

На правах рукописи



ЦЫГАНКОВ Василий Юрьевич

**ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В
ОРГАНИЗМАХ РЫБ, МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ И ПТИЦ
СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ПАЦИФИКИ
И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РИСК ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА**

1.5.15. Экология (биологические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора биологических наук

Владивосток – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ)

Научный консультант: **Христофорова Надежда Константиновна**
доктор биологических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ

Официальные оппоненты: **Егоров Виктор Николаевич**
академик РАН, доктор биологических наук, профессор, научный
руководитель, главный научный сотрудник отдела радиационной
и химической биологии ФГБУН Федеральный исследовательский
центр "Институт биологии южных морей имени
А.О. Ковалевского РАН" (ФИЦ ИнБИОМ)

Ревич Борис Александрович
доктор медицинских наук, профессор, главный научный
сотрудник, заведующий лабораторией прогнозирования качества
окружающей среды и здоровья населения ФГБУН Институт
народнохозяйственного прогнозирования Российской академии
наук (ИНП РАН)

Чуйко Григорий Михайлович
доктор биологических наук, главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией физиологии и токсикологии водных
животных ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д.
Папанина РАН (ИБВВ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

Защита состоится «19» апреля 2022 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного
совета 24.2.396.01 при ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени
М.К. Аммосова» по адресу: 677000 г. Якутск, ул. Белинского, 58; e-mail: dsovet_nefu@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО
«Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»: www.s-vfu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат биологических наук



М.В. Щелчкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание хлорорганических соединений открыло новый период в борьбе с насекомыми-вредителями. Применение этих химикатов получило широкое распространение после открытия «пестицидных» свойств ДДТ, особо эффективного в борьбе против сельскохозяйственных вредителей и переносчиков малярии. Затем последовало внедрение и распространение гексахлорциклогексана (ГХЦГ), алдрина, дильдрина, гептахлора, конгенеров ПХБ и других веществ, многие из которых содержали хлор в качестве одного из заместителей. Все эти соединения относятся к стойким органическим загрязняющим веществам (СОЗ), которые традиционно использовались в сельском хозяйстве и различных отраслях промышленности.

СОЗ – соединения, имеющие продолжительный период полураспада в окружающей среде и биоте, который может составлять годы или десятилетия в почве и донных осадках и лишь несколько дней в атмосфере [Jones, 1999]. Как правило, СОЗ являются гидрофобными и липофильными соединениями. В водной среде они распределяются строго в органической фазе. Они растворяются в липидах и в большей степени накапливаются в жировой ткани животных, чем в водной среде клеток. Следовательно, эти соединения устойчивы в биоте и могут аккумулироваться в пищевых цепях.

Другое важное свойство СОЗ – летучесть. Они поступают в атмосферу при обычных температурах, чаще присоединяясь к аэрозолям, чем оставаясь в газовой фазе. Испарившись с поверхности Земли в атмосферу, СОЗ способны переноситься на большие расстояния. Данный цикл испарения и осадения, который принято называть «grasshopping» (эффект «кузнечика») [Wania and Maskau, 1996], может повторяться несколько раз, что приводит к попаданию СОЗ на территории, значительно удаленные от источника использования [Tanabe et al., 1994]. Пути переноса – атмосферные потоки, океанические течения, поверхностные воды, выщелачивание почв через субповерхностные воды, а также зоомиграции [Rolland et al., 1995]. Географическое распространение поллютантов зависит от их способности к переносу, климатических условий и характера атмосферной циркуляции.

Определяющими критериями СОЗ являются: их персистентность в окружающей среде, биоаккумуляция и биомагнификация (накопление СОЗ по пищевой цепи с увеличением концентрации по трофическим уровням).

Регулярные мониторинговые исследования СОЗ в морских организмах дальневосточных морей России не проводились. Некоторые данные о хлорорганических пестицидах (ГХЦГ и ДДТ) в экосистемах Японского моря до 2000-х годов представлены в работах А. В. Ткалина с соавторами [Tkalin et al., 1997, 2000]. В первом десятилетии 2000-х годов проводился мониторинг ГХЦГ и ДДТ в морских организмах зал. Петра Великого М. Д. Бояровой и О. Н. Лукьяновой, где впервые были получены данные о концентрациях ксенобиотиков [Боярова и др., 2001, 2004, 2006, 2010; Лукьянова и др., 2001, 2007, 2012]. Современные наблюдения за уровнями содержания ГХЦГ, ДДТ и ПХБ в морской среде (вода, грунты) проводятся сотрудниками ДВНИГМИ [Лишавская и др., 2010; Мощенко и др., 2010, 2019; и др.], однако сведения о морских организмах дальневосточных морей России и экологических рисках для населения прибрежных территорий Дальнего Востока фрагментарны.

Цель работы – исследовать превращения и судьбу хлорорганических загрязняющих веществ (хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов) в организмах рыб, морских млекопитающих и птиц северо-западной Пацифики и оценить экологический риск для жителей прибрежных районов Дальнего Востока России.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

1. Определить и проанализировать уровни содержания «традиционных» хлорорганических загрязняющих веществ в организмах рыб, птиц и морских млекопитающих северо-западной Пацифики.

2. Провести нецелевой скрининговый анализ-поиск «новых» СОЗ в тканях рыб, птиц и морских млекопитающих морей Дальнего Востока России, создать список приоритетных загрязняющих веществ в регионе.

3. Изучить степень трансформации поллютантов и давность поступления их в морские экосистемы Японского, Охотского и Берингова морей.

4. Рассчитать объемы СОЗ, переносимые в процессе биотранспорта массовыми мигрирующими рыбами в Тихом океане, на примере тихоокеанских лососей.

5. Определить и проанализировать уровни содержания СОЗ в биологических жидкостях жителей прибрежных районов (кровь и грудное молоко).

6. Оценить возможность риска для здоровья населения в прибрежных регионах Дальнего Востока России с использованием международных экологических стандартов.

7. Оценить степень биомагнификации СОЗ на различных трофических уровнях в экосистемах Японского, Охотского и Берингова морей.

Научная новизна. Установлены уровни содержания «традиционных» СОЗ (ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ, конгенеры ПХБ) в организмах рыб, морских млекопитающих и птиц Японского, Охотского и Берингова морей, позволяющие подтвердить наличие глобального фона СОЗ и оценить давность циркуляции поллютантов в морских экосистемах. Оценено количество СОЗ, переносимое тихоокеанскими лососями в процессе миграции из морских экосистем в пресноводные. Уровни накопления СОЗ в биологических жидкостях жителей Дальнего Востока России и расчеты экологического риска при потреблении пищи, загрязненной СОЗ, указывают на риск возможного развития рака в течение жизни. На основании качественного анализа «новых» СОЗ сформирован перечень приоритетных токсикантов, поступающих в экосферу северо-западной Пацифики. Концентрации ХОП и ПХБ в живых организмах Охотского и Берингова морей можно использовать как «фоновые» показатели в Северной Пацифике. В Японском море уровни СОЗ, превышающие фон для северо-западной части Тихого океана, указывают на наличие антропогенной нагрузки в этом регионе. Полученные результаты дополняют и расширяют всемирную сеть данных об уровнях СОЗ в биоте Мирового океана.

Практическое значение работы. В соответствии с п. 3 Постановления Правительства РФ № 720 от 30.07.2014 «О мерах по обеспечению выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях от 22 мая 2001 г.», Приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 529 от 03.10.2017 «Об утверждении Плана выполнения Российской Федерацией обязательств, предусмотренных Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях», «Концепцией устойчивого развития коренных малочисленных народов Севера, Сибири и Дальнего Востока Российской Федерации» (утверждена Распоряжением Правительства РФ № 132-р от 04.02.2009), «Стратегией развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года» (утверждена Президентом Российской Федерации В.В. Путиным) результаты диссертационного исследования дополняют базу данных об уровнях СОЗ в дальневосточных морях России и являются основанием для принятия мер по обеспечению охраны окружающей среды и здоровья человека от воздействия органических токсикантов. Полученные данные могут быть использованы в области контроля, развития пищевых производств и биотехнологических комплексов по переработке объектов аквакультуры, и как рекомендации для обновления и актуализации СанПиНа и других нормативных документов. Результаты исследований включены в учебные пособия «Химические и экологические аспекты СОЗ» (Владивосток, ДВФУ, 2013, 2015, 2019) и «Морская экотоксикология» (Владивосток, ДВФУ, 2017), используются в учебных дисциплинах «Промышленная экология», «Стойкие органические загрязняющие вещества в гидробионтах дальневосточных морей» и «Экологическая эпидемиология и токсикология» для бакалавров и магистрантов Дальневосточного федерального университета.

