

УДК 59:504.5:661.16 (262. 54)

ЭКОЛОГИЯ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

НАКОПЛЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ОРГАНАХ ПРОМЫСЛОВЫХ ВИДОВ РЫБ АЗОВСКОГО МОРЯ

© 2018 г. Л.И. Короткова, М.В. Севостьянова, Т.В. Вотинова, Т.О. Барабашин

*Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,
Ростов-на-Дону, 344002
E-mail: info@azniirkh.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

Представлены результаты мониторинговых наблюдений за накоплением хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в органах промысловых видов рыб Азовского моря в период 1989–2016 гг. Выявлена взаимосвязь между гистопатологическими изменениями в органах пиленгаса и содержанием в них хлорорганических соединений. Из определяемых конгенов полихлорированных бифенилов в органах исследованных рыб идентифицированы стойкие и опасные пента-, гекса- и гептахлорбифенилы, среди которых обнаружены диоксиноподобные конгенеры.

Ключевые слова: Азовское море, промысловые виды рыб, накопление, хлорорганические соединения, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы.

ВВЕДЕНИЕ

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) оказывают токсическое действие на водные организмы при более низких концентрациях, чем многие другие загрязняющие вещества. Даже концентрации хлорорганических соединений (ХОС) в воде, не превышающие предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных водоемов — 10 нг/л (Нормативы качества ..., 2011), вызывают патологические изменения в организме рыб и других гидробионтов: нарушается их воспроизводительная функция, увеличивается частота злокачественных новообразований и ряд других патологий (Попова, Шамрова, 1997; Ezratty, 1998; Виноградов, Цыбульский, 2001). Отмечено возрастание токсических эффектов в случае одновременного присутствия ХОП и пестицидов других классов (Корпакова, 1998). Присутствие ПХБ одновременно с дихлордифенилдихлорэтиленом (ДДЕ) и дихлордифенилтрихлорметаном (ДДТ) усиливает токсический эффект каждого из токсикантов

(Mosser, 1974). Имеются данные о губительном характере совместного действия ХОП и тяжелых металлов, которое приводит к необратимым морфоструктурным изменениям внутренних органов рыб (Сухопарова и др., 1994; Макаров и др., 1996). ХОП и ПХБ по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности, распространенности, частоте встречаемости) относятся к приоритетным загрязняющим веществам (Тинсли, 1992; Николаева, 2009).

В задачу настоящей работы входило исследование накопления ХОП и ПХБ промысловыми видами рыб. Также были продолжены совместные работы с учеными отдела физиолого-биохимического мониторинга ФГБНУ «АзНИИРХ» по установлению связи между накоплением этих соединений и патологическими изменениями в организме рыб на примере пиленгаса. 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 для исследований служили промысловые виды рыб: бычок-кругляк *Neogobius melanostomus*, судак *Sander lucioperca*, черноморско-азовская проходная сельдь *Alosa immaculata*, пиленгас *Planiza haematocheila*, русский осетр *Acipenser gueldenstaedtii*, выловленные в результате комплексных экспедиционных исследований Азовского моря, проводившихся ежегодно в весенне-летне-осенние периоды с 1989 по 2016 гг. Они были дополнены сведениями, полученными нами в исследованиях по выяснению причин массовой гибели рыб в отдельных районах Азовского моря в 1989–1991 гг. За период исследований было отобрано и проанализировано 780 проб.

Сеть наблюдений в Азовском море, разработанная Воронковым и Светашевым (1941), охватывает 34 стандартные станции (рис. 1).

Станции расположены на территории восьми районов акватории моря: Таганрогский залив — три района (восточный, центральный и западный), собственно море — пять районов (северный, западный, южный, центральный и восточный) (рис. 2). Границы каждого района залива и собственно моря приняты постоянными. Стандартные станции также определены авторами, и каждая станция имеет координаты — широту и долготу (Воронков, Светашев, 1941).

Оценка накопления ХОП в пробах рыб дана по сумме концентраций наиболее распространенных стойких хлорорганических пестицидов: изомеров гексахлорциклогексана (α -, γ -, β -ГХЦГ) и метаболитов 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ): дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтана (ДДД) и их изомеров

(2,4-ДДЕ, 4,4-ДДЕ, 4,4-ДДД, 2,4-ДДД, 2,4-ДДТ). Полихлорбифенилы с 1989 по 2009 гг. определяли по смесевому препарату Арохлор 1254 (АХ-1254), с 2010 г. — по сумме конгенов ПХБ: 28, 29, 44, 47, 49, 52, 87, 98, 99, 101, 105, 110, 118, 138, 153, 156, 157, 167, 180 — обозначения по системе ИЮПАК (Клюев, Бродский, 2000).

Для исследований отбирали самок и самцов с близкими морфометрическими показателями внутри вида. У крупных рыб анализировали печень, гонады и мышцы, взятые от отдельных особей, у бычков — мышцы и печень, усредненные по 15 рыбам. Пробы биоматериала были заморожены и хранились при температуре -25°C .

