УДК 632.95+597:599

В.Ю. Цыганков[1], М.Д. Боярова[1], О.Н. Лукьянова[1, 2], Н.К. Христофорова[1]*
[1] Дальневосточный федеральный университет,
690091, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27;
[2] Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр,
690091, г. Владивосток, пер. Шевченко, 4

ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАН И ДДТ В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ ОХОТСКОГО И БЕРИНГОВА МОРЕЙ**

Хлорорганические пестициды — токсичные вещества, воздействующие на биоту. Изомеры ГХЦГ, ДДТ и его метаболиты были обнаружены в органах морских млекопитающих (*Eschrichtius robustus, Odobenus rosmarus divergens*) из Берингова моря. Максимальная концентрация выявлена в печени моржа (90263 нг/г липидов). Морские птицы (*Larus schistisagus, Aethia cristatella, Aethia pusilla, Fulmarus glacialis, Oceanodroma furcata*) были собраны в Охотском море. Общая максимальная концентрация пестицидов отмечена в пере с кожей конюги (16095 нг/г липидов), минимальная — в пере глупышей (29 нг/г липидов). Тихоокеанские лососи (*Oncorhynchus gorbuscha, Oncorhynchus keta*) выловлены вблизи Курильских островов. В среднем в теле горбуши концентрация пестицидов изменялась в диапазоне от 220 до 330 нг/г, у кеты — от 550 до 790 нг/г липидов.

Ключевые слова: ГХЦГ, ДДТ, тихоокеанский морж, морские птицы, тихоокеанские лососи, Берингово море, Охотское море.

Tsygankov V.Yu., Boyarova M.D., Lukyanova O.N., Khristoforova N.K. Hexachlorocyclohexane and DDT in marine organisms from the Bering and the Okhotsk Seas // Izv. TINRO. — 2014. — Vol. 176. — P. 225–232.

Organochlorine pesticides (HCHs and DDT) are harmful and toxic substances affected biota. HCHs and DDT are still used as pesticides in the Southern Hemisphere and from there can reach the North Pacific due to atmospheric transfer. Isomers of HCH and DDT and their metabolites were detected in organs of some marine mammals (*Eschrichtius robustus, Odobenus rosmarus divergens*) from the Bering Sea; the maximum concentration was found in the walrus liver (90263 ng/g lipids). To trace these pollutants spreading in the Okhotsk Sea, the seabirds (Pacific gull *Larus schistisagus,* crested auklet *Aethia cristatella,* auklet crumb *Aethia pusilla,* northern fulmar *Fulmarus glacialis,* and grey petrel *Oceanodroma furcata*) and fishes (pink

* *Цыганков Василий Юрьевич, старший преподаватель, e-mail: tsig_90@mail.ru; Боярова Маргарита Дмитриевна, кандидат биологических наук, заместитель руководителя Испытательного центра «Океан», e-mail: boyarova.m@mail.ru; Лукьянова Ольга Николаевна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: olga.lukyanova@tinro-center.ru; Христофорова Надежда Константиновна, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой, e-mail: marineecology@rambler.ru.*

Tsygankov Vasily Yu., senior lecturer, e-mail: tsig_90@mail.ru; Boyarova Margarita D., Ph.D., deputy director of Test Center «Ocean», e-mail: boyarova.m@mail.ru; Lukyanova Olga N., D.Sc., leading researcher, e-mail: olga.lukyanova@tinro-center.ru; Khristoforova Nadezhda K., D.Sc., professor, head of department, e-mail: marineecology@rambler.ru.

** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-04-32043/13 и Программы «Научный фонд» ДВФУ № 12-04-13000-33/13.

salmon *Oncorhynchus gorbuscha* and chum salmon *Oncorhynchus keta*) were sampled; the pesticides concentration in the birds tissues ranges from 29 ng/g lipids in plume of the fulmar to 16095 ng/g lipids in plume and skin of the auklet and in the salmons tissues — from 220–330 ng/g lipids for the pink salmon to 550–790 ng/g lipids for the chum salmon (both fish species were caught at Kuril Islands).
Key words: HCH, DDT, Pacific walrus, seabirds, Pacific salmon, Bering Sea, Okhotsk Sea.