Основные защищаемые положения:

1. Хлорсодержащие органические соединения, выявленные во всех живых организмах (рыбы, птицы, морские млекопитающие), доказывают наличие глобального фона поллютантов в северо-западной Пацифике.

2. Обнаруженное уменьшение количества СО₂, переносимых тихоокеанскими лососями, отражает общую тенденцию снижения «пестицидного» фона на планете в целом, и в северной части Тихого океана, в частности.

3. Выявленный потенциальный риск для здоровья человека (особенно от ГХЦГ и ПХБ) и недостаточная проработка нормативных документов, устанавливающих требования к безопасности пищевой продукции, в частности – к рыбе и морепродуктам, дает основание для их актуализации.

Апробация диссертационной работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на международных, всероссийских и региональных научных форумах: международных научных конференциях «Современные проблемы водной токсикологии» (Петрозаводск, 2011), PICES (Россия, 2011; Япония, 2012; Корея, 2014; США, 2014; Китай, 2015; Владивосток, 2017; Япония, 2018), «Морские млекопитающие Голарктики» (Суздаль, 2012; Санкт-Петербург, 2014), «Приморские зори» (Владивосток, 2012; 2015), «Белые ночи» (Санкт-Петербург, 2013), «Ecology of the marginal seas and their basins» (Владивосток, 2013), «Природа без границ» (Владивосток, 2012, 2013, 2014, 2015), «Биодиагностика и оценка качества природной среды: подходы, методы, критерии и эталоны сравнения в экотоксикологии» (Москва, 2016), «SETAC Asia Pacific 2018» (Корея, 2018), «International Conference on Chemistry and the Environment» (Греция, 2019), «Морские исследования и образование (MARESEDU-2019)» (Москва, 2019); всероссийских и региональных научных конференциях «Проблемы экологии морского шельфа» (Владивосток, 2011), «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы» (Борок, 2011, 2014, 2017, 2020), «Актуальные проблемы экологии, морской биологии и биотехнологии» (Владивосток, 2012), «Морские биологические исследования: достижения и перспективы» (Севастополь, 2016), «Понт Эвксинский-2017» (Севастополь, 2017), «Дальневосточные моря и их бассейны: биоразнообразие, ресурсы, экологические проблемы» (Владивосток, 2017), «Загрязнение морской среды: экологический мониторинг, биоиндикация, нормирование» (Севастополь, 2018), «Прибрежно-морская зона Дальнего Востока России: от освоения к устойчивому развитию» (Владивосток, 2018), «Комплексные исследования Мирового океана (КИМО)» (Санкт-Петербург, 2018; Севастополь, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 80 научных работ, в том числе 28 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, две монографии; получено 5 патентов на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 303 источника, из них 223 иностранных. Диссертация изложена на 286 страницах машинописного текста, иллюстрирована 65 таблицами и 81 рисунком.

Достоверность полученных результатов обеспечена представительностью выборок объектов, применением современных средств и методик проведения экспериментальных исследований, в том числе с использованием хроматографических и хроматомасс-спектрометрических методов анализа, воспроизводимостью результатов, лицензионными библиотеками химических соединений NIST/EPA/NIH/PESTICIDES/AMDIS, проведением межлабораторных испытаний, применением статистических методов оценки.

Личный вклад автора составляет 80% и заключается в анализе литературных данных по теме исследования, в постановке цели и задач, сборе материала, проведении анализа основной части проб, обработке экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов и написании научных статей, учебных пособий, докладов и материалов конференций.

Финансирование исследований. Диссертация выполнена при поддержке ряда грантов: РФФИ №12-04-32043 «Биотрансформация и биоаккумуляция стойких органических загрязнителей у морских млекопитающих и птиц восточной Субарктики» (2012-2013 гг.); Научного фонда ДВФУ №14-02-13000-33 «Биотранспорт стойких органических загрязняющих веществ тихоокеанскими лососями»; Российского научного фонда №14-50-

00034 «Технологии мониторинга и рационального использования морских биологических ресурсов» по направлению № 5 «Современные технологии контроля различных типов антропогенного загрязнения водной среды и оценки их влияния на морские биологические ресурсы» (2015-2018 гг.); Российского научного фонда №18-14-00120 «Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) в экосистемах дальневосточных морей России: аккумуляция, биотрансформация, транспорт и экологический риск» (2018-2022 гг.); а также Стипендии имени Гензо Шимадзу (2014-2015 гг.).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность: первому научному руководителю д.б.н., доценту О.Н. Лукьяновой; научному консультанту д.б.н., профессору Н.К. Христофоровой за постоянную поддержку, помощь в планировании и обсуждении результатов исследования, совместные экспедиционные работы, высказанные критические замечания; к.б.н. М.Д. Бояровой за помощь в определении СОЗ и постоянную поддержку; сотрудникам Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра (ТИНРО-центра) и сотрудникам Чукотской окружной больницы (г. Анадырь) за сбор и предоставление образцов; д.б.н., профессору В.П. Шунтову за определение видов птиц; сотрудникам лаборатории экобиотехнологии Школы биомедицины ДВФУ (Донцу М.М., Гумовскому А.Н., Гумовской Ю.П., Ярыгиной М.В.) за помощь в определении СОЗ и моральную поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В главе рассмотрена «грязная дюжина», выделенная Стокгольмской конвенцией, физические и химические свойства СОЗ, закономерности их распределения в окружающей среде, метаболизм и деградация, показатели токсичности, уровни их содержания в морских экосистемах. Рассмотрены широко применяемые α -, β -, γ -изомеры ГХЦГ, ДДТ и его метаболиты, конгенеры полихлорированных бифенилов (ПХБ).

Как показывает обзор литературы, хлорорганические соединения (ХОС) распространены повсеместно, однако азиатская часть России и дальневосточные моря исследованы в меньшей степени, чем другие территории и акватории АТР. Регулярный мониторинг судьбы СОЗ в среде и биоте, позволяющий выявить тенденции в поведении поллютантов, на российском побережье дальневосточных морей не проводился. Долгое время представлялось, что северные и дальневосточные моря являются чистыми и не требуют подобных исследований. Однако на Японское, Охотское и Берингово моря идет «пестицидная» атака из Китая, Индии и других азиатских стран, где использование СОЗ не запрещено. О концентрациях ПХБ, применение которых продолжается по настоящее время, данных для Дальнего Востока России нет. Однако активное судоходство в Японском и Охотском морях, захоронение химикатов на Камчатке и Сахалине, активизация использования Северного морского пути требуют знания пространственного распределения поллютантов, выявления временных тенденций в их количественном и качественном изменении и экологического риска. Эти недостающие направления в исследовании СОЗ предполагалось показать и реализовать в данной работе.

ГЛАВА 2. РАЙОНЫ РАБОТ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В главе дана физико-географическая характеристика исследованных регионов. Материал морских организмов отобран в дальневосточных морях в экспедициях ТИНРО-центра и собственных экспедициях в период 2010–2018 гг. (рис. 1). Изучались органы и ткани 6 видов рыб, 5 видов морских птиц, двух видов морских млекопитающих. Пробы биологических жидкостей человека отбирались в медицинских учреждениях с письменного согласия пациентов. Разрешение этического комитета на отбор проб было получено. Всего проанализировано 789 проб на содержание СОЗ, определено 7642 индивидуальных вещества.

Определение содержания ХОП и ПХБ в биологических образцах выполняли на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra с автодозатором АОС-5000 [Tsygankov et al., 2018]. Полученные результаты проверялись на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus с детектором электронного захвата ECD [Tsygankov, Boyarova, 2015; Tsygankov et al., 2018].



Рисунок 1 – Карта районов отбора проб морских организмов в дальневосточных морях России:

- – рыбы;
- – птицы;
- △ – млекопитающие

Статистический анализ результатов осуществлялся с помощью программного обеспечения IBM SPSS Statistics для Mac OS X. Достоверность данных оценивали с помощью двустороннего критерия Краскела-Уоллиса с уровнем значимости $p \leq 0,05$, непараметрического критерия Манна-Уитни с уровнем значимости $p \leq 0,05$, и коэффициента корреляции Спирмена. Результаты представлены в виде диапазона концентраций (min-max) и среднего значения со стандартным отклонением ($\text{Mean} \pm \text{SD}$).

