

Organochlorine compounds in the bottom sediments of the meromictic Mogilnoe Lake (Kildin Island, Russia)

Short communication

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGY

Kolpakova E.S.*, Velyamidova A.V., Koroleva T.A.

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Nikolsky Av., 20, Arkhangelsk, 163020, Russia

ABSTRACT. The paper presents the results of a study of the behavior of organochlorine compounds (chlorinated benzenes and phenols) in the bottom sediments of Mogilnoe Lake (Kildin Island, Barents Sea). Mogilnoe Lake is a meromictic water reservoir located in the high latitudes of the Russian Arctic. A unique feature of the lake is its underground connection with the sea, which makes it similar to tropical anchialine lakes. Lake sediment samples were taken at three deep-water stations during complex expedition work in June 2019 by employees of the N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk). Organochlorine compounds were extracted from air-dried samples of bottom sediments using accelerated flow-through solvent extraction with a hot mixture of organic solvents. Determination of the concentrations of chlorinated benzenes was carried out according to RD 52.24.417-2011 (RF), and the concentrations of chlorinated phenols and their derivatives – in accordance with the ISO 14154:2005. Quantification and identification of individual organochlorine compounds were carried out by capillary gas chromatography with electron capture detection. The presence of organochlorine compounds in sediments of the meromictic Mogilnoe Lake has been established. Concentrations of persistent organochlorine pollutants were assessed as high. Most likely, the component composition of organochlorine compounds and their detected levels (primarily pollutants) in the bottom sediments of the lake are due to the influence of various local anthropogenic sources, as well as atmospheric long-range transport from low/moderate latitudes and nearby regions.

Keywords: meromictic lake, bottom sediments, organochlorine compounds

For citation: Kolpakova E.S., Velyamidova A.V., Koroleva T.A. Organochlorine compounds in the bottom sediments of the meromictic Mogilnoe Lake (Kildin Island, Russia) // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 416-420. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-416

1. Introduction

Recently, the environmental impact on the Arctic and Subarctic regions has been constantly increasing: oil and gas production on the shelf of the Arctic Ocean is expanding; traffic along the Northern Sea Route is intensifying, etc. In this regard, significant attention must be paid to the problem of pollution of the natural ecosystems of these regions, incl. pollution by persistent organic pollutants (POPs) entering the environment not only as a result of long-range transport from remote anthropogenic sources, but also from local emission sources.

As a result of transboundary transport to high latitude regions, such compounds with resistance to degradation and ability to bioaccumulation can accumulate in terrestrial ecosystems, snow cover, ice, and

living organisms. In the cold climate of the northern territories, the so-called “conservation” and biomagnification of POPs occurs. When pollutants enter a water reservoir, they can accumulate in aquatic organisms and can be transmitted through the food chain, as well as be absorbed by particles of organic matter and end up in bottom sediments.

2. Materials and methods

This paper presents the results of a study of Mogilnoe Lake, located in the southeastern tip of Kildin Island (near the coast of the Kola Peninsula, in the Barents Sea). This small arctic lake is the remnant of a sea bay, which was separated from the sea by a rocky barrier approximately 1500 years ago, but still retains an underground connection with the sea (Strelkov et al.,

*Corresponding author.

E-mail address: kolpelen@yandex.ru (E.S. Kolpakova)

Received: June 10, 2024; **Accepted:** June 28, 2024;

Available online: August 26, 2024

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



2019). Mogilnoe Lake has got a meromictic structure of the water column – a fresh upper layer, a salty marine layer in the middle, and a bottom layer contaminated with toxic hydrogen sulfide. “In contrast to sea bays and freshwater lakes, a meromictic lake is never completely mixed. Wind mixing covers only the surface water layer, and it is desalinated. The deeper water is salty. The lack of wind mixing, “refreshing” the bottom zone, led to stagnation, as a result of which the process of bacterial sulfate reduction (the reduction of sulfur, which is contained in seawater sulfates, to hydrogen sulfide) was activated” (Strelkov et al., 2019). High concentrations of hydrogen sulfide (more than 200 mg/l) were detected in the lake water (Losyuk et al., 2019).

In June 2019, employees of the Laboratory of Ecoanalytical Research of the N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk) took part in expeditionary complex work under the Russian Geographical Society project “Lullaby of the Cod Lake. Documentation of the ecosystem of Mogilnoe Lake (Kildin Island, Barents Sea)” (Strelkov et al., 2019). For this study, bottom sediments were collected at three deepwater stations. The max length of sediment cores reached 25 cm, with a sampling interval of 5 cm.

