

М.И. Кузьмин, Е.Н. Тарасова, Е.А. Мамонтова, А.А. Мамонтов, М.Ю. Хомутова

**ВОЗДЕЙСТВИЕ СТОЧНЫХ ВОД И АТМОСФЕРНЫХ ВЫБРОСОВ
БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА (БЦБК) НА
ОЗЕРО БАЙКАЛ**

М.И. Kuzmin, E.N. Tarasova, E.A. Mamontova, A.A. Mamontov, M. Yu. Khomutova

**THE IMPACT OF SEWAGE AND ATMOSPHERIC EMISSIONS OF BAIKAL'SK
PULP AND PAPER MILL (BPPM) ON LAKE BAIKAL**

В статье приводится современный уровень содержания полихлорированных дибензо-пара-диоксинов, дибензофуранов (ПХДД/Ф), бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов в донных отложениях и атмосферном воздухе в южной части Байкала. Показано, что содержание ПХДД/Ф в донных отложениях сохранилось на уровне 1990-х гг., а ПХБ в атмосферном воздухе сравнимы со значениями в промышленно развитых странах.

Ключевые слова: сточные воды, атмосферные выбросы БЦБК, диоксины и фураны (ПХДД/Ф), стойкие органические загрязнители (СОЗ).

The paper gives the modern levels of polychlorinated dibenzo-para-dioxins, dibenzofurans (PCDD/F) and organochlorine pesticides in sediments and atmospheric air in the southern part of Lake Baikal. It is shown that PCDD/F levels in sediments are kept on the levels of 1990s. PCB levels in the atmospheric air are comparable with values in industrial countries.

Keywords: sewage, atmospheric emissions of BPPM, dioxins and furans (PCDD/F), persistent organic pollutants (POP).

Введение

Проблема нахождения Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), расположенного непосредственно на берегу Участка Мирового Наследия озера Байкал, является одной из самых приоритетных задач сохранения Байкала. Его сточные воды по существу являются одним из притоков озера. Известно, что в результате работы целлюлозно-бумажных предприятий с хлорным отбеливанием образуются, как побочные продукты, диоксины и фураны (ПХДД, ПХДФ) [Cleverly et al., 1997]. В группу стойких органических загрязнителей (СОЗ) входят хлорорганические пестициды (ДДТ, ГХЦГ и др.), промышленные химические соединения (полихлорированные бифенилы (ПХБ), гексахлорбензол (ГХБ) (используется также как пестицид)) и побочные продукты производства (полихлорированные дибензо-р-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ)). Согласно Стокгольмской конвенции 2001 г. производство и использование этих соединений должно быть немедленно прекращено, а имеющиеся запасы и отходы, содержащие СОЗ, ликвидированы в глобальном масштабе. Особенностью СОЗ является их способность оказывать неблагоприятное воздействие на живые организмы даже на уровне низких доз.

Изучение загрязнения СОЗ биоты, донных отложений, воздуха, почв и воды оз. Байкал и прилегающих территорий проводилось с начала 1980х гг. несколькими группами ученых. Первые данные о содержании диоксинов и родственных соединений (ПХДД/Ф и ПХБ) в биоте оз. Байкал получены в 1988-90 гг. в результате российско-американского сотрудничества [Schecter et al., 1992]. В 1987-1988 гг. на Байкале отмечалась массовая гибель байкальской нерпы в результате эпидемии чумки плотоядных. Это событие привлекло внимание исследователей СОЗ из других стран [Nakata et al., 1995; Iwata et al., 1995].

Нашей группой исследования СОЗ в биотических и абиотических объектах окружающей среды Байкальского региона проводятся с 1989 г. при поддержке академиков РАН Г.И. Галазия и М.И. Кузьмина в БЭМ, затем в Отделе экологических исследований Прибайкалья ИНЦ и, наконец, в составе Института геохимии СО РАН совместно с НПО «Тайфун», а с 1995 г. с зарубежными учеными (Университет г. Байройта и Институт исследования Балтийского моря, лаборатория ERGO (Германия)) [Tarasova et al., 1997; Mamontov et al., 2000; Мамонтов, 2001; Мамонтова, 2001; Полихлорированные бифенилы..., 2005 и др.].

