



Методический подход к оценке источников и путей поступления стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) в пресноводные объекты

Г.М. Чуйко¹, В.В. Законнов¹, Е.С. Бродский², А.А. Шелепчиков²

¹ ФГБУН «Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина» РАН, д. 109, п. Борок, Некоузский р-н, Ярославская обл., 152742, Российская Федерация

² ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова» РАН, Ленинский пр., д. 33, г. Москва, 119071, Российская Федерация

Резюме

Введение. Актуальная проблема водной экотоксикологии – глобальное загрязнение водной среды стойкими загрязняющими веществами (СОЗ), являющимися опасными экотоксикантами. Они продолжают присутствовать в окружающей среде, несмотря на запрет их производства и применения в большинстве развитых стран. Опасность СОЗ для человека и животных зависит от времени их нахождения в окружающей среде (свежие или длительное) и путей поступления в водный объект (локальный точечный или диффузный атмосферный источники).

Цель исследования: определить количественный и качественный состав разных групп СОЗ (ПХБ, ДДТ, ГХЦГ) в донных отложениях (ДО) некоторых пресноводных объектов РФ и на основе полученных данных предложить методический подход для определения источников и путей их поступления.

Материалы и методы. Исследование проводилось в 2006–2018 гг. на 13 водных объектах четырех морфогидрологических типов: крупные проточные водохранилища, крупные озера, мелкие болотные озера и эстуарии рек. Пробы ДО (86 шт.) отбирались с поверхностного горизонта 0–5 см. Содержания СОЗ определяли в суховоздушных образцах ДО методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.

Результаты. Установлено, что в большинстве случаев СОЗ в исследованные пресноводные объекты поступают с атмосферными осадками. Об этом свидетельствуют трансформированные в сторону дехлорирования спектры их качественного состава в ДО относительно исходных коммерческих продуктов, равномерный характер пространственного распределения и низкое содержание. Однако в некоторых водных объектах до сих пор существуют источники свежего локального поступления СОЗ. На это указывает нетрансформированный спектр их качественного состава и градиентный характер их пространственного распределения наряду с высокими концентрациями.

Заключение. Для установления путей поступления СОЗ в водные объекты необходимо: использовать верхний слой илтистых ДО; оценить суммарное содержание каждого вещества и отдельно составляющих ее компонентов (гомологические группы, метаболиты, изомеры); определить характер пространственного распределения соединений по акватории.

Ключевые слова: СОЗ, донные отложения, пресноводные объекты, пути поступления.

Для цитирования: Чуйко Г.М., Законнов В.В., Бродский Е.С., Шелепчиков А.А. Методический подход к оценке источников и путей поступления стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) в пресноводные объекты // Здоровье населения и среда обитания. 2022. Т. 30. № 10. С. 33–39. doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2022-30-10-33-39>

Сведения об авторах:

✉ **Чуйко** Григорий Михайлович – д.б.н., заведующий лабораторией физиологии и токсикологии водных животных, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина» РАН; e-mail: gchuiko@ibiw.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3334-7073>.

Законнов Виктор Васильевич – д.г.н., ведущий научный сотрудник лаборатории гидрологии и гидрохимии ФГБУН «Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина» РАН; e-mail: zak@ibiw.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1621-6108>.

Бродский Ефим Соломонович – д.х.н., заведующий лабораторией аналитической экотоксикологии, главный научный сотрудник ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова» РАН; e-mail: eco-analit@mail.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3461-9840>.

Шелепчиков Андрей Александрович – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической экотоксикологии ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова» РАН; e-mail: eco-analit@mail.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6108-0409>.

Информация о вкладе авторов: концепция и дизайн исследования: Чуйко Г.М.; сбор данных: Чуйко Г.М., Законнов В.В.; анализ и интерпретация результатов: Чуйко Г.М., Законнов В.В., Бродский Е.С., Шелепчиков А.А.; литературный обзор: Чуйко Г.М.; подготовка рукописи: Чуйко Г.М. Все авторы ознакомились с результатами работы и одобрили окончательный вариант рукописи.

Соблюдение этических стандартов: исследование одобрено на заседании локального этического комитета ИБВВ РАН (Протокол № 1 от 08.12.2020).

Финансирование: работа выполнена в рамках плановой темы № 121050500046-8, при частичной поддержке грантов РФФИ (№ 08-05-00805, 12-05-00572) и приоритетного проекта «Оздоровление Волги» по теме № г.р. АААА-А18-118052590015-9.

Конфликт интересов: авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Статья получена: 27.08.22 / Принята к публикации: 03.10.22 / Опубликована: 14.10.22

A Methodological Approach to Assessing Sources and Pathways for Persistent Organic Pollutants in Freshwater Bodies

Grigorii M. Chuiko,¹ Viktor V. Zakonnov,¹ Efim S. Brodsky,² Andrey A. Shelepchikov²

¹ I.D. Papanin Institute for Biology of Inland Waters, 109 Borok Village, Nekouzsky District, Yaroslavl Region, 152742, Russian Federation

² A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution, 33 Leninsky Avenue, Moscow, 119071, Russian Federation

Summary

Introduction: An urgent problem of aquatic ecotoxicology is the global pollution of the aquatic environment with hazardous persistent organic pollutants (POPs). They persist in the environment despite the ban on their production and use in most industrialized countries. The danger of POPs for humans and animals depends on duration of their stay in the environment (short- or long-term) and pathways into the water body (from local point or diffuse atmospheric sources).

Objective: To determine the quantitative and qualitative composition of different groups of POPs (PCBs, DDT, HCHH) in bottom sediments of some freshwater bodies of the Russian Federation and propose a methodological approach to determining pollutant sources and pathways.

