

Миграция СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

в пресноводных ОБЪЕКТАХ

о. ЗАПАДНЫЙ ШПИЦБЕРГЕН

(оз. Биенда-стемме и руч. Васстак)

Комплексный анализ результатов химико-аналитического исследования серии проб воды озера Биенда-стемме и ручья Васстак (о. Западный Шпицберген), отобранных в сентябре 2011 г., выявил зависимость концентрации и компонентного состава различных стойких органических загрязнителей, поступающих посредством трансграничного переноса, в водных взвесьях арктических пресноводных объектов от основных гидрологических и гидрохимических характеристик исследуемых объектов.



Введение

В связи с расширением и интенсификацией хозяйственной деятельности человека в Арктике одной из важнейших задач является установление основных закономерностей поведения различных загрязняющих веществ (**ЗВ**) антропогенного происхождения в абиотических компонентах природной среды Арктики, и в первую очередь — в водной среде как основной среде миграции и накопления загрязнителей. Архипелаг Шпицберген, удаленный от основных источников поступления поллютантов в окружающую среду, расположенных в средних широтах, является удобным объектом исследования процессов трансграничного переноса, механизмов миграции и аккумуляции различных ЗВ.

Н.А. Лалетин*, аспирант, ФГБУ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт; инженер I категории отдела Экологического мониторинга, СЗФ ФГБУ НПО «Тайфун»

Оз. Биенда-стемме, расположенное на западном берегу залива Гренфьорд (о. Западный Шпицберген) в межгорной котловине, имеет преимущественно ледниковое питание, относительно небольшую площадь водосборного бассейна (5,2 км²). В целом, по ряду характерных особенностей, озеро и вытекающий из него руч. Васстак, который впадает в залив Гренфьорд, можно рассматривать как типичные для арктического региона водные объекты. На *рис. 1* приведена упрощенная общая схема поступления и миграции СОЗ в системе оз. Биенда-стемме и руч. Васстак.

Накопление поступающих поллютантов происходит в донных отложениях самого озера, а также в донных отложениях конечного приемного водоема — залива Гренфьорд. Воды руч. Васстак выполняют транспортную функцию, не аккумулируя ЗВ. Очевидно, что основной вклад в объем поступающих СОЗ вносят атмосферные осадки и выпадающие атмосферные аэро-

*Адрес для корреспонденции: antinomix@mail.ru



Рис. 1. Схема поступления и миграции ЗВ в компонентах природной среды оз. Биенда-стемме и руч. Васстак.

золи [1]. Впадающие притоки также несут трансформированные осадки и талые воды снежников и ледников. Таким образом, можно утверждать, что главный источник поступления поллютантов в изучаемые водные объекты — трансграничный перенос.

Учитывая тот факт, что СОЗ имеют крайне низкую растворимость в воде [2, 3], при изучении загрязнения водных объектов следует обращать внимание на их содержание в водных взвешях. Именно взвешенные в воде частицы сорбируют на своей поверхности молекулы поллютантов, осуществляя их миграцию в водном потоке, а также их осаждение и накопление в морских и пресноводных донных отложениях. Данные о содержании СОЗ в растворенной фазе в водных объектах являются менее информативными и не отражают в полной мере изучаемые процессы.

Материалы и методы исследования

В сентябре 2011 г. в рамках экспедиции СЗФ ФГБУ НПО «Тайфун» была отобрана серия проб водных взвесей руч. Васстак для определения содержания в них основных групп СОЗ с попутным измерением расходов воды в ручье. В каждой точке отбора проб проводилось определение основных гидрохимических характеристик поверхностных вод. Помимо этого, были отобраны пробы водных взвесей и донных отложений оз. Биенда-стемме. Приоритетными соединениями при проведении данного исследования являются стойкие органические загрязнители (СОЗ):

ДДТ: метаболиты дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), дихлордифенилдихлорэтана (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтана (ДДД);



Рис. 2. Карта-схема расположения точек отбора проб воды.