Концентрации диоксинов и родственных соединений в донных отложениях и биоте в южном Байкале выше, чем в Среднем и Северном Байкале [Мамонтов, 2001]. Наибольшие концентрации ПХДД/Ф и ПХБ, превышающие ПДК, обнаружены в голомянках из южной котловины оз. Байкал. При этом концентрации ПХДД/Ф в рыбах возле БЦБК в конце 1990 и 2000-х гг. [Мамонтов, 2001; Kuzmin et al., 2009] сравнимы с уровнями в рыбах в конце 1980х [Schecter et al., 1992].

Байкальская нерпа является вершиной пищевой цепи в озере Байкал, поэтому концентрации ПХДД/Ф и ПХБ в тканях нерпы могут служить показателем загрязнения экосистемы Байкала. Получены высокие величины концентраций ПХДД/Ф в организме взрослых нерп, сравнимые с уровнями в кольчатых тюленях Балтийского моря [Tarasova et al., 1997]. Сравнение концентраций ПХБ в жире нерпы с действующими и недействующими концентрациями [АМАР, 1998] позволяет предположить наличие проявлений неблагоприятных эффектов у детенышей нерпы, нарушение иммунной и репродуктивной систем организма. По мнению исследователей из Японии [Nakata et al., 1995], повышенные концентрации СОЗ в организме нерп стали причиной снижения иммунитета, что вызвало эпидемию среди нерп и массовую гибель нерп от чумки плотоядных в 1987-1988 гг.

Кроме того, местное население традиционно использует в пищу мясо и жир нерпы. Топленый жир нерпы используется в качестве добавки в пищу в течении всего года. Известно, что потребление мяса и жира водных млекопитающих при высоких концентрациях диоксинов и родственных соединений в них, может приводить к повышенной экспозиции населения. Уровни ПХБ и ПХДД/Ф в грудном молоке жительниц пос. Онгурен, расположенном в труднодоступной местности на западном берегу Байкала выше, чем в других населенных пунктах Иркутской области и сравнимы с подобной когортой на Фарерских островах, где также используют в пищу морских млекопитающих [Fangstrom et al., 2004] и также с концентрациями, найденными у жительниц г. Серпухова, работавших на трансформаторном заводе, где в производстве использовался Совол (техническая смесь ПХБ) в начале 1990х гг. [Плескачевская и др.,

1992]. Значительный вклад в суммарный ТЕQ ПХДД/ПХДФ вносят 2,3,7,8-ТХДД и 1,2,3,7,8-ПнХДД, что характерно, также для ТЕQ ПХДД/ПХДФ, найденного в байкальских нерпах [Tarasova et al., 1997].

Индекс опасности возникновения неканцерогенных заболеваний у человека при потреблении только 10 г в неделю жира детенышей байкальской нерпы превышает 1 для всех органов и систем-мишеней (ЦНС, эндокринной, иммунной, репродуктивной систем, печени и др.), т.е. возможны нарушения со стороны данных органов и систем организма. Канцерогенный риск при данных условиях будет достигать $5,4 \cdot 10^{-5}$, что соответствует 54 дополнительным случаям рака среди 1 млн. население и превышает приемлемый уровень риска ($1 \cdot 10^{-6}$).

Таким образом, полученные уровни СОЗ в оз. Байкал могут оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье, как его обитателей, так и людей, проживающих на его берегах и использующих в пищу рыбу и жир нерпы.

Цель настоящего исследования – оценить воздействие СОЗ в стоках и атмосферных выбросах БЦБК на озеро Байкал в современный период.

