

ПЕСТИЦИДЫ И ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛЫ В ЭКОСИСТЕМЕ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ ПО ДАННЫМ НАБЛЮДЕНИЙ 1992–2012 ГГ.

© 2013 г. И. Г. Корпакова, Л. И. Короткова, А. А. Ларин, Г. Г. Корниенко

Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,

Ростов-на-Дону, 344002

E-mail: riasfr@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2014 г.

Представлены результаты наблюдений за содержанием пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде, донных отложениях и некоторых видах промысловых рыб северо-восточной части Черного моря в период 1992–2012 гг. Обнаруженные в воде моря концентрации хлор, азот, фосфор и серосодержащих пестицидов превышали величину предельно допустимой концентрации. В атмосферных осадках, выпавших над северо-восточной частью Черного моря, обнаружены хлорорганические пестициды и полихлорбифенилы. Найдена взаимосвязь между гистопатологическими изменениями в тканях рыб и содержанием в них хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов.

Ключевые слова: Черное море, хлорорганические пестициды, полихлорбифенилы, вода, донные отложения, рыба.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водоемов хлорорганическими соединениями (ХОС), к которым относятся хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ), накопление их остатков во всех без исключения элементах экосистемы, особенно в гидробионтах, вызываемое ими нарушение жизненно важных функций рыб относятся к числу наиболее опасных последствий хозяйственной деятельности на всех водных бассейнах страны. Высокая токсичность ХОС, способность накапливаться в организмах и передаваться по пищевой цепи, их химическая устойчивость обеспечивают длительность присутствия этих соединений в окружающей среде. Хроническое воздействие даже малых концентраций ХОП вызывает патоморфологические и патофизиологические изменения в крови, глубокие нарушения функций и гистологических структур печени, нарушает воспроизводительную функцию гидробионтов, увеличивает частоту злокачественных новообразований и ряд других патологий (Ezratty, 1998; Корпакова, Воловик, 2001). Была установлена четкая зависимость между значениями концентраций стойких пестицидов в икре и печени рыб и их созреванием, доказано нарушение воспроизводительной функции осетровых (Макаров и др., 1997). Действие пестицидов других классов – азолов, пиретроидов, фосфорорганических пестицидов – характеризуется расстройствами нервной системы, дыхательной функции, нарушением ориентации (Москвичев, 1999; Кесельман, Левина, 2001; Uner et al., 2001).

ПХБ по воздействию на репродуктивную функцию рыб не уступают хлорорганическим пестицидам. Коэффициент накопления ПХБ в биоте очень высок,

поскольку они практически не подвергаются ферментативному гидролизу в гидробионтах, а рыбы могут аккумулировать ПХБ в своем теле в концентрациях, превышающих в 40×10^3 раз таковые в воде (Джонсон, 1979).

В задачи настоящей работы входило исследование динамики загрязнения ХОС воды и донных отложений российской части Черного моря за период 1992–2012 гг. и выявление экологически неблагополучных районов; изучение накопления ХОП и ПХБ промысловыми рыбами и установление связи между накоплением этих соединений и патологическими изменениями в организмах рыб. В этой связи были проведены комплексные исследования по выявлению корреляции между показателями физиологического состояния рыб на примере пиленгаса и уровнем накопления в его тканях ХОП и ПХБ. Повреждения печени рыб под воздействием ксенобиотиков хорошо изучены и могут быть использованы в качестве показателей состояния здоровья рыб и биомаркеров загрязнения (Hinton et al., 1992; Ващенко и др., 2005).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Материалом исследований служили пробы воды, донных отложений, атмосферных осадков, органы и ткани промысловых рыб, отобранные в северо-восточной части Черного моря в период 1992–2012 гг. Пробы воды отбирали в различные сезоны в прибрежном районе моря от Керченского пролива до г. Адлер, на глубоководных станциях по траверсу от мыса Малый Утриш, г. Новороссийск и Геленджик, пос. Ново-Михайловка, г. Туапсе, пос. Лазаревская, г. Сочи с поверхностного, 10-метрового и придонного горизонтов, донные отложения – только в прибрежной части моря. Стандартная сетка наблюдений в северо-восточной части Черного моря представлена на рис. 1.

У крупных рыб анализировали печень, гонады и мышцы, взятые от отдельных особей, у более мелких рыб (длина тела 15–20 см) – пробы из органов и тка-