Введение

Хлорорганические пестициды (ХОП) — токсичные липофильные вещества антропогенного происхождения, устойчивые к фотолитическому, химическому и биологическому разложению. В XX веке использовались в основном гексахлорциклогексан (ГХЦГ) и дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ). В конце 1970-х гг. производство этих двух веществ было официально запрещено в ряде стран, а в 2001 г. по решению Стокгольмской конвенции был составлен список особо опасных экотоксикантов («грязная дюжина»), в который вошли ДДТ и его метаболиты ДДД и ДДЕ*. В 2009 г. список был расширен 9 соединениями, в которые входят и изомеры ГХЦГ.

ДДТ применяли во время Второй мировой войны для защиты людей от малярии, брюшного тифа и трансмиссивных заболеваний, а после войны он широко применялся в сельском хозяйстве в качестве инсектицида, что привело к широкомасштабному загрязнению водных и почвенных ресурсов, повлекшему за собой серьезное ухудшение здоровья людей и животных (Ровинский и др., 1990; Исидоров, 1999). К 1995 г. применение ДДТ было запрещено в 34 странах и строго ограничено еще в 34 странах (Ritter et al., 1995).

ГХЦГ был синтезирован Фарадеем в 1825 г., но его промышленное производство начато только в 1949 г. в Японии. Его применяют в виде технической смеси, где доля изомера α-ГХЦГ составляет 55–70 %, β-ГХЦГ — 5–14, γ-ГХЦГ — 9–13 % (Muir et al., 1995). Наиболее широко известен γ-изомер — линдан, который ранее использовался в основном в сельском хозяйстве, а впоследствии и как фармацевтический препарат, предназначенный для борьбы с переносчиками возбудителей кожных заболеваний.

Как основные соединения, так и их метаболиты аккумулируются в живых организмах и обладают способностью к биомагнификации, т.е. увеличению концентрации у организмов более высоких трофических уровней. Часто конечным «депо» ХОП становятся морские экосистемы.

Показано, что лишь 20–65 % от внесенного количества ХОП остаются в местах их применения, в то время как остальная часть перемещается на большие расстояния. Возможными путями переноса пестицидов могут быть атмосферный перенос, океанические течения, поверхностный сток, выщелачивание почв через субповерхностные воды, зоомиграции и т.д. (Iwata et al., 1993; Tanabe et al., 1994; Rolland et al., 1995; Wania, Mackay, 1996; Tanabe, Subramanian, 2006).

Данная работа является этапом исследования аккумуляции ХОП представителями различных звеньев пищевой цепи — тихоокеанские лососи, птицы, морские млекопитающие — в Субарктическом регионе дальневосточных морей России.

Материалы и методы

Морские организмы были собраны в различных районах Охотского и Берингова моря в 2011–2013 гг. (рис. 1).

Особи тихоокеанского моржа *Odobenus rosmarus divergens* были отловлены у пос. Лорино в Мечигменском заливе (Берингово море) в 2011 г. Исследованы мышцы и печень 5 самок и 3 самцов.

Исследовано 13 образцов птиц, собранных в июне и октябре 2012 г., принадлежащих к 5 видам (тихоокеанская чайка *Larus schistisagus*, большая конюга *Aethia cristatella*,

* UNEP Chemicals. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report. Switzerland, 2003. P. 207.