Materials and methods: The study was conducted in 2006–2018 at 13 water bodies of four morphological and hydrological types: large circulating water reservoirs, large lakes, small marsh lakes, and river estuaries. 86 samples of bottom sediments were taken from the surface horizon of 0 to 5 cm. POP concentrations were measured in the air-dried samples by high resolution gas chromatography/mass spectrometry.

Results: The analysis showed that, in most cases, POPs entered the studied freshwater bodies with precipitation. That was evidenced by the spectra of their qualitative composition transformed towards dechlorination compared to the initial commercial products, even spatial distribution, and a low content. We found, however, that POPs still get into some water bodies from industrial sources, as shown by the unchanged spectrum of their qualitative composition relative to the initial commercial products, gradient spatial distribution, and high concentrations.

Conclusions: To establish the main pathways for POPs to get into water bodies, it is necessary to analyze the upper layer of silty bottom sediments, evaluate the total content of each pollutant and its individual components (homologous groups, metabolites, isomers), and determine spatial distribution of compounds in the water area.

Keywords: POPs, bottom sediments, freshwater bodies, pollutant pathway.

For citation: Chuiko GM, Zakonov VV, Brodsky ES, Shelepchikov AA. A methodological approach to assessing sources and pathways for persistent organic pollutants in freshwater bodies. *Zdorov'e Naseleniya i Sreda Obitaniya*. 2022;30(10):33–39. (In Russ.) doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2022-30-10-33-39>

Author information:

✉ Grigoriy M. **Chuiko**, Dr. Sci. (Biol.), Head of the Laboratory of Physiology and Toxicology of Aquatic Animals, Chief Researcher, I.D. Papanin Institute for Biology of Inland Waters; e-mail: gchuiko@ibiw.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3334-7073>.

Viktor V. **Zakonov**, Dr. Sci. (Geogr.), Leading Researcher, Laboratory of Hydrology and Hydrochemistry, I.D. Papanin Institute for Biology of Inland Waters; e-mail: zak@ibiw.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1621-6108>.

Efim S. **Brodsky**, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory of Analytical Ecotoxicology, Chief Researcher, A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution; e-mail: eco-analit@mail.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3461-9840>.

Andrey A. **Shelepchikov**, Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Laboratory of Analytical Ecotoxicology, A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution; e-mail: eco-analit@mail.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6108-0409>

Author contributions: study conception and design: *Chuiko G.M.*; data collection: *Chuiko G.M., Zakonov V.V.*; analysis and interpretation of the results: *Chuiko G.M., Zakonov V.V., Brodsky E.S., Shelepchikov A.A.*; literature review: *Chuiko G.M.*; draft manuscript preparation: *Chuiko G.M.* All authors reviewed the results and approved the final version of the manuscript.

Compliance with ethical standards: Compliance with ethical standards; the study was approved at a meeting of the local ethics committee of the IBIW RAS (Protocol No.4 of 08.12.2020). Informed consent was obtained from all participants. Informed consent was obtained from all participants.

Funding: The work was carried out within the planned topic No.121050500046-8, with partial support from Russian Foundation for Basic Research grants (Nos. 00805-05-08 and 00572-05-12) and the Priority Volga Revival Project on the topic No. g/r AAAA-A18-118052590015-9.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Received: August 27, 2022 / Accepted: October 3, 2022 / Published: October 14, 2022

Введение. Последние несколько десятилетий в экотоксикологии повышенный интерес уделяется группе стойких органических загрязнителей (СОЗ) или т. н. «грязной дюжине». СОЗ относятся к классу хлорорганических соединений и обладают рядом специфических физико-химических и биологических свойств, которые позволяют причислить их к особо опасным экотоксикантам. К ним относятся высокая стойкость к физическим, химическим и биологическим факторам, способность переноситься на далекие расстояния атмосферным и водным путями от места их поступления и связанная с этим глобальная распространенность в окружающей среде, крайне низкая растворимость в воде, высокая способность к биоаккумуляции за счет высокой липофильности, многократно возрастающая по мере продвижения по трофической сети (биомагнификация); способность оказывать токсическое действие на организмы в крайне малых дозах и вызывать отдаленные биологические эффекты [1–3].

В 2001 г. в Стокгольме была принята Глобальная международная конвенция о запрещении производства и использования СОЗ¹, которую подписала Россия в 2002 г. и после ратификации в 2011 г. стала одним из ее участников. К СОЗ относятся, в частности, такие широко известные группы химических веществ, как полихлорированные бифенилы (ПХБ), дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и его метаболиты, гексахлорциклопексан (ГХЦП) и его изомеры, которые имеют широкое распространение в окружающей среде во всем мире, включая Россию [4].

Несмотря на то, что индустриально развитые страны в настоящее время прекратили производство и использование СОЗ, их до сих пор

обнаруживают в абиотических и биотических компонентах окружающей среды, где они продолжают циркулировать на глобальном уровне.

Вместе с тем в ряде регионов СОЗ до сих пор используются. В частности, в тропических странах Южной Африки, Южной Америки по рекомендации ВОЗ разрешено в исключительных случаях использовать ДДТ для борьбы с комарами, распространяющих такие тяжелые патологии, как малярия, лихорадка денге и лихорадка Зика, путем обработки им водных объектов.

Кроме того, возможно несанкционированное и неконтролируемое использование ХОП в слабо развитых странах, где отсутствует контроль за их содержанием в окружающей среде.

Все это делает поступление СОЗ во внешнюю среду и включение в глобальный атмосферный перенос актуальным [4–6].

Чтобы снизить уровень опасности СОЗ для окружающей среды и человека на современном этапе требуется организовать повсеместный мониторинг их пространственного распределения и решить задачу установления путей поступления и источников загрязнения ими водных объектов с целью дальнейшего его прекращения². Для решения этой задачи необходимо разделять свежее загрязнение СОЗ из локальных точечных источников и рассеянное, длительно циркулирующее в окружающей среде и выпадающее с атмосферными осадками с последующим терригенным склоновым стоком [4, 7].

