

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЭКОСИСТЕМЕ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РЫБ И ВОДНЫХ БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

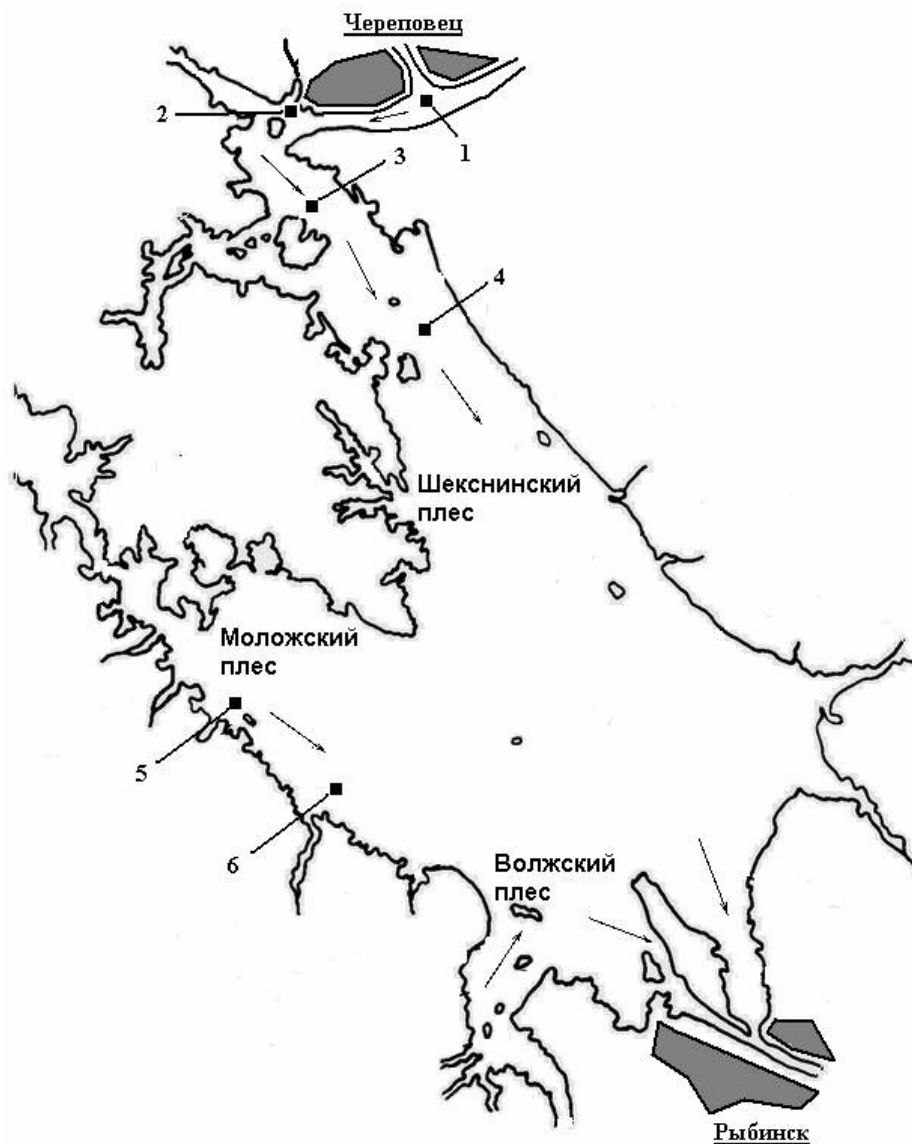
Г.М. Чуйко¹, А.А. Морозов¹, Е.С. Бродский², А.А. Шелепчиков², Д.Б. Фешин²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт биологии внутренних вод
им. И.Д. Папанина РАН, п. Борок, Ярославская обл., Россия

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции
им. А.Н. Северцова РАН, Москва, Россия
e-mail: gko@ibiw.yaroslavl.ru

Введение

В последние 30 лет при экологических исследованиях повышенное внимание уделяется группе стойких органических загрязнителей (СОЗ). СОЗ относятся к классу хлорорганических соединений и обладают рядом специфических свойств: биоаккумуляция за счет высокой липофильности; глобальная распространенность в окружающей среде; высокая стойкость к физическим, химическим и биологическим факторам; способность оказывать токсическое действие на организмы в крайне малых дозах. В 2001 г. в Стокгольме была принята и подписана Глобальная международная Конвенция о запрещении производства и использования СОЗ, к которой в 2002 г. присоединилась и Россия.