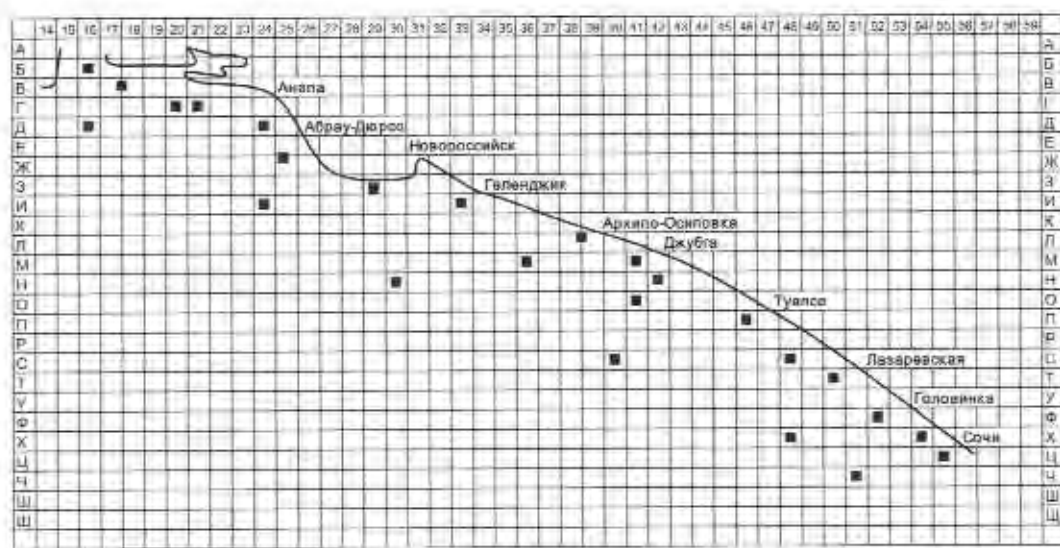


Рис. 1. Стандартная сетка наблюдений в северо-восточной части Черного моря.

Fig. 1. Standard net of stations in the north-eastern Black Sea.

ней, усредненные от 15 экземпляров, в случае очень мелких видов (хамса, шпрот, ставрида и др.) использовали интегральную пробу из 15 особей одного вида.

Оценка накопления ХОП в воде, атмосферных осадках, донных отложениях и рыбе дана по сумме наиболее распространенных стойких хлорорганических пестицидов: изомеров гексахлорциклогексана (α -, γ - и β -ГХЦГ) и метаболитов дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ): дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтана (ДДД) и их изомеров (п,п'-ДДЕ, о,п-ДДЕ, п,п'-ДДД, о,п-ДДД, п,п'-ДДТ, о,п-ДДТ). ПХБ с 1992 по 2009 гг. определяли по смесевому препарату Арохлор 1254 (АХ-1254). С 2010 г. оценку накопления ПХБ в воде, донных отложениях и промысловой рыбе определяли по сумме конгенеров – 5, 28, 29, 44, 47, 49, 52, 87, 98, 99, 101, 105, 110, 118, 138, 153, 156, 157, 167, 180 (обозначения по системе ЮПАК: Клюев, Бродский, 2000).

Содержание пестицидов различных классов и ПХБ в пробах воды, донных отложениях и тканях рыб определяли методом газожидкостной хроматографии по разработанным в АЗНИИРХ методикам газохроматографического определения пестицидов и ПХБ в воде, донных отложениях и гидробионтах. Все методики внесены в Федеральный реестр (ФР.1.31.2005.01513, ФР.1.34.2005.01892, ФР.1.31.2008.04701, ФР.1.31.2007.03207, ФР.1.31.2011.10538, ФР.1.31.2013.14194).

Чтобы изучить влияние загрязняющих веществ на биохимический статус и репродуктивное качество исследуемых видов рыб, проводили анализ отобранных проб по гистологической структуре печени (Физиолого-биохимические исследования ..., 2005).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мониторинговые наблюдения за содержанием ХОП и ПХБ в воде северо-восточной части Черного моря и в промысловой рыбе проводятся АЗНИИРХ с 1992 г., в донных отложениях – с 2001 г. (Семенов и др., 2002; Короткова, 2004, 2007).

Вода. В 1992–2012 гг. концентрации ХОП в воде моря менялись в очень широких пределах от $<0,1$ до 800 нг/л. Концентрации ХОП, превышающие предельно допустимую концентрацию (ПДК) для рыбохозяйственных водоемов (условно 10 нг/л) (Нормативы ..., 2011), были обнаружены в 1,4–100,0% проанализированных проб воды. Аномально высокие концентрации, превышающие ПДК в 7–80 раз, встречались в водной толще моря включительно по 2007 г. В 2001 г. в воде моря зафиксирована концентрация ХОП 800 нг/л, в 2003 г. – 208 нг/л, в 2004 г. – 155 нг/л, в 2007 г. – 184 нг/л. В 2009–2012 гг. концентрации, превышающие ПДК, в воде моря не обнаружены, а диапазон найденных концентраций составил $<0,1$ –10 нг/л.

Среднегодовая концентрация ХОП с 1992 по 2001 гг. снизилась с 3 до 0,5–1,0 ПДК, а в последние 5 лет наблюдений она составляет 0,15–0,25 ПДК. Но, по данным Поповой и Шамровой (1987), хроническое воздействие даже относительно низких концентраций стойких пестицидов может отрицательно влиять на способность рыб давать биологически полноценное потомство.