Для оценки экологического риска от употребления пищи, загрязненной ХОП и ПХБ, для здоровья населения Дальнего Востока России рассчитывались коэффициент опасности (HQ) и коэффициент риска развития рака при жизни (ILCR). HQ показывает возможность возникновения острых проявлений отравления в течение одного года, ILCR – возможность развития онкологических заболеваний от поступления СОЗ в организм человека в течение всей жизни. В связи с тем, что в России отсутствуют нормативные документы, устанавливающие порядок оценки экологического риска, для расчета использовались канадские и американские рекомендации (Health Canada Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada и US EPA IRIS).

Для оценки суточного поступления СОЗ в организм младенца, рассчитывали суточное употребление токсиканта с пищей (EDI) по концентрации ксенобиотиков в грудном молоке. Поступление СОЗ в организм младенца сравнивали с рекомендациями РТДИ (условно-допустимое ежедневное потребление), предложенными ФАО/ВОЗ [Bawa et al., 2018].

ГЛАВА 3. СОДЕРЖАНИЕ СОЗ В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ ЯПОНСКОГО, ОХОТСКОГО И БЕРИНГОВА МОРЕЙ

В главе приводятся концентрации СОЗ в рыбах, птицах и млекопитающих из Японского, Охотского и Берингова морей, рассмотрены внутривидовые и межвидовые различия накопления токсикантов тихоокеанскими лососями, рассчитан биотранспорт СОЗ лососевыми рыбами, проведено сравнение содержания поллютантов в гидробионтах и птицах с таковыми из других районов Мирового океана.

3.1. Тихоокеанские лососи

Среди лососей наиболее распространенным в дальневосточных морях России является род *Oncorhynchus*, включающий горбушу (*O. gorbuscha*), кету (*O. keta*), нерку (*O. nerka*),

кижуча (*O. kisutch*), чавычу (*O. thawytscha*) и симу (*O. masou*) [Шунтов, Темных, 2008]. Основной улов на 90% обеспечивается тремя главными видами: горбушей, кетой и неркой.

Для исследования были взяты пять видов тихоокеанских лососей, за исключением кижуча. Образцы отбирались в течение 2010–2018 гг. в разных местах: в западной части Берингова моря (2010–2011 гг.); прикурильских водах Охотского моря (2012–2013 гг.); озере Азабачьем (2017 г.); устье р. Бахура (Охотское море) (2017); устье р. Поронай (залив Терпения, Охотское море) (2017 г.); и в р. Камчатка (Восточная часть п-ова Камчатка) (2018 г.). Исследовались мышцы, печень, гонады самцов, икра. В рыбах 2010–2013 гг. вылова определялись только ХОП. Из ДДТ и его метаболитов исследовались *p,p'*-изомеры. В пробах 2017–2018 гг. отбора, помимо ХОП, определялись конгенеры ПХБ (28, 52, 155, 101, 153, 118, 143, 138, 180 и 207 ПХБ) (табл. 1).

Таблица 1 – Концентрации СОЗ (нг/г липидов) в органах тихоокеанских лососей

Вид	Год	Район	Орган	ΣГХЦГ	ΣДДТ	ΣПХБ
<i>O. gorbuscha</i>	2012	Охотское море (Прикурильские воды)	Мышцы	132±49	9±6	– ¹
			Печень	259±144	30±21	–
			Икра	279±139	10±6	–
			Гонады	600±60	44±5	–
	2017	оз. Азабачье (п-ов Камчатка)	Мышцы	18±12	45±65	33±17
			Печень	69±70	<ПО ²	37±45
			Гонады	52±34	65 ³	596±203
		р. Поронай (восточное побережье о. Сахалин)	Мышцы	23±28	6±7	19±8
			Печень	45±40	5±4	18±21
			Икра	39±53	3±3	25±11
Гонады	84±37	3±2	6±4			
<i>O. keta</i>	2013	Охотское море (Прикурильские воды)	Мышцы	111±41	14±7	–
			Печень	166±80	21±9	–
			Икра	1472±587	<ПО	–
			Гонады	2628±1342	333±40	–
	2018	р. Камчатка	Мышцы	2±2	4±5	41±5
			Печень	6±7	3±3	27±9
			Икра	4	0,3	68
			Гонады	3±3	<ПО	29±27
<i>O. masou</i>	2017	р. Бахура (восточное побережье о. Сахалин)	Мышцы	12±12	8±9	24±12
			Печень	75±46	8	25±45
			Икра	14±2	3±1	31±1
			Гонады	305±179	<ПО	30
<i>O. thawytscha</i>	2010	Берингово море (западная часть)	Мышцы	873±687	367±256	–
			Печень	794±669	510±762	–
	2018	р. Камчатка	Мышцы	7±1	5±4	7±1
			Печень	38±12	21±29	29±12
			Гонады	39±45	<ПО	9±8
	<i>O. nerka</i>	2011	Берингово море (западная часть)	Мышцы	1567±1187	117±63
Печень				3556±2529	468±305	–
2017		оз. Азабачье (п-ов Камчатка)	Мышцы	54±84	32±37	64±40
			Печень	47±46	36	122±122
			Гонады	3±2	<ПО	383
2018		р. Камчатка	Мышцы	34±24	34±46	124±13
			Печень	11±12	17±17	53±37
			Гонады	18±22	16	42±21

¹ не исследовалось; ² ниже пределов обнаружения; ³ обнаружено в одном образце

Все тихоокеанские лососи размножаются в пресных водоемах единожды и погибают после нереста. Время нагула каждого вида в океанических водах различается: у горбуши – 1,5 года, у кеты – от 3 до 5, у симы – от 1 до 3; у нерки – 4–5, у чавычи – 5 лет [Фадеев, 2005; Шунтов, Темных, 2008, 2011]. Разница в уровнях накопления СОЗ у разных видов тихоокеанских лососей, прежде всего, может быть связана с продолжительностью нагула, и, соответственно, с разным накоплением ксенобиотиков в течение жизни (например, чавыча до 99 % всех поллютантов накапливает именно в море) [Cullon et al., 2009]. Другим важным фактором в накоплении ксенобиотиков является «жирность» рыб, поскольку СОЗ – липофильные ксенобиотики.

При сравнении уровней содержания СОЗ во всех органах исследованных лососей в образцах 2010–2013 гг. выявляется следующая закономерность в изменении концентраций ХОП по видам: *Горбуша* < *Кета* < *Чавыча* < *Нерка*, что может быть связано с различиями в содержании липидов в органах рыб и геохимических особенностей среды районов нагула. В то же время эта закономерность распределения поллютантов по видам рыб из оз. Азабачье и р. Камчатка нарушалась и выглядела иначе: *Нерка* < *Горбуша*; *Чавыча* ~ *Кета* < *Нерка*, соответственно. Этот факт связан с разным возрастом рыб и количеством липидов в тканях.

Распределение СОЗ по липидам органов рыб почти во всех образцах соответствует следующему порядку: *мышцы* < *печень* < *икра* < *гонады самцов*.

Сопоставление общего количества ХОП в мышцах и печени всех четырех видов рыб 2010–2013 годов вылова показало, что у горбуши и кеты средние содержания значительно не различаются, но они достоверно ($p \leq 0,05$) меньше, чем у чавычи, а у последней – меньше, чем у нерки (рис. 2).