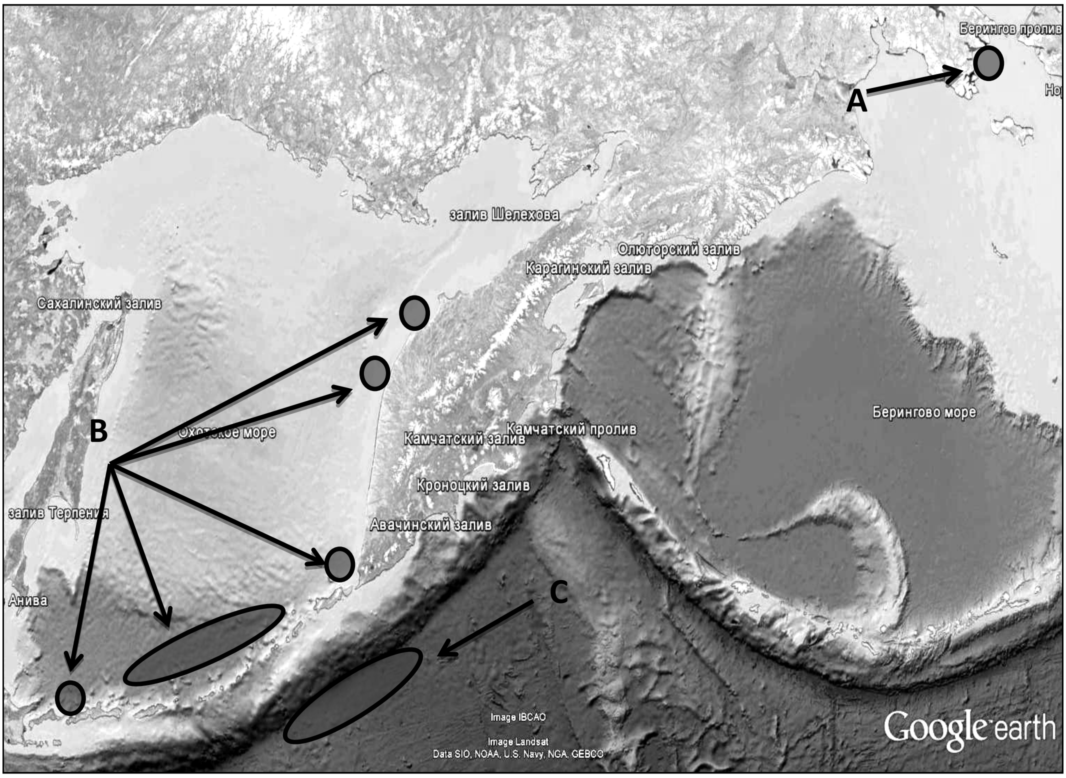

Рис. 1. Карта сбора образцов: *A* — тихоокеанский морж, *B* — птицы, *C* — тихоокеанские лососи

Fig. 1. Scheme of sampling: *A* — Pacific walrus, *B* — seabirds, *C* — Pacific salmon

конюга-крошка *Aethia pusilla*, глупыш *Fulmarus glacialis* (белая и темная морфы), серая качурка *Oceanodroma furcata*) из Охотского моря. Исследованы разные органы, в зависимости от размера птиц: перо, перо с кожей, печень, мышцы, тушки целиком.

Исследовано 6 образцов (3 самки и 3 самца) горбуши *Oncorhynchus gorbuscha* и 6 образцов (3 самки и 3 самца) кеты *O. keta*, выловленных вблизи Курильских островов в июне-июле 2013 г. в экспедициях ТИНРО-центра. Каждую рыбу вместе с органами делили на 2 равные части. Одну половину препарировали по органам, отделяя печень, мышцы, гонады и икру, другую половину гомогенизировали целиком и анализировали целую тушку.

Липиды извлекали из гомогенизированных органов экстракцией гексаном с последующим разрушением жировых компонентов концентрированной серной кислотой (Заявка № 2013144081).

Для хроматографии использовали рабочие стандартные растворы ХОП в диапазоне концентрации 1–100 мкг/мл, приготовленные путем разбавления растворов ГСО (государственные стандартные образцы) соответствующим объемом очищенного *n*-гексана. Определение массового содержания хлорорганических пестицидов в биоматериале выполняли на газовом хроматографе Shimadzu GC-16A (Япония) с детектором электронного захвата ECD. Капиллярная колонка Shimadzu HiCap CBP5. Температура колонки 210 °C, инжектора 250, детектора 280 °C. Газ-носитель — аргон, давление на входе — 2 кг/см^2, делитель потока 1 : 60, скорость потока газа-носителя через колонку — 0,5 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Присутствие ХОП в окружающей среде и накопление их в пищевых цепях представляет серьезную угрозу для здоровья организмов, занимающих высшие трофические уровни, которыми часто являются хищные животные и птицы. В морских организмах, собранных в Беринговом и Охотском морях, хлорорганические пестициды были обнаружены во всех исследуемых образцах.