Наибольшую пестицидную нагрузку во все годы наблюдений несут прибрежные и шельфовые акватории. Особых отличий в содержании пестицидов в воде, отобранной на разных горизонтах в этих районах, не отмечено. Несколько выше были концентрации в поверхностном слое. Наиболее загрязненными были

и остаются участки моря в районах крупных причерноморских городов: Сочи, Туапсе, Новороссийска, Анапы. На глубоководных участках моря загрязнение ХОП заметно снижается, но и здесь (на разрезах от г. Геленджик, Туапсе, Сочи, пос. Абрау-Дюрсо, Лазаревский) отмечены концентрации, превышающие ПДК пестицидов в 1–2 раза. Вертикальное распределение концентраций ХОП на глубоководных станциях характеризуется наибольшим содержанием в поверхностном слое и постепенным уменьшением с глубиной.

Наряду с фактором запрета на использование развитыми странами ДДТ и ГХЦГ межгодовая динамика загрязнения воды Черного моря определяется объемом поступления пестицидов в водную среду (объем речного стока рек, климатические особенности года) и процессами выведения этих веществ из морской среды (биodeградация, испарение, гидролиз, фотолит, накопление в донных отложениях и гидробионтах). Так, летом 2002 г. на прибрежных станциях представилась возможность отобрать пробы воды сразу после аномальных метеорологических явлений на черноморском побережье (ливни, селевые потоки, смерчи). Среднее содержание ХОП составило 20,6 нг/л (более 2 ПДК); концентрации, превышающие ПДК, были отмечены в 90% проанализированных проб. Концентрации ДДТ намного превышали содержание его метаболита ДДЕ, т.е. загрязнение в этот период на исследуемом побережье характеризовалось как «свежее» (коэффициент ДДТ/ДДЕ > 1). Источниками поступления ДДТ на акваторию скорее всего являлись: вымывание ДДТ ливневыми водами из почвы прибрежных территорий, занятых под сельскохозяйственные культуры; вынос с речным стоком из взмученных и пересажженных стихией верхних слоев донных отложений, аккумулирующих ранее применявшийся пестицид на виноградниках в огромных количествах; наблюдавшееся в этот период выпадение обильных атмосферных осадков.

Концентрации ПХБ, обнаруженные в воде моря в 1992–2012 гг., варьировали в пределах от 1,0 до 90 нг/л. В 2003 г. была зафиксирована аномально высокая концентрация ПХБ – 6040 нг/л в районе порта г. Туапсе. Частота встречаемости ПХБ в воде моря в 1992–2005 гг. была до 40–96%, в 2006–2012 гг. не превышала 17%. Высокие концентрации ПХБ отмечены как в прибрежных и шельфовых районах моря (бухты Геленджикская, Цемесская, район порта Туапсе, г. Сочи, Новороссийск), так и на глубоководных станциях.

Атмосферные осадки. Атмосферные осадки оказались серьезным источником загрязнения Черного моря стойкими пестицидами. Содержание ХОП в них нередко было выше, чем в морской воде. Так, суммарная концентрация ХОП в дождевой воде в 1999 г. составляла 11 нг/л, в 2000 г. – 39 нг/л, в 2001 г. – 18 нг/л, в 2005 г. – 4,6 нг/л, в 2008 г. – 1,3 нг/л. Снижение концентраций пестицидов в атмосферных осадках к настоящему времени в какой-то мере отразилось на загрязнении водной среды.

ПХБ в атмосферных осадках регистрируются реже, чем ХОП, но обнаруженные концентрации хлорбифенилов довольно высоки: в 2000 г. – 90 нг/л, в 2001 г. – 38 нг/л. В 2005 и 2008 гг. ПХБ в атмосферных осадках не были зафиксированы.

Донные отложения. Содержание ХОП в донных отложениях прибрежной части моря в 2001–2012 гг. варьировало в широком диапазоне: от 0,1 до 85 мкг/кг сухой массы грунта. Среднегодовые концентрации пестицидов в исследуемый период представляли величины 1,5–2,8 мкг/кг сухой массы и за последние 5 лет (2007–2012 гг.) уровень загрязнения донных отложений моря практически не снизился.

(1,1–2,3 мкг/кг сухой массы). Значительно загрязнены ХОП донные осадки в районе г. Геленджик (до 85 мкг/кг), на акватории Повороссийской бухты (до 34 мкг/кг), поселков Абрау-Дюрсо (до 14 мкг/кг) и Ново-Михайловка (до 9 мкг/кг). Одной из причин пространственной неоднородности распределения стойких ХОП в осадках является не только близость источника загрязнения, но и минералогический состав. В максимальной степени стойкие пестициды накапливаются в иловых и глинистых грунтах, в минимальной степени – в песчаных. В соответствии с зарубежными нормами, так называемыми «голландскими листами», которые используются организациями Росгидромета (Качество морских вод ..., 2004) из-за отсутствия российских нормативных документов, содержание ХОП в донных отложениях превышало допустимый уровень (2,55 мкг/кг) в среднем в 0,6–1,1 раза. Но в исследуемый период встречались участки, в донных отложениях которых содержание ХОП превышало допустимый уровень в 2–33 раза.

