

УДК 504.45, 504.064.36, 543.51

ФТАЛАТЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ОЗ. БАЙКАЛ

© 2023 г. Е. П. Никитина^{1,*}, В. В. Тараскин¹, О. Д. Будаева¹, В. Г. Ширеторова¹,
Ц. Ж. Базаржапов¹, С. В. Базарсадуева¹, Е. Ц. Пинтаева¹,
Л. Д. Раднаева¹, академик РАН А. К. Тулохонов¹

Поступило 20.07.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принято к публикации 04.08.2023 г.

Фталаты являются одними из наиболее распространенных загрязнителей, концентрации которых в окружающей среде в ближайшее время, по прогнозам ученых, будут только расти. Высокие содержания этих веществ представляют серьезную угрозу для водных объектов, особенно для озерных экосистем, которые характеризуются замедленным водообменом и быстрее накапливают загрязняющие вещества, тем самым отражая антропогенную нагрузку и происходящие изменения окружающей среды. В работе впервые представлены результаты определения содержания фталатов в донных отложениях озер Арангатуй, Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье. Суммарное содержание шести фталатов варьировало от 51 до 2222 мкг/кг сухого веса, при этом для центральных станций отмечены наибольшие концентрации. Профиль распределения фталатов в донных отложениях озер в основном довольно схож — преобладали ДБФ (среднее содержание 213 мкг/кг) и ДЭГФ (189 мкг/кг). Отмечено, что аккумуляция исследуемых веществ происходит преимущественно в илистых отложениях, на что указывают средние и высокие положительные корреляционные взаимосвязи между фталатами, гранулометрическим составом, содержанием органического углерода и тяжелых металлов. Высокие содержания отдельных фталатов в донных отложениях исследуемых озер свидетельствуют о необходимости детального изучения источников поступления и механизмов распределения в системе “вода—донные отложения”.

Ключевые слова: фталаты, Арангатуй, Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье, донные отложения, гранулометрический состав, органический углерод, тяжелые металлы

DOI: 10.31857/S2686739723601643, EDN: IWOGQA

ВВЕДЕНИЕ

Современные климатические изменения и локальное антропогенное воздействие приводят к перестройке структуры и функционирования водных экосистем. Наиболее уязвимыми в этом отношении являются малые озера, которые быстрее реагируют на антропогенные изменения окружающей среды и, следовательно, более четко отражают такие изменения.

В последние десятилетия пристальное внимание экологов уделяется фталатам — веществам, разрушающим эндокринную систему, шесть из которых включены в число приоритетных поллютантов в большинстве развитых стран. Ожидается, что из-за их распространенности, биоаккумуляции,

полулетучести и высокой токсичности (в первую очередь в отношении иммунной и эндокринной систем) эти соединения будут представлять серьезную угрозу для водных организмов в ближайшие десятилетия [1, 2].

В нашей недавней работе мы впервые сообщали о содержании 6 приоритетных фталатов в поверхностных водах крупнейших озер восточного побережья оз. Байкал, отобранных в зимнюю межень. Низкие температуры, недостаток кислорода, снижение УФ-излучения в зимний период в воде озер способствуют накоплению фталатов и возникновению экологических рисков для гидробионтов [3]. Для понимания распределения и трансформации этих веществ в водных экосистемах необходимы определение источников, изучение закономерностей поступления и их миграции в компонентах водной среды. Таким образом, следующим этапом исследований явилось изучение содержания фталатов в донных отложениях, а также их взаимосвязи с основными геохимическими характеристиками и содержанием тяжелых