Тихоокеанский морж Odobenus rosmarus divergens. Концентрации ХОП (Σ изомеров ГХЦГ + Σ ДДТ и его метаболиты) в органах варьировали от 197 до 5659 нг/г липидов в мышцах и от 4856 до 90263 нг/г липидов в печени. Во всех образцах обнаружены изомеры ГХЦГ. ДДТ в мышцах присутствовал только у трех особей, а в печени — у 6 из 8. В двух образцах печени обнаружен ДДЕ. Уровень ДДД был ниже предела обнаружения.

Концентрация пестицидов в печени значительно превышала таковую в мышцах. В мышцах самок и самцов диапазон суммарных концентраций ХОП сходен (рис. 2), тогда как в печени суммарная концентрация у самок выше, чем у самцов.

У самок увеличение концентрации пестицидов наблюдается до наступления половой зрелости. После достижения репродуктивного возраста концентрации ХОП в теле выходят на плато или даже уменьшаются, в то время как у самцов продолжают накапливаться в течение жизни (Tanabe, Subramanian, 2006; Цыганков, 2012). Исследованные образцы были взяты от животных, определить возраст которых не представлялось возможным. Вероятно, самки моржа не достигли половой зрелости, так как в целом сумма ХОП в их органах была примерно равна или выше таковой у самцов.

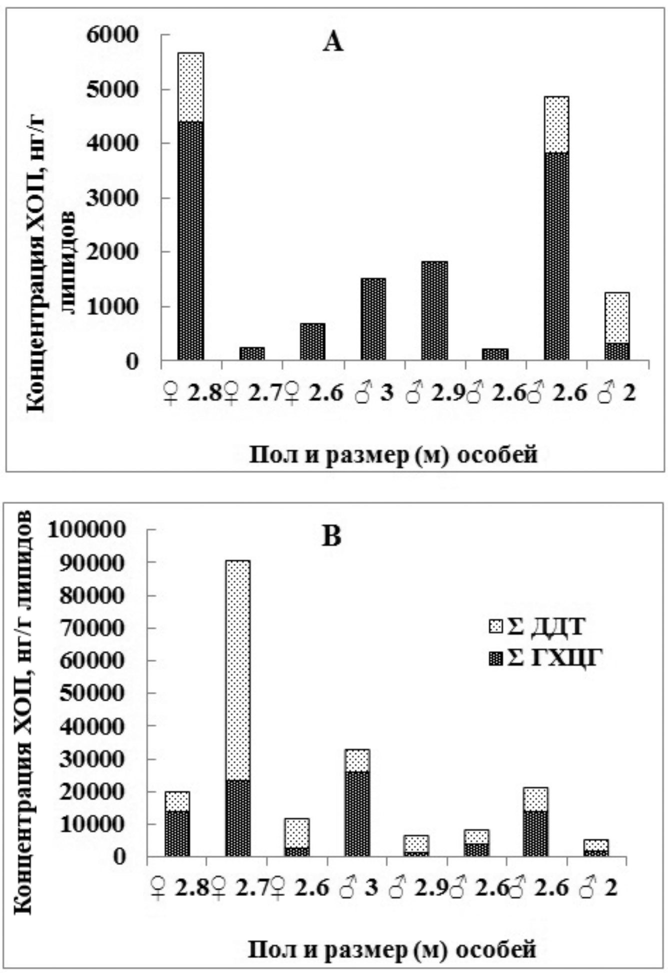

Рис. 2. Концентрация ХОП (Σ изомеров ГХЦГ + Σ ДДТ и его метаболитов) в мышцах (**A**) и печени (**B**) тихоокеанского моржа

Fig. 2. Total concentration of organochlorine pesticides (Σ HCHs + Σ DDT and their metabolites) in muscles (**A**) and liver (**B**) of Pacific walrus

Соотношение отдельных изомеров пестицидов позволяет сделать вывод о давности поступления в среду (Kajiwara et al., 2001). Среднее содержание суммы α- и β-изомера ГХЦГ в мышцах и печени составляет соответственно около 50 и 80 %, что указывает на давнее поступление токсиканта. Содержание ДДТ и его метаболитов в органах самок и самцов было примерно одинаково. Уровень ДДЕ и ДДД в мышцах был ниже предела обнаружения, ДДТ присутствовал только в нескольких особях. В печени обнаруживался в основном ДДТ, а в единичных случаях — ДДЕ. Преобладание в образцах ДДТ по сравнению с другими метаболитами говорит о «свежем» поступлении пестицида в организмы.