ПХБ в донных отложениях моря в 2001–2012 гг. встречались в 16–90% от всех проанализированных проб, а их содержание менялось от 1,0 до 28 мкг/кг сухой массы. Выделить районы, в которых донные осадки наиболее загрязнены ПХБ, трудно, так как они обнаруживаются периодически в грунтах на всех прибрежных станциях.

Промысловая ихтиофауна. Доказано, что переход ДДТ и его метаболитов от низшего звена трофической цепи к высшему сопровождается возрастанием концентрации на один порядок и, чем длиннее цепь, тем больше этих соединений накапливается в высших звеньях пищевой цепи (Брагинский и др., 1979). Мы определили содержание ХОП и ПХБ у различных видов черноморских рыб. ХОС встречаются во всех органах и тканях (мышцах, печени и гонадах), но максимальное накопление пестицидов и хлорбифенилов, по нашим данным, зафиксировано в печени черноморских рыб. В настоящем сообщении более подробно рассмотрено накопление ХОС в рыбах, принадлежащих к разным звеньям пищевой цепи (шпрот, мерланг, акула-катран, камбала-калкан и пиленгас), в которых на протяжении исследуемого периода содержание ХОП и ПХБ остается достаточно высоким; для других видов рыб приведены диапазоны концентраций ХОП и ПХБ.

Безопасность уровней накопления ХОП и ПХБ в различных органах морских рыб оценивали по санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам (Гигиенические требования ..., 2001), утвержденным Постановлением № 36 Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 06.11.2001 г. Допустимые уровни (ДУ) накопления ХОП и ПХБ в органах рыб приведены в табл. 1.

Таблица 1. Допустимые уровни накопления хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов в различных органах морских рыб, мкг/кг сырой массы

Table 1. Admissible concentrations of chlorine pesticides and polychlorbiphenyls in some tissues of marine fish species, µg/kg wet weight

Показатель	Объект исследования		
	мышцы	печень	гонады
ГХЦГ (α, β, γ-изомеры)	200	1000	200
ДДТ и его метаболиты	200	3000	2000
ПХБ	2000	5000	2000

Шпрот. Шпрот является не только ценным промысловым объектом, но и входит в рацион многих рыб, поэтому наблюдения за накоплением ХОС этим видом является важным элементом мониторинговых исследований. В исследуемый период концентрации ХОП в интегральных пробах шпрота варьировали в пределах 50–130 мкг/кг, концентрации ПХБ – в пределах 2–160 мкг/кг сырой массы. Накопление ХОП и ПХБ в шпроте, проанализированном в период 1992–2012 гг., не превышало ДУ. Анализ данных за 1992–2012 гг. показал, что накопление ХОП в шпроте за последние 5 лет снизилось незначительно по сравнению с 1992–1994 гг. – годами наибольшего загрязнения моря хлорорганическими соединениями. Однако следует отметить, что содержание ХОП с 2006 г. проявляет тенденцию к снижению.

Мерланг. Концентрации ХОП в период 1993–2012 гг. в печени, гонадах и мышцах мерланга менялись соответственно в пределах 425–3408, 4,0–127 и 1,0–42 мкг/кг сырой массы, концентрации ПХБ – 52–609, 7,5–276 и 2,0–33 мкг/кг сырой массы. С 2006 г. наметилась тенденция к снижению накопления ХОС печенью мерланга, но концентрации ХОП и ПХБ по-прежнему остаются большими. Высокие концентрации ХОС в печени мерланга объясняются не только характером питания (в его рацион входит мелкая рыба – шпрот, хамса), накопление ХОП и ПХБ в которой остается достаточно высоким более 15 лет. Но основной причиной накопления ХОС в печени мерланга является особенность семейства тресковых – высокий среди черноморских рыб соматический индекс печени (у мерланга до 7 единиц) и высокое содержание в печени жира – более 70% сухого веса. Суммарная концентрация метаболитов ДДТ, превысившая ДУ в 1,1 раза, была обнаружена в усредненной печени мерланга, выловленного в 2006 г.

Акула-катран. Из всех исследованных нами рыб в органах и тканях акулы зафиксировано самое высокое содержание ХОП и ПХБ, что связано не только с характером питания (уже молодь катрана ведет хищный образ жизни и в ее рацион входят шпрот и мерланг), но и с большой продолжительностью жизни рыб. Концентрации пестицидов в печени, гонадах и мышцах варьировали в пределах 5250–43000, 44–3150 и 44–2080 мкг/кг сырой массы соответственно, превысив ДУ в печени в 1,8–14,3, гонадах – в 1,6–5,4, мышцах – в 4,4–5,9 раза. Содержание ПХБ в печени составило 4900–13014 мкг/кг, в гонадах – 250–10700 мкг/кг, в мышцах – <1,0–560 мкг/кг сырой массы. По сравнению с данными, полученными нами в 1993 г., содержание стойких пестицидов в печени катрана (7500 мкг/кг) к 2007–2008 гг. возросло более чем в 5 раз, содержание ПХБ было сопоставимым. Концентрации ПХБ, превышающие ДУ, обнаружены в печени катрана (в 1,8–4 раза) и в гонадах (в 5,4 раза). Присутствие ПХБ в тканях морских организмов одновременно с ДДЕ и ДДТ, как известно, усиливает токсический эффект каждого из токсикантов, а также способно замедлить скорость разложения ДДТ (Mosser, 1974). Положение зачастую усугубляется присутствием других загрязняющих веществ. Имеются данные о губительном характере совместного действия ХОП, полиароматических углеводородов (ПАУ) и тяжелых металлов на популяцию осетровых рыб Волги (Сухопаров, 1991).