Известно, что в окружающей среде каждый из СОЗ представляет собой смесь исходного вещества и продуктов его деградации с преобладанием первого. Попав однажды в окружающую среду в виде коммерческого продукта, имеющего

¹ Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях, 2001. [Электронный ресурс.] Режим доступа: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 10.08.2022 г.).

² Science for Environment Policy (2017). Persistent organic pollutants: towards a POPs-free future; Future Brief 19. Brief produced for the European Commission DG Environment. Bristol: Science Communication Unit, UWE. [Электронный ресурс.] Режим доступа: https://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/persistent_organic_pollutants_towards_pops_free_future_FB19_en.pdf (дата обращения: 10.08.2022 г.).

относительно постоянный качественный состав и токсические свойства, СОЗ могут значительное время циркулировать в ней без существенных изменений. Однако при более длительном нахождении во внешней среде представители разных СОЗ постепенно подвергаются трансформации, меняя свой состав и свойства в сторону увеличения доли продуктов деградации [7].

В водные объекты СОЗ могут поступать со сточными водами, путем терригенного стока с окружающих территорий и в результате атмосферных выпадений. Попадая в воду и будучи практически нерастворимы в ней, СОЗ быстро сорбируются на взвешенных органических и минеральных частицах и оседают на дно в зонах седиментации, накапливаясь в донных отложениях (ДО). По этой причине последние служат основным первичным звеном аккумуляции СОЗ во внутренних водных объектах [8–10]. Из ДО СОЗ поступают в бентосные организмы и далее по трофическим сетям передаются на их высшие уровни (рыбы, рыбоядные птицы, водные млекопитающие), включая человека [11–14]. В связи с вышеизложенным, объектом мониторинга СОЗ в водных объектах должны служить ДО, являющиеся местом их первичной аккумуляции и менее изменчивым компонентом водных экосистем. В России нормативы содержания СОЗ в ДО отсутствуют. Для разработки нормативов, организации экологического мониторинга и оценки экологического риска также необходимо классифицировать СОЗ по источникам поступления [4, 15].

Цель – определить количественный и качественный состав разных групп СОЗ (ПХБ, ДДТ, ГХЦГ) в ДО некоторых пресноводных объектов РФ и на основе полученных данных предложить методический подход для определения источников и путей их поступления.

Материалы и методы. Предметом исследования являлись 13 водных объектов четырех морфологических типов: большие проточные водохранилища, большие озера, малые болотные

озера и эстуарии рек, расположенные в разных географических зонах России (табл. 1).

Исследование проводилось в 2006–2018 гг. Для отбора ДО использовались дночерпатели Экмана – Берджи с площадью захвата 0,01 м² (с маломерного судна) или 0,025 м² (научно-экспедиционное судно большого тоннажа), позволяющие точно отбирать грунт с поверхностного горизонта 0–5 см [9], что дает возможность определять СОЗ, которые поступили в водный объект в недавнее время. Станции для отбора проб выбирались таким образом, чтобы обследовать всю площадь водного объекта, включая устьевые участки крупных притоков. Для анализа СОЗ на каждой станции в результате трехкратного подъема дночерпателя получали объединенную пробу илистых ДО, обладающих высоким содержанием органического вещества и наибольшей аккумулирующей способностью в отношении СОЗ, из которой после перемешивания отбирали необходимую навеску. Всего было отобрано и проанализировано 86 проб.

Пробы ДО высушивали на воздухе до постоянной массы и определяли в них содержание СОЗ методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (ХМС ВР) [16]. Анализы выполнялись в Лаборатории аналитической экотоксикологии ИПЭЭ РАН и в НПО «Тайфун». Определялись ДДТ и его метаболиты (ДДЕ, ДДД), α-, β- и γ-изомеры ГХЦГ, а также суммарное содержание гомологических групп конгенов ПХБ (1–10-хлорированные) [4].

Содержание СОЗ выражали в микрограммах на 1 кг сухой массы ДО (мкг/кг). Для оценки качественного состава ПХБ рассчитывали соотношение гомологических групп в пробе, для ХОП – коэффициенты $K = \text{ДДТ}/(\text{ДДЕ} + \text{ДДД})$ и $K = \gamma\text{-ГХЦГ}/(\alpha\text{-ГХЦГ} + \beta\text{-ГХЦГ})$ [4].

Результаты. При анализе источников поступления СОЗ в водные объекты исходили из факта, что каждый из них представляет смеси близких по структуре и химическому составу соединений, высокоустойчивых к действию внешних

Таблица 1. Характеристика исследованных водных объектов

Table 1. Characteristics of the studied water bodies

Водный объект / Water body	Тип / Type	Область, край / Region, territory	Кол-во станций / Number of stations
Рыбинское водохр. / Rybinsk Reservoir	Озерный / Lacustrine	Ярославская, Вологодская, Тверская / Yaroslavl, Vologda, Tver	32
Горьковское водохр. / Gorky Reservoir	Долинно-русловой / Valley and channel	Ярославская, Костромская, Ивановская, Нижегородская / Yaroslavl, Kostroma, Ivanovo, Nizhny Novgorod	33
оз. Неро / Nero Lake	Большое проточное / Large circulating water	Ярославская / Yaroslavl	6
оз. Пleshcheevo / Pleshcheevo Lake	Большое проточное / Large circulating water	Ярославская / Yaroslavl	2
оз. Воже / Vozhe Lake	Большое проточное / Large circulating water	Вологодская / Vologda	5
оз. Лача / Lacha Lake	Большое проточное / Large circulating water	Архангельская / Arkhangelsk	5
оз. Алексеевское / Alekseevskoe Lake	Малое болотное / Small swamp	Вологодская / Vologda	1
оз. Кишемское / Kishemskoe Lake	Малое болотное / Small swamp	Вологодская / Vologda	1
оз. Панское / Panskoe Lake	Малое болотное / Small swamp	Вологодская / Vologda	1
оз. Трабилловское / Trabilovskoe Lake	Малое болотное / Small swamp	Вологодская / Vologda	1
р. Раздольная / Razdol'naya River	Эстуарий / Estuary	Приморский / Primorsky	2
р. Суходол / Suhodol River	Эстуарий / Estuary	Приморский / Primorsky	1
р. Гладкая / Gladkaya River	Эстуарий / Estuary	Приморский / Primorsky	1