Размороженные пробы гомогенизировали на микроизмельчителе, или с помощью мясорубки, или стальным ножом, обезжизивали, экстрагировали н-гексаном, экстракт очищали от мешающих анализу органических соединений.

Анализ проб гидробионтов на содержание ХОП проводили с использованием метода газожидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристалл 200М» («Хроматэк», Россия), оснащенном детектором по захвату электронов¹. Анализ на содержание ПХБ проводили с использованием хроматомасс-спектрометрической системы, включающей газовый хроматограф и масс-спектрометрический детектор высокого разрешения (GCMS-2010 Plus «Shimadzu», Япония)². Оба прибора оснащены капиллярной колонкой с фазой EquityTM — 5, 30 м \times 0,25 мм. Концентрации ХОП и ПХБ, согласно методикам, приведены в мкг/кг сырой массы.

Методики разработаны в ФГБНУ «АзНИИРХ». Аттестация методик проведена в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725

¹НДИ 05.15-2008. Методика выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии. ФР.1.31.2008.04701.

²НДИ 05.18-2015. Методика измерений массовых долей индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом хроматомасс-спектрометрии. ФР.1.31.2016.22944.



Рис. 1. Карта-схема стандартных станций мониторинговых исследований АзНИИРХ в Азовском море.



Рис. 2. Районы Таганрогского залива (1 — восточный, 2 — центральный, 3 — западный) и собственно моря (4 — северный, 5 — западный, 6 — южный, 7 — центральный, 8 — восточный).

«Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Методики включены в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга. Свидетельства аттестации методик выданы Гидрохимическим институтом (Ростов-на-Дону) и Ростовским центром стандартиза-

ции и метрологии, имеющими лицензию на проведение аттестации методик количественного химического анализа.

Чтобы изучить влияние загрязняющих веществ на биохимический статус и репродуктивное качество пиленгаса, специалистами отдела физиолого-биохимического мониторинга ФГБНУ «АзНИИРХ» проводился анализ проб органов пиленгаса по следующим показателям: гистологической

Таблица 1. Допустимые уровни накопления хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов в различных органах рыб, мкг/кг сырой массы

Показатель	Объект исследований		
	мышцы	печень	гонады
Гексахлорциклогексан (ГХЦГ) (α , β , γ -изомеры)	200 (морская), 30 (пресноводная)	1000	200
Дихлордифенилтрихлорметан и его метаболиты (ДДТ)	200 (морская), 300 (пресноводная)	3000	2000
Полихлорированные бифенилы	2000	5000	2000

структуре печени и гонад; формуле и патоморфологии крови; активности ферментов первой и второй фаз детоксикации печени; показателям системы антиоксидантной защиты ферментной и неферментной природы; параметрам иммунного комплекса, гормонального, белкового и липидного обмена (Физиолого-биохимические исследования, 2005).

Безопасность уровней накопления ХОП и ПХБ в органах рыб оценивали по санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01» (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выборе промысловых рыб мы исходили из длительности их жизненного цикла и типа питания. Исследовали накопление токсикантов в органах рыб, принадлежащих к разным звеньям пищевой цепи — бентофагов (осетр, бычки), хищников (судак, сельдь), детритофагов (пиленгас).

Находясь в кормовых объектах, пестициды постоянно поступают в организм рыб, а так как ХОП обладают свойством растворяться и накапливаться в жирах, то они почти не выводятся из организма. И даже незначительное, но постоянное поступление пестицидов приводит к повышению их концентрации в жировых запасах рыб.

Бычок-кругляк *Neogobius melanostomus*. Бычки — моллюскоеды (до 66% в рационе), но в их рацион входят также черви

и простейшие. Бычки являются не только ценным промысловым объектом, но и кормом для хищных рыб, и поэтому динамика накопления ХОП и ПХБ в бычках в рассматриваемый период представляет особый интерес.

Содержание ХОП в интегральных пробах бычков определяли в период 2000–2016 гг. Накопление пестицидов в разные годы варьировало в пределах от 6,6 до 96 мкг/кг сырой массы. Самое высокое содержание ХОП (96 мкг/кг) было зафиксировано в рыбах, выловленных в Таганрогском заливе в 2009 г., в собственно море в том же году накопление стойких пестицидов составило 54 мкг/кг сырой массы.

Концентрации ПХБ, обнаруженные в интегральных пробах бычков в исследуемый период, менялись от 1,8 до 40,0 мкг/кг сырой массы. Наиболее высокое содержание ПХБ, так же как пестицидов, наблюдалось в рыбах из Таганрогского залива.