Extraction of individual organochlorine compounds (OCs), incl. POPs, from air-dried samples of bottom sediments were carried out via accelerated flow-through solvent extraction with a hot mixture of organic solvents (hexane/acetone). The resulting extract was treated with a solution of sodium hydroxide to separate acidic and neutral compounds. The total content of acidic compounds (chlorophenolic compounds, CPs) was determined by summing their concentrations in easily and difficultly extracted fractions. The CPs isolated from each fraction were derivatized with acetic anhydride in a weakly alkaline medium in accordance with ISO 14154:2005. The organic phase containing neutral compounds (including penta- and hexachlorobenzenes) was purified from accompanying organic impurities according to RD 52.24.417-2011 (Russia). Analytical quantification and identification of individual OCs were carried out by capillary gas chromatography with electron capture detection (Crystal 5000 GC, Chromatec, Russia) with programming the temperatures of column thermostats. The lower detection limit of individual OCs is 0.0001 µg/g of air-dry sediment.

3. Results and discussion

According to the results of the study, hexachlorobenzene (HCB), pentachlorobenzene (PeCB), and pentachlorophenol (PCP) were found in all bottom sediments sampled in different parts of Mogilnoe Lake. Concentrations of HCB in sediments ranged from 30.8

to 346.5 ng/g, PeCB from 2.2 to 39.6 ng/g, and PCP from 3 to 89.7 ng/g. The detected concentrations of these POPs can be considered as high. Along with PCP, other CPs were found in lake sediments. The dominant compounds among the CPs were those formed and coming from sources associated with combustion and incineration processes of various organic raw materials and other materials (PCP, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 4-chlorophenol) (Briois et al., 2006). In addition, chlorophenol metabolites (mono- and dichlorophenols), the formation of which is caused by natural enzymatic processes, were identified in lake sediments. Although the proportion of these compounds in the composition of CPs was significantly lower compared to compounds of technogenic origin.

4. Conclusions

Therefore, the formation of the composition and levels of individual OCs in bottom sediments is a consequence of the low intensity of the degradation processes occurring in the components of the ecosystem of the meromictic Mogilnoe Lake. The high content of hydrogen sulfide in the water column of the lake and low ambient temperatures inhibit the processes of reductive dechlorination of OCs, which leads to their accumulation in bottom sediments. The component composition and detected concentrations of OCs in lake sediments are most likely caused by the supply of these compounds from various local anthropogenic sources, as well as long-range transport from low/temperate latitudes and nearby regions. The determined profile of individual CPs (PCP, 2,3,4,6-TeCP, 2,4,6-TCP, 2,4-DCP, 4-CP) indicated the dominance of combustion and incineration processes among the sources.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Briois C., Gullett B.K., Ryan S.P. et al. 2006. Temperature and concentration effects on the dioxin and furan formation from a mixture of chlorophenols over fly ash. *Organohalogen Compounds* 68: 1209–1212
- Strelkov P., Stogov I., Krasnova E. et al. 2019. Rapid unpredicted changes in the stratification of marine lake Mogilnoe (Kildin Island, the Barents Sea) through the early 21st century. *Polar Research* 38(3394): 1–7. DOI: [10.33265/polar.v38.3394](https://doi.org/10.33265/polar.v38.3394)
- Losyuk G.N., Kokryatskaya N.M., Vasilenko A.N. et al. 2019. Progressive hydrogen sulfide contamination of Lake Mogilnoye according to the 2019 expedition. XXIII International Scientific Conference (School) on Marine Geology “Geology of Seas and Oceans”, pp. 175–178. (in Russian)

Хлорорганические соединения в донных осадках меромиктического озера Могильное (остров Кильдин)

Краткое сообщение

LIMNOLOGY
FRESHWATER
BIOLOGY

Колпакова Е.С.*, Вельямидова А.В., Королева Т.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова Уральского отделения Российской академии наук, 163020, г. Архангельск, проспект Никольский, 20, Россия