Камбала-калкан. Во все годы наблюдений отмечались большие отличия в накоплении ХОП печенью рыб разного пола: у самок концентрации варьировали от 42 до 938 мкг/кг, у самцов – от 375 до 3456 мкг/кг сырой массы. Мак-

симальные концентрации ХОП в печени самцов отмечены в 2007 г., в печени самок – в 2006 г.; они выше, чем обнаруженные в 1994 г. (для самок – 317 мкг/кг, самцов – 2550 мкг/кг). В гонадах и мышцах камбалы содержание ХОП в 1993–2012 гг. было значительно ниже и составило соответственно 1,0–68 и 1,0–264 мкг/кг сырой массы.

Концентрации ПХБ в печени камбалы менялись в пределах 5,0–270 мкг/кг, гонадах – <1,0–8,0 мкг/кг, мышцах – <1,0–5,5 мкг/кг сырой массы. Максимальные концентрации отмечены в печени самцов в 2006 г. (270 мкг/кг). Превышение допустимого уровня ХОП обнаружено только в печени самцов – в 1,2 раза, концентрации ПХБ в органах и тканях камбалы ДУ не превышали.

П и л е н г а с. Данный вид рыб анализировали в 2006, 2010–2012 гг. Содержание ХОП в печени, гонадах и мышцах пиленгаса в эти годы менялось в пределах 35–265, 2,6–53,4 и 0,8–47,5 мкг/кг сырой массы соответственно. Концентрации ХОС, обнаруженные в органах и тканях пиленгаса, не превышали ДУ. В печени самцов накопление пестицидов несколько выше, чем в печени самок, – соответственно 140–265 и 35–147 мкг/кг сырой массы. ПХБ в органах и тканях пиленгаса находились в пределах <1,0–98 мкг/кг сырой массы. В наибольшей степени хлор-бифенилы зафиксированы в печени пиленгаса (до 86%), в мышцах и гонадах они встречались реже (по 29%). Накопление ПХБ в печени было выше, чем в мышцах и гонадах, и составило соответственно <1,0–98, <1,0–52 и <1,0–66 мкг/кг сырой массы.

Поскольку гистопатологические изменения в печени рыб можно рассматривать как биомаркеры токсического воздействия загрязняющих веществ на организм рыб, была предложена 5-балльная шкала оценки состояния (Земков, 2003; табл. 2)

Гистопатологические исследования показали, что у рыб, в мышцах и печени которых явных изменений не обнаружено (степень патологии равна 1 баллу), содержание ХОП составило 5,0–14,4 и 42,7–89,0 мкг/кг соответственно. У рыб, в мышцах и печени которых выявлены патологические изменения, накопление ХОП было выше: в мышцах – 0,8–47,5, в печени – 106–265 мкг/кг сырой массы. В гонадах самок с большей степенью патологии (3 балла) концентрация ХОП выше (52,6 мкг/кг), чем у самки, в гонадах которой гистопатологические изменения оце-

Таблица 2. Оценка гистопатологических изменений печени рыб

Table. 2. Assessment of histopathological changes in fish liver

Степень патологии, балл	Гистопатологические изменения печени
1	Отсутствие явных изменений в печени
2	Предпатология печени: мелковакуолизированные гепатоциты. Пигмент. Сосуды без изменений
3	Средняя степень патологии печени: вакуольная дистрофия гепатоцитов. Периваскулярные и перипортальные инфильтраты. Утолщение стенок сосудов
4	Патология печени: крупновокуолизированные гепатоциты. Инфильтраты вокруг сосудов портальных трактов. Полнокровие. Стаз

нены в 2 балла (12,8 мкг/кг). В гонадах самцов такой зависимости не наблюдалось. В наибольшей степени просматривается связь между патологическими изменениями печени и содержанием в ней ХОП (рис. 2).

Отсутствует четкая корреляция между патологическими изменениями в органах рыб и содержанием в них ПХБ. Так, у рыб с гистопатологическими изменениями печени 2-й и 3-й степени содержание ПХБ в печени и гонадах выше, чем в этих органах у рыб без явных изменений. В то же время у рыб со степенью патологии печени 4 балла ПХБ ни в печени, ни в гонадах не обнаружены (<1,0 мкг/кг). Высокое содержание ПХБ (52 мкг/кг) отмечено в мышцах рыб с выраженными изменениями структуры печени.

Другие виды промысловых рыб. Анализ других черноморских промысловых рыб проводился нами не столь систематически, как вышеописанных. Содержание ХОС в некоторых видах рыб приведено в табл. 3. Обнаруженные концентрации ХОП и ПХБ не превышали допустимый уровень.