О накоплении ХОС в печени бычков имеются данные начиная с 1991 г. В печени бычков, выловленных в 1991–2016 гг., концентрации ХОП находились в пределах 74–965 мкг/кг сырой массы. Наиболее высокие концентрации пестицидов (712 и 603 мкг/кг соответственно) обнаружены в 2006 и 2007 гг., в 2011 г. зафиксирована самая высокая концентрация — 965 мкг/кг, а в 2016 г. накопление ХОП (124 мкг/кг) было сопоставимо с данными 1995–2005 гг. (126–150 мкг/кг сухой массы). Бычки, как рыбы с низкой миграционной активностью, могут служить биомаркером экологического

состояния среды обитания (Дудкин, Корниенко, 2005).

Высокий уровень накопления стойких ХОП в 2006 и 2007 гг. обнаружен в печени рыб, выловленных в районе пос. Ачуево, в 2011 г. в районе порта г. Таганрог. Район пос. Ачуево (восточный район Азовского моря) относится к одному из наиболее загрязненных ХОП участков моря. Именно здесь постоянно обнаруживаются повышенные концентрации ХОП в воде: в 2004 г. их содержание превышало предельно допустимую концентрацию. В донных отложениях этого района концентрации ХОП достигали 20 мкг/кг сухой массы (Короткова, 2008).

Содержание ПХБ в печени бычков в исследуемый период менялось от 21 до 370 мкг/кг сырой массы. Максимальная концентрация была обнаружена в печени бычков, выловленных в 2007 г. в районе пос. Ачуево, не менее высокая — 257 мкг/кг — в районе порта г. Таганрог в 2011 г.

Русский осетр *Acipenser gueldenstaedtii*. Осетровые рыбы в наибольшей степени испытывают негативное воздействие антропогенных поллютантов не только в силу характера питания, но и из-за продолжительного жизненного цикла — до 30 и более лет. Мониторинг накопления ХОС в мышцах, печени и гонадах осетровых проводился ФГБНУ «АзНИИРХ» в период 1989–2006 гг. Анализировали рыб весеннего, летнего и осеннего вылова. На протяжении всего периода исследований содержание ХОП в мышцах рыб, несмотря на снижение общего уровня загрязненности среды обитания, оставалось примерно на одном уровне, хотя и варьировало в достаточно широком диапазоне: 2,0–92,0 мкг/кг сырой массы. Содержание ХОП в печени и гонадах осетра в рассматриваемый период менялось в более широких пределах — 2,0–487,0 мкг/кг и 2,0–960,0 мкг/кг сырой массы соответственно. Среднегодовые концентрации пестицидов в печени осетра менялись в диапазоне от 34,0 до 124,0 мкг/кг и с течением времени постепенно снижались до 34,0–46,0 мкг/кг сырой массы. Однако в

2006 г. в печени рыб обнаружили самое высокое среднегодовое содержание пестицидов за весь период исследований (124 мкг/кг). Повидимому, это связано с тем, что в 2006 г. печень отбирали у очень крупных рыб, масса которых составляла 18,5–34,0 кг, в то время как в предыдущие годы масса рыб, органы которых анализировали, в основном не превышала 12 кг, особи весом 20 кг были единичными, а концентрации ХОС хорошо коррелируют с массой рыбы (Орлова, 1992). В диапазон концентраций ХОП, наблюдаемых в печени осетра в исследуемый период, не вошли концентрации, обнаруженные в печени рыб, выловленных в районе их массовой гибели в 1991 г., когда при среднем содержании 864 мкг/кг концентрации ХОП в печени осетра менялись в диапазоне от 100 до 1626 мкг/кг сырой массы. Именно в этот период (1982–1994 гг.) загрязнение акватории Азовского моря препаратом ДДТ характеризовалось в основном как «свежее», т. е. концентрации пестицида ДДТ в воде намного превышали концентрации его метаболита ДДЕ (коэффициент ДДТ/ДДЕ достигал величины 18). Для определения длительности пребывания в среде основного пестицида ДДТ (хроническое или «свежее» загрязнение) был использован известный подход, основанный на оценке соотношения концентраций самого вещества и продукта его деградации — метаболита ДДЕ (коэффициент ДДТ/ДДЕ). В случае, когда значение коэффициента > 1 , можно говорить об относительно недавнем («свежем») загрязнении (Ровинский и др., 1990).

Среднегодовые концентрации ХОП в гонадах осетра в период 1989–2006 гг. менялись от 86,0 до 312,0 мкг/кг сырой массы. Характерной особенностью накопления ХОП в гонадах рыб является высокий постоянный уровень содержания этих токсикантов в течение всех лет наблюдений, кроме 2006 г. Но и в 2006 г. при невысоком среднегодовом значении встречались особи с содержанием ХОП в гонадах 580–960 мкг/кг сырой массы. Наблюдаемое снижение содержания ХОП в гонадах