Морские птицы. Общее содержание пестицидов в органах различных птиц варьировало от 13 до 16095 нг/г липидов. В перьях диапазон значений составил от 29 до 8289 нг/г липидов, в перьях с кожей — от 1568 до 16095, в печени — от 1680 до

2478, в мышцах — от 2230 до 3000, в тушках — от 13 до 15113 нг/г липидов. Средние суммарные концентрации пестицидов в отдельных органах приведены на рис. 3.

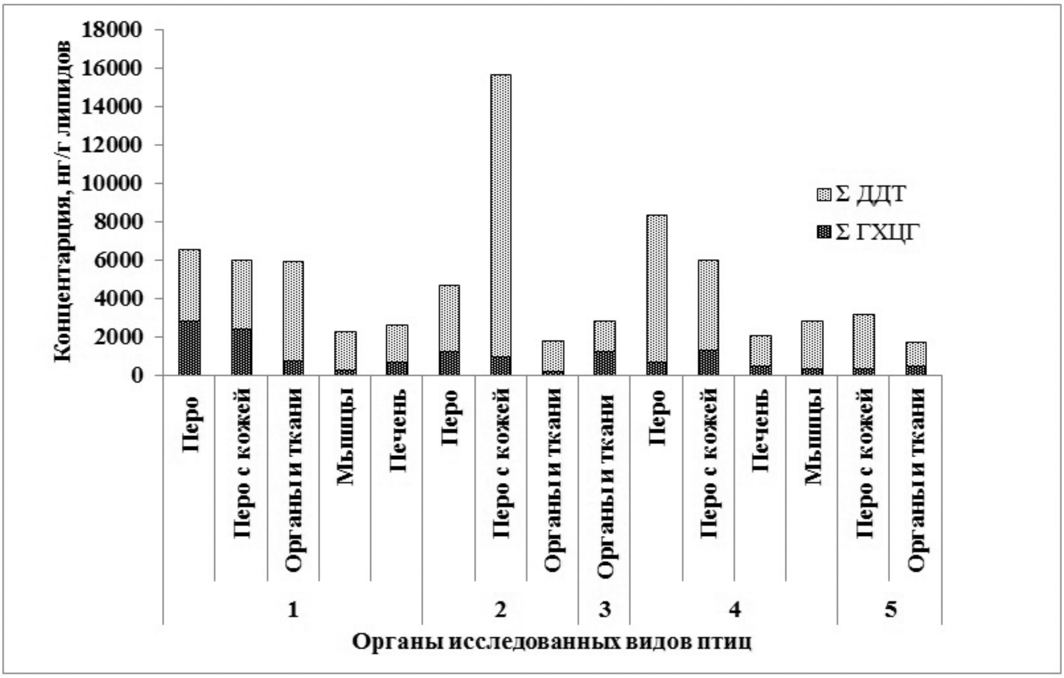

Рис. 3. Средняя суммарная концентрация ХОП (Σ изомеров ГХЦГ + Σ ДДТ и его метаболитов) в органах морских птиц: *1* — глупыш *Fulmarus glacialis* (белая и темная морфы), *2* — большая конюга *Aethia cristatella*, *3* — конюга-крошка *Aethia pusilla*, *4* — тихоокеанская чайка *Larus schistisagus*, *5* — серая качурка *Oceanodroma furcata*

Fig. 3. Mean total concentration of organochlorine pesticides (Σ HCHs + Σ DDT and their metabolites) in tissues of seabirds: *1* — fulmar *Fulmarus glacialis* (white and dark morphs), *2* — crested auklet *Aethia cristatella*, *3* — auklet-crumb *Aethia pusilla*, *4* — Pacific gull *Larus schistisagus*, *5* — gray petrel *Oceanodroma furcata*

ДДТ обнаружен только в перьях глупышей, 975–1978 нг/г липидов у отдельных особей. ДДЕ присутствовал во всех образцах в диапазоне от 28 до 15276 нг/г липидов. ДДД в пробах не было обнаружено вовсе.

γ-ГХЦГ обнаружен только в некоторых пробах: в перьях и перьях с кожей глупышей в диапазоне 178–468 нг/г липидов, в печени тихоокеанской чайки концентрация составила 160 нг/г липидов; β-ГХЦГ — в единичных образцах: в июне в перьях большой конюги, в тушке крошечной конюги; в октябре в печени глупыша. Общий диапазон β-ГХЦГ составлял 555-1152 нг/г липидов. α-ГХЦГ найден практически во всех образцах (от 161 до 3025 нг/г липидов), за исключением глупыша и тихоокеанской чайки.

В тушках максимальные концентрации ХОП наблюдались у глупышей (5816 нг/г липидов), минимальные — у серой качурки (1705 нг/г липидов).

В перьях максимальная суммарная концентрация ХОП выявлена у тихоокеанской чайки (8289 нг/г липидов), минимальная — у глупыша (всего 29 нг/г).

В перьях с кожей максимальная концентрация суммы ХОП и суммы метаболитов ДДТ была выявлена у большой конюги (соответственно 16095 и 15276 нг/г липидов), минимальная — у тихоокеанской чайки (соответственно 1568 и 1016 нг/г липидов).

В печени глупыша суммарные концентрации ХОП (2478 нг/г липидов) и метаболитов ДДТ (1923 нг/г липидов) превышали таковые в печени чайки (соответственно 1680 и 1377 нг/г липидов).

В мышцах тихоокеанской чайки концентрация ХОП (3000 нг/г липидов) и суммы метаболитов ДДТ (2775 нг/г липидов) выше, чем в мышцах глупыша (соответственно 2230 и 2030 нг/г липидов).

Видовые различия в накоплении пестицидов определяются особенностями питания, миграционным поведением и жизненной стратегией птиц.

Тихоокеанские лососи. Диапазон концентраций ХОП (Σ изомеров ГХЦГ + Σ метаболитов ДДТ) в горбуше варьировал от 89 до 223 нг/г липидов в мышцах, от 61 до 501 в печени, от 588 до 715 в гонадах, от 132 до 399 в икре, от 212 до 344 нг/г липидов в целой тушке. В кете содержание ХОП в мышцах находилось в диапазоне 79–174 нг/г липидов, в печени — 56–294, в гонадах — 1485–4223, в икре — 794–1825, в целой тушке — 268–904 нг/г липидов. Средняя суммарная концентрация изомеров ГХЦГ превышала таковую ДДТ и его метаболитов (см. таблицу).

Среднее содержание изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов в тихоокеанских лососях (M ± m, N = 6), нг/г липидов
Mean content of HCHs, DDT and their metabolites in tissues of Pacific salmon, ng/g lipids

Вид	Орган	ГХЦГ	ДДТ	ХОП
Горбуша *Oncorhynchus gorbuscha*	Мышцы (M ± m, n = 6)	132 ± 49	9 ± 6	141 ± 55
	Печень (M ± m, n = 6)	259 ± 144	20 ± 22	279 ± 166
	Гонады (M ± m, n = 3)	600 ± 60	44 ± 5	645 ± 65
	Икра (M ± m, n = 3)	279 ± 139	6,0 ± 3,5	285 ± 146
	Тушка (M ± m, n = 6)	235 ± 55	41 ± 9	275 ± 64
Кета *Oncorhynchus keta*	Мышцы (M ± m, n = 6)	111 ± 41	14 ± 6	125 ± 47
	Печень (M ± m, n = 6)	166 ± 80	18 ± 12	184 ± 92
	Гонады (M ± m, n = 3)	2628 ± 1342	333 ± 40	2961 ± 1382
	Икра (M ± m, n = 3)	1472 ± 587	0	1472 ± 587
	Тушка (M ± m, n = 6)	503 ± 203	45 ± 39	548 ± 242

Максимальное содержание ХОП обнаружено в гонадах и икре кеты и горбуши. Это связано с общим содержанием и неравномерным распределением жира по органам. Содержание липидов в репродуктивной системе обычно превышает таковое в остальных органах, что и определяет место аккумуляции жирорастворимых пестицидов.

В мышцах и печени кеты содержание ХОП уступает таковому в горбуше, а в целой тушке — наоборот.

Исследовав представителей различных звеньев пищевой цепи морских организмов дальневосточных морей, можно отметить, что аккумуляция пестицидов происходит наиболее активно у организмов, находящихся на вершине пищевой пирамиды (рис. 4). Коэффициент биомагнификации, т.е. отношение концентрации ХОП у млекопитающих к концентрации у рыб, составляет 68, что подтверждает перенос липофильных соединений по пищевой цепи.

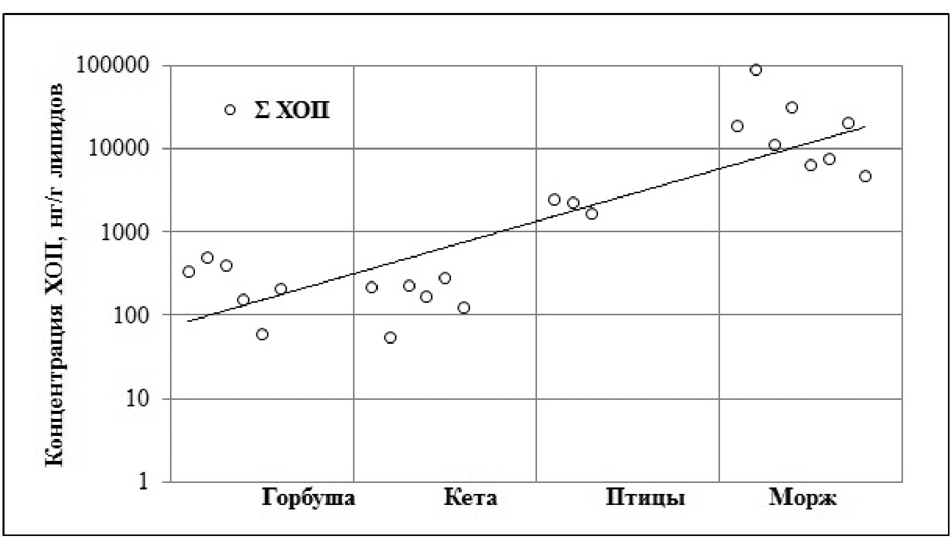

Рис. 4. Содержание ХОП в печени лососей, морских птиц, тихоокеанского моржа
Fig. 4. Organochlorine pesticides content in liver of Pacific salmon, seabirds, and Pacific walrus

Многочисленные виды рыб, в том числе лососевые, удовлетворяют всем обязательным критериям биоиндикаторов для оценки состояния водных экосистем. Рыбы играют ведущую роль в пищевых цепях, перенося вещество и энергию от низких трофических уровней к более высоким (Beyer, 1996). Наряду с органическим веществом переносятся и пестициды. Заметные концентрации пестицидов обнаружены у рыб из различных районов Мирового океана (Krummel et al., 2003; Ueno et al., 2003; Tomida et al., 2009).

Аккумуляция пестицидов у птиц влияет на различные стороны их физиологии, например вызывает серьезное ухудшение репродуктивной функции и истончение скорлупы яиц, что приводит к нарушению эмбрионального развития и потере потомства (Yamashita et al., 1993).

Морские млекопитающие являются биоиндикаторами ХОП в глобальном и долгосрочном масштабе. Именно ластоногие и китообразные позволяют изучать интегрированные временные тенденции распространения пестицидов в морской среде, особенно в океанах (Tanabe, Subramanian, 2006).

Преобладание ГХЦГ по сравнению с ДДТ у лососей и моржей связано с физико-химическими свойствами этих соединений (Iwata et al., 1993; Wania, Mackay, 1996). Высокая летучесть ГХЦГ определяет его распространение в воздухе и водах северо-западной Пацифики до высоких широт, где пестициды сорбируются частицами взвеси и поглощаются с пищей морскими организмами. ДДТ распространяется преимущественно воздушным путем, поэтому значительные концентрации ДДТ отмечены только у птиц.

Заключение

Обнаружение заметных концентраций пестицидов в морских организмах из Охотского и Берингова морей, районов, удаленных от активной хозяйственной деятельности, не является неожиданностью, а служит проявлением общего глобального фона пестицидов, сложившегося на планете в настоящее время. Океан остается естественным резервуаром, принимающим загрязняющие вещества из различных источников, что определяет необходимость регулярного мониторинга состояния морской биоты, в том числе и промысловых объектов.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ТИНРО-центра, участвовавшим в сборе проб в ходе морских экспедиций, а также д-ру биол. наук профессору В.П. Шунтову за помощь в организации сбора биологического материала и определение видов птиц.

Список литературы

Заявка № 2013144081. Способ подготовки пробы для газохроматографического определения пестицидов в биоматериале / В.Ю. Цыганков, М.Д. Боярова. Заявлено 01.10.2013.

Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию : учеб. — СПб. : Химиздат, 1999. — 144 с.

Ровинский Ф.Я., Воронова Л.Д., Афанасьев М.И. и др. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями : монография. — Л. : Гидрометеоиздат, 1990. — 270 с.

Цыганков В.Ю. Хлорорганические пестициды и тяжелые металлы в органах серого кита из Берингова моря // Изв. ТИНРО. — 2012. — Т. 170. — С. 202–209.

Beyer J. Fish Biomarkers in Marine Pollution Monitoring: Evaluation and Validation in Laboratory and Field Studies. — Norway : University of Bergen, 1996. — 123 p.

Iwata H., Tanabe S., Sakai N. and Tatsukawa R. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate // Environ. Sci. Technol. — 1993. — Vol. 27. — P. 1080–1980.

Kajiwara N., Kannan K., Muraoka M. et al. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and butyltin compound in blubber and liver of stranded Californian sea lions, Elephant seals and Harbor seals from coastal California, USA // Arch. Environm. Contam. Toxicol. — 2001. — № 41. — P. 90–99.

Krummel E.M., Macdonald R.W., Kimpe L.E. et al. Delivery of pollutants by spawning salmon // Nature. — 2003. — Vol. 425. — P. 255–256.

Muir D.C.G., Grift N.P., Lockhart W.L. et al. Organochlorine concentration in Arctic marine mammals // Sci. Tot. Environ. — 1995. — Vol. 447. — P. 160–161.

Ritter L., Solomon K.R., Forget J. An assessment report on DDY-Aldrin-Dieldrin-Endrin-Chlordane-Heptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphene-Polichlorinated Biphenyls-Dioxins and Furans : The International Program on Chemical Safety (IPCS) within the Framework of the Inter-Organization Program for the Sound Management of Chemicals (IOMC). — Canada : Canadian Network of Toxicology Centres, 1995. — 145 p.

Rolland R., Gilbertson M., Colborn T. Environmentally induced alterations in development: a focus on wildlife // Environ. Health Perspect. — 1995. — Vol. 103. — P. 3–5.

Tanabe S., Iwata H., Tatsukawa R. Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals // Sci. Tot. Environ. — 1994. — Vol. 154. — P. 163–177.

Tanabe S., Subramanian A. Bioindicators of POPs: Monitoring in Developing Countries. — Japan : Trans Pacific Press, 2006. — 190 p.

Tomida M., Miyazaki N., Kaeriyama M. Biotransport of POPs by salmonids in the North Pacific // PICES — 2009. — Republic of Korea, 2009. — P. 15.

Ueno D., Takahashi S., Tanaka H. et al. Global pollution monitoring of PCBs and organochlorine pesticides using skipjack tuna as bioindicator // Arch. Environ. Contam. Toxicol. — 2003. — Vol. 45. — P. 378–389.

Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants // Environ. Sci. Technol. — 1996. — Vol. 30, № 9. — P. 390A–396A.

Yamashita N., Tanabe S., Ludwig J.P. et al. Embryonic abnormalities and organochlorine contamination in double-crested cormorants (*Phalacrocorax auritus*) and Caspian terns (*Hydropogne caspia*) from the upper Great Lakes in 1988 // Environ. Pollut. — 1993. — Vol. 79, № 2. — P. 163–173.

Поступила в редакцию 11.12.13 г.