Идентификация ХОП в воде, донных отложениях и промысловой рыбе. В составе ХОП, присутствующих в черноморской воде, до 2000 г. преобладали изомеры ГХЦГ (до 70%), в 2000–2012 гг. их суммарные концентрации снизились до 6–15%. Основной вклад в сумму ХОП в донных отложениях и черноморской рыбе в течение всего периода наблюдений вносят метаболиты и изомеры ДДТ. На долю изомеров ГХЦГ приходится 0–15% от общего содержания ХОП.

В атмосферных осадках в 1999 г. метаболиты ДДТ составили 22–68%, в 2000–2001 гг. – 94% от суммарного содержания стойких пестицидов.

Соотношение концентраций ДДТ и его метаболита ДДЕ указывает на качество загрязнения. В рыбе коэффициент ДДТ/ДДЕ не превышает 1, что свидетельствует о длительности процесса метаболизма ДДТ в организме рыб.

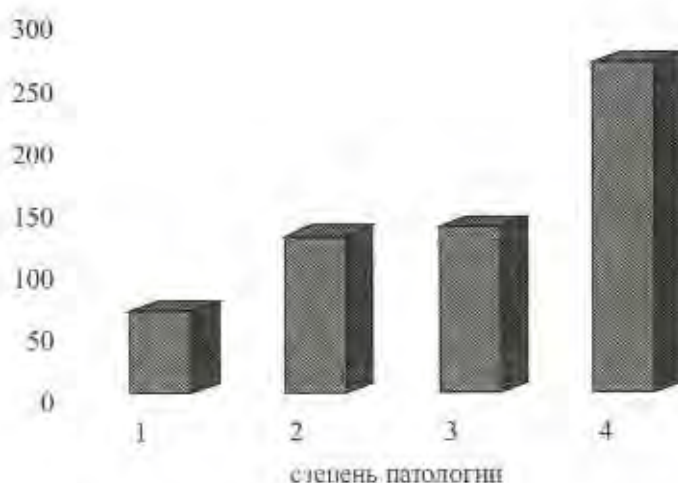


Рис. 2. Физиологическое состояние печени пленгаса в зависимости от содержания в ней хлорорганических пестицидов, мкг/кг сырой массы.

Fig. 2. Dependence of physiological status of the liver of haarder on the chlorine pesticides concentration, $\mu\text{g/kg}$ wet weight.

Таблица 3. Концентрации хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов в черноморских промысловых рыбах, мкг/кг сырой массы**Table 3.** Concentrations of chlorine pesticides and polychlorbiphenyls in the Black Sea commercial fishes, µg/kg wet weight

Вид рыб (проба)	Концентрация	
	ХОП	ПХБ
Стайрида (интегральная)	6,6–276,0	4,0–191,0
Стайрида (печень)	20–106	195
Хамса (интегральная)	9,0–83,7	5,5–22,5
Барабуля (интегральная)	4,6–33,0	6,8–14,0
Барабуля (печень)	36,7	5,0
Смайрида (печень)	7,8–170,0	10–185
Скат (печень)	1114	763
Скат (гонады)	53	29
Скат (мышцы)	10	7,4

В воде моря с 1992 по 2001 гг. в ряде случаев концентрации ДДТ значительно преобладали над концентрациями ДДЕ, как и в донных отложениях в 2002, 2003, 2006 гг. Значение коэффициента ДДТ/ДДЕ при этом варьировало от 3 до 27, что указывает на недавнее поступление ДДТ на исследуемую акваторию моря. В 2008–2012 гг. «свежее» загрязнение ДДТ воды и донных отложений носит эпизодический характер, и значение коэффициента ДДТ/ДДЕ превышает единицу незначительно.

Для определения времени нахождения в воде γ -ГХЦГ используют соотношение концентраций γ -ГХЦГ/ α -ГХЦГ. В исследуемый период на акватории моря встречались участки, на которых загрязнение ГХЦГ водной толщи характеризовалось как «свежее» и до 1994 г. коэффициент γ/α достигал значения 5, а в последующие годы наблюдений не превышал 1,5. В донных отложениях прибрежной части Черного моря, в органах и тканях рыб концентрации γ -ГХЦГ не превышали концентраций α -ГХЦГ.

Загрязнение хлор, фосфор, азот и серосодержащими пестицидами воды и донных отложений российской части Черного моря. Следует остановиться еще на одном важном аспекте загрязнения воды и донных отложений исследуемого участка моря – это загрязнение хлор, фосфор, азот и серосодержащими пестицидами. Помимо того, что эти пестициды являются чрезвычайно токсичными веществами для морских организмов, установлено, что при совместном присутствии в водоеме пестицидов этих классов даже в низких концентрациях их биологические эффекты усиливаются, вызывая нарушение процессов фотосинтеза, а негативное влияние на репродукцию гидробионтов способно привести даже к гибели личинок (Корпакова, 1998; Simon et al., 1999).