осетра в 2006 г. обусловлено не снижением накопления как такового, а прежде всего разной степенью зрелости анализируемых гонад. В 2006 г. анализировали гонады последней V стадии зрелости, в то время как на протяжении всего исследуемого периода гонады такой стадии анализировались нами лишь в 1989–1990 гг., а в остальные годы наблюдений исследовали гонады II–III стадии, изредка IV. Наши исследования, выполненные в разные годы, показали, что степень накопления ХОП в гонадах осетровых рыб находится в обратно пропорциональной зависимости от стадии их зрелости. Конечно, степень накопления ХОП зависит не только от стадии зрелости гонад, но и от вида рыб, от их возраста, концентраций загрязняющих веществ в среде обитания рыб, то есть от всех факторов, которые оказывают влияние на перераспределение липидов в органах и тканях (Орлова, 1992). Исследования тех лет установили отчетливую зависимость значений концентраций пестицидов в икре и печени рыб от их созревания, а также зафиксировали нарушения воспроизводительной функции осетровых (Макаров и др., 1997). Именно в эти годы (1989–1991) отмечается увеличение числа осетровых рыб с резорбцией половых продуктов и другими нарушениями воспроизводительной функции, причем среди самок осетра более 80% были с высоким содержанием пестицидов в икре и печени и 100%-ной смертностью потомства. В икре токсиканты содержатся в основном в жире и при рассасывании в период эмбрионального развития транспортируются в зародыши, далее в личинки и мальки, оказывая токсическое воздействие и вызывая гибель рыб на этих этапах развития (Макаров и др., 1997). По результатам наших исследований уже у мальков осетровых рыб наблюдалось высокое содержание ХОП (до 101 мкг/кг сырой массы) (Короткова, 2008).

ПХБ в период 1989–2006 гг. были обнаружены у 40–80% проанализированных проб осетровых рыб. Их содержание в печени и гонадах менялось в пределах 4,0–341,0 и 10,0–520,0 мкг/кг сырой массы со-

ответственно. В гонадах концентрация ПХБ за весь период наблюдения была выше, чем в печени. Однако в печени рыб, взятых на анализ в местах их массовой гибели (1989–1991 гг.), содержание ПХБ достигало 1380 мкг/кг сырой массы. Если концентрации ПХБ в печени осетра в течение всего наблюдаемого периода постепенно снижались, то такого снижения не наблюдалось в гонадах рыб.

Судак *Sander lucioperca*. Концентрации ХОП в мышцах судака, выловленного в период 1990–2016 гг., менялись в пределах 2,0–34,0 мкг/кг, в печени — 27,0–1376,0 мкг/кг, в гонадах — 1,0–2240,0 мкг/кг сырой массы. Диапазон изменения средних концентраций ХОП в этот период в мышцах рыб находился в пределах 2,0–93,0 мкг/кг, в печени — 25,0–720,0 мкг/кг, в гонадах — 20,0–1250,0 мкг/кг сырой массы. Максимальные концентрации в органах судака обнаружены в 1990 г. в районе гибели рыб.

Кроме регулярно анализируемых органов судака дополнительно проведен анализ мозга. Наиболее высокая степень накопления ХОП отмечена у особей судака, выловленных в 1991 г. в районе гибели рыб, в мозгу которых концентрации ХОП варьировали от 1300 до 6860 мкг/кг, составив в среднем 3330 мкг/кг сырой массы. У рыб, проанализированных в 2005 г., среднее содержание пестицидов в мозгу было значительно ниже — 142 мкг/кг сырой массы.

Концентрации ПХБ в мышцах судака в исследуемый период менялись в диапазоне от 6,0 до 93,0 мкг/кг, в печени — от 16,0 до 216,0 мкг/кг, в гонадах — от 3,0 до 908,0 мкг/кг сырой массы. Максимальные концентрации ПХБ в органах рыб были обнаружены в 2008 г., минимальные — в 2004 г. В печени и гонадах судака ПХБ обнаружены в 70–80%, в мышцах — в 30% проанализированных проб рыб.

Пиленгас *Planiza haematocheila*. В Азовском море пиленгас питается в основном детритом и различными мелкими донными беспозвоночными. Изучение на-

Таблица 2. Средние концентрации хлорорганических пестицидов в органах самок пиленгаса в зависимости от массы рыб ($p = 0,95$)

Масса рыб, кг	Концентрация ХОП, мкг/кг сырой массы		
	печень	мышцы	гонады
3,3	197±41,4	36,5±7,7	26,7±5,6
2,3–2,6	139±29,2	25,4±5,3	12,4±2,6
1,3–1,9	43,2±9,1	6,4±1,3	11,5±2,4
0,8	7,4±1,6	1,1±0,2	1,1±0,2

копления ХОП в органах пиленгаса в период 1997–2016 гг. показало, что концентрации пестицидов менялись в очень широких пределах: в печени — 28,0–360,0 мкг/кг, в гонадах — 0,4–490,0 мкг/кг, в мышцах — 1,2–50,0 мкг/кг сырой массы. Ярко выраженные закономерности во временной динамике содержания ХОП в печени пиленгаса отсутствуют — от года к году происходит то увеличение, то снижение среднего содержания пестицидов.