1. Методы исследования

В июле 2010 г. с помощью глубоководного аппарата МИР 2 Е. Черняевым были отобраны донные отложения в районе сброса сточных вод БЦБК с глубин 75 м, 100 м, 205 м и 295 м, причем на станциях 75 и 205 м пробы были отобраны сачком, с глубин 100 и 295 м – круглым пробоотборником, т.е. в первом случае отбирался поверхностный слой, отражающий относительно недавнее воздействие, а во втором случае – захватывались более глубокие слои [Кузьмин и др., 2011]. Анализ диоксинов и родственных соединений (2,3,7,8-хлорзамещенных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) и по- и то-ПХБ) проводился в лаборатории Башкортостанского регионального экологического центра (БРЭЦ) по методам 1613 В и 1668 US EPA В.

Анализ ПХБ и хлорорганических пестицидов (ДДТ и его метаболитов, ГХЦГ, ГХБ и др.) проводился в лаборатории института геохимии СО РАН, созданной в рамках международного гранта INTAS 2000-00140 и успешно прошедшей интеркалибрацию с зарубежными лабораториями [Полихлорированные бифенилы..., 2005]. ГХ/ДЭЗ анализ выполнялся на приборе HP 5890A Series II на капиллярной колонке DB-5 ms.

Для определения СОЗ в атмосферном воздухе был использован метод пассивного пробоотбора атмосферного воздуха [Pozo et al., 2006]. В качестве сорбирующей среды использованы диски из полиуретановой пены. Диски устанавливались в сферических пробоотборниках, чтобы защитить их от значительного ветрового воздействия.

2. Диоксины и фураны в донных отложениях

Уровни эквивалентов токсичности (ТЕQ) ПХДД/Ф в донных отложениях около БЦБК в 2010 г. находятся в тех же пределах, что и в 1997 г. ($0,25-3,4$ пгТЕQ/г [Грошева, Сурнина, 1998]), что говорит о высокой стабильности данных соединений и сохранении прежней ситуации с загрязнением диоксинами и родственными соединениями экосистемы Байкала, что и в 1990-х гг. И они выше, чем в донных отложениях Се-

верного Байкала (<0,048 пг ТЕQ-WHO/г) и селенгинского мелководья (0,06 пг ТЕQ-WHO/г). Уровни эквивалентов токсичности ПХДД/Ф изменялись от < 0,02 пгТЕQ-WHO/г в точке 100 м и 0,49 пгТЕQ-WHO/г в точке 205 м до 2,36 пгТЕQ-WHO/г сухого веса в точке 75 м (рис. 1). Если сравнивать уровни ТЕQ в пробах, отобранных сачком (т.е. современное состояние) (75 и 205 м), то ТЕQ уменьшаются по мере удаления от берега или места сброса. Таковую же картину наблюдали в 1997 г. [Грошева, Сурнина, 1998]. Уровни ТЕQ в точке 295 м выше, чем в точке 205 м, что может быть результатом захвата более глубоких и более загрязненных слоев. Исследования записей ПХДД/Ф в колонках донных отложений в пресноводных и морских водоемах мира показывают наибольшие концентрации диоксинов в слоях, соответствующим 1960-1970-1980-м гг. [АМАР, 1998, Kjeller, Rappe, 1995, Pearson et al., 1997 и др.].

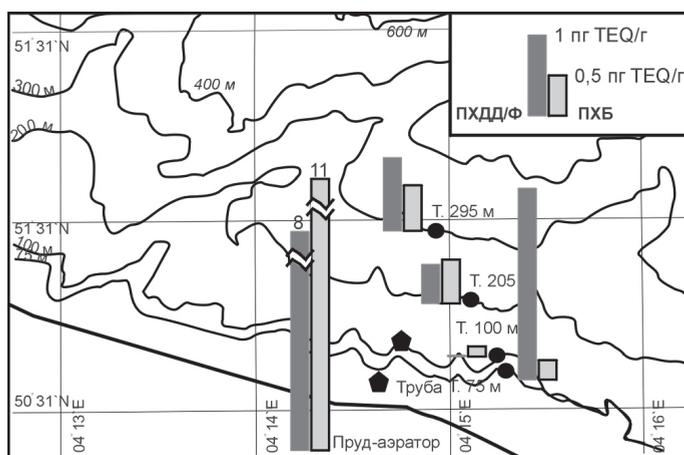


Рис. 1. Распределение токсического эквивалента (ТЕQ) ПХДД/Ф и ПХБ в донных отложениях Байкала (пг ТЕQ-WHO/г сухого веса).