АННОТАЦИЯ. В статье представлены результаты изучения особенностей поведения хлорорганических соединений (хлорированных бензолов и фенолов) в донных осадках озера Могильное (о. Кильдин, Баренцевом море). Озеро Могильное – морской меромиктический водоем, расположенный в высоких широтах Арктики. Уникальная особенность водоема – его подземная связь с морем, что делает его аналогом тропических анхалиновых озер. Пробы донных осадков отобраны на трех глубоководных станциях в ходе комплексных экспедиционных работ в июне 2019 года сотрудниками ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН (г. Архангельск). Извлечение хлорорганических соединений из воздушно-сухих проб донных осадков проводили методом ускоренной жидкостной проточной экстракции горячей смесью органических растворителей. Определение концентраций хлорированных бензолов проводили согласно РД 52.24.417-2011. Определение концентраций хлорированных фенолов и их производных проводили в соответствии со стандартом ISO 14154:2005. Количественное определение и идентификацию хлорорганических соединений проводили методом капиллярной газовой хроматографии с электронозахватным детектированием. Установлено присутствие хлорорганических соединений в осадках меромиктического озера Могильное. Концентрации стойких хлорорганических загрязнителей оценивались как высокие. Компонентный состав хлорорганических соединений в донных отложениях оз. Могильное наряду с их выявленными уровнями содержания (прежде всего из списка СОЗ), вероятнее всего, обусловлен поступлением этих соединений от различных антропогенных/техногенных источников локального уровня, а также атмосферным переносом из низких/умеренных широт и близлежащих регионов.

Ключевые слова: меромиктическое озеро, донные отложения, хлорорганические соединения

Для цитирования: Колпакова Е.С., Вельямидова А.В., Королева Т.А. Хлорорганические соединения в донных осадках меромиктического озера Могильное (остров Кильдин) // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 416-420. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-416

1. Введение

В последнее время техногенная нагрузка на Арктику и Субарктику постоянно возрастает: расширяется нефте- и газодобыча на шельфе Северного Ледовитого океана, активизируется транспортный поток по Северному морскому пути и т.д. В этой связи значительное внимание необходимо уделять проблеме загрязнения их экосистем, в т.ч. стойкими органическими загрязнителями (СОЗ), поступающими не только в результате переноса от удаленных антропогенных/техногенных источников, но и от локальных источников их эмиссии в окружающую среду.

В результате трансграничного переноса в высокоширотные регионы такие соединения, обладающие устойчивостью к разложению и способностью к биоаккумуляции, могут накапливаться в экосистемах суши, в снежном покрове, толще льда и живых организмах. В условиях холодного климата северных территорий происходит консервация и биоусиление воздействия СОЗ. При поступлении в водоем загрязнители способны аккумулироваться в гидробионтах и передаваться по пищевой цепи, увеличивая свою концентрацию в каждом последующем звене, а также поглощаться частицами органического вещества и попадать в донные отложения.

*Автор для переписки.

Адрес e-mail: kolpelen@yandex.ru (Е.С. Колпакова)

Поступила: 10 июня 2024; Принята: 28 июня 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024

© Автор(ы) 2024. Эта работа распространяется под международной лицензией Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0.



2. Материалы и методы

В данной работе приведены результаты исследования озера Могильное, расположенного в юго-восточной оконечности о. Кильдин, в Баренцевом море вблизи побережья Кольского полуострова. Это арктическое малое озеро является остатком залива, отделившегося от моря около полутора тысяч лет назад каменной перемычкой, но до сих пор сохраняет подземную связь с морем (Strelkov et al., 2019). Для оз. Могильного характерна меромиктическая структура водной толщи – верхний пресный слой, соленый морской слой посередине и придонный зараженный токсичным сероводородом слой. «В противоположность морским заливам и пресным озерам, меромиктическое озеро никогда не перемешивается целиком. Ветровое перемешивание охватывает лишь самый поверхностный слой воды, и он опреснен. Глубже вода соленая. Отсутствие перемешивания, освежающего придонную зону, привело к застойным явлениям, в результате чего активизировался процесс бактериальной сульфатредукции – восстановления серы, которая содержится в сульфатах морской воды, до сероводорода» (Strelkov et al., 2019). В озере были зафиксированы высокие концентрации сероводорода (более 200 мг/л) (Лосюк и др., 2019).