Исследование накопления ХОП в органах самок пиленгаса одинаковой стадии зрелости гонад, но различной массы тела подтверждает общеизвестный факт (Subramanian et al., 1983), что концентрации пестицидов хорошо коррелируют с массой рыб: чем больше масса рыб, тем выше накопление ХОП в ее органах (табл. 2).

В период 1997–2016 гг. средние концентрации ПХБ в печени пиленгаса варьировали в диапазоне от <1,0 до 200,0 мкг/кг, в гонадах — от <1,0 до 17,5 мкг/кг, в мышцах — от <1,0 до 9,0 мкг/кг сырой массы. Наиболее высокие концентрации ПХБ в органах пиленгаса отмечены в 1998 и 2002 гг. (154 и 200 мкг/кг соответственно), самые низкие — в 2008 г.

В более ранней нашей работе (Корпакова и др., 2014) были представлены результаты накопления ХОС в пиленгасе, выловленном в северо-восточной части Черного моря. Мы провели исследования по сравнению накопления ХОП и ПХБ в органах пиленгаса, выловленного в Азовском и Черном морях. Для сравнения были взяты рыбы с одинаковой массой тела. Оказалось, что со-

держание ХОП в печени, гонадах и мышцах рыб из Черного моря почти вдвое больше, чем в рыбах из Азовского моря. Предположение, что такая разница связана с различным загрязнением Азовского моря и северо-восточной части Черного моря ХОП отпадает, так как по результатам наших исследований загрязнения мало отличаются: среднегодовые концентрации в воде и донных отложениях практически одинаковы: и в одном, и в другом водном объектах встречаются локальные участки с высокими концентрациями ХОП. Основная причина в столь различном накоплении пестицидов, на наш взгляд, заключается в различном физиологическом состоянии рыб на момент их вылова. Рыбы в Черном море были выловлены накануне нереста, в то время как из Азовского моря — после него, а такой физиологический процесс, как нерест, сопровождается уменьшением содержания в тканях рыб липидов.

Концентрации ПХБ, наоборот, были выше в печени пиленгаса из Азовского моря, чем в печени рыб из Черного моря, но частота встречаемости ПХБ в тканях черноморского пиленгаса выше, чем в тканях азовских рыб (табл. 3).

Черноморско-азовская проходная сельдь *Alosa immaculata*. Содержание ХОП в мышцах черноморско-азовской сельди в период 2000–2016 гг. варьировало в диапазоне 69,0–426,0 мкг/кг, в печени — 18,0–703,0 мкг/кг, в гонадах — 8,0–310,0 мкг/кг сырой массы. В 2006 г. в мышцах отдельных особей зафиксированы случаи превышения санитарно-эпидемиологической нормы в 2,1 раза, которая, согласно

Таблица 3. Концентрации хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в различных органах пиленгаса, выловленного в Азовском и Черном морях, мкг/кг сырой массы ($\rho = 0,95$)

Исследуемая ткань	Азовское море		Черное море	
	ХОП	ПХБ	ХОП	ПХБ
Мышцы	8,2–10,6	<1,0	11,2–11,8	<1,0–52,0
Печень	73,5–93,0	31,0–180	128–131	<1,0–98,0
Гонады	10,1–15,3	<1,0	18,7–22,6	<1,0–66,0

СанПиН 2.3.2.1078-01, равна 200 мкг/кг сырой массы. В отличие от остальных рыб в мышцах сельди отмечены достаточно высокие концентрации ХОП, сопоставимые с высокой концентрацией в печени, что, видимо, связано с высоким содержанием липидов в мышцах сельди.

Концентрации ПХБ в исследуемый период в мышцах сельди менялись в пределах от 10,0 до 143,0 мкг/кг, в печени — от 1,0 до 154,0 мкг/кг, в гонадах — от 1,0 до 130,0 мкг/кг сырой массы. Наиболее высокие концентрации ПХБ в мышцах и печени рыб обнаружены в 2008 г., в гонадах — в 2005 г.

Накопление ХОС в тканях сельди в среднем в последние годы снизилось.

Компонентный состав стойких ХОП и ПХБ в органах азовских рыб. Основной вклад в сумму ХОП, обнаруженных в органах исследованных рыб, вносят метаболиты 4,4-ДДТ (до 93% от суммы идентифицированных соединений), среди которых наибольшая массовая доля принадлежит 4,4-ДДЕ и 4,4-ДДД. В проанализированных пробах рыб концентрации 4,4-ДДТ не превышали концентрации его метаболита 4,4-ДДЕ, что свидетельствует о давнем загрязнении рыб запрещенным препаратом ДДТ. Суммарное содержание изомеров ГХЦГ (α -, γ -, β -изомеры) в общей сумме ХОП не превышает 7%. Высокое значение коэффициента α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ свидетельствует о давнем поступлении линдана (γ -ГХЦГ) в организм рыб.