В 2000–2012 гг. в воде моря помимо стойких ХОП «глобального цикла» были обнаружены и пестициды других классов (табл. 4).

Список пестицидов, найденных в донных отложениях, гораздо меньше, чем обнаруженных в водной толще. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, меньшим периодом наблюдений. Во-вторых, эти нестойкие вещества, попадая в воду,

Таблица 4. Сведения о пестицидах, обнаруженных в воде Черного моря в 2000–2012 гг.
Table 4. Data on pesticides found in the Black Sea water in 2000–2012

Наименование	Концентрация, нг/л	ПДК*, нг/л
Галогенпроизводные алициклических углеводородов		
Альдрин	0,1–2,5	10
Гептахлор	0,1–3,1	10
Дильдрин	0,1–2,0	10
Фосфорорганические соединения		
Малатион	4,6	10
Паратион-метил	2,2–3,4	26
Фозалон	2,0–109	10
Производные алифатических карбоновых кислот		
Ацетохлор	3,4	1000
Производные алициклических карбоновых кислот (пиретроиды)		
Дельтаметрин	4,6–44	0,2
Фенвалерат	2,2	0,12
Азотсодержащие соединения (триазолы)		
Дифеноконазол	21,6	1500
Пенконазол	5,5–20	500
Пропиконазол	1,4–13,7	60
Триадимефон	1,1–1,9	1400
Амины		
Трифлуралин	6,6–20	300

Примечание. * Нормативы качества воды ..., 2011.

Note. * Standards of water quality ..., 2011.

довольно быстро распадаются, не успевая аккумулироваться в достаточных количествах в донных отложениях. Главная опасность обнаружения пестицидов нового поколения в водоемах даже не в том, что были найдены концентрации, превышающие ПДК (фозалона до 11 раз, дельтаметрина – до 220 раз, фенвалерата – до 18 раз) (табл. 4), а в том, что эти вещества обнаруживаются в принципе. Большинство данных пестицидов имеют сравнительно короткий период распада (от нескольких дней до нескольких месяцев) и в отличие от стойких ХОП быстро разлагаются. Так, стабильность в воде азотсодержащих пестицидов, таких как фенвалерат, карате (лямбда-цигалотрин), составляет 32–69 сут. Стабильность фосфорорганических пестицидов – фозалона, базудина (диазинона), метафоса (паратион-метила) – 10–30 сут. К моменту обнаружения таких пестицидов в водоемах фиксируются уже остаточные их количества, а первоначальные концентрации в водоеме могли превышать ПДК в десятки и сотни раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты многолетних исследований в российской части Черного моря свидетельствует о том, что загрязнение акватории ХОП и ПХБ к настоящему времени несколько уменьшилось, но эти вещества продолжают обнаруживаться постоянно, что позволяет заключить: российский участок моря испытывает хроническое

ческую нагрузку от воздействия ХОС. Нахождение в воде и донных отложениях хлорорганических соединений, обладающих высокой устойчивостью и длительным периодом полураспада, обуславливает долговременное воздействие данного вида загрязнения на экосистему, следствием которого является высокое накопление токсикантов в органах и тканях промысловых и других видов рыб, в результате чего проявляются негативные изменения в организме гидробионтов. Приведенные факты, свидетельствующие о накоплении ХОП в гидробионтах, позволяют вести речь о значительном ущербе, наносимом биологическим ресурсам моря от загрязнения его хлорорганическими соединениями и полихлорбифенилами. Факты обнаружения пестицидов II–IV поколения (ФОС, пиретроиды, триазолы), применяемых взамен запрещенных ядохимикатов, тем более в концентрациях, превышающих ПДК, свидетельствуют об опасности негативного воздействия этих токсикантов на водные организмы, включая промысловую ихтиофауну (Корпакова, 1998).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брагинский Л. П., Комаровский Ф. Я., Мережко А. И. Персистентные пестициды в экологии пресных вод. Киев: Наук. думка, 1979. 140 с.

Ващенко М. А., Сясина И. Г., Жадан П. М. ДДТ и гексахлорциклопексан в донных осадках и печени камбалы из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) // Экология. 2005. № 1. С. 64–68.

Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078–01 от 06.11.2001. Прил. 1. Табл. 1.3. // Рос. газета. 16.03.2011. № 54.

Джонсон Г. Е. Остаточные количества токсических органических веществ в рыбе // Влияние загрязняющих веществ на гидробионты и экосистемы водоемов. Л.: Гидрометиздат, 1979. С. 114–120.

Земков Г. В. Морфофункциональные критерии толерантности рыб при кумулятивном токсикозе: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Астрахань: АГТУ, 2003. 35 с.

Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2004. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. С. 11.

Кесельман М. Л., Левина И. Л. Сравнительная оценка воздействия азоловых пестицидов на ихтиофауну // Токсикол. вестн. 2001. № 3. С. 6–10.

Клюев П. А., Бродский Е. С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // Информ. выпуск ВИНТИ. 2000. №5. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. С. 31–63.