факторов. При локальном свежем поступлении их состав достаточно долгое время остается близким к исходному, т. к. медленно трансформируется в сторону увеличения содержания продуктов деградации, а пространственное распределение имеет характер постепенно снижающегося градиента суммарного содержания смеси без изменения ее состава. При поступлении с атмосферными осадками, когда исходное вещество достаточно долго циркулировало в окружающей среде и состав смеси подвергся существенной трансформации в сторону увеличения продуктов деградации, пространственное распределение носит рассеянный равномерный характер, а суммарное содержание смеси ниже, чем при локальном поступлении и близко к глобальным фоновым уровням.

Полученные результаты показывают, что СОЗ присутствуют в ДО во всех исследованных водных объектах, но отличаются по содержанию и качественному составу (табл. 2). Так, ПХБ в наибольшем количестве присутствуют в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища вблизи г. Череповца и на некотором расстоянии от него вниз по течению. При этом спектр гомологических групп ПХБ на этом участке близок к спектру коммерческих продуктов Совол и Aroclor 1254. Аналогичная картина наблюдается в двух точках Горьковского водохранилища: ниже г. Ярославля и ниже г. Кинешмы. На остальных участках обоих водохранилищ и всех остальных водных объектах содержание ПХБ сопоставимо или ниже, чем в Центральном плесе Рыбинского водохранилища, но спектр их гомологических групп смещен в сторону низкохлорированных конгенов.

Установлено, что суммарное содержание ХОП в малых озерах, озере Плещеево и в реках Дальнего Востока РФ в целом выше, чем в остальных исследованных водных объектах. ДДТ в наибольших количествах присутствуют в ДО реки Раздольной и чуть в меньших – в двух других исследованных дальневосточных реках и в двух малых озерах Вологодской области (Панское, Кишемское). При этом в составе ДО рек и малых озер ДДТ значительно преобладает по сравнению с продуктами его трансформации ($K = 2,2-2,6$), а на озере Плещеево наоборот доминируют продукты разложения ДДТ ($K = 0,03$).

Содержание ГХЦГ наиболее высокое в малых озерах, озере Плещеево и в Горьковском водохранилище. При этом в его составе преобладают продукты метаболической трансформации исходного вещества. В дальневосточных реках содержание ГХЦГ относительно низкое, но в его составе преобладает коммерческий продукт (γ -изомер или линдан). В остальных исследованных водных объектах ХОП присутствуют в существенно меньших количествах, и продукты метаболической деградации преобладают в их составе относительно исходного коммерческого вещества.

Представленные результаты позволяют сформулировать суть предлагаемого методологического подхода, который заключается: 1) в количественном и качественном определении каждой группы СОЗ в верхнем слое (0–5 см) ДО с содержанием органического вещества не менее 10 % общей массы; 2) анализе соотношения гомологических групп в составе ПХБ или исходного вещества и продуктов его трансформации для ХОП; 3) определении качественного и количественного

Таблица 2. Качественный состав и содержание СОЗ и их компонентов в донных отложениях водных объектов*

Table 2. The qualitative composition and levels of POPs and their components in bottom sediments of water bodies*

Водный объект / Water body	ΣПХБ / ΣPCB		ΣДДТ / ΣDDT		ΣГХЦГ / ΣHCH	
	С, мкг/кг / C, µg/kg	Соотношение / Ratio, %**	С, мкг/кг / C, µg/kg	К	С, мкг/кг / C, µg/kg	К
Рыбинское в-ще / Rybinsk Reservoir: **						
Шекснинский плес / Sheksna Reach	79–57300	1:16:55:25:3	2,7–27	< 0,1	0,2–0,8	< 0,1
Центральный плес / Central Reach	19–370	5:37:44:12:2	0,3–1,3	< 0,1	0,2	< 0,1
Волжский плес / Volga Reach	19–44	15:40:35: 10:1	2–5	< 0,1	0,4–2,7	0,4–0,8
Моложский плес / Mologa Reach	24–47	6:46:40: 7:1	0,01–2	< 0,1	0,01–0,11	< 0,1
Горьковское в-ще / Gorky Reservoir:						
Русловой участок / Channel section	18–56	21:29:32:18:0	2–5	0,01–0,26	1,3–1,9	0,01–0,26
Озерно-русловой участок / Lake and channel section	141–286	5:15:48:28:4	1–11	0,17–0,39	2,2–8,4	0,04–0,77
Озерный участок / Lake section	18–85	12:24:41:21:2	7–26	0,01–0,25	1,3–7,3	0,21–0,24
Оз. Неро / Nero Lake	13–28	18:33:33:15:1	1,8–5,3	0,11–0,18	0,39–1,30	0,28–0,35
Оз. Плещеево / Pleshcheevo Lake	27	8:33:44:12:3	4	0,03	9,7	0,04
Оз. Воже / Vozhe Lake	4–9	4:42:38:15:1	0,24–0,70	0,5–0,9	0,17–0,39	0,7–1,9
Оз. Лача / Lacha Lake	18–21	4:39:39:17:1	0,17–1,64	0,1–1,2	0,26–0,42	1,0–1,5
Оз. Алексеевское / Alekseevskoe Lake	158	7:33:48:11:1	7,0	0,8	5,8	0,4
Оз. Кишемское / Kishemskoe Lake	363	9:31:47:11:2	11,2	1,2	10,6	0,46
Оз. Панское / Panskoe Lake	250	15:27:34:14:10	5,6	4,0	7,5	0,74
Оз. Трабильское / Trabilovskoe Lake	168	8:25:41:20:6	5,1	0,4	9,1	0,37
Р. Раздольная / Razdol'naya River****	17–33	7:36:46:10:1	40,5–44,7	2,8–3,3	2,0–2,2	2,2–2,6
Р. Суходол / Sukhodol River****	12	2:27:59:12:1	12,9	2,1	0,4	2,3
Р. Гладкая / Gladkaya River****	7	16:32:44: 9:1	6,3	1,3	0,5	3,0
Арохлор 1254 / Aroclor 1254		1:16:57:25:1			–	
Совол / Sovol		1:23:53:22:1			–	