В составе ПХБ, обнаруженных в пробах рыб, идентифицированы пентахлор-

бифенилы 87, 99, 101, 110, гексахлорбифенилы 138 и 153, гептахлорбифенил 180 и диоксиноподобные конгенеры 105, 118, 156 и 167. Различные конгенеры ПХБ обладают большими различиями в токсичности, свойствах биоаккумуляции и биотрансформации. Высокохлорированные хлорбифенилы (пента-, гекса- и гептахлорбифенилы) являются наиболее стабильными и могут накапливаться в различных звеньях пищевой цепи. Но самые опасные — диоксиноподобные конгенеры, механизм действия которых аналогичен механизму воздействия 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксина (2,3,7,8-ТХДД). Диоксиноподобные конгенеры обладают канцерогенным, тератогенным, эмбриотоксическим, мутагенным действием и даже в очень низких концентрациях способны наносить вред окружающей среде. Но главная опасность диоксиноподобных конгенов не столько в их острой токсичности, сколько в кумулятивном действии и отдаленных последствиях (Jacobson et al., 1990; Andersson et al., 1997).

Для количественной оценки накопления загрязняющих веществ в различных элементах экосистемы могут быть использованы коэффициенты распределения, отражающие способность гидробионтов и других элементов экосистемы к накоплению загрязняющих веществ (Орлова, 1992). Коэффициент накопления представляет собой отношение содержания вещества в изучаемом объекте к среде ($K_n = C_{\text{объект}}/C_{\text{вода}}$).

Значения коэффициентов накопления ХОП, которые мы рассчитали для дон-

Таблица 4. Средние концентрации и коэффициенты накопления (K_n) хлорорганических пестицидов в донных отложениях и гидробионтах Азовского моря в различные периоды исследования

Объект исследования	2000–2008 гг.		2009–2016 гг.	
	Средняя концентрация, мкг/кг	$K_n \times 10^3$	Средняя концентрация, мкг/кг	$K_n \times 10^3$
Вода, нг/л	5,1		1,5	
Донные отложения	2,1	0,4	1,3	0,8
Бычки (интегральные)	13,0	2,5	3,7	2,5
Осетр (печень)	52,0	10,0	—	—
Пиленгас (печень)	90,0	18,0	63,0	42,0
Судак (печень)	131,0	26,0	39,0	26,0
Сельдь (печень)	126,0	25,0	53,0	35,0

Примечание. «—» — пробы не анализировали.

ных отложений и гидробионтов, находящихся на разных уровнях трофической цепи, в различные периоды исследований изменялись в довольно широких интервалах: от $(0,4 \text{ до } 26) \times 10^3$ в период 2000–2008 гг. и от $(0,8 \text{ до } 42) \times 10^3$ в период 2009–2016 гг. В среднем в различные периоды загрязнения Азовского моря коэффициенты накопления ХОП в рыбах были на одном уровне (табл. 4). В минимальной степени ХОП аккумулируются в донных отложениях, далее — в рыбах-бентофагах и в максимальной степени — в рыбах-хищниках, т. е. рыбы с донной кормовой базой (осетр, бычки) имеют уровень накопления ХОП ниже, чем хищники (судак, сельдь).

Следует отметить, что положительная динамика снижения содержания стойких пестицидов в экосистеме Азовского моря в период 1989–2016 гг. характерна только для водной составляющей экосистемы, а содержание ХОП в донных отложениях в исследуемый период менялось синусоидально. В 2009–2016 гг. рост накопления пестицидов в донных отложениях ($K_n = 0,8 \times 10^3$) не снизился, и на современном этапе из-за мелководности моря, взмучивания осадков при частых штормах донные отложения играют роль вторичного загрязнения водной толщи моря ХОП. Донные осадки Азовского моря содержат в основном метаболиты ДДТ периода прежнего бесконтрольного применения пестицидов.

В 2009 г. совместно со специалистами отдела физиолого-биохимического мониторинга ФГБНУ «АзНИИРХ» были продолжены комплексные исследования по выявлению корреляции между показателями физиологического состояния и уровнем накопления в органах ХОП и ПХБ на примере пиленгаса. Предыдущие исследования 2006 г. (Кленкин и др., 2008) выявили взаимосвязь между патологическими изменениями в печени осетра и судака и накоплением ХОП и ПХБ в тканях этих рыб. Была отмечена связь между патологическими изменениями в органах рыб и содержанием в них ХОП и ПХБ.