Корпакова И. Г. Реакция гидробионтов на действие пестицидов разных классов // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна: Ростов-на-Дону: АзНИИРХ, 1998. С. 490–501.

Корпакова И. Г., Воловик С. П. Антидотная терапия водных экосистем. Ростов-на-Дону: Логос, 2001. 330 с.

Короткова Л. И. Пестицидное загрязнение северо-восточной части Черного моря // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна. Ростов-на-Дону: АзНИИРХ, 2004. С. 333–337.

Короткова Л. И. Накопление хлорорганических соединений в промысловой

рыбе северо-восточной части Черного моря // Матер. Междунар. науч. конф. «Ихтиологические исследования на внутренних водосмах». Саранск: Мордов. госун-т, 2007. С. 91–93.

Макаров Э. В., Семёнов А. Д., Чебанов М. С. и др. Влияние пестицидов на воспроизводительную систему азовских осетровых рыб // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна. Ростов-на-Дону: Молот, 1997. С. 344–353.

Москвичев Д. В. Токсикометрические параметры пиретроидов для ихтиофауны Азовского бассейна // Тез. докл. конф. «Биомониторинг и рациональное использование морских и пресноводных гидробионтов». Владивосток: ТИНРО-центр, 1999. С. 163–164.

Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения, М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.

Попова Г. В., Шамрова Л. Д. Накопление пестицидов в воспроизводительной системе рыб и их гонадотоксические воздействия // Эксперим. вод. токсикология. 1987. №12. С. 191–201.

Семенов А. Д., Сапожникова Е. В., Короткова Л. И. Новые данные о пестицидном загрязнении основных элементов экосистем Азово-Черноморского бассейна // Тез. докл. V Междунар. конгресса «Вода: экология и технология». М., 2002. С. 99.

Сухопаров И. А. Содержание токсических веществ в грунте, воде и гидробионтах и динамика гибели осетровых на Нижней Волге в 1988–1989 гг. // Тез. докл. II конф. по рыбохоз. токсикологии. Т. 2. Санкт-Петербург, 1991. С. 201–203.

Физиолого-биохимические исследования ихтиофауны Азово-Черноморского бассейна. Ростов-на-Дону: Эверест, 2005. 98 с.

ФР.1.31.2005.01513. Методика выполнения измерений массовых концентраций пестицидов в пробах пресных и морских вод методом газожидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2004. 11 с.

ФР.1.34.2005.01892. Методика выполнения измерений массовой доли пестицидов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2005. 13 с.

ФР.1.31.2008.04701. Методика выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2008. 13 с.

ФР.1.31.2007.03207. Методика выполнения измерений массовых долей смесевых препаратов полихлорбифенилов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2006. 14 с.

ФР.1.31.2011.10538. Методика выполнения измерений массовых концентраций индивидуальных конгенеров полихлорбифенилов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод методом хроматомасс-спектрометрии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2011. 14 с.

ФР.1.31.2013.14194. Методика измерений массовых долей индивидуальных

конгенов полихлорбифенилов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом хроматомасс-спектрометрии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2013. 10 с.

Ezraty V.L. Hypothese des perturbateurs endocrines: Sensationnalisme ou science? // *Energ. Sante.* 1998. V. 9. № 2. P. 167–176.

Hinton D.E., Baumann P.C., Gardner G.R. et al. Histopathological biomarkers // *Biomarkers. Biochemical, physiological, and histological markers of anthropogenic stress.* Michigan: Lewis Publ., 1992. P. 155–209.

Mosser K. Interaktion of PCBs, DDT and DDE in a marine diatom // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1974. V.12. № 6. P. 665–668.

Simon L.M., Laszlo K., Rotorman M. et al. Effects of synthetic pyrethroids and methidation on activities of some digestive enzymes in carpio // *J. Environ. Sci. Health, B.* 1999. V. 34. № 5. C. 819–828.

Uner N., Ozean Orue E., Canli V., Sevgiler Y. Effects of cypermethrin on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in liver and kidney of the freshwater fish, *Oreochromis nilotic* and carpio // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2001. V. 67. № 5. P. 657–664.

PESTICIDES AND POLYCHLORBIPHENYLS IN THE NORTH-EASTERN BLACK SEA ECOSYSTEM BY THE DATA COLLECTED IN 1992–2012

© 2013 y. I. G. Korpakova, L. I. Korotkova, A. A. Larin, G. G. Kornienko

Azov Fisheries Research Institute, Rostov-on-Don, 344002

Results are presented on the content of pesticides and polychlorbiphenyls in the water, bottom sediments and some commercial fish species in the north-eastern Black Sea over the period 1992–2012. Chlorine-, nitrogen-, phosphorous- and sulphurcontaining pesticides found in the sea water surpassed the maximum permissible concentrations. Chlorine pesticides and polychlorbiphenyls were revealed in the atmospheric precipitation over the north-eastern Black Sea. Correlation has been found between the pesticides and biphenyls' concentrations detected in the fish and histopathological changes observed in their tissues.

Keywords: Black Sea, chlorine pesticides, polychlorbiphenyls, water, bottom sediments, fish.