Хлорсодержащие пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) – наиболее распространенные группы СОЗ, которые в больших масштабах применялись с середины прошлого столетия в сельском хозяйстве и промышленности. В странах, подписавших конвенцию, использование и производство СОЗ в настоящее время запрещено. Однако эти соединения продолжают глобально циркулировать в водных экосистемах, в том числе и в России (Кленкин и др., 2008). В последние годы мониторинг ХОП в России проводится только для воды водных объектов, а для ДО и рыбы он носит нерегулярный характер. По ПХБ мониторинг вообще отсутствует.

Рыбинское водохранилище – один из крупнейших пресных водоемов в России. Однако исследования содержания ХОП в его ДО проводились лишь в Шекснинской части в черте г. Череповца (Колпакова и др., 1996), а их накопления в рыбе – в Моложской части (Майер и др., 1981). Данные по ПХБ представлены более полно. Ранее показано, что в экосистеме водохранилища присутствуют ПХБ, локальным источником которых является Череповецкий индустриальный комплекс (Чуйко и др., 2008). Однако их конгенерный состав до сих пор остается неисследованным. Не проводилась и оценка их экологического риска для водохранилища.

Цель работы – исследовать качественный состав и содержание ХОП и ПХБ в ДО и рыбе Рыбинского водохранилища, проанализировать источники их поступления и пространственного распределения, дать нормативную оценку уровней их аккумуляции.

Материалы и методы

Пробы ДО и рыбы отбирались с экспедиционного судна в сентябре 2006 г. ДО брали с горизонта 0 – 20 см в трех повторностях с каждой точки с глубины 10–12 м на 6 станциях бывшего русла р. Шексны (ст. 1–4) и р. Мологи (ст. 5, 6). Выбор станций проводился с учетом гидрологических особенностей и расположения основного источника загрязнения в г. Череповце (рисунок). Образцы ДО отбирали коробчатым дночерпателем ДАК-250 с площадью захвата 0.4 м². Интегральная проба грунта с каждой станции высушивалась на воздухе до постоянной массы. Измерения делались трижды, рассчитывались средние значения. Рыба, лещ (*Abramis brama* L.), отлавливалась донным тралом на станциях 2–6 по 10 экз., включавшие в равном соотношении особей обоего пола со средней длиной 358 мм и массой 853 г. Отбирались образцы дорсальных мышц массой 5 г с левой стороны тела. Пробы с каждой станции объединялись и из них готовился фарш. Для анализа использовалась объединенная навеска фарша массой 5 г. Содержание СОЗ определяли методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения (Шелепчиков и др., 2008). Анализировались следующие ХОП: гексахлорбензол (ГХБ), дихлор-дифенилтрихлорэтан (ДДТ) и его метаболиты (ДДД и ДДЕ), α , β и γ -изомеры 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (ГХЦГ). При анализе ПХБ выделялись конгенеры со степенью хлорированности 3–7, обозначенные по системе ЮПАК: 28/31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156, 157, 167 и 180.

Результаты и их обсуждение

На всех станциях в ДО обнаружены СОЗ, среди которых в наибольшем количестве присутствуют ПХБ (Табл. 1).