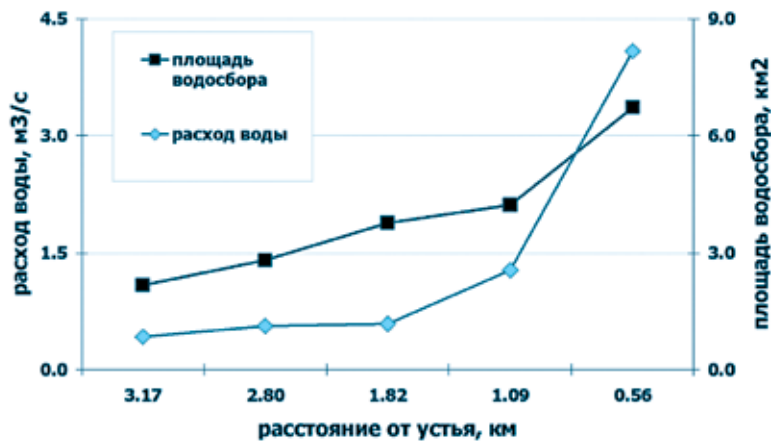


Рис. 3. Зависимость величины площади водосборного бассейна и расхода воды от расстояния от устья ручья. Васстак.

ГХЦГ: α-, β- и γ-изомеры гексахлорциклогексана;

ХБ: сумма гекса- и пентахлорбензола;

ПХБ: сумма 15 изомеров конгенов) полихлорированные бифенилы;

ПАУ: сумма 16 индивидуальных полициклических ароматических углеводородов

Химико-аналитические исследования проб проводились аккредитованной химико-аналитической службой СЗФ ФГБУ НПО «Тайфун». На рис. 2 приведена карта-схема с указанием точек проведения наблюдений и отбора проб водных взвесей.

Результаты и их обсуждение

При условии отсутствия локальных источников поступления загрязнителей в воды озера и ручья содержание ЗВ напрямую зависит от объема вод, поступающих с поверхностным стоком и впадающими притоками, т.е. от площади водосборного бассейна, которая, в свою очередь, увеличивается по мере приближения к устью. Зависимость площади водосборного бассейна и расхода воды от расстояния от устья ручья Васстак приведена на рис. 3.

Как площадь водосборного бассейна, так и величина расхода воды ручья Васстак возрастают плавно по мере продвижения от истока к устью, а в нижнем течении наблюдается резкое (для расходов трех-, а для водосбора двукратное) возрастание данных величин ниже впадения наиболее полноводного и протяженного притока. Таким образом, можно предположить, что изменение содержания СОЗ в водных взвешях ручья Васстак будет иметь схожий характер.

На рис. 4 приведены графики, отражающие изменение концентраций исследуемых СОЗ во взвешенных в воде частицах по течению ручья Васстак, от истока к устью. Для сравнения приведены также уровни их содержания во взвешях озерной воды.

Очевидно, что для всех изучаемых групп СОЗ наблюдается схожий характер изменения их концентраций в водных взвешях по мере продвижения по течению ручья Васстак от озера к месту впадения в залив Гренфьорд. Накопление СОЗ во взвешях происходит по мере увеличения числа впадающих притоков, с которыми растет водосборная площадь ручья. Максимум концентраций всех соединений, за исключением ГХЦГ, наблюдается на замыкающем створе, расположенном в полукилометре от устья

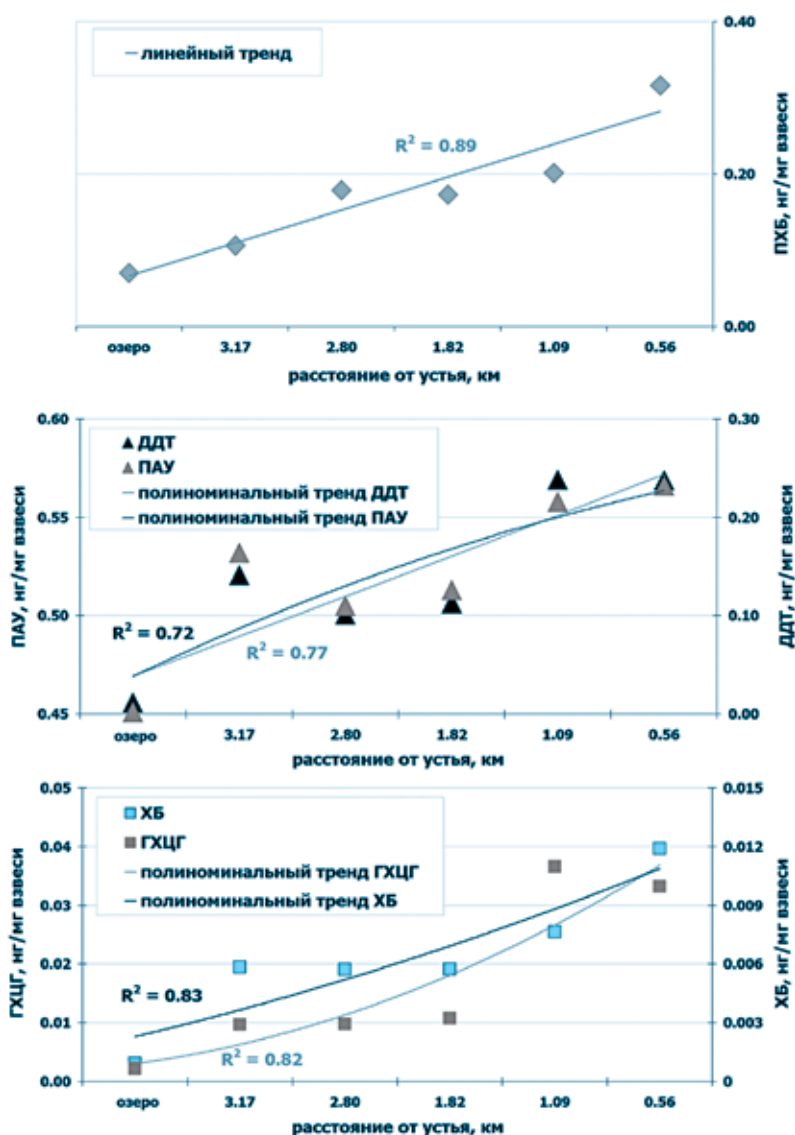


Рис. 4. Концентрация СОЗ в водных взвешях оз. Биенда-стемме и ручья Васстак с указанием трендов их изменения от истока к устью.

ручья. Для отображения характера переноса ЗВ по течению ручья графики дополнены трендами, наглядно показывающими направленность изучаемых процессов. Даже несмотря на незначительные в абсолютном выражении концентрации отдельных поллютантов, для всех построенных трендов величина аппроксимации R^2 больше 0,7, что говорит о достоверности представленных тенденций.

Наименьшим изменениям по мере миграции в водном потоке подвергаются ПАУ. Их концентрации в водных взвесах конечного нижнего створа превышают наблюдаемые на самом верхнем створе всего в 1,1 раза. В то же время для Σ ДДТ это соотношение составило 1,7, для Σ хлорбензолов (ХБ) — 2,0, для Σ полихлорбифенилов (ПХБ) — 3,0, для Σ изомеров ГХЦГ — 3,5. Общее среднее значение для всех исследуемых соединений составило 2,2. Эти цифры в достаточной мере отражают поступление СОЗ в воды руч. Васстак с поверхностным стоком и притоками от верховьев ручья к устью. На этом участке площадь водосборного бассейна ручья возрастает в 3,1 раза — в пропорции, соотносимой с кратностью возрастания концентраций СОЗ. Следует отметить, что для всех исследуемых поллютантов наблюдается положительная зависимость их содержания в водных взвесах как от площади водосбора, так и от величин расходов воды. Коэффициенты корреляции составляют от 0,7 для ГХЦГ и ДДТ до 0,9 для ХБ и ПХБ.

Среди других факторов, потенциально влияющих на характер миграции СОЗ по течению ручья, следует отметить некоторые гидрохимические параметры, такие как удельная электропроводность и величина водородного показателя рН. Удельная электропроводность, являющаяся характеристикой солёности воды, возрастает по мере продвижения от озера к устью руч. Васстак, тогда как величина рН, наоборот, уменьшается. Изменение гидрохимических параметров отображено на рис. 5.

Как видно из приведенных графиков, величина электропроводности воды (т.е. её солёности) возрастает параллельно с увеличением количества взвешенных частиц, и тенденции изменения этих параметров наиболее близки к характеру изменения концентраций СОЗ в водных взвесах (рис. 4). В то же время изменение величин рН и Eh имеет обратную направленность, однако происходит не столь равномерно и, скорее всего, имеет второстепенное значение

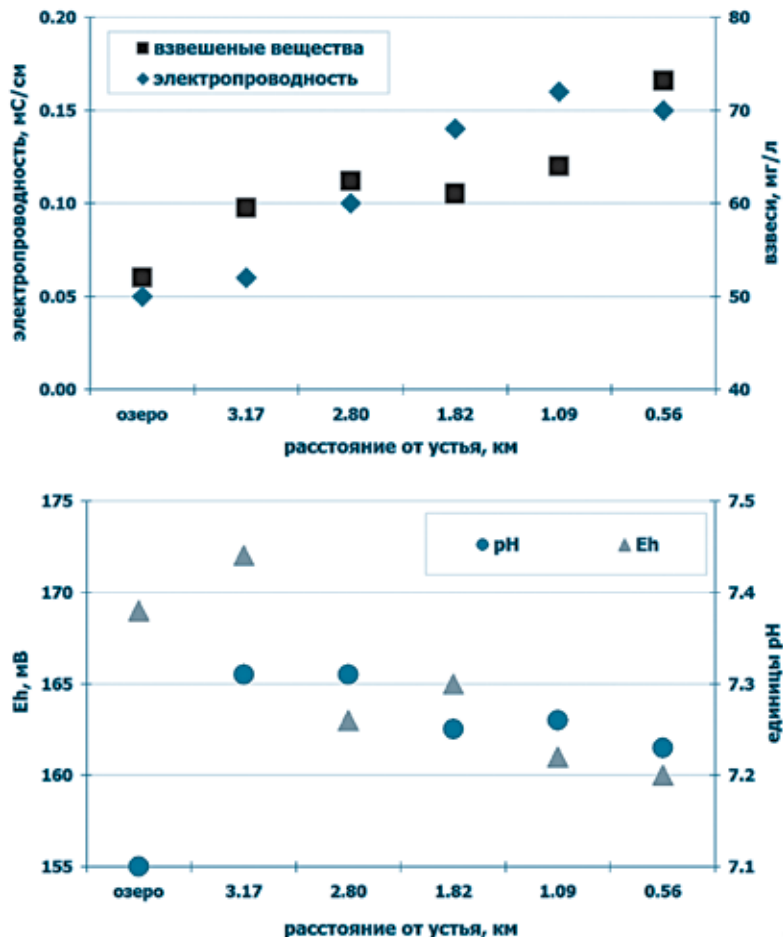


Рис. 5. Изменение основных гидрохимических параметров вод руч. Васстак и оз. Биенда-стемме.

при изучении миграции СОЗ в пресноводных объектах.

Говоря о компонентном составе загрязнителей, следует отметить характерную особенность его изменения, присущую всем исследуемым соединениям — по мере удаления от истока в водных взвесах ручья возрастает содержание трансформированных компонентов и уменьшается концентрация изначальных, неизмененных поллютантов. Из графика, приведенного на рис. 6, видно, что трансформация состава метаболитов ДДТ происходит по мере их миграции в водах ручья. Так, для метаболитов ДДТ характерно увеличение доли метаболита 4,4-ДДЕ и уменьшение доли 2,4-ДДТ. По отношению суммы изомеров ДДТ к сумме изомеров ДДЕ можно судить о давности загрязнения: при Σ ДДТ / Σ ДДЕ Σ 1 говорят о старом загрязнении и наоборот [4]. Выпадающие с атмосферными осадками «свежие» пестициды попадают в водную среду, где подвергаются процессам физико-химической и микробиологической деградации, т.е. «стареют»,

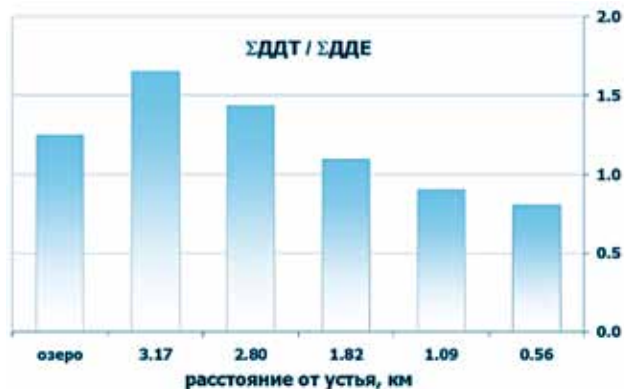


Рис. 6. Изменение соотношений суммы ДДТ к сумме ДДЕ по течению руч. Васстак.

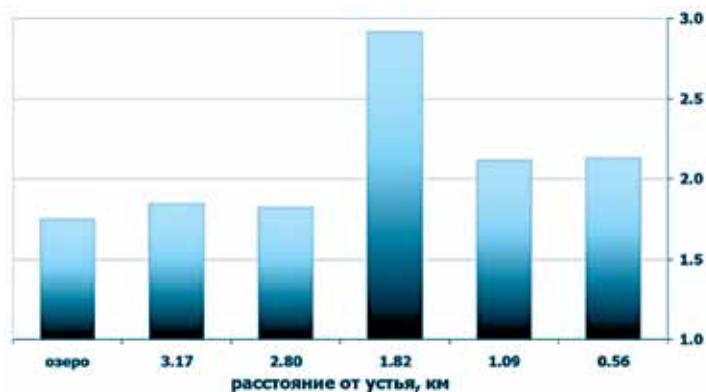


Рис. 7. Изменение соотношений сумм высоко- и низкомолекулярных ПАУ по течению руч. Васстак.

в результате чего на замыкающем створе в пробах водных взвесей большая часть метаболитов уже трансформирована до ДДЕ и ДДД.

Для ГХЦГ и ПХБ не существует таких явных закономерностей, однако в отношении ГХЦГ признаком давности загрязнения принято считать уменьшение в общей сумме доли γ -изомера [5]. Однако для исследуемых водных объектов было отмечено крайне низкое содержание γ -изомера, что говорит о том, что изомеры ГХЦГ поступают в систему оз. Биенда-стемме и руч. Васстак уже трансформированными. Это легко объясняется тем, что при длительном воздушном переносе γ -ГХЦГ в атмосферном воздухе подвергается фотохимической изомеризации, в результате чего образуются α - и β -изомеры.

В отношении ПАУ о степени трансформации начального состава можно судить

по уменьшению доли низкомолекулярных соединений, характеризующихся большей растворимостью в воде. Как видно из графика на рис. 7, в целом, в водных взвесах озера и ручья, преобладают более тяжелые ПАУ, с молекулярной массой > 200 (т.е. менее растворимые), и их доля в общей сумме возрастает по мере продвижения от истока к устью.

Полихлорбифенилы как наиболее многочисленные соединения подвергаются достаточно сложным процессам трансформации в процессе переноса по течению ручья. Изомеры ПХБ, называемые «конгенеры», имеют различные физико-химические свойства, которые определяются числом и взаимным расположением атомов хлора в молекуле. В общем случае конгенеры с меньшим количеством атомов хлора имеют меньшую молекулярную массу и большую растворимость в воде [6].

С природой самих соединений связаны и процессы трансформации их состава. Так, с одной стороны, более «легкие», т.е. менее хлорированные (и обладающие вследствие этого большей растворимостью в воде) конгенеры могут переходить из состава взвесей в водный раствор. С другой стороны, в процессе миграции ПХБ более «тяжелые», т.е. более хлорированные конгенеры подвергаются дехлорированию, соответственно увеличивая долю более «легких» соединений в общей сумме. Оба этих процесса протекают одновременно, с той или иной интенсивностью, находясь в некоем равновесии, вследствие чего состав смеси ПХБ изменяется незначительно. На рис. 8 отображено изменение изомерного состава ПХБ по течению руч. Васстак, от озера к устью.