При проведении исследования влияния ЦБК в Архангельской области, расположенных в Сыктывкаре и Котласе в начале 1990-х, значения ТЕQ ПХДД/Ф в донных отложениях фоновых районов, к которым причислили наименьшие концентрации ПХДД/Ф на промежутке реки Северная Двина, где расположены ЦБК, составляли 0,08-0,12 пг I-ТЕQ/г. В пределах 2-х километровой зоны от места сброса сточных вод ЦБК обнаруживали 0,3-0,6 пг I-ТЕQ/г [АМАР, 1998]. Позже в 5 км ниже от места сброса сточных вод заводов ТЕQ диоксинов достигали 0,27 пг I-ТЕQ/г [Амирова и др., 2001]. Полученные уровни ТЕQ в донных отложениях в районе БЦБК в 2010 сравнимы и выше, чем в начале 1990-х гг. в Архангельске [АМАР, 1998].

Уровни диоксинов около БЦБК также сравнимы и/или ниже с таковыми значениями в небольших пресноводных озерах Финляндии, Норвегии, Швеции (1,4-6,4-68 пг I-ТЕQ/г [АМАР, 1998]) континентальных озерах США (0,1-15,6 пг I-ТЕQ/г [Cleverly et al., 1996]) и в морских донных отложениях (Норвежское море – 0,78 пг I-ТЕQ/г, Баренцево море – 0,31-0,63 пг I-ТЕQ/г [АМАР, 1998]). Полученные уровни ТЕQ

ПХДД/Ф в районе БЦБК на Байкале ниже, чем в поверхностных донных отложениях Балтики (24 пгТЕQ-WHO/г рассчитано по [Kjeller, Rappe, 1995]). Донные отложения являются источниками вторичного загрязнения водоемов. Печальный опыт изъятия загрязненных донных отложений в Великих североамериканских озерах не привел к значительному положительному эффекту и едва ли может быть использован на оз. Байкал. А загрязнение Балтийского моря привело к тому, что сельдь из отдельных районов Балтийского моря в настоящее время запрещено ловить для продажи и потребления на территории Европейского союза.

Изомерный состав ПХДФ в пробах, отобранных сачком (современное состояние), подобен изомерному составу ПХДФ в донных отложениях около СЦКК. Учитывая, что хлорного отбеливания на СЦКК нет, а в последнее время до закрытия в 2009 г. и после возобновления работы в 2010 г. БЦБК не производил беленую целлюлозу, можно предположить существование схожих источников ПХДФ на данных комбинатах.

Распределение эквивалентов токсичности по-ПХБ и мо-ПХБ несколько отличается от распределения ПХДД/Ф. Концентрации всех определяемых конгенеров ПХБ были значительно выше предела обнаружения метода. Наибольшие концентрации найдены в точках 205 и 295 м (0,54 и 0,57 пгТЕQ/г). Далее в точке 75 м – 0,24 пг/г и в точке 100 м – 0,14 пг/г. Соотношение по- и мо-ПХБ в точках 100 и 295 м было одинаковым: 27-28 % по-ПХБ и 72-73 % мо-ПХБ. Тогда как в точках 75 и 205 м это соотношение смещается в сторону увеличения доли по-ПХБ (40 % и 53 %, соответственно).

Эквиваленты токсичности по-ПХБ в донных отложениях около БЦБК (0,04-0,29 пг/г) также выше, чем в Селенгинском мелководье (0,006 пг ТЕQ/г).

Для оконтуривания зоны загрязнения диоксинами и родственными соединениями на современном этапе необходим отбор проб с поверхности донных отложений на большей акватории озера. Для рассмотрения картины распределения в прошлом необходим отбор в южном Байкале донных отложений по глубине с определением возраста.

