

ПРОЦЕССЫ СЕДИМЕНТАЦИИ и аккумуляция полихлорированных **БИФЕНИЛОВ В РУСЛЕ** р. Шексна в пределах г. Череповец

Приведены данные по скорости седиментации, физико-химическим показателям и уровню аккумуляции полихлорированных бифенилов (ПХБ) в отдельных слоях донных отложений (ДО) из затопленного русла р. Шексна в пределах г. Череповец. Суммарная концентрация ПХБ в верхнем 5-см слое ДО составляет 461,3 нг/г сухого веса, глубокие слои ДО содержат 251,2 нг/г ПХБ. Делается вывод о продолжающемся поступлении ПХБ со сточными водами г. Череповец в Шекснинский плес Рыбинского водохранилища.



Введение

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – опасные токсиканты, загрязнение которыми окружающей среды носит глобальный характер и требует постоянного контроля. Фоновый уровень загрязнения ПХБ обычно не представляет угрозы для жизнедеятельности животных и человека, однако экологический риск, обусловленный наличием этих токсикантов, многократно возрастает в районах, подверженных воздействию локальных источников, в роли которых выступают чаще всего крупные промышленные предприятия. В бассейне Верхней Волги таким источником ПХБ является Череповецкий промышленный комплекс, расположенный на берегу Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища [1]. Изучение загрязнения ПХБ Рыбинского водохранилища проводится с 1989 г. За это время были выявлены источники поступления токсикантов в водоем и их распределение в элементах экосистемы [2, 3]. Основной массив данных был получен в виде «суммы ПХБ» без определения отдельных конгенов. Это создавало определенные трудности как в правильности оценки уровня загрязнения, так и в его экотоксикологической интерпре-

А.В. Герман*,

кандидат биологических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

В.В. Законнов,

доктор географических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

тации. Другим важным основанием продолжения работы по изучению загрязнения ПХБ донных отложений (ДО) в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища служила необходимость оценки эффективности предпринятых усилий по прекращению поступления ПХБ со стоками ОАО «Северсталь».

Задачей данной работы было проведение конгенерспецифического анализа содержания ПХБ в ДО русла р. Шексна в пределах г. Череповец с целью оценки интенсивности их загрязнения за период с начала существования Рыбинского водохранилища по настоящее время.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования были использованы серые глинистые илы, залегающие на глубине более 10 м и содержащие большое количество органического вещества, обуславливающего их высокую аккумуляционную способность к накоп-

* Адрес для корреспонденции: gera@yaroslavl.ibiw.ru

лению ПХБ. Проба грунта отбиралась с помощью трубки ГОИН-1 (Государственного океанографического института) на стандартной станции (русло р. Шексна против устья р. Кошта). Толщина керна измерялась в 1955, 1992 и 2007 гг., что позволило оценить изменение интенсивности седиментации во времени. В поднятой колонке грунта в 2007 г. анализировался верхний 5-см слой ила, характеризующий современный уровень аккумуляции ПХБ и слой 40–45 см, отражающий загрязнение донных осадков на начальных этапах их формирования.

Идентификация типа ДО проводилась методом гранулометрического анализа сырых проб на электромагнитной просеивающей машине «Analysette-3» (Германия) с насадкой прецизионных микросит (мокрый рассев). Органическое вещество определяли методом прокаливания [4]. Анализ проб на содержание ПХБ производили в соответствии с аттестованной методикой [5]. К 3 г высушенного и измельченного грунта добавляли смесь диоксиноподобных и индикаторных ^{13}C -изотопномеченых стандартов ПХБ (MBP-MXE и WP-LCS, *Wellington Laboratories*) и проводили экстракцию 50 мл смеси толуол:ацетон (9:1 об) в системе для высокоэффективной жидкостной экстракции. Экстракты очищали на колонке, состоящей из слоев силиката калия и силикагеля, импрегнированного 44 % серной кислотой, разделенных безводным сульфатом натрия и на колонке с активированной щелочной окисью алюминия и силикагелем. Полученный раствор пропускали через микроколонку с металлической медью, добавляли 10 мкл тридекана и упаривали до этого объема.

Анализ проводили на хромато-масс-спектрометрической установке высокого разреше-

А.А. Шелепчиков,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

Д.Б. Фешин,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

Е.С. Бродский,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук

ния Thermo Quest Finnigan MAT 95XP / HP 6890 Plus, колонка J&W DB 5ms диаметром 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм, длина колонки 30 м. Масс-спектры получали при ионизации электронным ударом при энергии электронов 60 эВ, токе эмиссии 1 мА, разрешение около 10000.