Примечание: * – таблица взята из [4]; ** – соотношение гомологических групп 3ХБ:4ХБ:5ХБ:6ХБ:7ХБ, % от суммарного содержания ПХБ; *** – более детально данные представлены в [9]; **** – более детально данные представлены в [17].

Notes: * the table is quoted from [4]; ** the ratio of homologous groups 3CB:4CB:5CB:6CB:7CB, % of total PCBs; *** the data are presented in detail in [9]; **** the data are presented in detail in [17].

характера пространственного распределения разных групп СОЗ по акватории водного объекта.

Обсуждение. Обладая высокой гидрофобностью, СОЗ практически не растворяются в воде, присутствуя в водной среде в нано- или пикограммовых концентрациях. Поступая в водные объекты, они быстро сорбируются на взвешенных частицах. С ними СОЗ переносятся течением на разные расстояния и оседают на дно, аккумулируясь в ДО в зонах повышенной седиментации. Максимальной способностью аккумулировать СОЗ обладают илистые ДО с относительно высоким содержанием органического вещества (ОВ) $\geq 10\%$. В донных грунтах с более низким содержанием ОВ (в основном это песчанистые и песчано-галечные) даже при наличии близко расположенного локального источника поступления аккумуляция СОЗ фактически отсутствует [4, 18].

Количественное содержание и качественный состав СОЗ в поверхностном (0–5 см) горизонте ДО наиболее точно отражают их текущее поступление в водный объект за последние 1–3 года независимо от его пути, когда они еще не успели подвергнуться метаболической трансформации. В более глубоких горизонтах присутствуют СОЗ, поступившие в водный объект значительно раньше. Дальнейшая судьба СОЗ в водном объекте связана с их захоронением в ДО, с одной стороны, и с их миграцией по трофическим сетям, испарением и глобальным атмосферным переносом – с другой. При захоронении в ДО на горизонте свыше 20 см миграция СОЗ по трофическим сетям практически исключена в связи с отсутствием гидробионтов на этих глубинах. На горизонтах свыше 20 см СОЗ, как правило, находятся в анаэробных условиях и медленно подвергаются микробиологическому редуцированию дехлорированию [4].

Например, для ПХБ известно, что период полураспада их конгенов в окружающей среде находится в обратной зависимости от степени их хлорирования и составляет для воздуха от 1 недели до 6 лет, для воды – от 8 месяцев до 6 лет, для почвы и донных отложений – от 2 до 6 лет. [3]. В связи с высокой устойчивостью ПХБ к действию абиотических факторов основную роль в их трансформации в водоемах играют процессы микробиологической деградации. Существует два основных типа микробиологического разложения ПХБ: аэробное (окислительное) разложение и анаэробное (восстановительное) дехлорирование. Первому процессу, происходящему в верхних слоях и на поверхностной пленке ДО, подвергаются, в основном, низкохлорированные конгенеры. В результате в среде накапливаются высокохлорированные конгенеры. Второй процесс происходит в более глубоких слоях ДО и направлен на восстановительное дехлорирование высокохлорированных конгенов, из-за чего в профиле ПХБ начинают преобладать низкохлорированные конгенеры. В дальнейшем они могут подвергаться аэробной деградации. Начиная с 4- и 5-хлорированных конгенов и выше, ПХБ практически не поддаются биологической деградации. Аналогичные процессы трансформации отмечены и для других СОЗ.

Анализ полученных результатов, проведенный в этом исследовании, и опубликованных ранее [4] показывает, что в последние годы атмосферные осадки в большинстве случаев являются основным

путем поступления СОЗ в исследованные водные объекты. Об этом свидетельствует уменьшение в верхних слоях ДО содержания высокохлорированных гомологических групп в профиле ПХБ и увеличение содержания продуктов метаболической трансформации ДДТ и ГХЦГ ($K < 1$) относительно исходных коммерческих продуктов, наряду с их равномерным пространственным распределением по акватории.

Анализ отдельных групп СОЗ показывает, что Шекснинский плес Рыбинского и озерно-русловой участок Горьковского водохранилища, а также реки Суходол характеризуется наличием локальных источников поступления ПХБ. Доказательством этого служит малоизмененный профиль гомологических групп ПХБ по сравнению с коммерческими смесями Aroclor 1254 и Совол, которые чаще всего использовались в СССР и затем в РФ, а также градиентный характер их пространственного распределения и высокие уровни в ДО водных объектов [4].

Можно предположить, что адсорбированная на взвешенном веществе коммерческая смесь ПХБ из локального источника поступает в водный объект. Далее взвешенные частицы переносятся вниз по течению, постепенно оседая на дно. Причем большая часть крупных взвешенных частиц оседает в начале транспортировки. Поэтому в ДО преобладает доля ПХБ с непретворенным профилем. По мере удаления от локального источника поступления концентрация взвешенного вещества в воде и, как следствие, доля ПХБ с нетрансформированным профилем в ДО снижается. Еще ниже по течению содержание ПХБ в ДО, поступающих из этого источника, становится сравнимым или меньшим относительно содержания смеси ПХБ, поступившей в водоем с атмосферными осадками. Поскольку «атмосферная» смесь ПХБ уже значительно трансформирована в сторону дехлорирования из-за многолетней глобальной циркуляции в окружающей среде, суммарный состав ПХБ будет отличаться от профиля коммерческой смеси из локального источника. Количественное соотношение этих двух типов смесей определяет в итоге суммарный профиль гомологических групп ПХБ в ДО на той или иной части водоема. Если большую долю составляют гомологические группы 5-ХБ и с более высокой степенью хлорирования, то коммерческая смесь из местных источников формирует профиль ПХБ в ДО. Если преобладает доля 4-ХБ и менее хлорированных, то профиль ПХБ в ДО формируется за счет атмосферных осадков и терригенного стока с водосбора. Похожий, но несколько отличающийся подход ранее использовался для выявления источников поступления ПХБ в водный объект [19] и при оценке источников загрязнения ПХБ воздушного пространства на различных территориях [15, 20].

Следует особо отметить, что в малых озерах и в Центральном плесе Рыбинского водохранилища загрязнение ДО ПХБ имеет особый характер: здесь нет расположенных рядом локальных источников их поступления, но при этом их содержание относительно высокое, хотя профиль заметно смещен в сторону повышения в нем доли низкохлорированных гомологических групп. Одним из объяснений данного феномена может быть концентрирование ПХБ с трансформированным профилем из атмосферных осадков в относительно

небольшом малом озере при их поступлении с больших водосборных площадей. В большом по площади акватории Рыбинском водохранилище такое концентрирование наблюдается лишь на небольшом, наиболее глубоководном озерном участке Центрального плеса, куда поступают водные массы с остальных плесов и где происходит их смешение, в результате чего наблюдается замедление течений и процессы седиментации взвешенного вещества идут здесь наиболее активно. Вместе со взвешиваемыми в ДО накапливаются и СОЗ с трансформированным профилем, поступившие в водохранилище с выпавшими на акваторию и прилегающие к нему водосборные территории атмосферными осадками.

Для ХОП выявлены сходные закономерности. Так, превышение исходного продукта ДДТ относительно его метаболитов ($K > 1$) наблюдается в эстуариях исследованных рек Дальнего Востока, что позволяет говорить о наличии в их верхнем течении существующих до настоящего времени локальных источников поступления этого пестицида в водный объект. Такая же картина наблюдается в двух малых озерах Вологодской области, Панском и Кишемском, и одном крупном озере Лача в Архангельской области. Что также указывает на существование локальных источников ДДТ, расположенных вблизи акватории этих озер.

Для ГХЦГ относительно высокое содержание его γ -изомера, являющегося исходным коммерческим продуктом (коммерческое название линдан), по сравнению с другими изомерами, образующимися в результате его метаболической трансформации, обнаружено в эстуариях рек Раздольная, Гладкая и Суходол на Дальнем Востоке и двух крупных озерах Воже (Архангельская обл.) и Лача (Вологодская обл.). Следует подчеркнуть, что особенностью исследованных водных объектов является более высокое суммарное содержание ХОП в малых озерах Вологодской области и в реках Дальнего Востока по сравнению с водохранилищами и большими озерами. Причины этого, видимо, разные. В малых озерах это связано с концентрированием в них ХОП «атмосферного» происхождения аналогично ПХБ, а в дальневосточных реках – с их текущим использованием в качестве пестицидов [17].

Сравнение долей исследованных групп СОЗ в их суммарном содержании в ДО водных объектов, полученных разными исследователями, показывает, что ПХБ преобладают в европейской части РФ [9, 18, 21] и Юго-Западной Сибири [22], а в дальневосточном регионе доли всех СОЗ близки или у ХОП они выше [17]. Все это свидетельствует о разной антропогенной нагрузке и путях ее поступления в исследованные водные объекты в этих регионах как с количественной, так и с качественной точки зрения.

Заключение. Таким образом, проведенное исследование показывает, что предложенный методологический подход может успешно применяться для установления путей поступления СОЗ в водные объекты. При этом необходимым условием его использования являются следующие требования: а) отбор верхнего слоя (0–5 см) ДО; б) отбор листовых ДО с содержанием органического вещества не менее 10 % общей массы; в) определение для каждой группы (ПХБ, ДДТ, ГХЦГ) общего суммарного содержания входящих в нее соединений и отдельно исходного вещества и продуктов его трансформации (соответственно

гомологические группы ПХБ, ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ); г) определение качественного и количественного характера пространственного распределения разных групп СОЗ по акватории водного объекта.

Работа выполнена в рамках плановой темы № г/р 121050500046-8, при частичной поддержке грантов РФФИ (№ 08-05-00805, 12-05-00572) и приоритетного проекта «Оздоровление Волги» по теме № г.р. АААА-А18-118052590015-9.