В июне 2019 года сотрудники лаборатории экоаналитических исследований ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН принимали участие в экспедиционных комплексных работах на этом водоеме по проекту РГО «Колыбельная трескового озера. Документация экосистемы озера Могильного (о. Кильдин, Баренцево море)» (Strelkov et al., 2019). Для исследования были отобраны донные осадки на трех глубоководных станциях; длина осадочных кернов достигала 25 см, интервал отбора проб составлял 5 см.

Извлечение индивидуальных хлорорганических соединений (ХОС), в т.ч. соединений из списка СОЗ, из воздушно-сухих проб донных осадков проводили методом ускоренной жидкостной проточной экстракции горячей смесью органических растворителей (гексан:ацетон) Полученный экстракт обрабатывали раствором гидроксида натрия для разделения кислых и нейтральных соединений. Общее содержание соединений кислого характера (хлорфенольных соединений, ХФС) определяли суммированием их концентраций в легко- и трудноэкстрагируемой фракциях. Выделенные из каждой фракции ХФС дериватизировали уксусным ангидридом в слабощелочной среде для получения ацетильных производных в соответствии со стандартом ISO 14154:2005. Органическую фазу, содержащую соединения нейтрального характера (включая гекса- и пентахлорбензолы) очищали от сопутствующих органических примесей согласно РД 52.24.417-2011. Количественное определение и идентификацию ХОС проводили методом капиллярной газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (“Кристалл 5000.1”, СКБ “Хроматэк”; Россия) при программировании температур термостатов колонок. Нижний предел обнаружения индивидуальных ХОС – 0.0001 мкг/г в.с.в.

3. Результаты и обсуждение

По результатам исследования малого оз. Могильное гексахлорбензол (ГХБ), пентахлорбензол (ПеХБ) и пентахлорфенол (ПХФ) обнаружены во всех донных осадках, отобранных в разных частях акватории озера. Концентрации ГХБ в осадках составляли от 30,8 до 346,5 нг/г, ПеХБ – от 2,2 до 39,6 нг/г, ПХФ – от 3 до 89,7 нг/г. Выявленные концентрации стойких хлорорганических загрязнителей можно отнести к очень высоким. Наряду с ПХФ в осадках найдены другие ХФС. Среди ХФС доминировали соединения, образующиеся и поступающие от источников, связанных с процессами сжигания/горения различного органического сырья и материалов (ПХФ, 2,3,4,6-ТеХФ, 2,4,6-ТХФ, 2,4-ДХФ, 4-ХФ) (Briois et al., 2006). Вместе с тем в озерных осадках присутствовали хлорфенольные метаболиты (моно- и дихлорфенолы), образование которых обусловлено естественными энзиматическими процессами, хотя доля их в составе ХФС значительно ниже по сравнению с соединениями техногенного происхождения.

4. Заключение

Таким образом, формирование состава и уровней содержания индивидуальных ХОС является следствием низкой интенсивности процессов деградации, протекающих в компонентах экосистемы меромиктического оз. Могильное. Высокое содержание сероводорода в водной толще озера и низкие температуры тормозят процессы восстановительного дехлорирования ХОС, что приводит к накоплению их в осадках. Компонентный состав ХОС наряду с выявленными уровнями содержания в озерных осадках, вероятнее всего, обусловлены поступлением этих соединений от различных антропогенных/техногенных источников локального уровня, а также переносом из низких/умеренных широт и близлежащих регионов. Найденный профиль индивидуальных ХФС (ПХФ, 2,3,4,6-ТеХФ, 2,4,6-ТХФ, 2,4-ДХФ, 4-ХФ) указывал на доминирование среди источников процессов сжигания/горения различного органического сырья и материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- Briois C., Gullett B.K., Ryan S.P. et al. 2006. Temperature and concentration effects on the dioxin and furan formation from a mixture of chlorophenols over fly ash. *Organohalogen Compounds* 68: 1209–1212.
- Strelkov P., Stogov I., Krasnova E. et al. 2019. Rapid unpredicted changes in the stratification of marine lake Mogilnoe (Kildin Island, the Barents Sea) through the early 21st century. *Polar Research* 38(3394): 1–7. DOI: [10.33265/polar.v38.3394](https://doi.org/10.33265/polar.v38.3394)

Лосюк Г.Н., Кокрятская Н.М., Василенко А.Н. и др.
2019. Прогрессирующее сероводородное заражение озера
Могильного по данным экспедиции 2019 года. XXIII меж-
дународная научная конференция (Школа) по морской
геологии «Геология морей и океанов», С. 175–178.