Как видно из приведенного графика, по мере миграции ПХБ от истока к устью

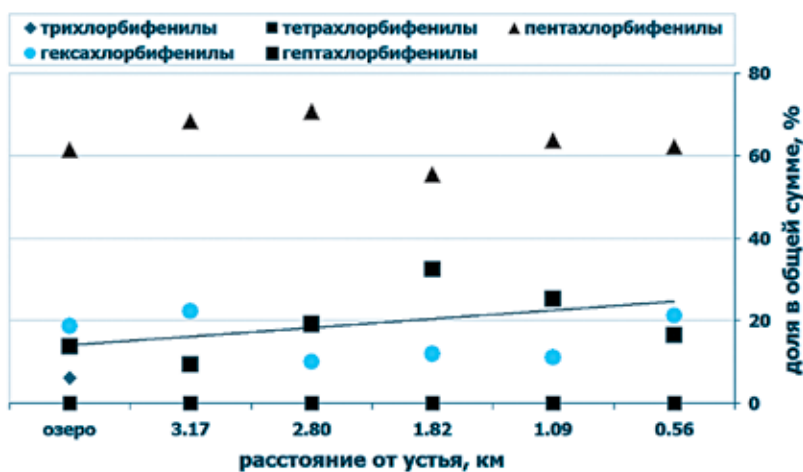


Рис. 8. Изменение процентного содержания различных групп конгенов ПХБ в общей массе по течению руч. Васстак.

руч. Васстак наблюдается незначительное снижение доли пента- и гексахлорбифенилов с одновременным увеличением доли тетрахлорбифенилов, т.е. происходит увеличение доли низкохлорированных конгенов в общей массе ПХБ. Следовательно, можно предположить, что в наблюдаемых условиях большее значение в трансформации ПХБ имеет процесс их дехлорирования. Стоит, однако, отметить, что зафиксированное изменение компонентного состава смеси полихлорбифенилов незначительно, что свидетельствует о протекающем также процессе растворения (или «выщелачивания») менее хлорированных конгенов.

Заключение

Несмотря на то, что данная работа является начальным этапом изучения переноса СОЗ в пресноводных объектах Шпицбергена, по ее итогам можно провести различные аналитические исследования. Прежде всего, полученные результаты свидетельствуют о зависимости изменения концентраций и компонентного состава различных СОЗ в водных взвешях арктических пресноводных объектов от основных гидрологических и гидрохимических характеристик исследуемых объектов. Для выявления эмпирических закономерностей поведения СОЗ в водных объектах исследуемого региона, безусловно, требуется проведение дальнейших исследований на уже изучаемых, а также на других, схожих по характеристикам водных объектах. Обнаружение и выражение наблюдаемых количественных и качественных зависимостей поможет в значительной мере упростить и расши-

Ключевые слова: загрязнение, Шпицберген, стойкие органические загрязнители, трансграничный перенос, взвешенные вещества

рить проведение экологических исследований в Арктике. В будущем полученные закономерности позволят разработать модель миграции СОЗ в водных объектах для всего арктического региона.

Литература

1. Barrie, L.A. Arctic air pollution: An overview of current knowledge // *Atmos. Environ.* 1986. vol. 20. P. 643-663.
2. Mackay D. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fates for organic chemicals / D. Mackay, W.Y. Shiu, K.C. Ma // *Monoaromatic hydrocarbons, chlorobenzenes, and PCBs.* Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1992. V. I. 697 p.
3. Howard P.H. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. V. III. Pesticides. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, 1991. 684 p.
4. Матишов Г.Г. Современный уровень загрязнения хлорированными и нефтяными углеводородами донных отложений губы Печенга, Баренцево море / Г.Г. Матишов, В.М. Савинов, С. Дале, Т.Н. Савинова, Б. Киллие // *Докл. РАН*, 1998. Т. 361. № 3. С. 425-428.
5. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями / Ф.Я. Ровинский, Л.Д. Воронова, М.И. Афанасьев, А.В. Денисова, И.Г. Пушкарь. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 272 с.
6. Клюев Н.А. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века / Н.А. Клюев, Е.С. Бродский // М.: Инф. выпуск ВИНТИ, 2000. № 5.



N.A. Laletin

MIGRATION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN FRESHWATER BODIES OF the West Spitsbergen island (Bienda-Stemme lake and Vasstak stream)

Complex analysis of chemico-analytical results on water of the Bienda-Stemme lake and the Vasstak stream (island West Spitsbergen) sampled in September 2011 revealed for different persistent organic pollutants incoming with transboundary transfer existence of concentration and composition dependencies on basic hydrological and hydrochemical characteristics of studied freshwater bodies.

Key words: pollution, Spitsbergen, persistent organic pollutants, transboundary transfer suspended matter