Список литературы

1. Цыганков В.Ю., Боярова М.Д., Лукьянова О.Н. Химические и экологические аспекты стойких органических загрязняющих веществ: учеб. пособие; издание 2-е, исправленное, дополненное. Владивосток: Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского, 2015. 119 с.
2. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколога-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: ВИНМ, 2004. 323 с.
3. Urbaniak M. Polychlorinated biphenyls: Sources, distribution and transformation in the environment – A literature review. *Acta Toxicologica*. 2007;15(2):83–93.
4. Чуйко Г.М. Методологический подход при определении районов водных объектов, загрязненных СОЗ (ПХБ, ДДТ, ГХЦГ) из организованных локальных стоков и рассеянных источников // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов: труды VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Пермь, 27–30 мая 2021 года. Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2021. С. 387–392.
5. PCB in the Russian Federation: Inventory and Proposals for Priority Remedial Actions. Executive Summary of the report of Phase 1: Evaluation of the Current Status of the Problem with Respect to Environmental Impact and Development of Proposals for Priority Remedial Actions of the Multilateral Cooperation Project on Phase-out of PCB Use, and Management of PCB-contaminated Wastes in the Russian Federation. AMAP Report 2000:3. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. Accessed October 1, 2022. <http://hdl.handle.net/11374/723>
6. Speranskaya O, Tsitsler O. Russian Federation Country Situation Report: Persistent Organic Pollutants: Review of the Situation in Russia. English Summary. IPER. 2004:10. Accessed October 1, 2022. https://ipen.org/sites/default/files/documents/4rus_russia_country_situation_report_summary-en.pdf
7. Чуйко Г.М. Современный подход для определения районов водных объектов, загрязненных СОЗ (ПХБ, ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ) из организованных локальных стоков и неорганизованных диффузных источников // Международная конференция «Пресноводные экосистемы – современные вызовы». Иркутск, 10–14 сентября, 2018 года: Тезисы докладов и стеновых сообщений / Иркутск: ООО «Мегапринт», 2018. С. 125.
8. Tlili K, Labadie P, Alliot F, Bourges C, Desportes A, Chevreuil M. Influence of hydrological parameters on organohalogenated micropollutant (polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls) behaviour in the Seine (France). *Arch Environ Contam Toxicol*. 2012;62(4):570–578. doi: 10.1007/s00244-011-9734-3
9. Чуйко Г.М., Законнов В.В., Морозов А.А., Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Фешин Д.Б. Пространственное распределение и качественный состав полихлорированных бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ХОП) в донных отложениях и леще (*Abramis brama* L.) Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. 2010. № 2. С. 98–108.
10. Li Y, Jiang T, Jing L, Ni L, Hua J, Chen Y. Characteristics and risk assessment of PCBs in drinking water source reservoirs of the Zhoushan Islands, East China. *Lake Reserv Manag*. 2014;30(3):273–284. doi: 10.1080/10402381.2014.924606
11. Burkhard LP, Mount DR, Highland TL, et al. Evaluation of PCB bioaccumulation by *Lumbriculus variegatus* in field-collected sediments. *Environ Toxicol Chem*. 2013;32(7):1495–1503. doi: 10.1002/etc.2207