¹Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук,
Улан-Удэ, Россия

*E-mail: lenauude@mail.ru

металлов в донных отложениях озер восточного побережья озера Байкал.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Пробы донных отложений (ДО) были отобраны в 2022 г. в ходе экспедиционных работ на озерах восточного побережья оз. Байкал (Арангатуй, Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье) в 26 точках в трех повторностях. Отбор и подготовка проб ДО выполнялись в соответствии с нормативными документами (ГОСТ 17.1.5.01–80) с помощью дночерпателя Петерсона. Определение гранулометрического состава ДО проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 “MicroTec plus” (Германия). Содержание органического углерода (Corg) определяли методом мокрого озоления по Тюрину согласно ГОСТ 26213–2021. Пробы ДО для определения содержания фталатов отбирали и транспортировали в металлических банках и хранили при температуре -20°C до проведения анализа. Подготовка проб была проведена с учетом US EPA 3546 и согласно [4]. Стандарты отдельных сложных эфиров фталатов, включая диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ), бензилбутилфталат (ББФ), дип-октилфталат (ДОФ) и ди-(2-этилгексил) фталат (ДЭГФ), а также суррогатные стандарты ДМФ-d4, ДЭГФ-d4 и смесь стандартов EPA Phthalate Esters Mix, были приобретены в фирме “Sigma-Aldrich”. Содержание фталатов определяли методом GC/MS (Gas chromatograph 7890B with mass spectrometry 7000C, “Agilent”, USA), в режиме мониторинга отдельных ионов (SIM) согласно методу US EPA 8270D, с небольшими модификациями. Использовалась капиллярная колонка HP-5MSUI (30 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм; “Agilent Technologies”). Расчет концентраций фталатов проводили с использованием метода абсолютной градуировки в программе Agilent MassHunter Quantitative analysis (Quantitative analysis of the environment (MS)). Коэффициенты корреляции 6 калибровочных кривых были больше 0.98%. Пределы обнаружения (MDL) оценивались как 3σ (в три раза превышающий фоновый шум) (критерий ИЮПАК) и были в пределах 0.10–0.7 нг/л. Предел количественной оценки (MQL) оценивали как 10σ (в десять раз превышающий фоновый шум) (критерий ИЮПАК), что составило 0.30–2.10 нг/л. Итоговые значения концентраций были получены путем вычитания средних значений полевого и лабораторного фона, и результаты анализа, меньшие, чем MQL, считались равными нулю. Показатели извлечения варьировали от 78.20 до 118.15%.

Характеристика исследуемых озер, станций отбора проб, а также детальное описание метода анализа фталатов были представлены в нашем

предыдущем исследовании [3]. Определение содержания Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Ni выполнено на атомно-абсорбционном спектрофотометре Solaar M6 (США) после предварительного кислотного разложения в микроволновой системе MARS 6 (США). Степень извлечения оценивали с использованием стандартного образца донных отложений оз. Байкал БИЛ-2 (ГСО 7176–95)). Коэффициенты извлечения варьировали от 91 до 103%. Ошибка использованных методов не превышала 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Донные отложения являются важным компонентом и источником информации о климатических и геохимических процессах, оказывающих влияние на экологическое состояние водной среды. Результаты исследования химического состава ДО дают представление о региональном геохимическом фоне и позволяют строить прогнозы об их устойчивости к потенциальному антропогенному воздействию [5]. Современное экологическое состояние озер чаще всего оценивают по верхним слоям ДО, поскольку обмен веществом и энергией наиболее интенсивен на границе раздела “дно–вода” [6]. Способность донных отложений аккумулировать и удерживать различные загрязняющие вещества определяется их физико-химическими свойствами (гранулометрический состав, содержание органического углерода) [7–10].

Результаты исследований показали, что образцы ДО прибрежной и центральной зоны озер существенно отличались по гранулометрическому составу (рис. 1). Для исследованных озер (Бормашовое, Духовое, Котокель, Щучье) характерна общая для водных объектов закономерность распределения донных осадков: в прибрежной части находились более крупные фракции, размер которых по мере удаления от берега уменьшался, при одновременном увеличении содержания алевритовой фракции и фракции глины более чем в два раза. Исключение составило озеро Арангатуй, где наблюдалось достаточно однородное распределение частиц по акватории. Вклад песчаной фракции (0.05–1.0 мм) для станций находящихся вблизи берега озер изменялся от 57.4 до 98.2% (в среднем 87.9%); алевритовой (0.05–0.005 мм) – 1.2 до 29.5 (в среднем 8.9%); пелитовой (<0.005 мм) от 0.7 до 13.0% (в среднем 3.4%). В образцах центральной части озер содержание песчаной фракции варьировало от 23.7 до 81.2% (63.9%); алевритовой – 14.9–53.9% (28.5%); фракции глины – 3.7–22.4% (7.6%).