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

У пиленгаса анализировали органы и ткани самок с гонадами III–IV стадии зрелости. У рыб без явных нарушений концентрации ХОП в мышцах, печени и гонадах были ниже, чем у рыб с жировым перерождением печени. У рыб, в мышцах, печени и гонадах которых явных изменений не было обнаружено (степень патологии 1 балл), содержание ХОП составило 1,8–2,0, 15,7–22,0 и 1,0–5,0 мкг/кг соответственно. У рыб, в мышцах и печени которых были обнаружены патоло-

Таблица 5. Оценка гистопатологических изменений печени рыб

Гистопатологическое изменение	Оценка изменения, баллы
Отсутствие явных изменений	Норма, 1
Предпатология печени: мелковакуолизированные гепатоциты. Пигмент. Сосуды без изменений	Адаптация, 2
Средняя степень патологии печени: вакуольная дистрофия гепатоцитов. Периваскулярные и перипортальные инфильтраты. Утолщение стенок сосудов	Предпатология, 3
Патология печени: крупновакуолизированные гепатоциты. Инфильтраты вокруг сосудов портальных трактов. Полнокровие. Стаз	Патология, 4
Дискомплексация печеночных балок. Обширные инфильтраты. Фибриноидное набухание	Патология, 5

Таблица 6. Физиологическое состояние органов и тканей пиленгаса в зависимости от содержания в них хлорорганических пестицидов, мкг/кг сырой массы ($p = 0,95$)

Исследуемая ткань	Особи	
	без явных изменений печени	с гистопатологическими изменениями печени, 3–4 балла
Мышцы	1,8–2,0	4,8–5,0
Печень	15,7–22,0	31,0–42,8
Гонады	1,0–5,0	30,0–37,0

гические изменения, накопление ХОП было выше: в мышцах — 4,8–5,0, печени — 31,0–42,8, гонадах — 30,0–37,0 мкг/кг сырой массы (табл. 6). Явного влияния ПХБ на патологические изменения печени пиленгаса, подобно ХОП, не прослеживается. Тем не менее у рыб с пораженной печенью (степень патологии 4 балла) было отмечено самое высокое содержание ПХБ в мышцах (50,0 мкг/кг) и гонадах (66,0 мкг/кг).

Результаты совместно выполненных с сотрудниками отдела физиолого-биохимического мониторинга АзНИИРХ работ подтвердили данные более ранних исследований, указывающих на взаимосвязь изменений репродуктивных органов с накоплением в рыбах гонадотоксических факторов, одним из которых явилась аккумуляция ДДТ (Корниенко и др., 1998; Корниенко, 2000). Гистопатологические изменения печени рыб ряд авторов (Leadley et al., 1998; Ващенко и др., 2005) также связывают с накоплением в печени ХОП и ПХБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результат анализа многолетних данных (1989–2016), выполненных ФГБНУ «АзНИИРХ», по изучению накопления ХОП и ПХБ в организме рыб показал, что, несмотря на официальный запрет использования, эти загрязняющие вещества до сих пор обнаруживаются в промысловых видах Азовского моря. Наметившаяся в последние годы тенденция снижения загрязнения ХОП и ПХБ в экосистеме Азовского моря неоднозначно отразилась на содержании этих токсикантов в промысловых видах рыб. Как правило, среди всех исследованных нами видов рыб в последние пять лет по-прежнему встречаются особи с высоким содержанием ХОС. Это связано с чрезвычайно высокой стабильностью ХОП и ПХБ, их кумулятивной способностью, довольно значительными масштабами атмосферного, гидродинамического переноса и высокой миграционной способностью особей внутри экосистем.

Среди конгенеров ПХБ в тканях рыб были найдены опасные диоксиноподобные, что является предметом особой тревоги.