12. Yu J, Wang T, Han S, Wang P, Zhang Q, Jiang G. Distribution of polychlorinated biphenyls in an urban riparian zone affected by wastewater treatment plant effluent and the transfer to terrestrial compartment by invertebrates. *Sci Total Environ.* 2013;463–464:252–257. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.006
13. You J, Landrum PF, Trimble TA, Lydy MJ. Availability of polychlorinated biphenyls in field-contaminated sediments. *Environ Toxicol Chem.* 2007;26(9):1940–1948. doi: 10.1897/07-029R.1
14. Chuiko GM, Tomilina II, Brodsky ES, et al. Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCB) associated with bottom sediments in larvae of *Chironomus riparius* Meigen. *Limnologia.* 2021;90:125912. doi: 10.1016/j.limno.2021.125912
15. Hogarh JN, Seike N, Kobara Y, Carboo D, Fobil JN, Masunaga S. Source characterization and risk of exposure to atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs) in Ghana. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2018;25(17):16316–16324. doi: 10.1007/s11356-018-2090-3
16. Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Жильников В.Г., Фешин Д.Б. Определение полихлорированных бифенилов и пестицидов в объектах окружающей среды и биоматериалах методом хроматомасс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 245–258.
17. Лукьянова О.Н., Бродский Е.С., Чуйко Г.М. Стойкие органические загрязняющие вещества в донных отложениях эстуарных зон трех рек залива Петра Великого (Японское море) // Вестник ТюмГУ. 2012. № 12. С. 119–126.
18. Герман А.В., Законнов В.В. Аккумуляция полихлорированных бифенилов в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища // Водные ресурсы. 2003. Т. 30. № 5. С. 571–575.
19. Jin R, Park S-U, Park J-E, Kim J-G. Polychlorinated biphenyl congeners in river sediments: Distribution and source identification using multivariate factor analysis. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2012;62(3):411–423. doi: 10.1007/s00244-011-9722-7
20. Uraki Y, Suzuki S, Yasuhara A, Shibamoto T. Determining sources of atmospheric polychlorinated biphenyls based on their fracturing concentrations and congener compositions. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2004;39(11-12):2755–2777. doi: 10.1081/ESE-200033689
21. Островская Е.В., Асаева К.И., Коршенко А.Н. и др. Загрязнение донных отложений Северо-Западной части Каспийского моря углеводородами и стойкими органическими загрязнителями // Юг России: экология, развитие. География и геоэкология. № 4, 2014. С. 229–231.
22. Ширапова Г.С., Батоев В.Б., Вялков А.И. и др. Геоэкологическая оценка загрязнения озера Гусинского стойкими органическими загрязнителями // Вестник Бурятского государственного университета. 2012. № S2. С. 280–283.
6. Speranskaya O, Tsitser O. Russian Federation Country Situation Report: Persistent Organic Pollutants: Review of the Situation in Russia. English Summary. IPEP. 2004:10. Accessed October 1, 2022. https://ipen.org/sites/default/files/documents/4rus_russia_country_situation_report_summary-en.pdf
7. Chuiko GM. [Modern approach for the determination of areas of water bodies contaminated with POPs (PCB, DDT and its metabolites, HCCH isomers) from organized local sources and diffusive runoff.] In: *Freshwater Ecosystems – Key Problems: Proceedings of the International Conference, Irkutsk, September 10–14, 2018.* Irkutsk: Megaprint Publ.; 2018:125. (In Russ.)
8. Tlili K, Labadie P, Alliot F, Bourges C, Desportes A, Chevreuil M. Influence of hydrological parameters on organohalogenated micropollutant (polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls) behaviour in the Seine (France). *Arch Environ Contam Toxicol.* 2012;62(4):570–578. doi: 10.1007/s00244-011-9734-3
9. Chuiko GM, Zakonnov VV, Morozov AA, Brodskii ES, Shelepchikov AA, Feshin DB. Spatial distribution and qualitative composition of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in the bottom sediments and bream (*Abramis brama L.*) from the Rybinsk Reservoir. *Inland Water Biology.* 2010;3(2):193–202.
10. Li Y, Jiang T, Jing L, Ni L, Hua J, Chen Y. Characteristics and risk assessment of PCBs in drinking water source reservoirs of the Zhoushan Islands, East China. *Lake Reserv Manag.* 2014;30(3):273–284. doi: 10.1080/10402381.2014.924606
11. Burkhard LP, Mount DR, Highland TL, et al. Evaluation of PCB bioaccumulation by *Lumbriculus variegatus* in field-collected sediments. *Environ Toxicol Chem.* 2013;32(7):1495–1503. doi: 10.1002/etc.2207
12. Yu J, Wang T, Han S, Wang P, Zhang Q, Jiang G. Distribution of polychlorinated biphenyls in an urban riparian zone affected by wastewater treatment plant effluent and the transfer to terrestrial compartment by invertebrates. *Sci Total Environ.* 2013;463–464:252–257. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.006
13. You J, Landrum PF, Trimble TA, Lydy MJ. Availability of polychlorinated biphenyls in field-contaminated sediments. *Environ Toxicol Chem.* 2007;26(9):1940–1948. doi: 10.1897/07-029R.1
14. Chuiko GM, Tomilina II, Brodsky ES, et al. Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCB) associated with bottom sediments in larvae of *Chironomus riparius* Meigen. *Limnologia.* 2021;90:125912. doi: 10.1016/j.limno.2021.125912
15. Hogarh JN, Seike N, Kobara Y, Carboo D, Fobil JN, Masunaga S. Source characterization and risk of exposure to atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs) in Ghana. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2018;25(17):16316–16324. doi: 10.1007/s11356-018-2090-3
16. Shelepchikov AA, Brodsky ES, Jilnikov VG, Feshin DB. Determination of polychlorinated biphenyls and pesticides in the environment and biomaterials by gas chromatography/high resolution mass spectrometry. *Mass-Spectrometriya.* 2008;5(4):245–258. (In Russ.)
17. Лукьянова ОН, Бродский ЕС, Чуйко ГМ. Persistent organic pollutants in the benthic deposits of the estuarine zones of three rivers in Peter the Great Bay (Sea of Japan). *Vestnik Tyumenskogo Gosudarstvennogo Universiteta.* 2012;(12):108–115. (In Russ.)
18. German AV, Zakonnov VV. Accumulation of polychlorinated biphenyls in the Sheksninskii Pool of the Rybinsk Reservoir. *Vodnye Resursy.* 2003;30(5):524–528.
19. Jin R, Park S-U, Park J-E, Kim J-G. Polychlorinated biphenyl congeners in river sediments: Distribution and source identification using multivariate factor analysis. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2012;62(3):411–423. doi: 10.1007/s00244-011-9722-7
20. Uraki Y, Suzuki S, Yasuhara A, Shibamoto T. Determining sources of atmospheric polychlorinated biphenyls based on their fracturing concentrations and congener compositions. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2004;39(11-12):2755–2777. doi: 10.1081/ESE-200033689
21. Ostrovskaya EV, Asaeva KI, Korshenko AN, et al. The pollution of the bottom sediments in the North-Western part of the Caspian Sea hydrocarbons and persistent organic pollutants. *Yug Rossii: Ekologiya, Razvitiye.* 2014;9(4):129–131. (In Russ.)
22. Ширапова ГС, Батоев ВБ, Вялков АИ, Морозов СВ. The geoecological assessment of Lake Gusinoe persistent organic pollutants by persistent organic pollutants. *Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo Universiteta.* 2012;(S2):280–283. (In Russ.)

References

1. Tsygankov VYu, Boyarova MD, Lukyanova ON. [Chemical and Environmental Aspects of Persistent Organic Pollutants: A Manual.] 2nd ed. Vladivostok: Admiral G.I. Nevelskoy Maritime State University Publ.; 2015. (In Russ.)
2. Maistrenko VN, Klyuev NA. [Environmental and Analytical Monitoring of Persistent Organic Pollutants.] Moscow: VINOM; 2004. (In Russ.)
3. Urbaniak M. Polychlorinated biphenyls: Sources, distribution and transformation in the environment – A literature review. *Acta Toxicologica.* 2007;15(2):83–93.
4. Chuiko GM. Methodological approach for determining areas of water bodies contaminated with POPs (PCBs, DDT, HCCH) from organized local runoff and diffuse sources. In: *Modern Problems of Reservoirs and Their Catchments: Proceedings of the 8th All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation, Perm, May 27–30, 2021.* Perm: Perm State National Research University Publ.; 2021:387–392. (In Russ.)
5. PCB in the Russian Federation: Inventory and Proposals for Priority Remedial Actions. Executive Summary of the report of Phase 1: Evaluation of the Current Status of the Problem with Respect to Environmental Impact and Development of Proposals for Priority Remedial Actions of the Multilateral Cooperation Project on Phase-out of PCB Use, and Management of PCB-contaminated Wastes in the Russian Federation. AMAP Report 2000:3. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. Accessed October 1, 2022. http://hdl.handle.net/11374/723