Суммарное содержание ДДТ, ДДД и ДДЕ на порядок, а ГХБ на два порядка ниже, чем общая сумма ПХБ. В пространственном отношении все исследуемые СОЗ распределяются в ДО неравномерно. Их концентрации на ст. 1–3 выше, чем на ст. 4–6. Однако характер пространственного распределения разных СОЗ различается. Содержание ГХБ между станциями варьирует незначительно, содержание ДДТ и его метаболитов – в более широком диапазоне, а суммарное содержание ПХБ – еще в более широких пределах. Качественный состав ДДТ во всех образцах ДО одинаковый и представлен исходным веществом и его метаболитами. Однако их соотношение на разных участках водохранилища различается. На ст. 1–3 преобладают ДДТ и ДДД, суммарная доля которых составляет 80–90%. На ст. 4–6 их доля ниже и составляет 42–64%. Состав ПХБ в ДО на всех станциях представлен 3-, 4-, 5-, 6- и 7-хлорированными конгенерами (3-ХБ, 4-ХБ, 5-ХБ, 6-ХБ и 7-ХБ, соответственно). Доля низко и высоко хлорированных 3-ХБ и 7-ХБ в общем пуле ПХБ не превышает 6–10% и мало варьирует между станциями. Основная часть (88–95%) представлена 4-ХБ, 5-ХБ и 6-ХБ. Их соотношение на разных станциях различается. Доля 6-ХБ понижается от ст. 1 к ст. 6 с 50 до 9%, в то время как доля 4-ХБ повышается с 15 до 52%. 5-ХБ демонстрируют более сложную картину. На ст. 1 их

доля – 20%, на ст.2 и 3 она увеличивается до 50–55%, а на ст.4–6 опять снижается с 38 до 27%. По соотношению конгенов станции делятся на две группы: ст. 1–3, где преобладают 5-ХБ, 6-ХБ и 7-ХБ, и ст. 4–6, где высока доля 3-ХБ и 4-ХБ.

Таблица 1

Содержание ПХБ и ХОП (мкг/кг сухой массы) в ДО на разных участках Рыбинского водохранилища

Соединения	Станции					
	1	2	3	4	5	6
ПХБ-28/31	9.86	17.44	<4.00	<4.00	1.04	4.37
3-ХБ (сумма)	14.87	26.25	<6.00	<8.00	1.82	5.28
ПХБ-52	3.65	13.54	3.87	2.14	1.87	3.28
4-ХБ (сумма)	21.61	71.21	17.08	11.23	11.56	23.79
ПХБ-101	3.13	28.88	8.04	1.60	1.54	1.82
ПХБ-105	2.89	24.17	9.74	0.69	0.24	0.57
ПХБ-118	5.93	46.70	18.44	1.72	0.92	1.33
5-ХБ (сумма)	29.18	214.92	83.14	10.59	7.68	12.47
ПХБ-138	3.05	23.29	12.15	1.05	0.56	0.81
ПХБ-153	3.13	25.65	10.67	1.24	0.72	0.93
ПХБ-156	0.54	5.03	2.04	0.13	0.04	0.09
ПХБ-157	0.15	0.94	0.61	0.04	<0.02	0.02
ПХБ-167	0.16	0.90	0.71	0.09	<0.02	0.30
6-ХБ (сумма)	73.65	92.79	44.26	4.41	2.48	3.63
ПХБ-180	1.03	7.30	0.51	0.39	0.34	0.32
7-ХБ (сумма)	3.47	20.41	10.47	1.56	1.25	1.38
Общая сумма ПХБ	142.78	425.59	154.95	27.79	24.78	46.56
ДДЕ	2.40	5.50	2.67	1.68	1.36	1.98
ДДТ+ДДД	11.25	21.61	23.99	2.92	0.94	2.47
Сумма ДДТ, ДДД и ДДЕ	13.65	27.11	26.66	4.60	2.30	4.46
ГХБ	0.78	0.83	0.36	0.49	0.34	0.44