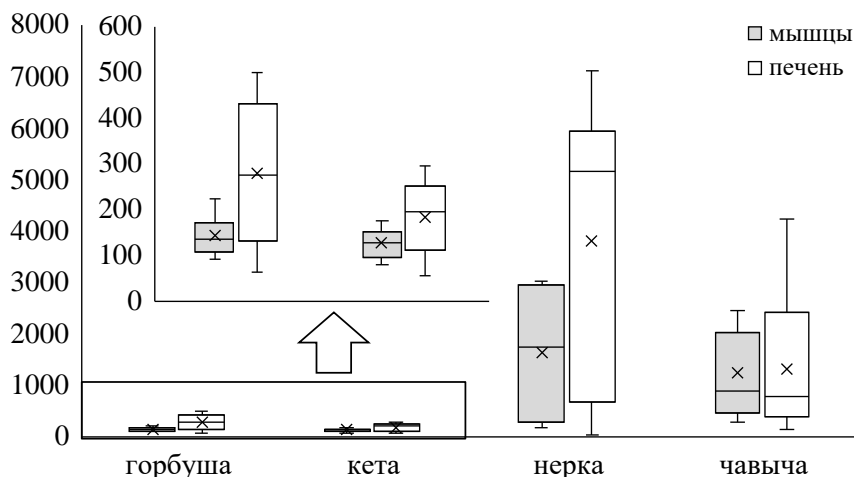


Рисунок 2 – Суммарное содержание ХОП (ГХЦГ+ДДТ) (медиана) в органах тихоокеанских лососей 2010–2013 годов вылова, нг/г липидов

Горбуша и кета были собраны в начале лета в районе Южных Курил, во время нерестовых миграций, когда органы уже начинают расходовать липиды. Перед нерестом лососи расходуют до 80% своих резервных липидов, при этом удельная концентрация токсиканта на 1 г липидов увеличивается и может достигать значений, опасных для жизни рыб [Brett, 1995]. Образцы нерки и чавычи были собраны в западной части Берингова моря осенью, в октябре-ноябре, когда рыбы нагуливаются в море, где могут провести несколько лет. За это время концентрация токсикантов в органах последовательно возрастает не только в метаболически активной печени, но и в мышцах.

В мышцах и печени лососей 2017–2018 годов вылова уровни ХОП статистически не различались (рис. 3). Наибольшие концентрации ХОП обнаружены в печени у симы, что может быть связано с наибольшим количеством липидов (до 20 %) в этом органе среди всех исследованных рыб.

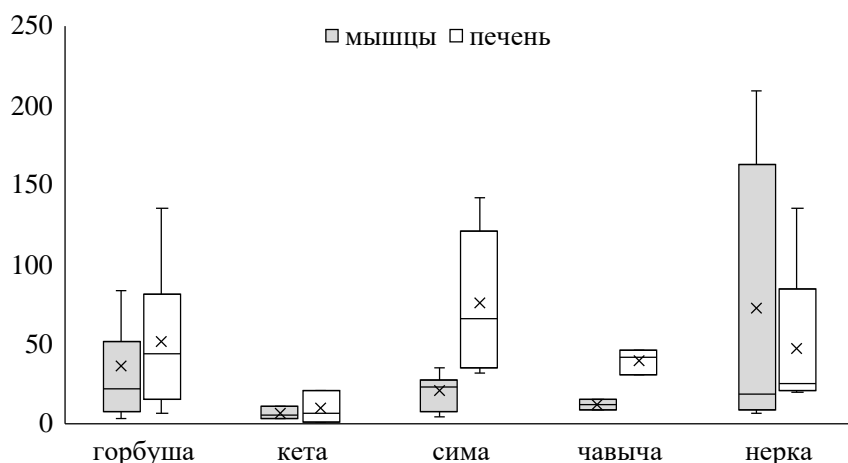


Рисунок 3 – Суммарное содержание ХОП (ГХЦГ+ДДТ) (медиана) в органах тихоокеанских лососей 2017–2018 годов вылова, нг/г липидов

В мышцах наибольшие концентрации ксенобиотиков обнаружены у нерки, что, в свою очередь, может отражать увеличение удельной концентрации токсикантов, в ходе перераспределения липидов при формировании половых продуктов. На это указывает обнаруженная «жирность» органа – до 1,1 % липидов. Суммарные концентрации ПХБ в мышцах показали достоверные ($p \leq 0,05$) различия среди всех исследованных лососей, причем наибольшие концентрации также обнаружены в нерке (рис. 4).

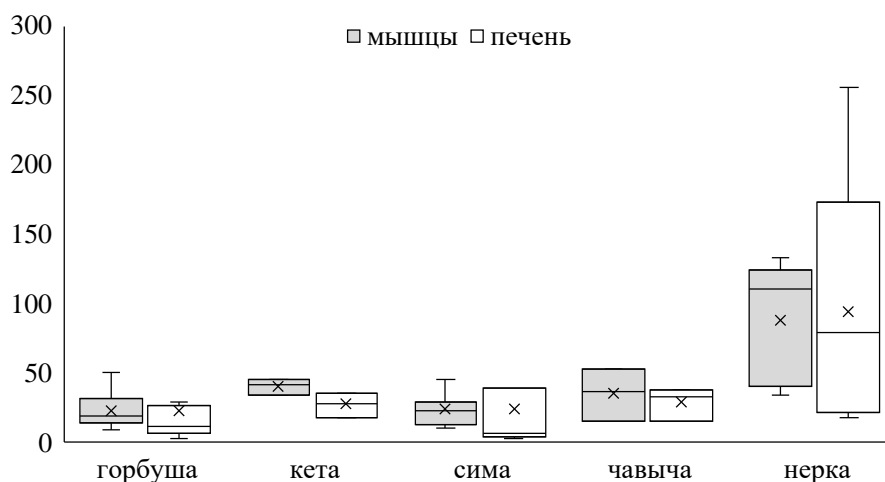


Рисунок 4 – Суммарное содержание ПХБ (медиана) в органах тихоокеанских лососей 2017–2018 годов вылова, нг/г липидов

В печени уровни токсиканта статистически не различались.

В половых продуктах закономерность «больше липидов–больше СОЗ» не прослеживается ввиду меньшей «жирности» гонад самцов, по сравнению с икрой. Разница в накоплении СОЗ между половыми продуктами самцов и самок, вероятно, объясняется тем, что во время созревания икры самки мобилизуют большее количество липидов, и к нересту икра составляет до 20% массы всей рыбы [Hendry, Berg, 1999]. Таким образом, СОЗ «разбавляются» и распределяются в большей части органа, поэтому их концентрации меньше, чем в гонадах самцов. Указанное распределение токсикантов по органам не постоянно. Например, различия в концентрациях ПХБ в мышцах могут быть выше, чем в половых продуктах [Debruyn et al., 2004], или не обнаруживаться вовсе [Jackson et al., 2001], так как рыбы еще не готовы к нересту.

Сравнение содержания СОЗ в органах лососевых рыб из ДВ морей с аналогичными данными для других регионов Мирового океана показывает, что в дальневосточных рыбах ГХЦГ превалирует над ДДТ, в то время как практически во всех других районах ситуация

противоположная. На северном побережье российского Дальнего Востока ДДТ практически не использовали, в отличие от линдана (γ -ГХЦГ) или технического ГХЦГ (доминирует α -форма), которые, по сравнению с ДДТ, обладают большей летучестью, и выявляются, как правило, в северных и умеренных широтах. На территории России присутствуют могилиники пестицидов и ядохимикатов, расположенные на о. Сахалин и п-ове Камчатка [О долгосрочной областной целевой программе..., 2008; Информационный отчет..., 2018], которые могут оказывать влияние на накопление поллютантов в среде и морских организмах, в том числе рыбах. Воздушный перенос с суши также может быть источником пестицидов, поступающих в экосистемы морей. На территории Китая долгое время использовался и используется до сих пор технический ГХЦГ. Его остаточные количества постоянно обнаруживаются как в наземных, так и в морских организмах. При сравнении уровней ПХБ в лососях Дальнего Востока и других районов Мирового океана видно, что практически во всех образцах из дальневосточных морей концентрации этих поллютантов меньше.

3.1.1. Биотранспорт СОЗ тихоокеанскими лососями северо-западной Пацифики

Биогеохимические круговороты элементов в биосфере происходят под действием основных экологических факторов. Уникальным примером направленного переноса биогенных элементов в океане являются нерестовые миграции анадромных рыб, в том числе тихоокеанских лососей, у которых нагул происходит в океане, а нерест и раннее развитие – в пресной воде, в реках и озерах. Погибающие после нереста многие миллионы экземпляров рыб оставляют на нерестилищах в составе своих тушек и скелета значительные количества минеральных компонентов и органического вещества. Подобная «морская помпа» по переносу биогенов рассматривается как эволюционный механизм, обеспечивающий успешность развития икры и выживания молоди в пресной воде. Идущая на нерест и отнерестившаяся «снулая» рыба, являясь пищевыми объектами многих хищников и птиц, выполняют важную роль переноса вещества из морской среды в наземную.

Во время нагула в океане и особенно перед нерестовой миграцией лосося аккумулируют резервные липиды, как для удовлетворения энергетических затрат, так и для развития гонад во время миграций. Одновременно с накоплением липидов аккумулируются и липофильные СОЗ из морской среды [Ewald et al., 1998; Krummel et al., 2003]. СОЗ накапливаются в органах животных и вызывают различные негативные биологические эффекты, нарушая основные метаболические процессы и снижая успешность репродукции [Wong et al., 2012]. Присутствие токсикантов в районах нагула лососей, удаленных от хозяйственной деятельности, является следствием сформировавшегося глобального фона пестицидов, переносимых ветрами из районов использования (тропическая и субтропическая зоны) на огромные расстояния в умеренные широты. Мигрирующие рыбы могут выступать как векторы, переносящие органические поллютанты в процессе биотранспорта от субтропических и южнобореальных к бореальным и субарктическим экосистемам.

Расчет количества перенесенных пестицидов 2008-2010 гг. выполнен на основе данных о содержании ХОП во всем организме кеты и горбуши, как в наиболее массовых видах. Их доля в общем подходе при нерестовых миграциях составляет более 80%. Содержание в них ХОП пересчитывалось из нг/г липидов в нг/г сырой массы. Для расчета биотранспорта 2011 и 2012 гг. к первым двум видам добавлены нерка и чавыча.

Количество лососей, мигрирующих к российскому побережью, варьирует год от года, но структура подхода сохраняется – 60–65% составляет горбуша, 20–25% – кета, 10–12% – нерка, и небольшая доля приходится на кижуча и чавычу. Кета и горбуша составляют основу подхода на восточной Камчатке, восточном Сахалине, материковом побережье Охотского моря, в бассейне Амура [Шунтов, Темных, 2008, 2011]. Именно эта рыба, пропущенная на нерест, погибнет на нерестилищах и послужит пищей для многих организмов, связывая таким образом морские и наземные пищевые цепи, или, иначе говоря, перенося органическое вещество из океана на сушу. Данные о заполнении нерестилищ лососями во всей Северной

Пацифике приводятся в открытых отчетах Северо-Тихоокеанской комиссии по анадромным рыбам (NPAFC).

Содержание ХОП как средняя сумма ГХЦГ+ДДЕ в горбуше составляла 68,85 нг/г, в кете – 182,5 нг/г сырой массы. Средний вес одного экземпляра нерестовой горбуши равен 1,3 кг, кеты – 3,5 кг. Расчеты показывают, что одна горбуша содержит до 90 мкг пестицидов, кета – до 640 мкг. Для нерки и чавычи провести анализ целой туши рыбы не представлялось возможным. Поэтому было определено среднее количество жира в рыбе – в нерке 1,6 %, по нашим данным, и в чавыче 10%, по справочным данным. На основании этого были рассчитаны общие суммарные количества пестицидов в мышцах этих видов рыб: чавыча – 124,1 нг/г; нерка – 20,33 нг/г сырой массы. Мышечная ткань составляет более 75%, поэтому общее содержание в мышцах будет примерно соответствовать таковому в тушке. Если масса одной нерки – 4 кг, то общее содержание пестицидов в рыбе составит 81,3 мкг. Следует отметить, что образцы нерки были собраны в июле, во время нерестовых миграций, когда масса рыб составляла около 1 кг, и содержание пестицидов было минимальным. Для одной чавычи массой 7 кг общее содержание ХОП будет составлять 870 мкг.

Тогда общее количество ХОП, перенесенное, например, в 2009 г., только горбушей и кетой на восточную Камчатку будет достигать 10,4 кг, в бассейн Амура – превысит 13 кг, на материковое побережье Охотского моря составит 8,1 кг (табл. 2).

Таблица 2 – Количество хлорорганических пестицидов (кг) в кете и горбуше, мигрирующих на тихоокеанское побережье России (2008–2010 гг.)

Район	Кета			Горбуша		
	2008	2009	2010	2008	2009	2010
Восточная Камчатка	0,26	1,89	0,26	0,26	8,51	0,79
Западная Камчатка	0,46	0,46	0,25	3,50	0,01	4,10
Охотское море (Магаданская область)	2,47	5,65	3,80	0,29	2,52	0,17
Курильские острова	0,07	0,05	0,17	0,13	0,11	0,18
Восточный Сахалин	0,31	0,33	0,31	0,79	1,66	1,05
Бассейн Амура	1,76	12,81	6,90	0,10	0,26	0,85
Западная часть Берингова моря	2,56	1,24	1,40	0,01	0,02	0,01
Итого	7,9	22,4	13,1	5,1	13,1	7,1

В 2011 г. максимальное количество ХОП перенесено горбушей на восточную Камчатку – 4,8 кг, а в 2012 г. – кетой в бассейн Амура, 4,2 кг (табл. 3).

В 2008 г. поступление пестицидов за счет лососей в различные районы тихоокеанского побережья России варьировало от 0,52 до 4 кг, а в 2009 – от 0,47 до 13 кг, в 2010 – от 0,35 до 7,75 кг. За три года наибольшее количество пестицидов поступило в бассейн Амура, около 23 кг (рис. 5).

Таблица 3 – Общее количество пестицидов (кг), перенесенных лососями на российское побережье ДВ морей в 2011-2012 гг.

Год	Район	Горбуша	Кета	Нерка	Чавыча	ΣХОП
2011	Западная часть Берингова моря	0,9	1,5	0,04		2,44
	Восточная Камчатка	4,8	0,3	0,03	0,007	5,137
	Курильские острова	0,1	0,2			0,3
	Западная Камчатка	0,1	0,3	0,2	0,01	0,61
	Охотское море (Магаданская область)	1,7	3,1	0,002		4,802
	Восточный Сахалин	1,2	0,1			1,3
	Бассейн р. Амур	0,7	3,9			4,6
	Приморье	0,02	0,04			0,06
	Юго-Западный Сахалин	0,02	0,002			0,022
	Всего	9,54	9,442	0,272	0,017	19,271

Продолжение таблицы 3

2012	Восточная Камчатка	0,73	0,14	0,05	0,01	0,93
	Курильские острова	0,13				0,13
	Западная Камчатка	1,77	0,15	0,17	0,02	2,11
	Охотское море (Магаданская область)	1,78	2,97	0,004		4,75
	Восточный Сахалин	1,09				1,09
	Бассейн р. Амур	0,84	4,19			5,03
	Приморье	0,18	0,04			0,22
	Юго-Западный Сахалин	0,13				0,13
	Всего	6,65	7,49	0,23	0,03	14,40

Высокие подходы лососей в последние годы определяют ежегодный перенос пестицидов на сушу от 13 до 30 кг. Таким образом, общее содержание пестицидов на каждом нерестилище увеличивается. В 2011 г. общее количество пестицидов составило 19,1 кг, в 2012 – 14,4 кг. Наибольшее количество пестицидов поступает в бассейн р. Амур, на восточную Камчатку, на континентальное побережье Охотского моря (рис. 6).

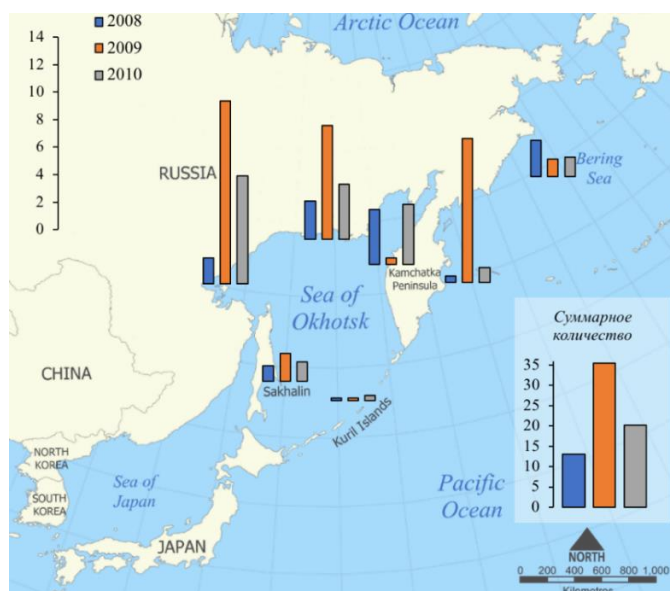


Рисунок 5 – Распределение пестицидов (кг), перенесенных лососями, по основным районам нерестилищ на российском побережье дальневосточных морей за 2008–2010 гг.

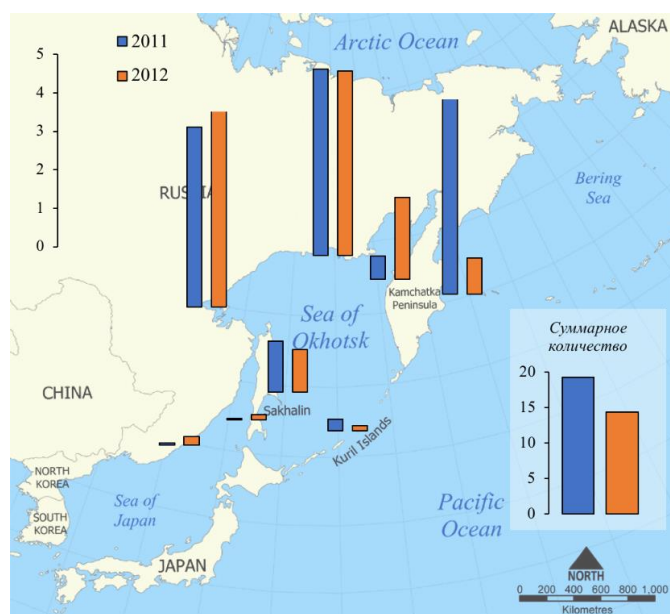


Рисунок 6 – Распределение пестицидов (кг), перенесенных лососями, по основным районам нерестилищ на российском побережье дальневосточных морей за 2011–2012 гг.

Таким образом, общее содержание пестицидов на каждом нерестилище постепенно уменьшается с каждым годом, но зависит от общего подхода рыбы.

Вылов лососевых в российских водах в последние годы оставался стабильно высоким: 2009 – 542, 2010 – 325, 2011 – 504, 2012 – 438 и 2013 – около 400 тыс. т. Эта величина соответствует 40–60 кг пестицидов, которые по пищевой цепи в конечном счете также рассеиваются на суше.

В северной части Тихого океана лососи занимают верхнюю пелагиаль (0–50 м). Именно в этом слое могут концентрироваться атмосферные выпадения и оседающие на минеральных и органических частицах взвеси поллютанты. На юге границей ареалов лососей являются 38–40° с.ш. Эта зона соприкасается с районом так называемого Большого тихоокеанского мусорного пятна, расположенного между 140° в.д.–160° з.д. и 35°–42° с.ш. На этом участке сконцентрированы залежи пластика и других отходов, принесенные водами Северо-Тихоокеанской системы течений. Фоторазложение пластика ведет к выделению в воду хлорорганических и полиароматических соединений, а также эстроген-подобных веществ, которые адсорбируются на частицах взвеси в эпипелагиали и могут аккумулироваться лососевыми рыбами [Chou, Drazen, 2013; **Error! Reference source not found.** Derraik, 2002; Moore et al., 2001].

В 2018 году количество лососей, пришедших на нерест в Дальневосточном рыбохозяйственном бассейне, составило 677,2 тыс. т. Особенностью этого года был преимущественный подход лососей на западную (Охотское море) и восточную Камчатку (Северо-западная часть Тихого океана). Высокие подходы отмечены также на Сахалине и континентальной части Охотского моря (Магаданская область). Еще одной особенностью 2018 года стало отсутствие лососей на нерестилищах Амура: при норме кеты 50 экземпляров на 100 м плотность составила от 0,07 до 0,12 на 100 м (Амур истощен..., 2018).

В 2018 г пестициды и ПХБ определялись только в лососях, собранных вблизи устья р. Камчатка на восточном побережье п-ова Камчатка в северо-западной части Тихого океана. По нашим данным, среднее количество ХОП в мышцах нерки составляет 10,1 нг/г, в мышцах кеты – 2,5 нг/г, в мышцах горбуши – 4,0 нг/г сырой массы. Средний вес одной особи нерки оставляет 2,2 кг, кеты – 2,8 кг, горбуши – 1,2 кг (по данным NPAFC 2018 г.). Следовательно, количество ХОП в одном экземпляре нерки составляет 22,2 мкг, кеты – 7 мкг, горбуши – 4,8 мкг.

Тогда общее количество ХОП, перенесенных тремя видами рыб к российскому побережью в 2018 г. (табл. 4) составляет почти 1 кг. Наибольшее количество поллютантов поступает на восточную и западную Камчатку. Согласно данным об общем содержании ХОП, найденного в рыбах, выловленных в течение 2008–2012 гг., общее содержание ХОП в мышцах рыб 2018 г. было значительно ниже. Это позволяет заключить, что снижение переноса ХОП лососями отражает общую тенденцию сокращения «пестицидного» фона на планете в целом, и в Тихом океане в частности, вследствие сокращения производства и применения токсикантов в большинстве стран в соответствии с требованиями Стокгольмской конвенции.

Таблица 4 – Общее количество пестицидов (кг), перенесенных лососями на российское побережье ДВ морей в 2018 г.

Район	Нерка	Кета	Горбуша	Всего
Западная часть Берингова моря	0,010	0,019	0,005	0,034
Восточная Камчатка	0,015	0,005	0,199	0,219
Курильские о-ва		0,002	0,009	0,012
Западная Камчатка	0,054	0,008	0,539	0,601
Охотское море (Магаданская область)		0,010	0,039	0,049
Восточный Сахалин		0,002	0,049	0,051
Приморье		0,001	0,003	0,003
Юго-Западный Сахалин		0,002	0,000	0,002
Всего	0,08	0,05	0,84	0,97

В отличие от хлорорганических пестицидов полихлорированные бифенилы продолжают использоваться человеком и аккумулируются в биоте. Постоянное поступление ПХБ в морскую среду в различных районах связано с активностью судоходства. По нашим данным, среднее количество ПХБ в теле лососей выше, чем уровень ХОП (табл. 5). Для нерки средняя концентрация составляет 18,4 мкг/кг сырой массы, кеты – 9,1 мкг/кг, горбуши – 86 мкг/кг.

Наши результаты показывают (рис. 7), что присутствие ХОП и ПХБ в морской среде приводит к их неизбежной аккумуляции в биоте. Загрязнение прибрежных вод в последние годы значительно снизилось в связи с мерами по запрещению использования СОЗ (на основании результатов определения поллютантов в лососях 2010 и 2018 гг.).

Таблица 5 – Общее количество ПХБ (кг), перенесенных лососями на российское побережье ДВ морей в 2018 г.

Район	Нерка	Кета	Горбуша	Всего
Западная часть Берингова моря	0,008	0,025	0,086	0,119
Восточная Камчатка	0,013	0,006	3,560	3,579
Курильские о-ва		0,003	0,168	0,171
Западная Камчатка	0,044	0,011	9,663	9,718
Охотское море (Магаданская область)		0,013	0,694	0,707
Восточный Сахалин		0,002	0,885	0,887
Приморье		0,001	0,047	0,048
Юго-Западный Сахалин		0,003	0,001	0,004
Всего	0,07	0,06	15,10	15,23

Однако океан все еще остается конечным резервуаром, принимающим стойкие токсиканты, и биоаккумуляция СОЗ в океане по пищевым цепям продолжается. Лососи являются удобным объектом для мониторинга циркуляции СОЗ в биосфере. Органические поллютанты оказываются прочно встроенными в направленный транспорт биогенов, осуществляемый лососями и связывающий океанические и наземные экосистемы. Ежегодное попадание СОЗ в районы нерестилищ и постоянное увеличение их концентрации в локальных зонах определяет возможность экологического риска для определенных популяций, успех нереста которых может быть снижен вследствие токсичности среды.

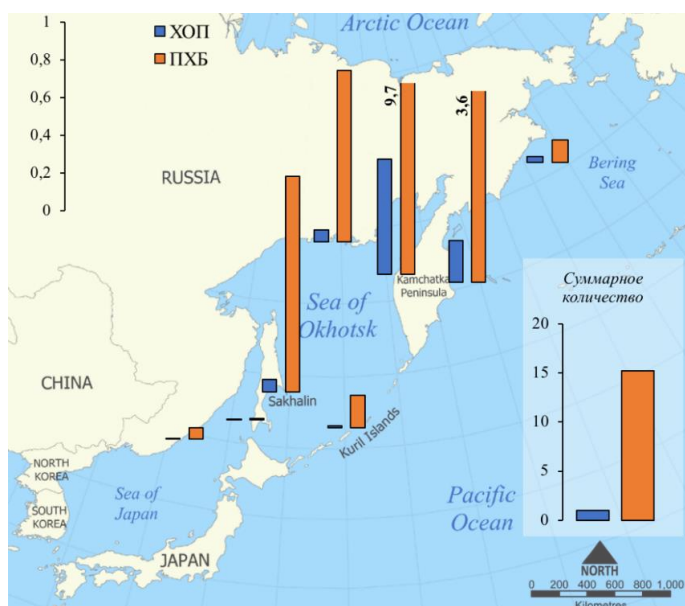


Рисунок 7 – Распределение ХОП и ПХБ (кг), перенесенных лососями, по основным районам нерестилищ на российском побережье дальневосточных морей за 2018 г.

3.2. Камбалы

Вылавливаемая на Дальнем Востоке камбала входит в десятку наиболее значимых промысловых видов и составляет 9,5% от общего вылова рыбы на Дальнем Востоке [Ворожбит и др., 2016], что определяет ее большую важность, особенно в структуре питания местного населения. Одним из важнейших видов камбал является палтусовидная камбала (*Hippoglossoides robustus*), широко распространенная в Татарском проливе, в Японском и Охотском морях.

Концентрации ХОП в рыбах *восточной* части *Охотского моря* находились в диапазоне 13,6–433,7 нг/г липидов со средней концентрацией $99,8 \pm 125,4$ нг/г липидов (рис. 8). Суммарные уровни ГХЦГ и ДДТ составляли от 13,6 до 158 (среднее $50,2 \pm 52$) и от 0,55 до 276 (среднее – $62 \pm 89,2$) нг/г липидов, соответственно. Диапазон концентраций ХОП в *южной* части *Охотского моря* составлял 11,4–141 нг/г липидов со средней концентрацией в $53,6 \pm 40,5$ нг/г липидов. Суммарные уровни ГХЦГ и ДДТ изменялись от 3,3 до 103 (среднее $35,5 \pm 36,7$) и от 1,2 до 44,8 (среднее – $20,1 \pm 16,8$) нг/г липидов, соответственно. Сумма концентраций ПХБ в камбалах из восточной части Охотского моря варьировала от 23,5 до 279,1 (среднее – $124,5 \pm 90,8$) нг/г липидов, из южной части – от 24,7 до 150 (среднее – $98,6 \pm 42,5$) нг/г липидов.

Диапазон концентраций ХОП в рыбах *Татарского пролива* составлял от 37,4 до 555,1 нг/г липидов (среднее – $223,9 \pm 180$ нг/г липидов). Уровни Σ ГХЦГ варьировали от 37,4 до 555,1 со средним значением $221,3 \pm 181,8$ нг/г липидов. ДДТ и его метаболиты обнаружены в трех образцах и представлены *p,p'*-ДДД и *p,p'*-ДДЕ. Сумма концентраций ПХБ находилась в диапазоне 193,4–1383,9 нг/г липидов (со средним значением в $454,9 \pm 317,1$ нг/г липидов).

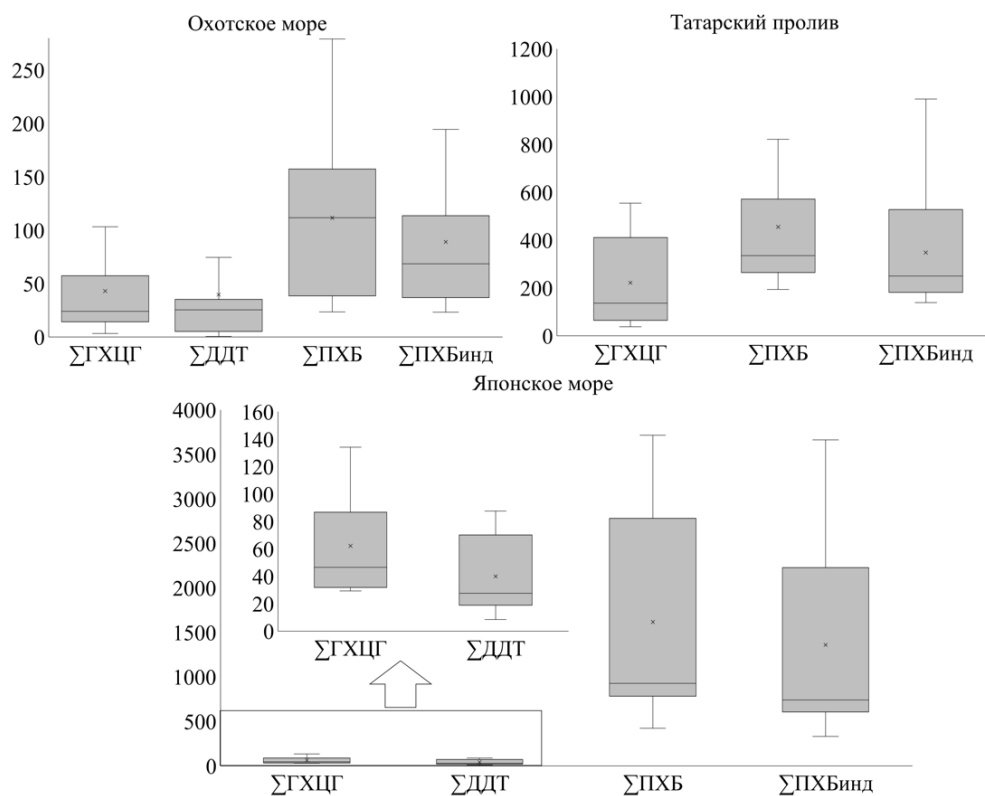


Рисунок 8 – Суммарные концентрации СОЗ в камбалах исследуемых районов, нг/г липидов. ПХБ_{инд} – индикаторные (маркерные) ПХБ

Концентрации ХОП в рыбах *зал. Петра Великого Японского моря* находились в пределах 37,8–192,8 нг/г липидов (среднее $102,1 \pm 50$ нг/г липидов). Изомеры ГХЦГ, ДДТ и его метаболиты обнаружены во всех пробах. Уровни Σ ГХЦГ и Σ ДДТ составили от 29,4 до 134,2 и от 8,5 до 87,5 нг/г липидов, соответственно, средние – $62,2 \pm 36,3$ и $40 \pm 29,4$ нг/г липидов,

соответственно. Концентрации ПХБ находились в диапазоне от 421,3 до 3715,6 нг/г липидов, (среднее $1615,7 \pm 1176,8$ нг/г липидов).

Палтусовидные камбалы (род *Hippoglossoides*) относятся к группе камбал со смешанным типом питания: в составе пищи встречаются как типично бентосные (креветки, двустворчатые моллюски и др.), так и планктонные животные. Также пищей камбал нередко становится молодь сельди, корюшки и другие мелкие рыбы. Пищевой спектр сильно зависит от ареала. У юго-востока Сахалина и в Японском море в питании преобладают исключительно моллюски, в то время как в юго-восточной части Берингова моря палтусовидная камбала в нижних отделах шельфа и на свале потребляет в основном иглокожих и чилимов, на мелководье – планктонные организмы [Напазаков, Чучукало, 2002; Фадеев, 2005]. Таким образом, различия в накоплении СОЗ в камбалах из разных районов могут быть связаны как с антропогенной нагрузкой на район обитания, так и со способностью к биоаккумуляции у потребляемых организмов.

В восточной части Охотского моря в рыбах обнаружены наибольшие концентрации ДДТ и умеренные – ГХЦГ, что может быть связано с расположением на полуострове Камчатка хранилищ ядохимикатов и пестицидов, где захоронены альдрин, дильдрин, гексахлорбензол и хлорорганические пестициды [О долгосрочной областной целевой программе..., 2008; Доклад о состоянии окружающей среды..., 2019]. ДДД был наиболее встречаемым метаболитом ДДТ; ГХЦГ же был представлен наиболее стойким β -изомером, что говорит о длительной циркуляции обоих токсикантов в экосистеме и распаде исходных соединений до более устойчивых форм. Нарушение герметичности захороненных резервуаров и испарение токсикантов с последующим атмосферным разносом, возможно, являются основными источниками загрязнения в этом районе, так как сельское хозяйство на западной стороне полуострова Камчатка мало развито из-за отсутствия условий. Поступление ПХБ в Охотское море может быть связано как с активной судоходной деятельностью, так и с испарением из пластификаторов. На текущий момент на территории Камчатского края отсутствуют мусороперерабатывающие заводы, мусор захоранивают на специальных полигонах, откуда возможны утечки.