Содержание органического углерода в большинстве проб прибрежной части озер не превышало 4%, для центральных станций варьировало от 7.5 до 36.8%. Пробы оз. Арангатуй характеризовались

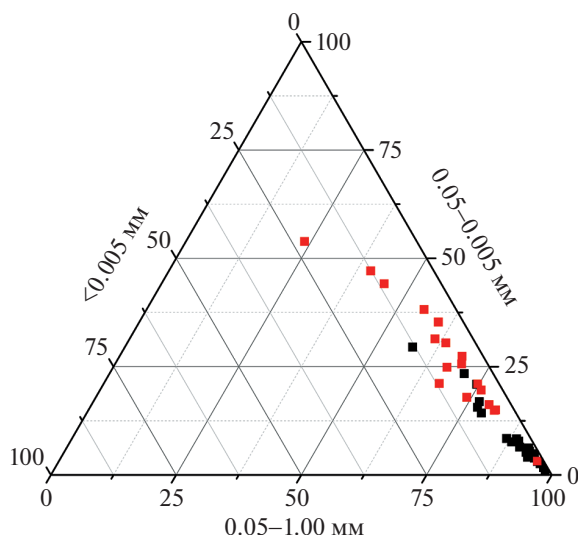


Рис. 1. Трехкомпонентная диаграмма гранулометрического состава (%) донных отложений прибрежной (■) и центральной (■) части озер.

вались высоким содержанием органического углерода (12.6–35.3%) по всей акватории. Это связано с обширными заболоченными площадями вблизи озера, а также интенсивным развитием высшей водной растительности и фитопланктона на протяжении большей части вегетационного периода [11].

Содержания 6 приоритетных фталатов (средние значения) в образцах донных отложений приведены на рис. 2. ДЭГФ, ДБФ, ДМФ и ДЭФ были обнаружены во всех образцах донных отложений, процент встречаемости для ББФ составлял 88%, для ДОФ – 96%. Суммарное содержание шести фталатов варьировало от 51 до 2222 мкг/кг сухого веса, при этом для центральных станций отмечены наибольшие концентрации. Профиль распределения фталатов в донных отложениях озер в основном был довольно схож – преобладали ДБФ (среднее содержание 213 мкг/кг сухого веса) и