В России нормы содержания СОЗ в ДО отсутствуют, хотя в других странах они имеются. Например, согласно канадскому природоохранному законодательству временные безопасные нормы (interim freshwater sediment quality guidelines, ISQG) и возможные действующие уровни (probable effect levels, PEL) для ДО пресноводных экосистем равняются (ISQG/PEL): ДДТ – 1.19/4.77, ДДД – 3.54/8.51, ДДЕ – 1.42/6.75, сумма ПХБ – 34.1/277 мкг/кг сухой массы (Canadian Council..., 2002). Для ГХБ нормативы не установлены. Полученные результаты показывают, что содержание ДДТ и его метаболитов в районе г. Череповца на ст. 1–3 превышает допустимые суммарные значения ISOQ (6.15 мкг/кг) в 2–4 раз, а на ст.2 и 3 – даже превышает в 1.5 раза значения PEL. Для ПХБ превышение безопасных уровней ISOQ на ст.1 и 3 около 4.5 раза, а на ст.2 оно достигает 12 раз. Значения PEL на этой станции превышены в 1.5 раза. На остальных исследованных участках водохранилища уровни ДДТ и ПХБ для обоих показателей находятся ниже или чуть выше (ст.6) нормативных.

В мышцах леща также обнаружены СОЗ, среди которых на всех станциях, за исключением ст.6, преобладают ПХБ (Табл. 2). Содержание ХОП на один-два порядка ниже.

В пространственном отношении СОЗ в мышцах леща распределяются на разных станциях неравномерно. Их концентрации на ст.2 и 3 выше, чем на ст. 4–6. Максимальные значения – на ст.2 или 3, минимальные – на ст.5 или 6, в зависимости от СОЗ. Состав изомеров ГХЦГ во всех образцах мышц представлен α -, β - и γ -ГХЦГ. Их соотношение в пробах из разных участков близкое. Доля α -ГХЦГ составляет 16–38%, β -ГХЦГ – 30–56% и γ -ГХЦГ – 19–33%. Соотношение ДДТ и его метаболитов в пробах на разных станциях одинаковое: сумма ДДТ и ДДД составляет 67–71%, ДДЕ – 29–33%. Состав ПХБ представлен 3-ХБ, 4-ХБ, 5-ХБ, 6-ХБ и 7-ХБ, однако между станциями он заметно варьирует. На ст. 2–4 профиль ПХБ в целом сходный. Доля 3-ХБ составляет 0–10%, доля 7-ХБ – 7–9 %. Основная часть (80–92%) представлена 4-ХБ, 5-ХБ и 6-ХБ. Их соотношение немного меняется от ст.2 к ст.4: доля 5-ХБ снижается с 47 до 35%, 4-ХБ возрастает с 17 до 23%, а 6-ХБ остается неизменной на уровне 25–28%. На ст. 5 ПХБ представлены 3-ХБ и 4-ХБ в соотношении 29 и 71%, а на ст. 6 обнаруживаются лишь 5-ХБ.

Содержание ПХБ и ХОП (мкг/кг сырой массы) в мышцах леща на разных участках Рыбинского водохранилища

Соединения	Станции				
	2	3	4	5	6
ПХБ-28/31	<3.00	0.54	1.12	1.90	<2.00
3-ХБ (сумма)	<6.00	1.31	2.32	1.05	<5.00
ПХБ-52	0.64	1.04	0.45	<0.50	<0.50
4-ХБ (сумма)	8.72	8.91	5.14	2.60	<2.50
ПХБ-101	3.15	2.64	1.14	<0.50	<0.50
ПХБ-105	2.70	1.75	0.66	0.09	0.05
ПХБ-118	6.26	5.10	1.93	0.04	0.09
5-ХБ (сумма)	23.77	19.95	7.55	0.14	0.14
ПХБ-138	3.96	3.97	1.49	<0.40	<0.40
ПХБ-153	4.29	4.76	1.81	<0.40	<0.40
ПХБ-156	0.25	0.31	0.08	<0.05	<0.05
ПХБ-157	0.65	0.66	0.25	<0.05	<0.05
ПХБ-167	0.14	0.08	0.03	<0.05	<0.05
6-ХБ (сумма)	14.43	13.87	5.40	<1.90	<1.70
ПХБ-180	1.37	1.69	0.64	<0.20	<0.20
7-ХБ сумма	3.85	4.15	1.54	<1.00	<1.00
Общая сумма ПХБ	50.76	48.19	21.95	3.65	0.14
ДДЕ	2.24	1.66	0.93	0.82	0.53
ДДТ+ДДД	4.57	3.62	1.99	1.99	1.30
Сумма ДДТ, ДДД и ДДЕ	6.80	5.28	2.92	2.80	1.82
α-ГХЦГ	0.57	0.51	0.39	0.19	0.23
β-ГХЦГ	1.46	0.43	1.40	0.28	0.32
γ-ГХЦГ	0.57	0.46	0.55	0.18	0.13
Сумма изомеров ГХЦГ	2.60	1.39	2.34	0.64	0.67
ГХБ	0.19	0.41	0.29	0.17	0.06