3. СОЗ в атмосферном воздухе

С 2008 г. проводятся исследования СОЗ в атмосферном воздухе населенных пунктов Прибайкалья, включая г. Байкальск [Mamontova et al., 2009]. Получено, что хотя концентрации большинства СОЗ в атмосферном воздухе Байкальска в 2008-2010 гг. значительно снизились по сравнению с величинами, найденными во второй половине 1980-х гг. [Сурнина и др., 1991, они остаются на уровне значений начала 1990-х гг. [McConnel et al., 1996] и современных уровней в промышленно развитых странах [Pozo et al., 2006] (рис. 2).

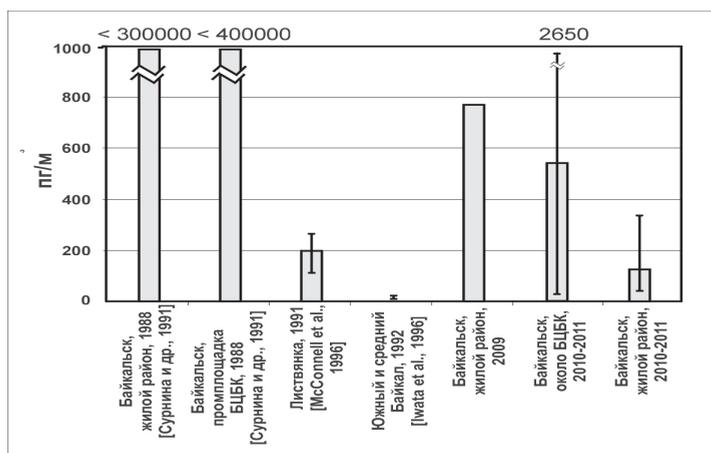


Рис. 2. Содержание ПХБ в атмосферном воздухе (пг/м³).

Заклучение

Выполненные исследования содержания СОЗ в донных отложениях Байкала в 2010 г. показали, что концентрации диоксинов и родственных соединений находились в тех же пределах, что и в 1997 г., что говорит о высокой стабильности данных соединений и сохранении прежней ситуации с загрязнением диоксинами и родственными соединениями экосистемы Байкала, что и в 1990-х гг. В исследовании СОЗ в атмосферном воздухе г. Байкальск получено, что хотя концентрации большинства СОЗ в атмосферном воздухе значительно снизились по сравнению с величинами, найденными во второй половине 1980-х гг., они остаются на уровне значений в промышленно развитых странах.

Учитывая нахождение диоксинов и родственных соединений в донных отложениях Байкала в 2010 г., сравнимых с величинами 1997 г., и, принимая во внимание высокие концентрации диоксинов в биоте Байкала, согласно проведенной оценке риска опасными как для самой экосистемы, так и для людей, потребляющих в пищу жир и мясо нерпы, необходимо проведение систематического контроля диоксинов в Байкале с использованием хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 10-05-00663.

Литература

1. Аморова З., Круглов Э., Лошкина Е., Халилов Р., Минин Г. Диоксины в России. 2. Республика Коми // В сб.: Труды Байкальской встречи «Объединение усилий в уменьшении загрязнения диоксинами, Байкальск, 1998». — Байкальск: Институт экологической токсикологии, 2001. — с. 103-109.
2. Грошева Е.И., Сурнина Н.Н. Полихлорированные углеводороды в экосистеме озера Байкал // Экология, 1998, № 4. с. 324-326.
3. Кузьмин М.И., Тарасова Е.Н., Мамонтов А.А., Мамонтова Е.А., Черняев Е., Аморова З. Диоксины в донных отложениях Южного Байкала, отобранных на подводных аппаратах «Мир 2» // Тезисы докладов

- VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2011» / – Архангельск: Северный федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2011. – с. 156.
4. *Мамонтов А.А.* Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал. – М., Академия наук о Земле, 2001. – 68 с.
 5. *Плескачевская Г.А., Бобовникова Ц.И.* Гигиеническая оценка загрязнения хлорированными бифенилами окружающей среды в Серпухове // Гигиена и санитария, 1992, № 7-8, с. 16-19.
 6. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в Байкальском регионе: источники, дальний перенос и оценка риска (результаты гранта ИНТАС № 2000-00140. / Отв. ред. М.И. Кузьмин. – Иркутск: Изд-во Ин-та географии СО РАН, 2005. – 52 с.
 7. *Сурнина Н.Н., Анохин Ю.А., Кирюхин В.П., Мутрошков А.В.* Загрязнение воздушного бассейна Приангарья и Прибайкалья полихлорированными бифенилами // В сб.: Мониторинг состояния озера Байкал. – Л.: Гидрометеоздат, 1991. – с. 54-59.
 8. АМАР, 1998. АМАР Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (АМАР), Oslo, Norway. – 1998. – 859 p.
 9. *Cleverly D., Monetti M., Phillips L., Cramer P., Heit M., McCarthy S., O'Rourke K., Stanley J., Winters D.* A time-trend study of the occurrences and levels of CDs, CDFs and dioxin-like PCBs in sediment cores from 11 geographically distributed lakes in the United States // Organohalogen compounds, 1996, Vol. 28, p. 77-82.
 10. *Cleverly D., Schaum J., Schweer, Becker J., Winters D.* The congener profiles of anthropogenic sources of chlorinated dibenzo-p-dioxins and chlorinated dibenzofurans in the United States // Organohalogen Compounds, 1997, Vol. 32, p. 430-435.
 11. *Fangstrom B., Strid A., Athanasiadis I., Grandjean P., Weihe P., Bergman A.* A retrospective time trend study of PBDEs and PCBs in human milk from the Faroe Islands // Organohalogen compounds, 2004, Vol. 66, p. 2795-2799.
 12. *Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R.* Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soil from the Lake Baikal Region, Russia // Environ. Sci. Technol, 1995, Vol. 29, p. 792-801.
 13. *Kjeller L.D., Rappe C.* Time trend in levels, patterns and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in a sediment core from the Baltic proper // Environ. Sci. Technol, 1995, Vol. 29, p. 346-355.
 14. *Kuzmin M.I., Mamontova E.A., Tarasova E.N., Mamontov A.M., Khomutova M.Iu.* PCBs and OCPs in fish from Lake Baikal, delta of the Lena River and Baunt lakes, Russia // Organohalogen Compounds, 2009, Vol. 71, p. 1766-1771.
 15. *Mamontov A.A., Mamontova E.A., Tarasova E.N., McLachlan M.S.* Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal // Environ. Sci. Technol, 2000, Vol. 34, p. 741-747.
 16. *Mamontova E.A., Kuzmin M.I., Tarasova E.N., Khomutova M.Yu.* Distribution of PCBs and OCPs in air in the Irkutsk region, Russia // Organohalogen Compounds, 2009, Vol. 71, p. 2869-2873.
 17. *McConnell L.L., Kucklick J.R., Bidleman T.F., Ivanov G.P., Chernyak S.M.* Air-water gas exchange of organochlorine compounds in Lake Baikal, Russia // Environ. Sci. Technol, 1996, Vol. 30, p. 2975-2983.
 18. *Nakata H., Tanabe S., Tatsukawa R., Amano M., Miyazaki N., Petrov E.A.* Persistent organochlorine residues and their accumulation kinetics in Baikal seal (*Phoca sibirica*) from Lake Baikal, Russia // Environ. Sci. Technol, 1995, Vol. 29, p. 2877-2885.
 19. *Pearson R.F., Swackhamer D.L., Eisenreich S.J., Long D.T.* Concentration, accumulation, and inventory of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments of the Great Lakes // Environ. Sci. Technol, 1997, Vol. 31, p. 2903-2909.
 20. *Pozo K., Harner T., Wania F., Muir D.C.G., Jones K., Barrie L.A.* Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study // Environ. Sci. Technol, 2006, Vol. 40, p. 4867-4873.
 21. *Schecter A., Furst P., Furst C., Grachev M., Beim A., Koptug V.* Levels of dioxins, dibenzofurans and selected other chlorinated organic compounds in food from Russia // Chemosphere, 1992, Vol. 25, p. 2009-2015.
 22. *Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A., Klasmeier J., McLachlan M.S.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in Baikal seal // Chemosphere, 1997, Vol. 34, p. 2419-2427.