологической трансформации, способности к аккумуляции, трансграничного переноса и токсикологических характеристик. Многие высокомолекулярные ПАУ (5-6-ядерные), в отличие от низкомолекулярных ПАУ (2-3-ядерных), обладают выраженным канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием на живые организмы [2]. Среднемолекулярные ПАУ (4-ядерные) занимают промежуточное положение между ними. Бенз(а)пирен (5 конденсированных колец), вещество первого класса опасности, является общепринятым индикаторным представителем для всего профиля ПАУ, он подлежит обязательному контролю в природных средах. Разнообразные и многочисленные источники эмиссии ПАУ, как природного, так и антропогенного происхождения, обуславливают повсеместное загрязнение объектов природной среды [3].

Донные отложения традиционно используются в качестве объекта для выявления интенсивности антропогенного загрязнения. Формирование донных отложений озер происходит в результате взаимодействия разнообразных процессов: механических, гидрологических, климатических, физико-химических и биологических, протекающих как на водосборной площади, так и в самом озере. В результате процессов седиментации и биоседиментации, ПАУ аккумулируются в донных осадках, где их содержание на порядки больше, чем в

водной среде. В связи с тем, что донные отложения и водная толща связаны между собой условиями гидрохимического равновесия, загрязнение одного объекта может приводить к изменению второго. Длительность существования ПАУ в донных отложениях зависит как от интенсивности их поступления, физико-химических свойств, так и характеристик самих донных отложений, характера дна, содержания питательных веществ и температуры [4]. Самоочищение донных отложений может происходить за счет естественных биотических и абиотических процессов, таких как окисление, гидролиз и биodeградация.

Работы по определению приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях оз. Байкал проводятся нами систематически с 2011 г. [4–11] и являются частью комплексного экологического мониторинга состояния озера. Контроль бенз(а)пирена и некоторых других ПАУ в экосистеме оз. Байкал был начат Госкомгидрометом СССР в 1981 г. в районе сброса сточных вод БЦБК и продолжался до 1988 года. Как показали предыдущие наши исследования, наиболее загрязненными районами по содержанию ПАУ в донных отложениях является южная часть оз. Байкала (район бывшего БЦБК).

Важной задачей изучения загрязнения природных объектов ПАУ является не только определение содержания веществ, но и идентификация возможных источников их поступления [3].

Цель работы – оценка в 2019–2020 гг. уровней содержания ПАУ в донных отложениях прибрежных районов оз. Байкал, подверженных наиболее сильной антропогенной нагрузке. Одной из задач настоящей работы являлась оптимизация метода определения ПАУ в донных отложениях с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалом для исследований являлись 207 проб поверхностного слоя (0–2 см) донных отложений прибрежной зоны оз. Байкал, которые были отобраны в рамках государственного мониторинга в ходе экспедиций 2019–2020 гг., организованных ФГБУ “Иркутское УГМС” и ФГБУ “ГХИ” (г. Ростов-на-Дону) (табл. 1, рис. 1). Расположение

**Таблица 1.** Районы отбора проб донных отложений в прибрежной зоне оз. Байкал (2019–2020 гг.)

| Район отбора, год                                                   | Кол-во проб | Аббревиатура |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|
| Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, июнь 2019 г.          | 17          | БАМ-1        |
| Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, сентябрь 2019 г.      | 18          | БАМ-2        |
| Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, июнь 2020 г.          | 17          | БАМ-3        |
| Северный Байкал, полигон в районе трассы БАМ, сентябрь 2020 г.      | 18          | БАМ-4        |
| Полигон в районе Малого моря, сентябрь 2019 г.                      | 3           | ММ-1         |
| Полигон в районе Малого моря, сентябрь 2020 г.                      | 3           | ММ-2         |
| Полигон в авандельте р. Селенга, сентябрь 2019 г.                   | 12          | СЕЛ-1        |
| Полигон в авандельте р. Селенга, сентябрь 2020 г.                   | 13          | СЕЛ-2        |
| Южный Байкал, полигон сброса стоков г. Байкальска, сентябрь 2019 г. | 37          | БК-1         |
| Южный Байкал, полигон сброса стоков г. Байкальска, март 2020 г.     | 31          | БК-2         |
| Южный Байкал, полигон сброса стоков г. Байкальска, август 2020 г.   | 32          | БК-3         |
| Южный Байкал, фон в 20 км западнее г. Байкальска, сентябрь 2019 г.  | 3           | Ф-1          |
| Южный Байкал, фон в 20 км западнее г. Байкальска, август 2020 г.    | 3           | Ф-2          |

полигонов и перечня станций отбора проб приведено в работах [12, 13].

Отбор проб донных отложений проводился с глубин 15–250 м (БАМ), 120–190 м (ММ), 20–60 м (СЕЛ), 10–700 м (БК), 30–260 м (Ф).

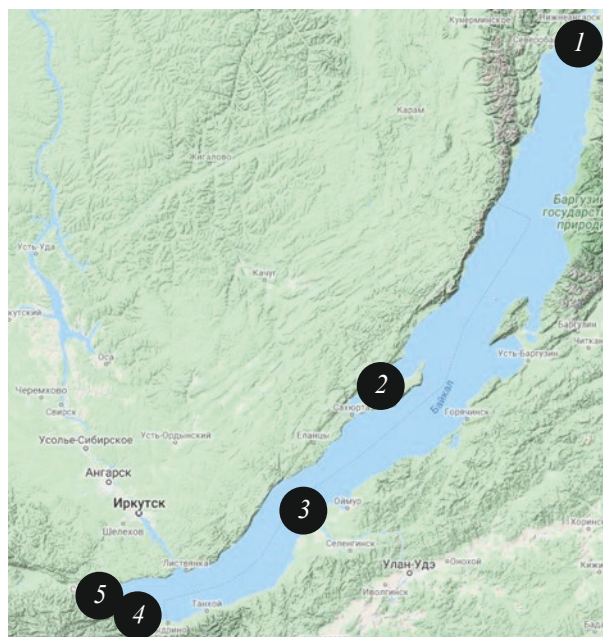
Гранулометрический анализ проб донных отложений, определение содержания органического углерода ( $C_{орг}$ ) и ПАУ проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ “НПО “Тайфун” (г. Обнинск).

Гранулометрический анализ осуществляли методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц (модель: SALD 2300, “Shimadzu”). В качестве источника излучения использовался полупроводниковый УФ-лазер (680 нм). Подготовка пробы и подача образца в измерительную ячейку проводилась при помощи пробоотборника SALD-MS23 с ультразвуковым гомогенизатором. В качестве диспергирующего растворителя использовали дистиллированную воду. Прибор позволяет проводить измерение размеров частиц в диапазоне от 0.017 до 2500 мкм.

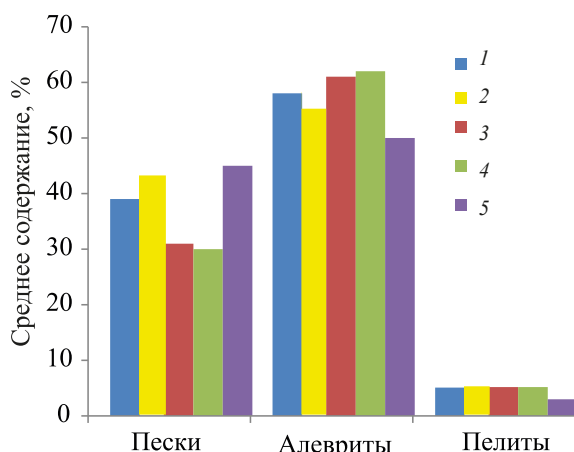
Пробы донных отложений для определения содержания  $C_{орг}$  и ПАУ были высушены при температуре не более 40°C, растерты в ступе до однородного порошка и просеяны через сито диаметром ячейки 1 мм.

Органический углерод определяли методом сухого сжигания с использованием анализатора углерода TOC-L CSN с использованием

недисперсионного инфракрасного детектора и приставки для анализа твердых образцов SSM-5000A (Shimadzu) по европейскому стандарту DIN EN 15936: 2020-08 [14]. Данный метод подразумевает последовательное определение содержания общего углерода и неорганического углерода в определяемых образцах и последующий математический расчет  $C_{орг}$  путем вычитания содержания неорганического углерода из общего.



**Рис. 1.** Карта-схема полигонов отбора проб донных отложений оз. Байкал: (1) БАМ, (2) ММ, (3) СЕЛ, (4) БК, (5) Ф.



**Рис. 2.** Среднее содержание песков, алевритов и пелитов в донных отложениях оз. Байкал в 2019 г.: (1) БАМ-1, (2) БАМ-2, (3) БЦБК, (4) Селенгинское мелководье, (5) Малое море.

Нижние пределы обнаружения как общего, так и неорганического углерода составляют 0.1%. Погрешность метода не превышает 12%.

Пробоподготовку образцов донных отложений для определения ПАУ осуществляли с использованием метода “QuEChERS” [15].

Для идентификации и количественного определения ПАУ использовали метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. Измерения проводили на хроматографе “LC-20 Prominence” (Shimadzu) с колонкой Envirosep PP (125 × 3.2 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 × 2 мм) производства фирмы “Phenomenex” в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды от 70 до 90%, при скорости потока 0.75 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем ввода аликвоты составлял 10 мкл. С помощью программного обеспечения “LC Solution” устанавливали оптимальные длины волн возбуждения и эмиссии. В качестве градуировочных стандартов применяли стандартные растворы смесей ПАУ производства фирмы “Dr. Ehrenstorfer GmbH”. В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика.

Степень извлечения ПАУ по методу “введено-найдено” составляла от 70 до 90%, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Методика обеспечивала выполнение измерений с

погрешностью не превышающей 40%, при доверительной вероятности 0.95.

В пробах донных отложений были количественно определены методом ВЭЖХ в порядке выхода на хроматограммах следующие приоритетные ПАУ – нафталин (NAPH), сумма аценафтена (ACNF) и флуорена (FL), фенантрен (PHEN), антрацен (ANTR), флуорантен (FLT), пирен (PYR), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (CHR), бенз(е)пирен (BeP), бенз(б)флуорантен (BbF), бенз(к)флуорантен (BkF), бенз(а)пирен (BaP), дибенз(а, h) антрацен (DBA), бенз(г, h, i)перилен (BPL) и инден[1,2,3-с, d]пирен (INP).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В гранулометрическом анализе донных отложений прибрежной зоны оз. Байкал определяли следующие фракции: 1.0–0.5 мм (крупный песок); 0.50–0.25 мм (среднезернистый песок); 0.25–0.10 мм (мелкозернистый песок); 0.10–0.05 мм (крупный алеврит); 0.05–0.01 мм (мелкий алеврит) и фракции пелитов размером частиц 0.010–0.005 мм; 0.005–0.001 мм; 0.0010–0.0005 мм; 0.0005–0.0001 мм.

Среднее содержание этих фракций в пробах донных отложений, отобранных в 2019 г., представлено на рис.2. Гранулометрический анализ показал доминирование алевритовых фракций (0.10–0.01 мм) над пелитовыми (менее 0.01 мм).

Идентификацию типов донных отложений проводили по классификации М.В. Кленовой [16], в основу которой положено содержание пелитовой фракции, то есть частиц размером менее 0.01 мм, в процентах: песок (менее 5); илистый песок (от 5 до 10); песчанистый ил (от 10 до 30), ил (от 30 до 50), глинистый ил (более 50).

Донные отложения северной части озера в зоне влияния БАМ, Селенгинского мелководья, районов ММ и БК представлены, в основном, илистыми песками с различной долей разнозернистых песков и песчанистых илов.

Органическое вещество, в том числе органический углерод, в донных отложениях является важным участником биогеохимических циклов в водной среде. Органическое вещество поступает в отложения двумя основными путями: эндогенным

**Таблица 2.** Среднее содержание 2-4-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.), нг/г

| Полигон | NAPH | ACNF+FL | PHEN | ANTR | FLT  | PYR  | BaA  | CHR  | $\Sigma$ 5 ПАУ<br>(2 и 3-ядерные) | $\Sigma$ 4 ПАУ<br>(4-ядерные) |
|---------|------|---------|------|------|------|------|------|------|-----------------------------------|-------------------------------|
| БАМ-1   | 18.1 | 4.1     | 34.6 | 0.9  | 12.7 | 8.6  | 1.5  | 5.0  | 58.2                              | 27.2                          |
| БАМ-2   | 8.2  | 2.0     | 15.2 | 1.1  | 13.2 | 8.3  | 3.1  | 5.6  | 25.9                              | 30.1                          |
| БАМ-3   | 17.8 | 2.4     | 21.1 | 1.2  | 11.3 | 5.0  | 2.9  | 2.2  | 42.5                              | 21.3                          |
| БАМ-4   | 20.6 | 3.0     | 26.1 | 0.4  | 14.5 | 6.1  | 2.8  | 3.3  | 50.2                              | 26.6                          |
| ММ-1    | 2.4  | 0.5     | 5.1  | 0.2  | 3.0  | 1.5  | 1.2  | 1.9  | 8.2                               | 7.6                           |
| ММ-2    | 17.8 | 3.4     | 20.6 | 0.4  | 8.3  | 3.7  | 1.4  | 4.5  | 42.3                              | 17.9                          |
| СЕЛ-1   | 2.5  | 1.6     | 11.8 | 0.8  | 15.0 | 7.1  | 2.5  | 5.8  | 16.8                              | 30.4                          |
| СЕЛ-2   | 21.5 | 3.2     | 26.3 | 0.8  | 16.5 | 6.4  | 3.0  | 4.3  | 51.4                              | 30.2                          |
| БК-1    | 7.1  | 1.8     | 27.8 | 3.1  | 44.8 | 26.3 | 11.9 | 26.7 | 40.4                              | 109.7                         |
| БК-2    | 41.2 | 2.1     | 65.9 | 1.9  | 48.3 | 22.8 | 10.8 | 13.5 | 111.1                             | 95.4                          |
| БК-3    | 25.8 | 3.2     | 40.3 | 1.9  | 40.8 | 19.9 | 11.8 | 18.3 | 71.2                              | 90.8                          |
| Ф-1     | 4.0  | 0.4     | 10.3 | 0.9  | 16.8 | 8.6  | 3.8  | 8.8  | 16.3                              | 38.1                          |
| Ф-2     | 2.6  | 0.4     | 11.8 | 1.6  | 9.9  | 4.7  | 2.4  | 2.8  | 16.4                              | 19.8                          |

**Таблица 3.** Среднее содержание 5-6-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.), нг/г

| Полигон | BeP     | BbF  | BkF  | BaP  | DBA | BPL  | INP  | $\Sigma$ 7 ПАУ<br>(5 и 6-ядерные) | $\Sigma$ всех<br>ПАУ |
|---------|---------|------|------|------|-----|------|------|-----------------------------------|----------------------|
| БАМ-1   | не опр. | 6.0  | 2.4  | 3.0  | 0.3 | 2.6  | 4.5  | 18.7                              | 104.1                |
| БАМ-2   | не опр. | 8.8  | 3.2  | 3.4  | 0.5 | 3.6  | 6.8  | 26.0                              | 81.9                 |
| БАМ-3   | 3.2     | 3.8  | 1.6  | 1.6  | 0.9 | 3.1  | 2.3  | 16.5                              | 80.3                 |
| БАМ-4   | 1.7     | 2.6  | 1.3  | 1.5  | 0.7 | 2.2  | 2.0  | 11.9                              | 88.8                 |
| ММ-1    | не опр. | 2.9  | 1.0  | 1.0  | 0.3 | 2.2  | 3.6  | 10.9                              | 26.7                 |
| ММ-2    | 0.5     | 0.8  | 0.4  | 0.3  | 0.1 | 0.7  | 1.0  | 4.0                               | 64.2                 |
| СЕЛ-1   | не опр. | 9.2  | 5.0  | 3.0  | 0.3 | 3.1  | 4.8  | 25.4                              | 72.7                 |
| СЕЛ-2   | 3.1     | 3.0  | 1.8  | 2.1  | 0.5 | 2.1  | 2.3  | 14.3                              | 96.9                 |
| БК-1    | не опр. | 36.9 | 12.7 | 15.9 | 3.6 | 28.7 | 32.3 | 129.9                             | 279.9                |
| БК-2    | 12.8    | 16.6 | 7.7  | 8.9  | 3.1 | 11.7 | 13.0 | 73.8                              | 280.3                |
| БК-3    | 19.1    | 23.6 | 10.2 | 11.5 | 3.5 | 12.7 | 17.6 | 98.2                              | 260.2                |
| Ф-1     | не опр. | 12.5 | 4.3  | 5.2  | 1.2 | 9.3  | 9.5  | 42.1                              | 96.5                 |
| Ф-2     | 1.5     | 1.8  | 1.7  | 1.6  | 0.4 | 2.3  | 1.6  | 10.9                              | 47.1                 |

(в результате осаждения и разложения планктона, растений, животных и др.) и экзогенным (сточные воды, эрозия почвы).  $C_{\text{орг}}$  может влиять на распределение, миграцию и трансформацию гидрофобных органических соединений, включая ПАУ, путем адсорбции и десорбции.

Пространственное распределение органического углерода в донных отложениях обследуемых районов оз. Байкал в 2019 г. показало неоднородный характер. Содержание  $C_{\text{орг}}$  в донных отло-

жениях полигона БАМ-2 изменялось от 0.17 до 4.38 % (среднее 1.38%,  $n = 11$ ), полигона СЕЛ-1 – от 0.95 до 3.02% (среднее 1.99%,  $n = 10$ ), полигона ММ-1 – от 0.18 до 3.39% (среднее 1.38%,  $n = 3$ ), полигона БК-1 – от 0.12 до 4.84% (среднее 1.78%,  $n = 29$ ) и полигона Ф-1 – от 0.39 до 1.60% (среднее 0.84%,  $n = 3$ ). Содержание  $C_{\text{орг}}$  в донных отложениях обследуемых полигонов связано с их гранулометрическим составом [5]. Так, минимальные величины  $C_{\text{орг}}$  зафиксированы в песках с преобла-

**Таблица 4.** Коэффициенты вариации содержания 2-4-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.)

| Полигон | NAPH | ACNF+<br>FL | PHEN | ANTR | FLT  | PYR  | BaA  | CHR  | ∑ 5 ПАУ (2 и<br>3-ядерные) | ∑ 4 ПАУ<br>(4-ядерные) |
|---------|------|-------------|------|------|------|------|------|------|----------------------------|------------------------|
| БАМ-1   | 0.92 | 0.52        | 0.55 | 0.62 | 0.64 | 0.70 | 1.08 | 0.70 | 0.60                       | 0.61                   |
| БАМ-2   | 1.38 | 1.17        | 1.10 | 1.56 | 1.56 | 1.55 | 1.78 | 1.12 | 1.07                       | 1.48                   |
| БАМ-3   | 0.55 | 0.99        | 0.36 | 2.14 | 0.58 | 0.68 | 0.66 | 0.67 | 0.47                       | 0.57                   |
| БАМ-4   | 1.08 | 0.58        | 0.45 | 0.75 | 0.72 | 0.77 | 0.93 | 0.49 | 0.58                       | 0.65                   |
| ММ-1    | 1.18 | 1.38        | 1.42 | 0.85 | 0.95 | 1.12 | 1.32 | 1.34 | 1.35                       | 1.16                   |
| ММ-2    | 1.26 | 1.18        | 0.55 | 0.62 | 0.25 | 0.28 | 0.36 | 0.80 | 0.89                       | 0.40                   |
| СЕЛ-1   | 1.07 | 1.49        | 0.97 | 0.85 | 0.69 | 0.86 | 0.61 | 0.79 | 0.99                       | 0.72                   |
| СЕЛ-2   | 0.88 | 0.47        | 0.42 | 0.64 | 0.55 | 0.68 | 0.72 | 0.73 | 0.43                       | 0.59                   |
| БК-1    | 0.59 | 0.84        | 0.47 | 0.79 | 0.52 | 0.59 | 0.70 | 0.59 | 0.49                       | 0.56                   |
| БК-2    | 0.75 | 0.66        | 0.62 | 0.65 | 0.74 | 0.71 | 0.74 | 0.78 | 0.59                       | 0.71                   |
| БК-3    | 0.83 | 1.30        | 0.64 | 0.69 | 0.63 | 0.71 | 0.73 | 0.73 | 0.65                       | 0.66                   |
| Ф-1     | 0.77 | 0.87        | 1.02 | 1.04 | 1.09 | 1.08 | 1.18 | 1.25 | 0.91                       | 1.13                   |
| Ф-2     | 0.59 | 0.87        | 0.71 | 1.37 | 1.01 | 0.78 | 0.56 | 0.47 | 0.76                       | 0.82                   |

**Таблица 5.** Коэффициенты вариации содержания 5-6-ядерных ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.)

| Полигон | BeP     | BbF  | BkF  | BaP  | DBA  | BPL  | INP  | ∑ 7 ПАУ<br>(5 и 6-ядерные) | ∑ всех<br>ПАУ |
|---------|---------|------|------|------|------|------|------|----------------------------|---------------|
| БАМ-1   | не опр. | 0.66 | 0.99 | 0.82 | 1.33 | 0.88 | 0.74 | 0.67                       | 0.56          |
| БАМ-2   | не опр. | 1.06 | 1.20 | 1.47 | 1.08 | 1.04 | 0.92 | 0.98                       | 1.12          |
| БАМ-3   | 1.27    | 1.17 | 0.52 | 0.80 | 1.93 | 0.71 | 0.61 | 0.70                       | 0.47          |
| БАМ-4   | 1.43    | 0.90 | 1.11 | 1.24 | 1.06 | 1.04 | 0.94 | 0.95                       | 0.54          |
| ММ-1    | не опр. | 1.39 | 1.31 | 1.10 | 1.53 | 1.14 | 1.43 | 1.36                       | 1.30          |
| ММ-2    | 1.16    | 1.16 | 0.95 | 1.33 | 0.60 | 1.16 | 1.62 | 1.19                       | 0.77          |
| СЕЛ-1   | не опр. | 1.09 | 1.16 | 0.53 | 0.40 | 0.70 | 0.56 | 0.73                       | 0.76          |
| СЕЛ-2   | 0.81    | 0.63 | 0.99 | 0.81 | 0.71 | 0.60 | 0.71 | 0.60                       | 0.47          |
| БК-1    | не опр. | 0.60 | 0.58 | 0.67 | 0.82 | 0.59 | 0.66 | 0.60                       | 0.54          |
| БК-2    | 0.88    | 0.89 | 0.80 | 0.82 | 0.76 | 0.66 | 0.86 | 0.79                       | 0.65          |
| БК-3    | 0.77    | 0.81 | 0.69 | 0.79 | 0.81 | 0.77 | 0.79 | 0.75                       | 0.66          |
| Ф-1     | не опр. | 1.19 | 1.24 | 1.21 | 1.33 | 1.15 | 1.22 | 1.20                       | 1.12          |
| Ф-2     | 0.41    | 0.47 | 0.39 | 0.43 | 0.57 | 0.86 | 0.10 | 0.46                       | 0.71          |

данием фракции ( $d > 0.1$  мм). Содержание органического углерода увеличивалось в более глубоководных местах с преобладанием мелкодисперсных фракций в условиях ослабления гидродинамической активности.

Результаты по среднему содержанию индивидуальных ПАУ и сумм ПАУ (по количеству конденсированных колец) в донных отложениях озера приведены в табл. 2–3. Показано, что приоритетные ПАУ присутствуют практически во всех изученных пробах. По результатам обследования 2019–2020 гг. отмечены локальные участки повы-

шенного загрязнения ПАУ, особенно характерные для полигона БК в южной части оз. Байкал.

Для изучения пространственной неоднородности содержания ПАУ в донных отложениях использовали коэффициент вариации (CV). В табл. 4–5 приведены CV, рассчитанные как для отдельных соединений, так и для сумм ПАУ. Результаты свидетельствуют о сильной изменчивости и разбросе концентраций ПАУ в донных отложениях обследуемых полигонов оз. Байкал. Значительное изменение содержания ПАУ в донных отложениях указывает на влияние гранулометрического состава и

**Таблица 6.** Максимальное содержание ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.), нг/г

| Год  | NAPH  | ACNF+FL | PHEN  | ANTR | FLT   | PYR  | BaA  | CHR  | BeP     | BbF  | BkF  | BaP  | DBA  | BPL  | INP  |
|------|-------|---------|-------|------|-------|------|------|------|---------|------|------|------|------|------|------|
| 2019 | 65.1  | 9.5     | 82.2  | 12.3 | 103.8 | 79.2 | 36.0 | 69.8 | не опр. | 81.6 | 28.5 | 43.9 | 11.5 | 63.2 | 71.5 |
| 2020 | 111.4 | 21.1    | 154.9 | 11.0 | 146.1 | 65.7 | 35.6 | 50.0 | 57.1    | 79.5 | 27.4 | 32.4 | 11.8 | 43.5 | 60.4 |

органического углерода на разные сорбционные свойства.

Как следует из табл. 2–3, пробы донных отложений, впервые отобранные в районе Малого моря Байкала, оказались наименее загрязненными ПАУ по сравнению с другими обследуемыми полигонами. Однако, в связи с интенсивным освоением прибрежной территории бухт и заливов Малого моря, связанного с развитием туризма и отдыха и отсутствием здесь достаточной очистки сбрасываемых сточных вод, необходимо продолжить комплексные исследования донных отложений с увеличением количества станций отбора проб.

Максимальное содержание в 2019–2020 гг. нафталина в донных отложениях оз. Байкал было зафиксировано на полигоне БАМ, а всех остальных ПАУ на полигоне БК (табл. 6).

Среднее содержание ПАУ в 2019–2020 гг., особенно высокомолекулярных ПАУ, было в несколько (2–5) раз выше в донных отложениях полигона БК по сравнению с районом трассы БАМ и авандельтой р. Селенга (табл. 2–3). Средний процент содержания бенз(а)пирена от суммы 16 идентифицируемых ПАУ в донных отложениях района БК (4.4%) был примерно в 1.5 раза выше, чем в районе БАМ и авандельты р. Селенга.

Концентрации ПАУ в донных отложениях обусловлены сорбционными свойствами осадков, наиболее высокое содержание отмечалось в мелкодисперсных донных отложениях, обладающих большей активной площадью поверхности. Органическое вещество играет значимую роль в аккумуляции в донных отложениях ПАУ [5].

В настоящее время в системе контроля уровня загрязненности донных отложений в нашей стране нет утвержденных нормативов и экологических критериев для ПАУ. В этих случаях часто используют значения, принятые в международных организациях (OSPAR, ICES и др.). Оценку загрязненности приоритетными ПАУ донных

отложений обследуемых районов Байкала проводили по шведской 5-уровневой классификации загрязненности (табл. 7) донных отложений [17]. Согласно этой классификации, значительная часть проб донных отложений, отобранных в обследуемых районах, относится к классу № 2 с “низкими” средними концентрациями ПАУ и классу № 3 с “умеренными” концентрациями ПАУ. В класс № 4 с “высокими” средними концентрациями входит только фенантрен (полигоны БАМ и БК). “Очень высокие” концентрации отмечены в отдельных пробах оз. Байкал только для фенантрена (> 100 мкг/кг). Некоторые пробы, чаще с полигонов БАМ и БК, входят в класс № 4 с “высокими концентрациями” антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена и хризена. Высокомолекулярные ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. не попадают в класс № 4 с “высокими” и класс № 5 с “очень высокими” концентрациями.

На рис. 3 приведены профили среднего содержания ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. Показаны более высокие концентрации ПАУ в районе сточных вод г. Байкальска по сравнению с авандельтой р. Селенга и северным Байкалом.

Для сравнения сходства или различия профилей средних концентраций ПАУ в донных отложениях оз. Байкал из разных мест отбора проб использовали коэффициент подобия ( $K_p$ ), который рассчитывали следующим образом:

$$K_p = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{i1} - x_{i2}}{x_{i1} + x_{i2}} \right)^2},$$

где  $x_{i1}$  и  $x_{i2}$  представляют среднюю концентрацию компонента  $i$  (отдельного ПАУ) в местах отбора проб (1 и 2 представляют два места отбора проб), а  $n$  – количество определяемых ПАУ.

**Таблица 7.** Экологические критерии (Швеция) содержания ПАУ в донных отложениях (фракция < 2 мм), мкг/кг

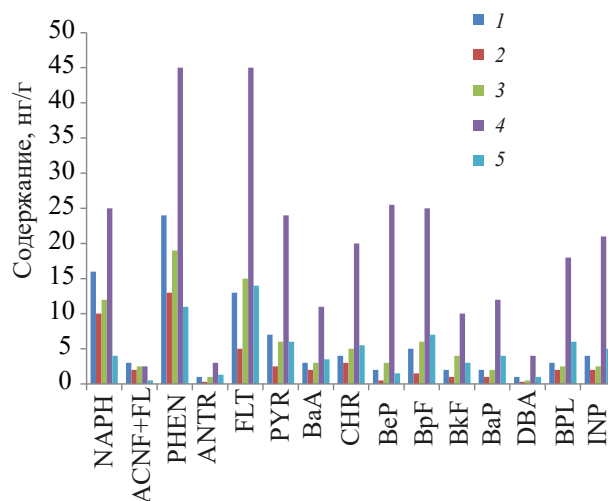
| ПАУ         | Класс 1<br>“нет” | Класс 2<br>“низкая<br>концентрация” | Класс 3<br>“умеренная<br>концентрация” | Класс 4<br>“высокая<br>концентрация” | Класс 5<br>“очень высокая<br>концентрация” |
|-------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|
| PHEN        | 0                | 0–10                                | 10–30                                  | 30–100                               | > 100                                      |
| ANTR        | 0                | 0–2                                 | 2–8                                    | 8–30                                 | > 30                                       |
| FLT         | 0                | 0–20                                | 20–80                                  | 80–270                               | > 270                                      |
| PYR         | 0                | 0–12                                | 12–50                                  | 50–200                               | > 200                                      |
| BaA         | 0                | 0–10                                | 10–35                                  | 35–110                               | > 110                                      |
| CHR         | 0                | 0–13                                | 13–50                                  | 50–180                               | > 180                                      |
| BbF         | 0                | 0–50                                | 50–150                                 | 150–400                              | > 400                                      |
| BkF         | 0                | 0–20                                | 20–50                                  | 50–160                               | > 160                                      |
| BaP         | 0                | 0–20                                | 20–60                                  | 60–180                               | > 180                                      |
| BPL         | 0                | 0–30                                | 30–100                                 | 100–350                              | > 350                                      |
| INP         | 0                | 0–50                                | 50–170                                 | 170–600                              | > 600                                      |
| Σ 11<br>ПАУ | 0                | 0–280                               | 280–800                                | 800–2500                             | > 2500                                     |

В этом исследовании был проведен анализ профилей 16 ПАУ. Если значение  $K_p$  приближается к нулю, то это указывает на то, что профили ПАУ на двух участках отбора проб аналогичны, а коэффициент подобия, который приближается к единице, указывает, что профили значительно различаются. Значения  $K_p$  для донных отложений оз. Байкал приведены в табл. 8.

Как правило, рассчитанные значения  $K_p$  были низкими (менее 0.3; выделено жирным цветом) и профили ПАУ близки между собой для донных отложений районов северного Байкала (БАМ) и авандельты р. Селенга, отобранных в разное время в 2019–2020 гг. Также было показано сходство составов ПАУ в этих районах друг с другом. Было отмечено, что профили ПАУ в донных отложениях полигона сточных вод г. Байкальска заметно отличались от других обследуемых районов оз. Байкал. Различия в профилях ПАУ указывают на то, что источники поступления полиаренов в донные отложения исследованных районов являются разными. В донных отложениях южного Байкала в районе г. Байкальска значительную роль представляют высокомолекулярные ПАУ (рис. 3), связанные с техногенными источниками.

Для идентификации источников поступления ПАУ (пирогенных или петрогенных) использовали профили среднего содержания (табл. 2–3, рис. 3) и классические молекулярные

соотношения изомеров FLT/(FLT+PYR), BaA/(BaA+CHR), INP/(INP+BPL), (FLT+PYR)/(PHEN+CHR) [3, 18, 19]. Соотношение 3-ядерных ПАУ (ANTR/(ANTR/PHEN)) не применяли в связи с возможной быстрой трансформацией антрацена в донных отложениях. Результаты анализа источников поступления, основанного на методе молекулярных соотношений, показали, что отношения FLT/(FLT+PYR) для всех районов обследования донных отложений оз. Байкал были выше 0.4, BaA/(BaA+CHR) – выше 0.2,



**Рис. 3.** Среднее содержание ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. добавить (1) БАМ, (2) ММ, (3) СЕЛ, (4) БК, (5) Ф.

**Таблица 8.** Коэффициенты подобия профилей ПАУ в донных отложениях оз. Байкал (2019–2020 гг.)

| Район | БАМ-1       | БАМ-2       | БАМ-3       | БАМ-4       | ММ-1 | ММ-2 | СЕЛ-1       | СЕЛ-2 | БК-1        | БК-2        | БК-3 | Ф-1  | Ф-2 |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|------|-------------|-------|-------------|-------------|------|------|-----|
| БАМ-1 | 0           |             |             |             |      |      |             |       |             |             |      |      |     |
| БАМ-2 | <b>0.23</b> | 0           |             |             |      |      |             |       |             |             |      |      |     |
| БАМ-3 | <b>0.27</b> | <b>0.29</b> | 0           |             |      |      |             |       |             |             |      |      |     |
| БАМ-4 | <b>0.27</b> | 0.34        | <b>0.18</b> | 0           |      |      |             |       |             |             |      |      |     |
| ММ-1  | 0.52        | 0.52        | 0.47        | 0.47        | 0    |      |             |       |             |             |      |      |     |
| ММ-2  | 0.48        | 0.55        | 0.46        | 0.40        | 0.52 | 0    |             |       |             |             |      |      |     |
| СЕЛ-1 | <b>0.30</b> | <b>0.19</b> | 0.37        | 0.39        | 0.47 | 0.56 | 0           |       |             |             |      |      |     |
| СЕЛ-2 | <b>0.20</b> | <b>0.28</b> | <b>0.16</b> | <b>0.12</b> | 0.50 | 0.44 | <b>0.30</b> | 0     |             |             |      |      |     |
| БК-1  | 0.64        | 0.56        | 0.66        | 0.69        | 0.81 | 0.78 | 0.60        | 0.66  | 0           |             |      |      |     |
| БК-2  | 0.53        | 0.48        | 0.57        | 0.60        | 0.78 | 0.74 | 0.54        | 0.56  | 0.33        | 0           |      |      |     |
| БК-3  | 0.54        | 0.50        | 0.59        | 0.61        | 0.80 | 0.74 | 0.56        | 0.57  | <b>0.25</b> | <b>0.14</b> | 0    |      |     |
| Ф-1   | 0.44        | <b>0.29</b> | <b>0.29</b> | 0.50        | 0.56 | 0.67 | 0.31        | 0.47  | 0.50        | 0.46        | 0.47 | 0    |     |
| Ф-2   | 0.42        | 0.39        | 0.33        | 0.37        | 0.36 | 0.50 | 0.35        | 0.35  | 0.71        | 0.69        | 0.70 | 0.44 | 0   |

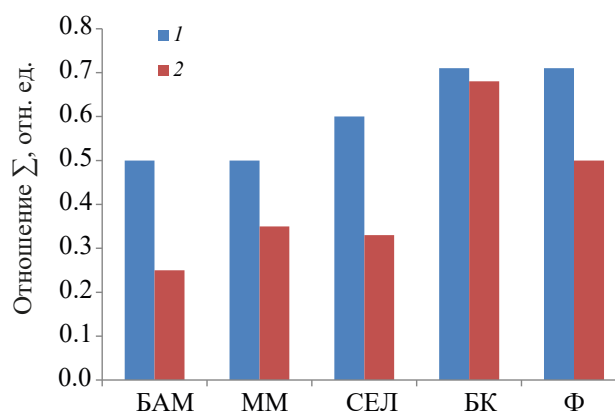
INP/(INP+BPL) – выше 0.2, (FLT+PYR)/(PHEN+CHR) – выше 0.5, что указывает на пирогенную природу ПАУ в отложениях по сравнению с нефтегазовыми процессами и разливами нефтепродуктов.

В настоящей работе использовали также значения отношений сумм незамещенных 4-6-ядерных ПАУ к суммам всех ПАУ (рис. 4). Отношение  $\Sigma$  ПАУ от 4 до 6 колец к  $\Sigma$  всех незамещенных ПАУ менее 0.3 [19] или 0.4 [20] указывает на петрогенное происхождение, происходящее из низкотемпературных процессов и более 0.5 [20] или 0.7 [19] на пирогенное происхождение (сжигание нефтепродуктов, угля, биомассы), связанное с высокотемпературными процессами. Из рис. 4 видно, что в среднем для донных отложений обследуемых районов оз. Байкал, в особенности районов южного Байкала, преобладает пирогенная природа ПАУ над петрогенной. Отношение среднего содержания суммы высокомолекулярных ПАУ (5-6-ядерных) к сумме низкомолекулярных и средномолекулярных (2-4-ядерных) подтверждает данную закономерность. Значения этих показателей пирогенности ПАУ были выше в районе южного Байкала по сравнению с авандельтой р. Селенга, Малым морем и северным Байкалом (рис. 4).

## ВЫВОДЫ

(а) Осуществлен количественный анализ ПАУ в 207 пробах донных отложений прибрежной части оз. Байкал в 2019–2020 гг. с использованием оптимизированного метода ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

(б) Полученные результаты свидетельствуют о разных количественных составах ПАУ в донных отложениях оз. Байкал. Коэффициенты вариации показывают о сильной изменчивости концентраций ПАУ в донных отложениях. На распределение и накопление ПАУ значительное влияние оказы-



**Рис. 4.** Доля пирогенных ПАУ в донных отложениях разных районов оз. Байкал: (1)  $\Sigma 4-6$ -ядерных ПАУ /  $\Sigma$  ПАУ, (2)  $\Sigma 5-6$ -ядерных ПАУ /  $\Sigma 2-4$ -ядерных ПАУ.

вает гранулометрический состав и органическое вещество. Минимальные концентрации ПАУ определены в разнородных песках с низким содержанием органического углерода. Наиболее “чистым” районом по содержанию ПАУ, при сравнении, с другими полигонами является обследованный участок Малого моря. Максимальное содержание в 2019–2020 гг. нафталина в донных отложениях оз. Байкал было зафиксировано на полигоне БАМ, а всех остальных ПАУ на полигоне БК. Среднее содержание бенз(а)пирена, как и других высокомолекулярных ПАУ, было примерно в 2–5 раз выше в донных отложениях полигона БК по сравнению с районами трассы БАМ и авандельты р. Селенга. Самоочищения проб донных отложений от ПАУ в зоне влияния предыдущей деятельности БЦБК не происходит. Запрет на сброс сточных вод г. Байкальска или его ограничение, вероятно, поможет улучшить ситуацию в данном районе.

(в) Значительная часть проб донных отложений относится к классу № 2 с “низкими” средними концентрациями ПАУ и классу № 3 с “умеренными” концентрациями ПАУ. В класс № 4 с “высокими” средними концентрациями входит только фенантрен (полигоны БАМ и БК). “Очень высокие” концентрации фенантрена ( $> 100$  мкг/кг) отмечены в отдельных пробах. Некоторые пробы с полигонов БАМ и БК входят в класс № 4 с “высокими концентрациями” антрацена, флуорантена, пирена, бенз(а)антрацена и хризена. Высокомолекулярные ПАУ в донных отложениях оз. Байкал в 2019–2020 гг. не попадают в класс № 4 с “высокими” и класс № 5 с “очень высокими” концентрациями.

(г) Предложен метод сравнения сходства профилей ПАУ. Отмечено, что профили ПАУ в донных отложениях полигонов БАМ и Селенгинского мелководья были близки между собой и заметно отличались от полигона сброса сточных вод г. Байкальска. Различия в профилях указывают на то, что источники поступления ПАУ в донные отложения являются не одинаковыми.

(д) Изучение происхождения ПАУ в донных отложениях с использованием молекулярных соотношений показало, что пробы имеют преимущественно пирогенную природу. Значения

показателей пирогенности ( $\sum$  ПАУ (4-6-ядерные) /  $\sum$  всех ПАУ и  $\sum$  ПАУ (5-6-ядерные) /  $\sum$  ПАУ (2-4-ядерные)) были выше в районе южного Байкала по сравнению с авандельтой р. Селенга, Малым морем и северным Байкалом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ровинский, Ф.Я., Теплицкая, Т.А., Алексеева, Т.А., *Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1988, 224 с.
2. IARC (International agency for Research on Cancer). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposure*, Lyon, France, 2010, Vol. 92, 853 p.
3. Халиков, И.С., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 2, с. 76.
4. Халиков, И.С., Лукьянова, Н.Н., *Международный научно-исследовательский журнал*, 2020, №6–2(96), с. 69.
5. Халиков, И.С., Левшин, Д.Г., *Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции 31 марта 2015 г.: в 16 частях. Часть 13*. Тамбов: ООО “Консалтинговая компания Юком”, 2015, с.161.
6. Халиков, И.С., *Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XIV Международной научно-технической конференции “МСОИ-2015”. Том I*. Москва, 2015, с. 234.
7. Халиков, И.С., *Материалы международной научно-практической конференции “Обеспечение гидрометеорологической и экологической безопасности морской деятельности” (16–17 октября 2015 года, Астрахань, Российская Федерация)*. Астрахань, 2015, с. 95.
8. Халиков, И.С., *Научный Альманах*, 2016, № 1–2(15), с. 447.
9. Халиков, И.С., *Научный Альманах*, 2016, № 6–2(20), с. 434.
10. Халиков, И.С., *Современные методы и средства океанологических исследований: Материалы XV Всероссийской научно-технической конференции “МСОИ-2017”, Том I*, Москва, 2017, с. 232.
11. Халиков, И.С., Лукьянова, Н.Н., Пронин, А.А., *Современные методы и средства океанологических исследований (МСОИ-2019). Материалы XVI Всероссийской научно-технической конференции, Том I*, Москва, 2019, с.156.

12. Р 52.24.815–2014. Рекомендации. Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов, 2014.
13. Резников, С.А., Якунина, О.В., Матвеев, А.А., Лукьянова, Н.Н., Богущ, И.В., Аджиев, Р.А., Метеоролог. гидролог., 2018, № 5, с. 80.
14. DIN EN 15936: 2020-08 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion” CEN//PREN 15936(MAIN), URL: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/aa80a883-0b77-4f9a-bf7c-98f80c275266/pren-15936> (Дата обращения 2020–11–20).
15. Халиков, И.С., Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова, 2020, Т. 16, № 1, с.13.
16. Кленова, М. В., Геология морей, Москва: Учпедгиз, 1948, 182 С.
17. Report of the ICES Advisory Committee on the Marine Environment. 2003. ICES Cooperative Research Report. 263. Annex 3: Inventory of sediment quality criteria in ICES member countries, 2003, 227 P.
18. Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., Org. Geochem., 2002, vol. 33, p. 489.
19. Stogiannidis, E., Laane, R., Rev. Environ. Contam. Toxicol., 2015, vol. 234, p. 49.
20. Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., J. Hazard. Mater., 2014, vol. 267, p. 31.

## New Data on the Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bottom Sediments of the Coastal Zone of Lake Baikal

I. S. Khalikov\*, A. A. Makarenko, D. G. Levshin,  
N. N. Lukyanova, and V. N. Yakhryushin

*Research and Production Association "Typhoon", Obninsk, 249038 Russia*

*\*e-mail: Khalikov@rpatyphoon.ru*

**Abstract**—Up-to-date data on the content of priority PAHs in bottom sediments of Lake Baikal in 2019–2020 have been obtained using the HPLC method and fluorometric detection. The results of monitoring PAHs in bottom sediments of areas experiencing anthropogenic pressure are presented: the discharge of municipal sewage effluents from the city of Baikal'sk (wastewater discharge of the former Baikal Pulp and Paper Mill (BPPM)), polygons of the Selenga river avandelta and the northern part of the lake adjacent to the Baikal-Amur Mainline (BAM). The concentration of 15 PAHs in the BPPM area is from 8.5 to 737.8 ng/g, in the Selenga area – from 23.6 to 218.9 ng/g, in the BAM area – from 2.2 to 380.8 ng/g. For the first time, the analysis of bottom sediment samples taken in the area of the Small Sea of Baikal, the concentration of the total PAHs from 3.2 to 121.3 ng/g, was carried out. The minimum PAH concentrations are determined in sands of different grains with a low organic carbon content. The average content of benzo(a)pyrene, as well as other high-molecular PAHs, was approximately 2–5 times higher in the bottom sediments of the Baikal'sk area compared to the areas of the BAM route and the avandelta of the river Selenga. It was noted that the PAH profiles in the bottom sediments of the BAM and Selenga polygons were close to each other and significantly differed from the Baikal'sk polygon. The study of the origin of PAHs in bottom sediments showed that most of the samples are of pyrogenic nature. The values of pyrogenicity indicators ( $\sum \text{PAH (4-6-core)} / \sum \text{all PAH}$  and  $\sum \text{PAH (5-6-core)} / \sum \text{PAH (2-4-core)}$ ) were higher in the region of southern Baikal in comparison with the delta of the Selenga River, Small Sea and northern Baikal.

**Keywords:** PAHs, pollution monitoring, bottom sediments, Baikal, HPLC