Обнаруженные уровни суммарного содержания ХОП (ДДТ и ГХЦГ) в мышцах леща близки к аналогичным показателям, зарегистрированным в тот же период в Азовском море у судака (2–6 мкг/кг сырой массы), и в несколько раз ниже, чем у осетровых рыб (8–99 мкг/кг) (Клёнкин и др., 2008). Это значительно ниже величин максимально допустимых уровней (МДУ), установленных в России для ДДТ и ГХЦГ в пресноводной рыбе – 300 и 30 мкг/кг сырой массы, соответственно (Гигиенические нормативы..., 1996). Канадские нормативы остаточного содержания суммы ДДТ и его метаболитов в тканях рыбы, опасные для её потребителей, составляют 14 мкг/кг сырой массы (Canadian Council..., 2001). Тридцать лет назад (1978 г.) содержание ДДТ (с метаболитами) и линдана (γ-ГХЦГ) на ст. 5–6 в другом виде бентофаге, плотве (*Rutilus rutilus* L), в расчете на целую рыбу было 18–21 и 4–8 мкг/кг сырой массы, соответственно (Майер и др., 1981). Это в 6–12 раз выше того, что сейчас наблюдается в леще в этом районе, и в 1.5–3 раза выше того, что обнаруживается в районе г. Череповца. Эти данные позволяют говорить о снижении за прошедший период нагрузки ДДТ и ГХЦГ на экосистему водохранилища. Однако высокая суммарная доля ДДТ и ДДД как в мышцах рыб (около 70%), так и в ДО (40–90%) свидетельствует о достаточно свежем поступлении пестицида в экосистему водохранилища.

В отличие от ХОП содержание ПХБ в мышцах леща заметно выше (50.762 мкг/кг), чем у азовоморских судака (<1–8.8 мкг/кг) и осетровых (<1–30 мкг/кг) (Клёнкин и др., 2008). По гигиеническим нормативам РФ величина МДУ в пресноводной рыбе и рыбопродуктах для общего содержания ПХБ установлена в 300 мкг/кг сырой массы (Гигиенические нормативы..., 1996). Причем этот норматив рассчитан для суммы производных ПХБ и ХОП. Российские нормативы по содержанию отдельных конгенов ПХБ отсутствуют. Суммарное содержание ХОП и ПХБ в мышцах леща из наиболее загрязненного участка водохранилища (ст.2) около 60 мкг/кг. Это в 5 раз ниже установленных в России норм. Однако канадские нормативы опасного для потребителей остаточного содержания ПХБ в рыбе, рассчитанные с учетом фактора токсической эквивалентности ВОЗ (WHO-

TEFs) и токсических эквивалентов (TEQ) отдельных конгенов, составляют 0.79 нг ТЕQ/кг сырой массы (Canadian Council..., 2002). В мышцах леща обнаружено 5 наиболее токсичных конгенов ПХБ, для которых известны значения WHO-TEFs: 105, 118, 156, 157 и 167. Исходя из их содержания в мышцах, расчетные значения суммарных ТЕQ составили для рыбы на ст. 2, 3 и 4 соответственно 1.35, 1.17 и 0.42 нг ТЕQ/кг сырой массы. На ст.5 и 6 значения ТЕQ были на два порядка ниже. Полученные данные показывают, что в зоне влияния череповецкого индустриального комплекса (ст.2,3) содержание ПХБ в мышцах леща превышает безопасный для потребителей уровень в 1.5–2 раза. На остальных участках водохранилища их содержание существенно ниже этого уровня.