В результате анализа данных, полученных ФГБНУ «АзНИИРХ» и из литературных источников, стало возможно подтвердить основные закономерности накопления ХОС промысловыми рыбами. Уровень накопления в рыбе ХОС зависит от целого ряда факторов: содержания липидов, уровня трофности, физиологического состояния, видового состава, уровня загрязненности среды обитания и др. В целом степень накопления ХОС в рыбах велика, в результате чего проявляются негативные изменения в организме гидробионта. Не следует забывать, что накопление опасных ХОС в промысловых видах рыб снижает их экологическую и хозяйственную ценность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ващенко М.А., Сяпина И.Г., Жадан П.М. ДДТ и гексахлорциклогексан в донных осадках и печени камбалы из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) // *Экология*. 2005. № 1. С. 64–68.
- Виноградов А.Ю., Цыбульский И.Е. Влияние малых концентраций пестицидов различных классов на биохимические показатели личинок и молоди рыб // Матер. Междунар. науч. конф. «Проблемы сохранения экосистем и рационального использования биоресурсов Азово-Черноморского бассейна». Ростов н/Д, 2001. С. 29–30.
- Воронков П.П., Свиташев А.И. Опыт расчета возможной солености Азовского моря в связи с предстоящим изменением его режима // Тр. НИУ ГУГМС. Сер. 5. 1941. Вып. 2. 77 с.
- Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01 от 06.11.2001 // Рос. газета. 16.03.2011. № 54. Прил. 1. Табл. 1.3.
- Дудкин С.И., Корниенко Г.Г. Физиолого-биохимические параметры бычков как биомаркеры экологической обстановки в юго-восточной части Азовского моря // *Наука Кубани*. 2005. № 1. С. 58–64.
- Земков Г.В. Морфофункциональные критерии толерантности рыб при кумулятивном токсикозе: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Астрахань: АГТУ, 2003. 35 с.
- Кленкин А.А., Короткова Л.И., Корпакова И.Г., Корниенко Г.Г. Хлорорганические пестициды и полихлорбифенилы в промысловых рыбах Азовского моря // *Вопр. рыболовства*. 2008. Т. 9. № 2 (34). С. 495–502.
- Клюев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // *Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века*. Информ. вып. № 5. М.: ВИНТИ, 2000. С. 31–63.
- Корниенко Г.Г. Эколого-физиологические аспекты состояния популяций основных промысловых объектов Азово-Черноморского бассейна // *Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна*. Ростов н/Д: АзНИИРХ, 2000. С. 123–127.
- Корниенко Г.Г., Кожин А.А., Воловик С.П., Макаров Э.В. Экологические аспекты биологии репродукции. Ростов н/Д: Эверест, 1998. 238 с.
- Короткова Л.И. Пестициды и полихлорбифенилы в экосистеме Азовского моря: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 2008. 24 с.
- Корпакова И.Г. Реакция гидробионтов на действие пестицидов разных классов // *Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна*. Ростов н/Д: АзНИИРХ, 1998. С. 490–501.
- Корпакова И.Г., Короткова Л.И., Ларин А.А., Корниенко Г.Г. Пестициды и полихлорбифенилы в экосистеме северо-восточной части Черного моря по данным наблюдений 1992–2012 гг. // *Вопр. рыболовства*. 2014. Т. 14. № 4 (56). С. 746–758.
- Макаров Э.В., Спивак Э.Г., Аксенова Е.И. и др. Влияние смеси хлорорганических пестицидов и тяжелых металлов на функционально-структурные характеристики ранней молоди осетра Азовского бассейна // *Состояние и перспективы научно-практических разработок в области марикультуры*

России. М.: Изд-во ВНИРО, 1996. С. 193–196.

Макаров Э.В., Семёнов А.Д., Чебанов М.С. и др. Влияние пестицидов на воспроизводительную систему азовских осетровых рыб. Ростов н/Д: Молот, 1997. С. 344–353.

Николаева О.Н. Основы мониторинга среды обитания. Новосибирск: СГТА, 2009. 51 с.

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.

Орлова И.Г. Хлорированные углеводороды в морских экосистемах. СПб.: Гидрометиздат, 1992. 107 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.

Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1990. 272 с.

Сухопарова В.П., Соколов О.А., Тюрюканова Г.К. и др. Хлорорганические соединения и тяжёлые металлы в рыбе Верхнеокского бассейна // Экология. 1994. № 1. С. 35–42.

Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1992. 281 с.

Физиолого-биохимические исследования ихтиофауны Азово-Черноморского бассейна. Ростов н/Д: Эверест, 2005. 98 с.

Andersson P.L., Haglund P., Tysklind M. Ultraviolet absorption characteristics of all 209 polychlorinated biphenyls evaluated by principal component analysis // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357. P. 1088–1092.

Ezratty V.L. Hypothese des perturbateurs endocrines: Sensationnalisme ou science? // Energ. Sante. 1998. 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.

Jacobson J.L., Jacobson S.W., Humphrey H. Effects of in utero exposure to polychlorinated biphenyls and related contaminants on cognitive functioning in young children // J. Pediatr. 1990. V. 116. P. 38–45.

Leadley T.A., Balch G., Metcalfe Ch.D. et al. Chemical accumulation and toxicological stress in three brown bullhead (*Ameiurus nebulosus*) populations of the Detroit River, Michigan, USA // Environ. Toxicol. Chem. 1998. 17. № 9. P. 1756–1766.

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

Subramanian B.R., Tanade S., Hidaka H., Tatsukawa R. DDTs and PCB isomers and congeners in Antarctic fish // Archives Environ. Contam. Toxicol. 1983. V. 12. P. 621–623.

ACCUMULATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN THE ORGANS OF THE AZOV SEA COMMERCIAL FISH SPECIES

© 2018 г. L.I. Korotkova, M.V. Sevostyanova, T.V. Votnova, T.O. Barabashin

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

Pesticide monitoring conducted in the Azov Sea in 1989–2016 allowed us to obtain and analyze data on the accumulation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in commercial fishes. The relationship was revealed between histopathological changes observed in the mullet and the accumulation of organochlorine compounds in the fish body. Out of defined PCB congeners we identified persistent and dangerous penta-, hexa- and hepta-chlorobiphenyls among which there were found some dioxin-like congeners.

Keywords: Azov Sea, commercial fish species, accumulation, organochlorine compounds, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls.