

РЫБОХОЗЯЙСТВЕННАЯ ТОКСИКОЛОГИЯ

УДК 628.394.17:597-1.044

**ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ И ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛЫ
В ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБАХ АЗОВСКОГО МОРЯ**

© 2008 г. А.А. Кленкин, Л.И. Короткова, И.Г. Корпакова, Г.Г. Корниенко

*Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,
Ростов-на-Дону 344007*

Поступила в редакцию 05.03.2007 г.

Окончательный вариант получен 11.04.2007 г.

Определены диапазоны концентраций хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов в 2 видах промысловых рыб (судак, осетр) Азовского моря. В отдельных особях концентрации загрязняющих веществ превышали предельно-допустимые уровни. Найдена взаимосвязь между гистопатологическими изменениями в тканях рыб и содержанием в них хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов. Определены диапазоны концентраций этих токсикантов в тканях рыб, вызывающие патоморфологические изменения.

ВВЕДЕНИЕ

Из распространенных токсикантов, загрязняющих природные воды, наиболее выраженное влияние на функциональное состояние промысловых рыб и других водных организмов оказывают хлорорганические соединения (ХОС), к которым относятся хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорбифенилы (ПХБ). ХОП и ПХБ оказывают токсическое действие на водные организмы при более низких концентрациях, чем многие другие загрязняющие вещества (Израэль, Цыбань, 1989). Даже небольшие концентрации ХОП в воде вызывают патологические нарушения в организме рыб и других гидробионтов: нарушается их воспроизводительная функция, увеличивается частота злокачественных новообразований и ряд других патологий (Корпакова, Воловик, 2001). Была установлена отчетливая зависимость между значениями концентраций пестицидов в икре и печени рыб и их созреванием, доказано нарушение воспроизводительной функции осетровых (Макаров и др., 1997).

Загрязнение Азовского моря стойкими пестицидами в последние годы (2000-2006 гг.) существенно снизилось по сравнению с таковым во второй половине 80-х и началом 90-х годов прошлого века. В 1985-1990 гг. среднегодовые концентрации ХОП в воде Азовского моря достигали 50-65 нг/л, что превышало ПДК (10 нг/л) для рыбохозяйственных водоемов в 5,0-6,5 раза, в донных отложениях – 4,4-5,3 мкг/кг сухой массы (Короткова и др., 2004). Однако, воздействие даже относительно низких концентраций этих токсикантов, могут отрицательно влиять на способность рыб давать биологически полноценное потомство (Попова, Шамрова, 1987).

Вместе с тем, значительные межгодовые и межсезонные изменения, а также высокая амплитуда колебаний содержания пестицидов в воде и в донных отложениях свидетельствуют о неустойчивости указанной тенденции. Так, в воде

Азовского моря в 2000-2006 гг., на фоне среднегодовой концентрации ХОП менее 1 ПДК (3,8 нг/л), встречались участки, на которых отмечалось превышение ПДК в 2-4 раза, а в некоторых случаях в 17-20 раз. В донных отложениях Азовского моря при среднегодовой концентрации ХОП 2-3 мкг/кг, содержание этих пестицидов достигало 16-28 мкг/кг сухой массы.

В задачу настоящей работы входило определить содержание ХОС в тканях промысловых рыб, выловленных в Азовском море в 2005-2006 гг., и установить связь между накоплением этих соединений и патологическими изменениями в тканях рыб.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Материалом исследований послужили пробы тканей рыб (судак, осетр), отловленных в юго-восточном районе Азовского моря в 2005-2006 гг.

Содержание ХОС в тканях рыб определяли методом газо-жидкостной хроматографии (Методические указания, 1979) согласно разработанной схеме газохроматографического анализа, отличительной особенностью которой является использование капиллярных колонок с фазами разной полярности, что значительно повышает надежность идентификации соединений (Короткова и др., 2004).

Анализ проведен в Аналитическом испытательном центре (аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001. 510217).

Оценка накопления ХОС в рыбах дана по сумме наиболее распространенных стойких хлорорганических пестицидов (ХОП): изомеров ГХЦГ (б-, г-, в-) и метаболитов DDT (п,пг- ДДЕ, о,п- ДДЕ, п,пг- ДДД, о,пг- ДДД, п,пг- ДДТ) и полихлорбифенилов (ПХБ). ПХБ определяли по смесевому препарату Арохлор 1254 (АХ-1254).

В 2005-2006 гг. проведен полный полевой анализ с оценкой функционального состояния 42 экз. судака и 43 экз. осетра, отловленных в Азовском море в разные сезоны. С целью изучения влияния загрязняющих веществ на биохимический статус и репродуктивное качество исследуемых видов рыб проводился анализ отобранных проб по следующим показателям: гистологическая структура печени, гонад, селезенки; формула и патоморфология крови; активность ферментов первой и второй фаз детоксикации печени; показатели системы антиоксидантной защиты ферментной и неферментной природы; параметры иммунного комплекса, гормонального, белкового и липидного обмена (Методы рыбохозяйственных, 2005).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Судак. Диапазоны и средние концентрации ХОП и ПХБ в мышцах, печени и гонадах судака представлены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрация ХОП и ПХБ в тканях судака из Азовского моря в 2006 г., мкг/кг сырой массы.

Table 1. OCP and PCB concentrations in the Azov Sea pike perch tissues in 2006, mcg/kg wet weight.

Исследуемые ткани	ХОП		ПХБ	
	диапазон	средняя	диапазон	средняя
Мышцы	2,0 – 6,0	3,8	<1,0 – 8,8	2,7
Печень	20 – 269	137	14 - 121	42,8
Гонады	6,0 - 238	126	<1,0 – 66,8	27,6

Превышение МДУ ХОП (200 мкг/кг) в 1,1-1,3 раза отмечено в 30% судаков. Участок вылова рыб в 2006 г. (юго-восточный район моря), относится к одному из наиболее загрязненных ХОП участков Азовского моря. Именно здесь концентрации ХОП в воде превышали ПДК в 20,3 раза в 2002 г., в 17,5 раза в 2003 г., в 4,5 раза в 2004 г. (Кленкин и др., 2005).

Отмечено различие в накоплении ХОП и ПХБ в печени и гонадах самцов и самок судака. Так, в печени самок и самцов содержание ХОП составило, в среднем, 76 и 217 мкг/кг. В гонадах самок среднее содержание ХОП намного выше, чем в гонадах самцов (155 и 9,8 мкг/кг, соответственно). В мышцах судака, как самок, так и самцов концентрации ХОП невысокие и сопоставимы: соответственно 3,5 и 4,2 мкг/кг.

В печени судака ПХБ выявлены у 100% рыб, в гонадах – у 90%, в мышцах – у 60%.

Поскольку гистопатологические изменения в печени рыб можно рассматривать как биомаркеры токсического воздействия загрязняющих веществ на организм рыб (Hinton et al., 1992), была предложена 5-ти бальная шкала оценки состояния (табл. 2).

Таблица 2. Оценка гистопатологических изменений печени.

Table 2. Assessment of histopathological changes in liver.

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

Определено содержание ХОП и ПХБ в мышцах, печени и гонадах рыб, в печени которых не наблюдалось явных нарушений, и те же ткани от рыб, в печени которых были выявлены патологические изменения в той или иной степени.

Полученные данные по накоплению ХОП в тканях судака позволили установить взаимосвязь между патологическими изменениями в печени рыб и накоплением ХОП в мышцах, печени и гонадах этих рыб. У рыб, в печени которых не выявлено явных нарушений, концентрации ХОП составили в мышцах 2,0-2,2, печени – 20-63, икре – 227, молоках – 8,0 мкг/кг. У рыб с изменениями в печени накопление ХОП было выше: в мышцах – 2,4-6,0, печени – 41-269, икре 106-238, молоках – 11,6-12,3 мкг/кг.

Наиболее четко наблюдается связь между патологическими изменениями в печени, как самок, так и самок и содержанием в ней ХОП. Эта связь выражена в большей степени у самцов. Максимальное накопление ХОП (269 мкг/кг), зафиксированное в печени самцов, состояние которых по гистофизиологическим показателям оценивается в 4 балла. У этих рыб содержание ХОП в 13,5 раза выше, чем содержание в печени без явных изменений (рис. 1).

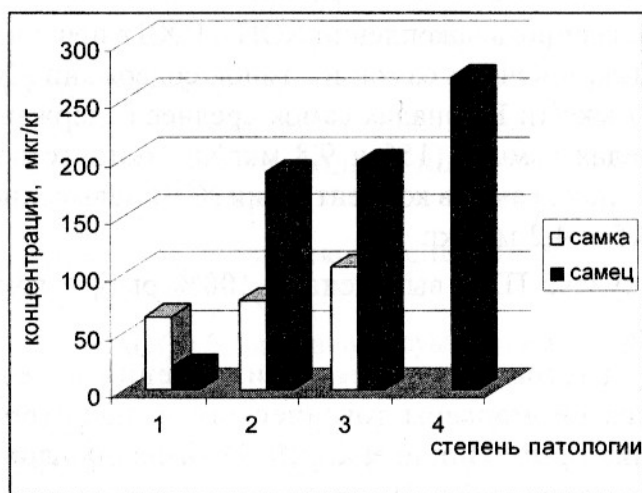


Рис. 1. Патологические изменения печени рыб в зависимости от содержания ХОП в печени самок и самцов судака.

Fig. 1. Pathological changes in fish liver depending on the OCP content in pike perch females and males liver.

В мышцах рыб, у которых выявлены патологические изменения в печени, также отмечено высокое содержание ХОП (рис. 2).

Следует отметить, что в органах исследуемых рыб присутствовали токсичные ПХБ. Присутствие этих хлорированных углеводородов в тканях морских организмов, одновременно с ДДЕ и ДДТ, как известно, усиливает токсический эффект каждого из токсикантов (Mosser et al., 1974). Наибольшее накопление ПХБ – 121 мкг/кг зафиксировано в печени самцов с патологическими изменениями 4 степени. Для сравнения: в печени без явных изменений концентрация ПХБ составила 21 мкг/кг сырой массы.

Осетр. Концентрации ХОП в тканях осетровых рыб, выловленных в 2005-2006 гг., варьировали в широких пределах: от 8,0 до 455 мкг/кг, ПХБ – от <1,0 до 139 мкг/кг сырой массы. Максимальное накопление ХОП и ПХБ зафиксировано в гонадах осетров, минимальное – в мышцах (табл. 3).

Таблица 3. Концентрация ХОП и ПХБ в тканях осетровых рыб из Азовского моря в 2005-2006 гг., мкг/кг сырой массы.

Table 3. OCP and PCB concentrations in the Azov Sea sturgeon tissues in 2005-2006, mcg/kg wet weight.

Исследуемые ткани	ХОП		ПХБ	
	диапазон	средняя	диапазон	средняя
Мышцы	8,0 - 99	33,4	<1,0 - 30	8,0
Печень	7,6 - 181	66,8	<1,0 - 70	17,0
Гонады	43 - 455	129	<1,0 - 139	36,8

Проведены гистопатологические исследования печени и гонад, состояние кровяных элементов осетров. Из 20 проанализированных особей только у 3-х не было выявлено явных изменений в печени. Содержание ХОП в мышцах составило 14-22, в печени – 7,6-80, гонадах – 43-102 мкг/кг. У рыб, в органах, тканях и крови которых были обнаружены патологические изменения, накопление ХОП было выше: в мышцах 8,0-99, печени 23-181, гонадах 74-455 мкг/кг сырой массы. Максимальное накопление ХОП в гонадах у рыб с изменениями (параметров крови, монооксигеназного комплекса, антиоксидантной системы печени и гонад, изменение содержания белка во всех тканях, асинхронность созревания ооцитов) в 8,6 раза выше, чем у рыб без явных изменений. На рисунке 3 представлена зависимость физиологического состояния печени и гонад от содержания ХОП в тканях осетровых рыб.

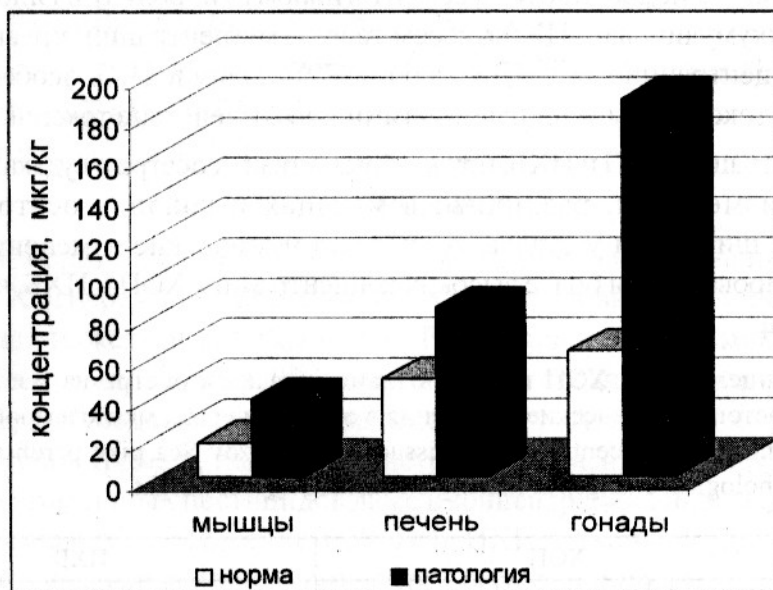


Рис. 3. Физиологическое состояние органов и тканей осетровых рыб в зависимости от среднего содержания в них ХОП.

Fig. 3. Physiological state of sturgeon organs and tissues depending on the average OCP concentrations there.

Отмечена четкая корреляция между патологическими изменениями в органах рыб и содержанием в них ПХБ (рис. 4).

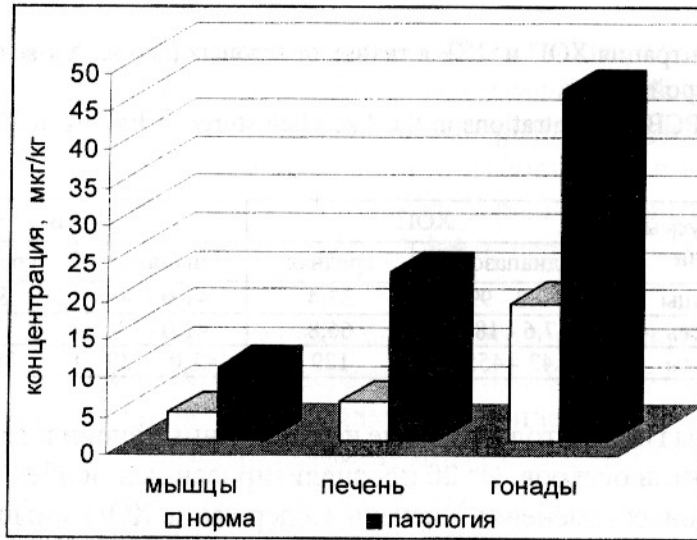


Рис. 4. Физиологическое состояние органов и тканей осетровых рыб в зависимости от среднего содержания ПХБ в них.

Fig. 4. Physiological state of sturgeon organs and tissues depending on the average PCB concentrations there.

Концентрации этих токсикантов с патологическими изменениями в органах и тканях рыб составили в мышцах 8-30, печени – 5-70, гонадах – 21-139 мкг/кг сырой массы, (без изменений: в мышцах – <1,0-14, печени – <1,0-20, гонадах – <1,0-31 мкг/кг). Коэффициент накопления ПХБ в биоте очень высок, поскольку они практически не подвергаются ферментативному гидролизу в гидробионтах, а рыбы могут аккумулировать ПХБ в своем теле до концентраций, превышающих в 40×10^3 раз концентрации в воде (Джонсон, 1979). Наличие ПХБ особенно опасно, поскольку эти токсиканты усиливают негативное воздействие токсичных ХОП.

Концентрации ХОП и ПХБ, при которых в тканях осетра и судака появляются негативные изменения, различны: в мышцах и гонадах осетра пределы концентраций шире, чем у судака. А гистопатологические изменения в печени судака зафиксированы при более высоких концентрациях ХОП и ПХБ, чем в печени осетра (табл. 4).

Таблица 4. Концентрации ХОП и ПХБ в тканях судака и осетра из Азовского моря, вызывающие гистопатологические изменения в организме рыб, мкг/кг сырой массы.

Table 4. OCP and PCB concentrations in tissues of the Azov Sea pike perch and sturgeons causing hystopathological changes in fish organism, mcg/kg wet weight.

Вид рыбы	ХОП			ПХБ		
	Мышцы	Печень	Гонады	Мышцы	Печень	Гонады
Судак	2,4 -6,0	41-269	11,6-238	1,0-8,8	30,6-121	1,0-66
Осетр	8,0-99	23-181	74-455	8,0-30	5,0-70	21-139

Основной вклад в сумму ХОП в тканях судака и осетра, внес метаболит ДДТ – ДДЕ (69%) (рис. 5).

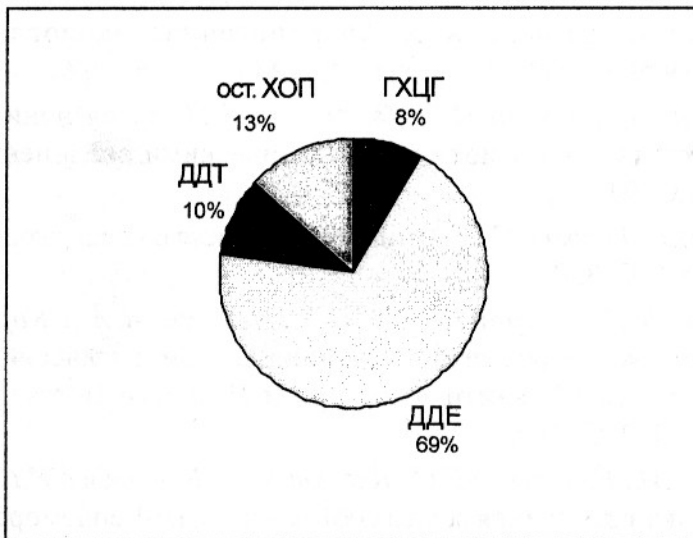


Рис. 5. Вклад отдельных хлорорганических пестицидов в их суммарное содержание в тканях судака и осетровых рыб (%).

Fig. 5. Some OCP as a part of the total pesticide amount in pike perch and sturgeon tissues (%).

Концентрации ДДЕ значительно превышают уровни содержания ДДТ, что свидетельствует о длительности процесса метаболизма ДДТ в организме этих рыб. Однако, наличие в тканях 4-5 летних особей судака ДДТ – до 10% от суммарного содержания ХОП, свидетельствует о «свежем» поступлении этого токсиканта в морскую среду. Несмотря на запрет, препарат ДДТ, судя по результатам анализов, продолжает применяться.

Суммарное содержание изомеров ГХЦГ было низким (до 8%), а значение коэффициента α -ГХЦГ/g-ГХЦГ – высоким, что свидетельствует о давнем поступлении линдана (g-ГХЦГ) в организм рыб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наметившаяся в последние годы тенденция снижения загрязнения ХОП среды обитания азовских промысловых рыб не отразилась на содержании этих токсикантов в тканях рыб. Высокие величины накопления стойких ХОП в тканях промысловых рыб, на фоне низких среднегодовых концентраций ХОП в воде, наблюдаемых в последние годы в Азовском море, являются предметом особой тревоги, так как демонстрируют опасность присутствия в среде обитания рыб токсичных пестицидов даже в концентрациях ниже ПДК. Выявлена взаимосвязь между содержанием ХОП и ПХБ в тканях судака и осетра и гистопатологическими изменениями в их органах и тканях. Определен порог концентраций загрязнения ХОП и ПХБ организма рыб, вызывающего появление подобных нарушений (табл. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. Л.: Гидрометеиздат, 1989. С. 101.

Кленкин А.А., Корпакова И.Г. Короткова Л.И. Загрязнение Темрюкско-Ахтарского участка Азовского моря хлорорганическими соединениями // Наука Кубани. 2005. №1. С. 94.

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

Короткова Л.И., Коропенко Е.О., Кленкин А.А., Корпакова И.Г. Газохроматографическое определение пестицидов в биологических объектах. // Новосибирск, VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Тез. докл. Новосибирск, 2004. Т. 2. С. 213.

Короткова Л.И., Коропенко Е.О., Кленкин А.А., Корпакова И.Г. Современное состояние и динамика загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна пестицидами // Темат. сб. по мат. 2-ой междунар. конференции «Биотехнология – охране окружающей среды». Москва, МГУ им. Ломоносова. М.: Спорт и Культура, часть I, 2004. С. 85-88.

Макаров Э.В., Семенов А.Д., Чебанов М.С., Грибанова С.Э., Савельева Э.А., Кишкинова Т.С. Влияние пестицидов на воспроизводительную систему азовских осетровых рыб: Сб. науч. тр. / АЗНИИРХ. Ростов-на-Дону: Молот, 1997. С. 344-353.

Методические указания по определению хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов при их совместном присутствии в объектах внешней среды и биоматериале. М.: Высшая школа, 1979. С. 10-18.

Методы хозяйственных и природоохранных исследований в Азово-Черноморском бассейне. Сб. научно-метод. работ. Краснодар, 2005. С. 266-315.

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

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

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

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

© 2008 y. A.A. Klenkin, L.I. Korotkova, I.G. Korpakova, G.G. Kornienko

Research Institute of the Azov Sea Fishery Problems, Rostov-on-Don
Concentrations of organochlorine pesticides (OCP) and polychlorinated biphenyls (PCB) in two commercial fish species (pike perch and sturgeon) of the Azov Sea have been determined. In some specimens the concentrations of pollutants exceeded maximum permissible values. The interrelation is found between the histopathological changes and the content of OCP and PCB in fish tissues. Ranges of these toxicants' concentrations affecting pathomorphological changes in fish tissues have been estimated.