Т.о., установлено, что в экосистеме Рыбинского водохранилища присутствуют ХОП и ПХБ. Их качественный состав и содержание носят пространственно неоднородный характер, что свидетельствует о локальном источнике поступления. Несмотря на запрет в СССР, а затем в России, производства и применения ХОП и ПХБ, их уровень в отдельных районах водохранилища остается достаточно высоким. Максимальные уровни содержания этих СОЗ обнаруживаются в ДО и рыбе в зоне влияния Череповецкого индустриального комплекса. Содержание СОЗ в этом районе водохранилища в ДО достигает уровней, при котором они могут влиять на жизнедеятельность гидробионтов, а в рыбе – представлять опасность здоровью для ее потребителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-05-00805).

Литература

- Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды, 1996. ГН 1.1.546–96. Утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 25 сентября 1996 г. N 19.
- Клёнкин А.А., Короткова Л.И., Корпакова И.Г., Корниенко Г.Г., 2008. Хлорорганические пестициды и полихлорбифенилы в промысловых рыбах Азовского моря // *Вопр. рыбол.* Т. 9, № 2(34). С. 495–502.
- Колпакова Е., Лулоф И., Руттемаан Й., 1996. Проект «Волга в Череповце». Отчет об исследованиях, проведенных в г.Череповце в августе 1995 г. Н.Новгород: Экоцентр «Дронт». 23 с.
- Майер Ф.Л., Пети Дж.Д., Козловская В.И., Флеров Б.А., 1981. Определение остаточных количеств пестицидов в рыбах Рыбинского водохранилища // *Гидроб. ж.* Т. 17, № 5. С. 83–87.
- Чуйко Г.М., Законнов В.В., Герман А.В., Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Фешин Д.Б., Тиллитт Д.Э., 2008. Распределение полихлорированных бифенилов в экосистеме Рыбинского водохранилища при их локальном поступлении // Современное состояние водных биоресурсов: материалы научной конференции, посвященной 70-летию С.М. Коновалова. Владивосток: ТИПРО-центр. С. 680–685.
- Шелепчиков А.А., Бродский Е.С., Фешин Д.Б., Жильников В.Г., 2008. Определение полихлорированных бифенилов и пестицидов в объектах окружающей среды и биоматериалах методом хроматомасс-спектрометрии высокого разрешения // *Масс-спектрометрия.* Т. 5, № 4. С. 245–258.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001. Canadian tissue residue guidelines for the protection of consumers of aquatic biota: Summary tables. Updated. In: Canadian environmental quality guidelines. 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Updated. In: Canadian environmental quality guidelines. 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

КОРРЕЛЯЦИЯ БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ С ЛИНЕЙНО-ВЕСОВЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ОСОБЕЙ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РЫБ

М.В. Чурова¹, О.В. Мешерякова¹, М.И. Шатуновский², Н.Н. Немова¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт биологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия

² Учреждение Российской академии наук Институт проблем эволюции и экологии Им. А.Н. Северцова РАН, г. Москва, Россия
e-mail:mchurova@yandex.ru

Введение

Рост – важный аспект в оценке общего состояния популяции рыб и каждой особи в отдельности. Существует много способов оценки роста рыб от традиционных и прямых измерений, таких как изменение длины, веса, к более современным, например, изучение уровня экспрессии генов. Исследования последних лет (Nevroy et al., 2006; Overturf, Hardy, 2001, Pelletier et al., 1995; Tripathi