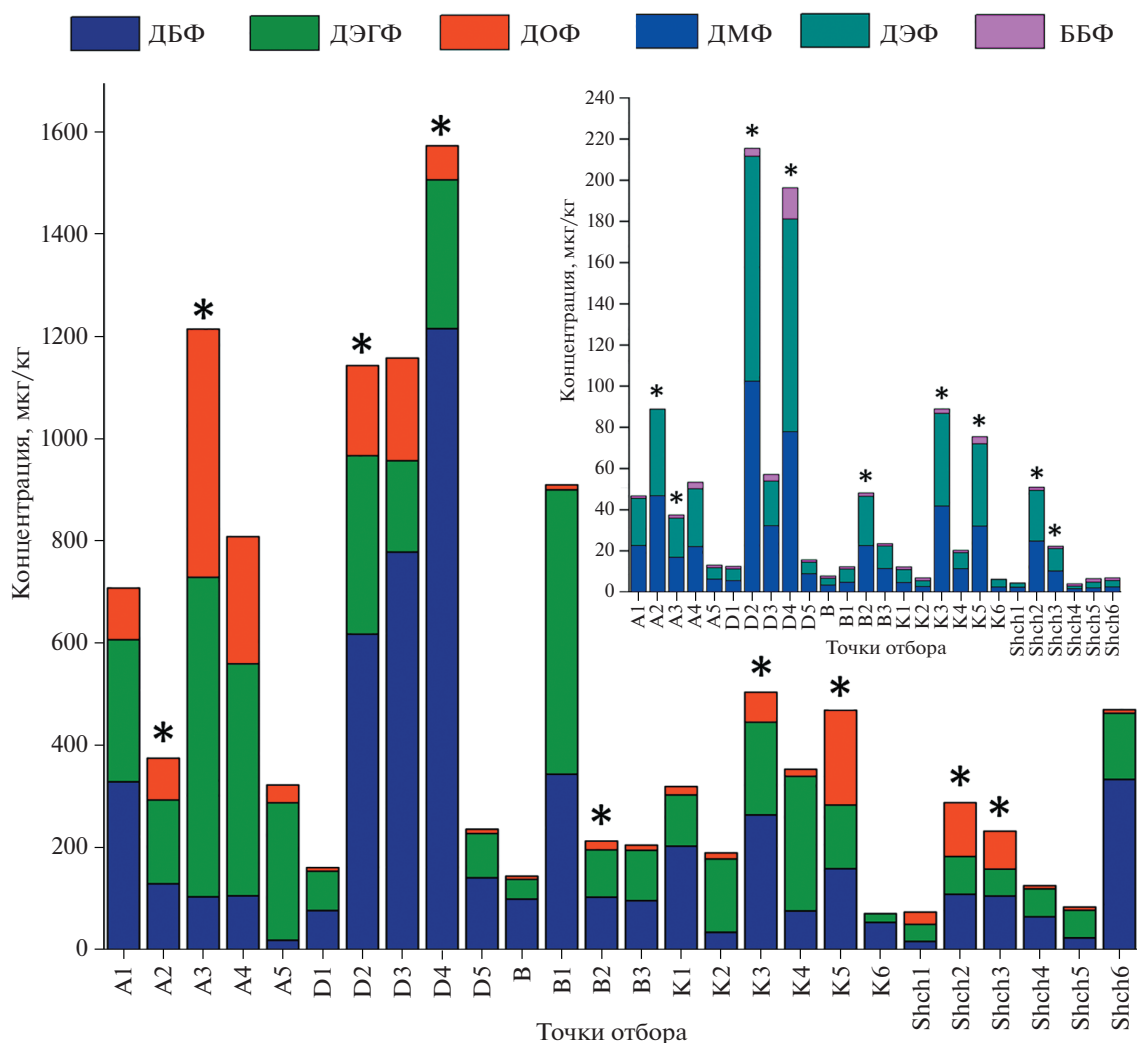


Рис. 2. Средние концентрации фталатов в донных отложениях озер Арангатуй (А), Духовое (D), Бормашовое (B), Котокель (K) и Щучье (Shch). Звездочками отмечены точки отбора проб в центральных частях озер.

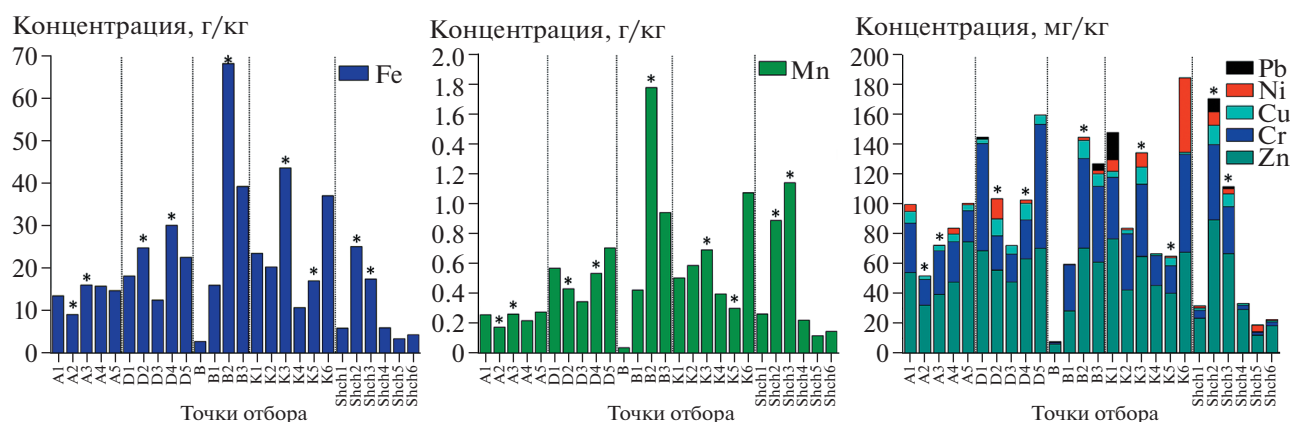


Рис. 3. Концентрация ТМ в донных отложениях озер Арангатуй (А), Духовое (D), Бормашовое (B), Котокель (K) и Щучье (Shch).

ДЭГФ (189 мкг/кг), являющиеся наиболее распространенными в окружающей среде фталатами, диапазон концентраций которых в различных озерах мира варьирует достаточно широко, достигая нескольких тысяч мкг/кг сухого веса [1, 12]. Концентрации остальных фталатов не превышали 24% от суммы 6 фталатов.

Наибольшие содержания ДОФ, ДМФ, ДЭФ и ББФ были определены в большинстве образцов из центральных станций исследуемых озер. Это связано с тем, что органическое вещество действует как эффективный сорбент для гидрофобных органических загрязнителей, что согласуется с результатами, полученными другими исследователями [12, 13].

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к числу приоритетных загрязняющих веществ водных экосистем, отличающиеся максимальной аккумуляционной способностью и высокой токсичностью, так как они не подвергаются деградации и представляют потенциальный риск для здоровья человека и экосистемы [14]. Некоторые ТМ образуют устойчивые комплексы с органическим веществом и по этой причине накапливаются в донных отложениях с повышенным содержанием органического углерода [15]. Ранее было показано, что ионы ТМ (Cd^{2+} и Cu^{2+}) значительно влияют на аккумуляцию фталатов, в частности, ДЭГФ в почве [16].

Результаты определения элементного состава ДО представлены на рис. 3. Концентрации ТМ в ДО исследуемых озер располагались в порядке убывания: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Наибольшим содержанием отличались Fe (2.63–68.12 г/кг) и Mn (0.04–1.77 г/кг), содержание Zn, Cr и Cu варьировало в пределах 6.02–89.0; 1.0–83.02 и 0.38–12.90 мг/кг соответственно. Содержание Ni достигало 49.88 мг/кг, при этом он не был обнаружен в пробах донных отложений

озер Бормашовое и Духовое. Свинец был обнаружен в единичных пробах всех озер, кроме озера Арангатуй. Содержание Cd в исследуемых пробах было ниже предела обнаружения. В озерах Бормашовое и Щучье наибольшее накопление ТМ происходит в илах, которые вследствие значительного содержания органического вещества обладают высокой сорбционной способностью, в отличие от песчаных прибрежных зон. Для озер Духовое и Котокель отмечен более сложный характер пространственного распределения ТМ в ДО, вероятно, связанный с локальными источниками загрязнения.

В результате оценки корреляционных взаимосвязей было установлено, что гранулометрический состав и содержание Сорг в ДО являются факторами, тесно связанными с содержанием ТМ и фталатов (рис. 4). Тонкие фракции (алевритовая и пелитовая) были тесно связаны с органикой ($r = 0.70$ и 0.49 соответственно), которая в свою очередь адсорбирует поллютанты. Была обнаружена значимая положительная связь содержания органического углерода с концентрациями Fe, Cu, Zn, Ni, а также с шестью определяемыми фталатами, особенно с ДМФ, ДЭФ и ДОФ.

Статистический анализ выявил положительные корреляционные связи между тяжелыми металлами (r от 0.35 до 0.90) и фталатами (r от 0.31 до 0.83). Для всех фталатов, за исключением ББФ, отмечена значимая связь с содержанием Cu^{2+} в ДО. Основываясь на высоких значениях коэффициента r Спирмена, можно предположить, что ТМ, особенно Cu^{2+} , образуют органометаллические комплексы, способствуя тем самым переходу органических поллютантов из воды в ДО.

ВЫВОДЫ

Впервые изучены содержания 6 приоритетных фталатов в поверхностных слоях донных отложе-

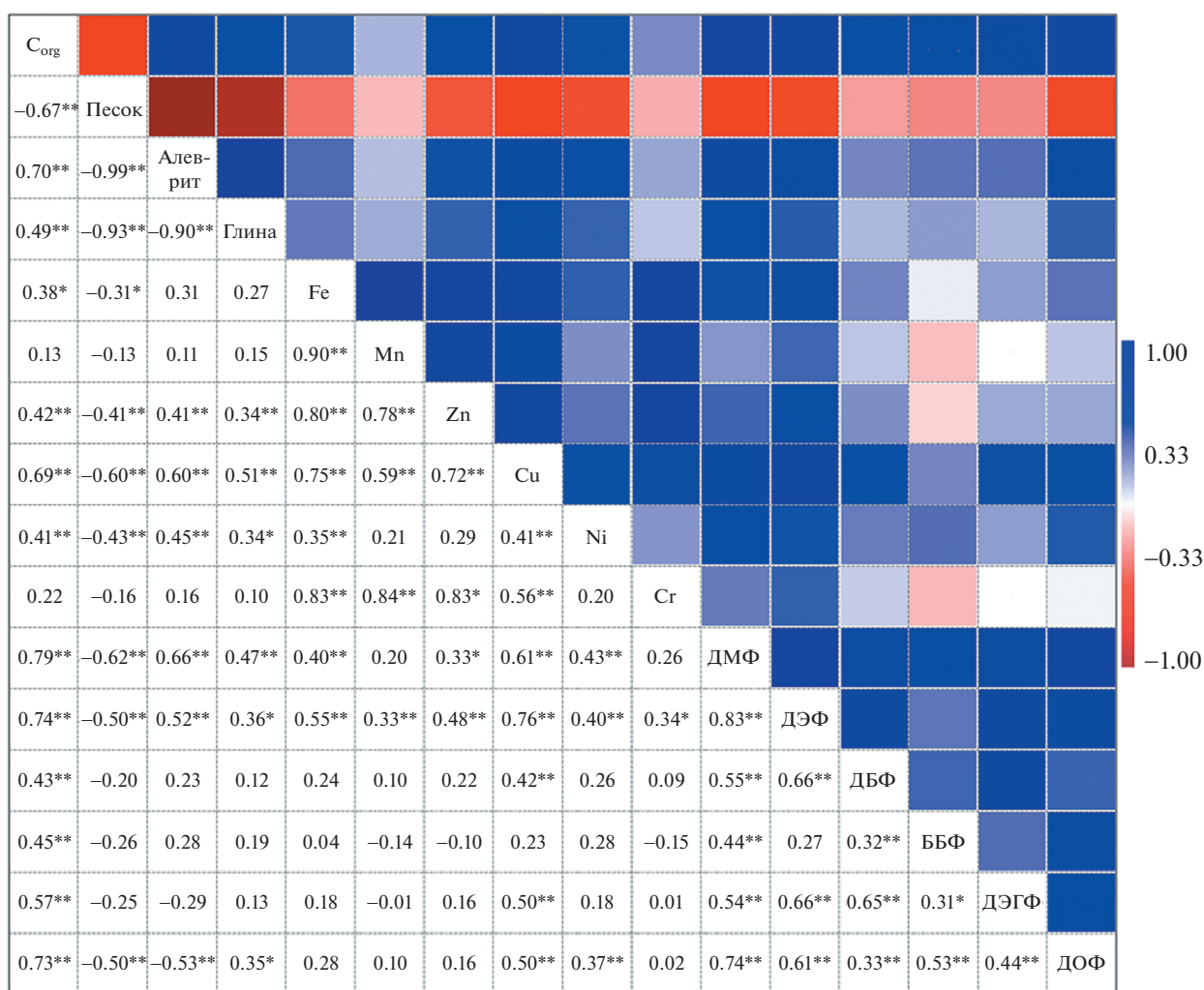


Рис. 4. Коэффициенты корреляции Спирмена (r) между физико-химическими свойствами донных отложений и содержанием исследуемых загрязнителей. * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

ний озер восточного побережья оз. Байкал, а также установлена пространственная неоднородность их распределения. Аккумуляция исследуемых веществ происходит преимущественно в илистых отложениях, на что указывают средние и высокие положительные корреляционные взаимосвязи между гранулометрическим составом, содержанием органического углерода, тяжелых металлов и фталатов. Относительно высокие содержания отдельных фталатов и тяжелых металлов в донных отложениях свидетельствуют о наличии антропогенного влияния и косвенно указывают на хроническое загрязнение исследуемых водоемов. Полученные результаты предопределяют необходимость дальнейших исследований сезонной динамики концентраций фталатов в компонентах экосистем для лучшего понимания процессов их поступления, аккумуляции и трансформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность директору ФГБУ «Заповедное Подлесье» М.Е. Овдину, заместителю директора Н.В. Маковееву и инспекторам Д.Е. Авдееву и С. Барбакову за помощь в организации экспедиции на территории Забайкальского национального парка. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-27-00677, <https://rscf.ru/project/22-27-00677/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baloyi N.D., Tekere M., Maphangwa K.W., Masindi V. Insights Into the Prevalence and Impacts of Phthalate

- Esters in Aquatic Ecosystems // *Frontiers in Environmental Science*. 2021. V. 9. P. 684190.
2. Zhang Y., Jiao Y., Li Z., et al. Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies // *Science of The Total Environment*. 2021. V. 771. P. 145418.
 3. Bazarsadueva S.V., Taraskin V.V., Budaeva O.D., et al. First Data on PAE levels in Surface Water in Lakes of the Eastern Coast of Baikal // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2023. V. 20. № 2. P. 1173.
 4. Lee Y.-M., Lee J.-E., Choe W., et al. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea // *Environment International*. 2019. V. 126. P. 635–643.
 5. Дауэальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во Мурманского гос. техн. ун-та. 2012. 242 с.
 6. Федоров Ю.А., Гарькуша Д.Н., Тамбиева Н.С. и др. Влияние гранулометрического состава донных отложений озера Байкал на распределение метана и сульфидной серы // *Литология и полезные ископаемые*. 2018. № 4. Приложение. С. S3–S15.
 7. Лукьянов С.А., Лебедев А.А., Шварцман Ю.Г. Гранулометрический состав донных отложений и его распределение в устьевой зоне р. Северной Двины // *Вестник поморского университета. Серия: естественные науки*. 2011. № 2. С. 12–19.
 8. Орехова Н.А., Овсяный Е.И. Органический углерод и гранулометрический состав литоральных донных отложений бухты Ласпи (Черное море) // *Морской гидрофизический журнал*. 2020. Т. 36. № 3. С. 287–299.
 9. Земцова Е.С., Алимова Г.С. Влияние гранулометрического состава донных отложений на валовое распределение металлов (Mn, Pb, Cr, Zn, Ni) в некоторых реках Обь-Иртышского бассейна // *Успехи современного естествознания*. 2017. № 9. С. 63–67.
 10. Иванов Д.В., Валиев В.С., Зиганшин И.И. и др. Структурная взаимосвязь гранулометрического состава, содержания органического вещества и тяжелых металлов в донных отложениях // *Российский журнал прикладной экологии*. 2020. № 2 (22). С. 23–30.
 11. Перязева Е.Г., Плюснин А.М., Гармаева С.З. и др. Особенности формирования химического состава вод озер восточного побережья Байкала // *География и природные ресурсы*. 2016. № 5. С. 49–59.
 12. Liu H., Cui K., Zeng F., et al. Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China // *Marine Pollution Bulletin*. 2014. V. 83. № 1. P. 358–365.
 13. Gao X., Li J., Wang X., et al. Exposure and ecological risk of phthalate esters in the Taihu Lake basin, China // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. V. 171. P. 564–570.
 14. Rashmi V., Pratima D. Heavy metal water pollution – A case study // *Recent Research in Science and Technology*. 2013. V. 5. № 5. P. 98–99.
 15. Гуров К.И., Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Геохимические характеристики донных отложений акватории Каламитского залива Черного моря // *Морской гидрофизический журнал*. 2014. № 5. С. 69–80.
 16. Zhang Y., Huang F., Wang L., et al. Facilitating effect of heavy metals on di(2-ethylhexyl) phthalate adsorption in soil: New evidence from adsorption experiment data and quantum chemical simulation // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 10. P. 772:144980.

PHTHALATES IN SEDIMENTS OF BAIKAL REGION LAKES

E. P. Nikitina^{a, #}, V. V. Taraskin^a, O. D. Budaeva^a, V. G. Shiretorova^a, Ts. Zh. Bazarzhapov^a, S. V. Bazarsadueva^a, E. Ts. Pintaeva^a, L. D. Radnaeva^a, and Academician of the RAS A. K. Tulokhonov^a

^aBaikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russian Federation

[#]E-mail: lenauude@mail.ru

Phthalates are one of the most common pollutants, the concentrations of which in the environment in the near future, according to scientists, will only grow. High concentrations of these substances pose a serious threat to water bodies, especially for lake ecosystems, which are characterized by slow water exchange and accumulate pollutants faster, thereby reflecting anthropogenic load and environmental changes. The paper presents for the first time the results of determining the phthalate content in the bottom sediments of lakes Arangatui, Bormashovoe, Dukhovoe, Kotokel, Shchuchye. The total content of 6 phthalates varied from 51 to 2222 mkg/kg of dry weight, while the highest concentrations were noted for central stations. The distribution profile of phthalates in the bottom sediments of lakes is basically quite similar – DBP (average content of 213 mkg/kg) and DEHP (189 mkg/kg) prevailed. It is noted that the accumulation of the studied substances occurs mainly in silty sediments, which is indicated by medium and high positive correlations between phthalates, granulometric composition, the content of organic carbon and heavy metals. The high levels of individual phthalates in the sediments of the studied lakes indicate the need to study in detail the sources and distribution mechanisms in the system of “water-bottom sediments”.

Keywords: phthalates, Arangatui, Bormashovoe, Dukhovoe, Kotokel, Shchuchye, sediments granulometric composition, organic carbon, heavy metals