Результаты и их обсуждение

Вследствие низкой растворимости в воде ПХБ быстро адсорбируются на взвешях и осаждаются в непосредственной близости от мест поступления в водоем. Керн ДО, отобранный в русле р. Шексна напротив устья р. Кошта, характеризует суммарное поступление загрязняющих веществ с территории г. Череповец (рис. 1).

Все основные места поступления сточных вод находятся выше по течению р. Шексна или на берегах рр. Кошта, Ягорба и Серовка. Процессу осаждения взвесей способствуют сгонно-нагонные денивеляции, которые приводят к образованию зон с обратными уклонами водной поверхности и возвратными градиентными течениями, что обуславливает, в свою очередь, низкие скорости стоковых течений, максимальные в весенний период (0,3–0,4 м/с) и снижающиеся в июле – сентябре до 0,05–0,15 м/с.

Формирование ДО малых и средних рек, находящихся в зонах переменного подпора, носит сезонный характер. Так, накопившись в осенне-зимний период, они практически полностью смываются во время половодья.

↓ **Рис. 1.** Карта-схема Рыбинского водохранилища. 1 – место отбора пробы ДО.

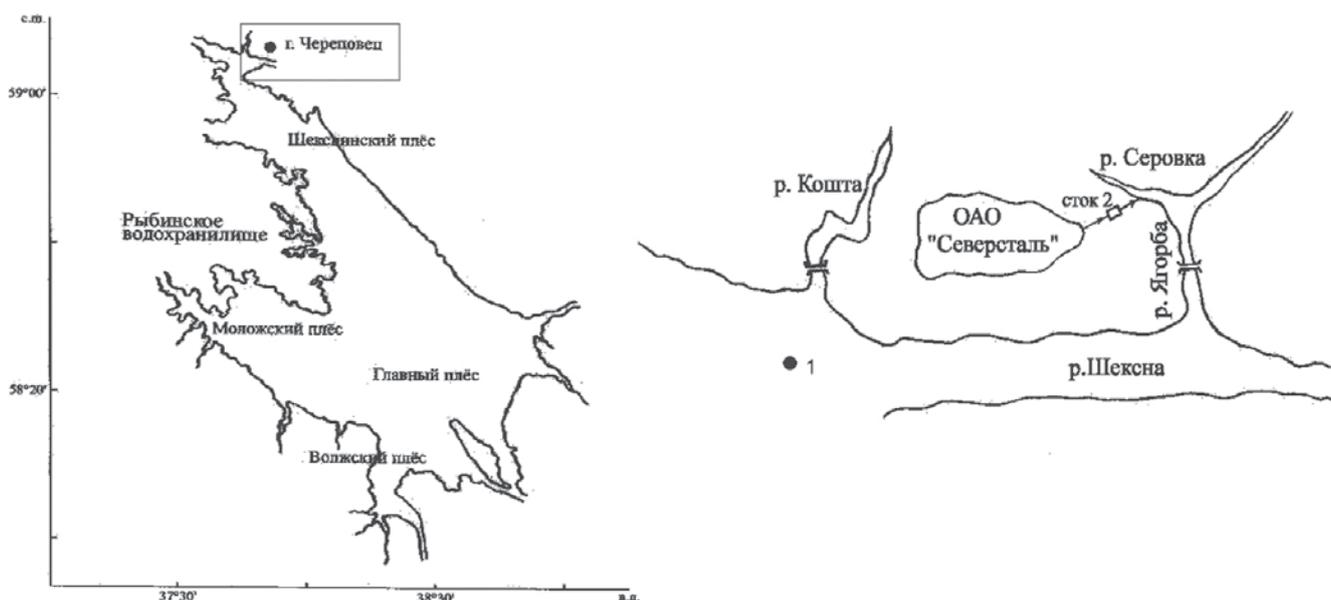


Таблица 1

Интенсивность илонакопления на станции русло р. Шексна

Период, годы	Тип грунта	Средняя толщина, см	Площадь, км ²	Объем, млн. м ³	Объемная масса, т/м ³	Масса, млн. т	Скорость седиментации в год		
							мм	тыс. т	кг/м ²
1941–1955	Песчанистый ил	20,0	3,4	6,8	0,40	0,3	14,3	21,4	6,3
1955–1992	Глинистый ил	19,0	6,4	12,2	0,30	0,4	5,1	10,8	1,7
1992–2007	Глинистый ил	6,0	6,4	3,8	0,25	0,1	4,0	6,7	1,0
Всего	Илы	45,0	6,4	22,8	0,35	0,8	6,8	12,1	1,9

Таблица 2

Физико-химические показатели керна грунта на станции русло р. Шексна (%)

Годы	Гранулометрический состав, мм									ОВ	ПХБ, нг/г
	2–1	1–0,5	0,5–0,2	0,2–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,001	<0,001	d _{cp}		
1955	0,0	0,0	4,2	17,1	50,4	2,2	24,1	2,0	0,08	19,1	251,2
1992	0,0	0,0	0,0	3,8	12,7	13,3	65,0	5,2	0,03	25,6	360,0
2007	0,5	0,6	3,5	9,4	12,3	63,3	7,0	3,4	0,06	9,9	461,3

Примечание. d_{cp} – средний диаметр частиц, мм, ОВ – органическое вещество.

Иная картина наблюдается в крупных реках, подтопленных водохранилищами – здесь происходит непрерывный седиментационный процесс. Скорость седиментации в затопленном русле р. Шексна за период 1941–1955 гг. составила в среднем 14,3 мм/год (максимум в первые три года – до 17 мм/год), за счет чего был сформирован начальный 20 см слой отложений, представленный песчанистым илом (табл. 1).

После создания в 1963 г. Шекснинского водохранилища (мутность в реке уменьшилась с 42 до 4 г/м³) интенсивность седиментации постепенно снизилась до 5,1–4,0 мм/год. Были сформированы последующие слои, толщиной 19 и 6 см, состоящие из глинистого ила.

Содержание органического вещества, в значительной мере обуславливающего способность ДО к аккумуляции ПХБ, было наиболее высоким в первые два десятилетия существования водохранилища, в период интенсивного размыва затопленных почв (табл. 2). В дальнейшем доля органического вещества в ДО снижалась, хотя при аномально высоких уровнях воды в 1991–1992 гг. его количество оказалось максимальным. К настоящему времени свежевывавшие осадки содержат почти в два раза меньше органического вещества по сравнению с начальным периодом.

Изучение возможных источников поступления ПХБ, проведенное в 1990–1993 гг., показало, что наиболее интенсивно загрязнена вода р. Серовка, принимающие сток № 2 Череповецкого металлургического комбината. Сформировавшиеся на этом участке чер-

ные илы антропогенного происхождения содержали до 13,9 мкг/г ПХБ. Значительно меньшие концентрации ПХБ были обнаружены в ДО р. Кошта. Здесь источниками ПХБ также могли служить многочисленные места выпуска сточных вод комбината и ряда других предприятий. Закрытие в 1996 г. стока № 2 повлекло за собой на следующий год снижение концентрации ПХБ в ДО устья р. Серовка до 0,4 мкг/г сухой массы, а в месте непосредственного поступления стока № 2 – до 0,006 мкг/г. Содержание ПХБ в наносах рек Шексна и Ягорба, а также в глубоководных участках бывшего русла р. Шексна ниже о. Ваганиха колебалось в пределах от 0,135 до 1,100 мкг/г, т. е. практически осталось на уровне 1990–1993 гг. [3].

При скорости седиментации 4,0 мм/год за период с 1992 по 2007 гг. в русле р. Шексна в

Таблица 3

Результаты конгенерспецифического определения содержания ПХБ (нг/г) в отдельных слоях керна

ПХБ	Толщина слоя ДО, см		ПХБ	Толщина слоя ДО, см	
	0–5	40–45		0–5	40–45
28	2,079	3,076	105	19,160	9,996
52	13,691	5,236	138	59,472	24,513
70	26,092	13,409	156	3,926	2,162
99	23,729	12,461	157	0,991	0,597
101	35,912	15,168	169	0,0002	0,0002
110	62,271	43,374	167	1,433	0,865
118	46,303	23,155	180	6,901	3,438
126	0,050	0,033	189	0,114	0,064
153	68,648	32,867	170	4,570	2,280

пределах г. Череповец сформировался новый слой ДО мощностью 6 см. Суммарное количество ПХБ в верхнем 5-см слое составило 461,3 нг/г сухого веса, что сравнимо с величинами, наблюдаемыми в 1990–1993 гг. (табл. 2). Учитывая то, что в предыдущие годы состав ПХБ оценивался приблизительно по степени сходства со стандартными смесями различных Арохлоров, особый интерес представляют результаты конгенер-специфического определения с применением ^{13}C -меченных конгенеров (табл. 3).

Более половины суммарного количества определяемых стандартных ПХБ представлено пента-ХБ (ПХБ 101, 105, 110, 118 и 126). Содержание тетра-ХБ (ПХБ 52 и 70) и гекса-ХБ (ПХБ 138, 153, 157, 167 и 169) примерно одинаково (23,1 и 21,4 %, соответственно). Наименьший вклад в суммарную концентрацию вносят три-ХБ (ПХБ 28) и гепта-ХБ (ПХБ 170, 180 и 189). По степени токсичности основное место занимают среднетоксичные конгенеры фенобарбиталового (ПХБ 99, 101, 153, 180 и 190) и смешанного типа (ПХБ 118, 105, 156, 157, 167 и 189). Концентрация конгенеров с высокой потенциальной токсичностью, метаболически сходных с 3-метилхолантеном (ПХБ 126 и 169) сравнительно невелика [6]. Суммарный коэффициент токсичности (I-ТЕФ) составляет 14,03. В слое 15–20 см, датированном 1950–1955 гг., суммарная концентрация ПХБ составляет 251,2 нг/г. В отличие от верхнего слоя керна здесь наблюдается повышение абсолютного и относительного содержания трихлорбифенилов. Эта особенность ранее была характерна для ПХБ, поступа-

вших со стоком № 2 [7]. Высокая степень сходства конгенерного состава ПХБ верхних и нижних слоев позволяет предположить отсутствие выраженных процессов их разложения. Пониженное содержание ПХБ в глубоких слоях ДО обусловлено более высокой степенью «разбавления» взвешенным веществом в период интенсивного осадконакопления, хотя нельзя исключать и возможную более низкую их концентрацию в сточных водах.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод о продолжающемся поступлении ПХБ в р. Шексна и далее в Шекснинский плес Рыбинского водохранилища. Их конгенерный состав сходен с применявшимися в промышленности техническими смесями Совол и Совтол с примесью изомеров трихлорбифенила. Вопрос об источниках поступления ПХБ (сточные воды, ливневый сток, атмосферные осадки, судоходство) в настоящее время остается во многом открытым. Безопасный уровень содержания ПХБ в ДО составляет 24 нг/г сухого веса и может быть достигнут только при условии полного прекращения поступления ПХБ в экосистему [2]. Наиболее вероятным механизмом исключения их из круговорота веществ является захоронение в глубоких слоях илистых отложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-05-00-805.



Литература

1. Герман А.В. Уровни загрязнения верхневожских водохранилищ полихлорированными бифенилами / А.В. Герман, Б.А. Флеров, Г.М. Чуйко, В.В. Законнов, Д. Тиллит, Д. Зайчек // Современные проблемы водной токсикологии: Тез. докл. Всерос. конф. с участием специалистов из стран ближнего и дальнего зарубежья. Борок: Институт биологии внутренних вод РАН, 2002. С. 9-10.
2. Герман А.В. Аккумуляция полихлорированных бифенилов в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища / А.В. Герман, В.В. Законнов // Вод. ресурсы. 2003. Т. 30. № 5. С. 571–575.
3. Козловская В.И. Полихлорированные бифенилы и полиароматические углеводороды в экосистеме Рыбинского водохранилища / В.И. Козловская, А.В. Герман // Вод. ресурсы. 1997. Т. 24. № 5. С. 563–569.

Ключевые слова:

полихлорированные бифенилы, седиментация, аккумуляция

4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1961. 490 с.
5. МВИ ЛАЭ-04/05. Методика выполнения измерений содержаний полихлорированных бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в почвах, донных отложениях, шламах, твердых отходах, биологических и растительных материалах, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии. Свидетельство ФГУП УНИИМ № 224.10.12. 118/2006.
6. McFarland V.A. Environmental Occurrence, Abundance, and Potential Toxicity of Polychlorinated Biphenyl Congeners: Considerations for a Congener-Specific Analysis / McFarland V.A., Clarke J.U. // Environmental Health Perspectives. 1989. V. 81. P. 225–239.
7. Проект «Волга» в Череповце. Нижний Новгород: Экологический центр «Дронт», 1996. С. 23.



A.V. German, V.V. Zakonnov, A.A. Shelepchikov, D.B. Feshin, E.S. Brodskiy

SEDIMENTATION AND ACCUMULATION PROCESSES OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN SHEKSNA RIVER WITHIN CHEREPOVETS CITY

The data on sedimentation rate, physical-chemical parameters and accumulation level of polychlorinated biphenyls in separate layers of bottom sediments are presented. The research was carried out in the flooded area of river Sheksna within Cherepovets city.

The total concentration of polychlorinated biphenyls in the upper 5 cm layer of bottom sediments is 461,3 ng/g of dry weight, with deep layers of bottom sediments having 251,2 ng/g of polychlorinated biphenyls. Consequently the fact of

persistent contamination of the river by polychlorinated biphenyls can be made.

Key words: polychlorinated biphenyls, sedimentation, accumulation