Южная часть Охотского моря является наиболее чистым в отношении исследованных СОЗ районом и характеризуется меньшим содержанием ДДТ, ГХЦГ и ПХБ в рыбах. Юг Охотского моря расположен далеко от всех наземных источников загрязнения. Помимо этого, в районе наблюдается активная гидродинамика и обмен вод с Тихим океаном через Курильские проливы, что может перераспределять СОЗ в водной толще. Концентрации ксенобиотиков в мышцах камбал из южной части Охотского моря могут быть приняты как фоновые и использоваться для оценки загрязнения других районов [Lukyanova et al., 2018].

Особенно интересными являются данные по содержанию ХОП в мышцах камбал из Татарского пролива. В образцах практически отсутствовал ДДТ, что позволяет думать, что район не подвергается серьезному загрязнению этим пестицидом. Однако в мышцах камбал из этого района обнаружены самые высокие уровни ГХЦГ. При этом ГХЦГ был представлен только β -изомером, что говорит о длительной циркуляции токсиканта в экосистеме.

Пролив находится вдали от крупных сельскохозяйственных предприятий как со стороны о. Сахалин, так и со стороны материка. Однако согласно постановлению администрации Сахалинской области (от 22 сентября 2008 года), на территории острова существуют полигоны размещения пришедших в негодность или запрещенных к использованию пестицидов, хранение которых (на момент постановления), осуществлялось с нарушениями, способными привести к серьезному загрязнению окружающей среды [Зубцова, 2008; О долгосрочной областной целевой программе..., 2008]. Скорее всего, источником загрязнения среды пролива стали именно они, что привело к попаданию ГХЦГ в экосистему Татарского пролива. На это указывает и обнаруженный β -изомер ГХЦГ, считающийся наиболее устойчивым. Другим источником загрязнения ГХЦГ могут быть течения, выносящие воды Японского моря через Татарский пролив в Охотское море.

Концентрации ПХБ в камбалах из Татарского пролива в несколько раз выше, чем в рыбах Охотского моря, но заметно ниже, чем в таковых из Японского моря. Высокие концентрации ПХБ могут быть связаны с активным судоходством и возможным влиянием свалок бытовых отходов на западном побережье Сахалина (на территории Сахалинской области существует 54 санкционированных и 37 несанкционированных свалок).

Татарский пролив – важный промысловый район, где осуществляется активная рыболовная и транспортная деятельность. Теплые течения Японского моря и холодные Охотского, ограниченность с двух сторон материком и островом, оказывают значительное влияние на накопление токсикантов в этом районе. Таким образом, основным источником ПХБ в водах Татарского пролива, вероятно, является именно суда.

В камбалах *Японского моря* из метаболитов ДДТ обнаружены ДДД и ДДЕ, из изомеров ГХЦГ – α -, β - и γ -изомеры. Приморский край является развитым в сельскохозяйственном отношении регионом, и в середине XX века здесь широко использовались пестициды, в том числе и хлорорганические. Эти устойчивые соединения могли остаться в почвах и сейчас выносятся в акваторию Японского моря за счет речных и поверхностных стоков. Кроме того, на территории края существуют места захоронения пестицидов, которые могут быть еще одним источником поступления токсикантов в среду. И, наконец, согласно Стокгольмской конвенции, развивающиеся страны Азии (наши соседи) могут использовать ДДТ для защиты населения от переносчиков малярии и ГХЦГ как лечебное средство от вшей и чесотки [Tripathi et al., 2019]. Японское море выходит к берегам Китая, Северной и Южной Кореи, а с южной стороны через Корейский пролив связано с Восточно-Китайским морем. Пестициды могут попадать в морские экосистемы посредством атмосферного переноса, речных стоков и течений из Восточно-Китайского моря, несущих их остатки с сельскохозяйственных угодий, а также с промышленными и поверхностными стоками. Наиболее существенным источником ДДТ и ГХЦГ может быть Китай. Так, авторы из Китая [Grung et al., 2015] показали, что наибольшую опасность для биоты со стороны Китая несет именно ДДТ. В мышцах камбал ДДТ был представлен его метаболитами – ДДД и ДДЕ, и лишь в одном случае был обнаружен ДДТ, что говорит о давности загрязнения и распаде исходного соединения.

Выявленные уровни ПХБ в мышцах камбал из Японского моря на порядок величин превышают таковые в рыбах из Охотского моря и Татарского пролива. На берегах Японского моря (юг Приморского края) расположено огромное количество баз отдыха и так называемых «диких» пляжей. Ежегодно на побережье прибывает огромное количество людей как с Дальнего Востока, так и с других регионов России. При этом многие люди останавливаются на «диких» пляжах, где не производится вывоз мусора и отходов жизнедеятельности. Кроме того, на побережье функционируют нефтеперерабатывающий завод и угольные порты, которые также могут оказывать влияние на экосистему. Помимо этого, Японское море является не только районом промыслового рыболовства, но и транспортной артерией, что обуславливает его загрязнение бифенилами.

Корреляционный анализ между всеми поллютантами в исследованных камбалах показал, что ряд конгенов ПХБ имеет сильные отрицательные связи с ХОП, что говорит о возможном превращении одних соединений в другие. Известно, например, что ДДТ и его метаболиты могут трансформироваться в ПХБ в верхних слоях атмосферы (воздействие ультрафиолета) и в морской воде (воздействие ультрафиолета и микроорганизмов) [Кросби, 1979]. Положительные корреляции обнаружены между ГХЦГ и ДДТ и различными конгенерами ПХБ друг с другом, что свидетельствует о единых источниках поступления и совместном попадании в окружающую среду. В некоторых случаях наблюдается сильная положительная корреляция между ГХЦГ и ПХБ, ДДТ и ПХБ, что также может указывать на единые источники поступления, например – атмосферный перенос [Voorspoels et al., 2004; Moon et al., 2009; Byun et al., 2013].

Некоторые ученые сообщали о сильной корреляции между *p,p'*-ДДЕ и ПХБ153 в тканях ракообразных, камбал и тресковых, предполагая, что эти поллютанты имеют единый источник поступления и указывают на фон загрязнения в районе наблюдений [Voorspoels et al., 2004].

Другие авторы считают, что положительная корреляция может говорить не только о едином источнике поступления, но и о сходных путях биоаккумуляции и биомагнификации [Yun et al., 2013; Moon et al., 2009]. Установленная нами корреляция, вероятнее всего, говорит о едином источнике загрязнения. Несмотря на то, что ДДТ и ПХБ используются в разных отраслях экономики и попадают в экосистемы из разных источников, их положительная связь может свидетельствовать об их существенном и совместном поступлении из свалок ТБО.

Таким образом, камбалы отражают локальное загрязнение, так как ведут «оседлый» образ жизни, т.е. привязаны к месту обитания и условиям среды.

3.3. Морские птицы

Птицы широко используются как биоиндикаторы для мониторинга загрязнения хлорорганическими поллютантами окружающей среды. Птицы могут быть как промежуточным, так и завершающим звеном трофической цепи. Питаясь живыми организмами, в процессе биомагнификации они, как и другие животные, стоящие на более высоком трофическом уровне, накапливают в своих органах более высокие концентрации токсичных веществ [Tsygankov et al., 2016]. В зависимости от типа питания (фитофаги, планктонофаги, рыбацкие и др.) и характера миграций (перелетные и локальные) меняется и содержание СОЗ в органах и тканях. Если же локальных источников загрязнения нет, то они отражают глобальное загрязнение в результате трансграничного атмосферного переноса поллютантов и транспорта морскими течениями [Knudsen et al., 2007; Kunisue et al., 2003].

Нами исследованы органы пяти видов морских птиц: тихоокеанская чайка (*Larus schistisagus*), большая конюга (*Aethia cristatella*), конюга-крошка (*Aethia pusilla*), глупыш (*Fulmarus glacialis*) (белая и темная морфы), серая качурка (*Oceanodroma furcata*), собранных в июне и октябре 2012 г. в Охотском море с побережья Западной Камчатки и Курильских островов. Исследованы разные органы и ткани в зависимости от размера птиц: перо, перо с кожей, мышцы, печень, тушки целиком (внутренние органы с перьями).

Пестициды обнаружены во всех образцах. Общее содержание ХОП в различных органах варьировало от 28 нг/г до 16095 нг/г липидов. В перьях диапазон значений составлял от 28 до 8289 нг/г, в перьях с кожей – от 1567 до 16095 нг/г, в печени – от 1679 до 2478 нг/г, в мышцах – от 2230 до 3000 нг/г, в гомогенате органов (тушка) – от 12,5 до 15112 нг/г. (рис. 9).

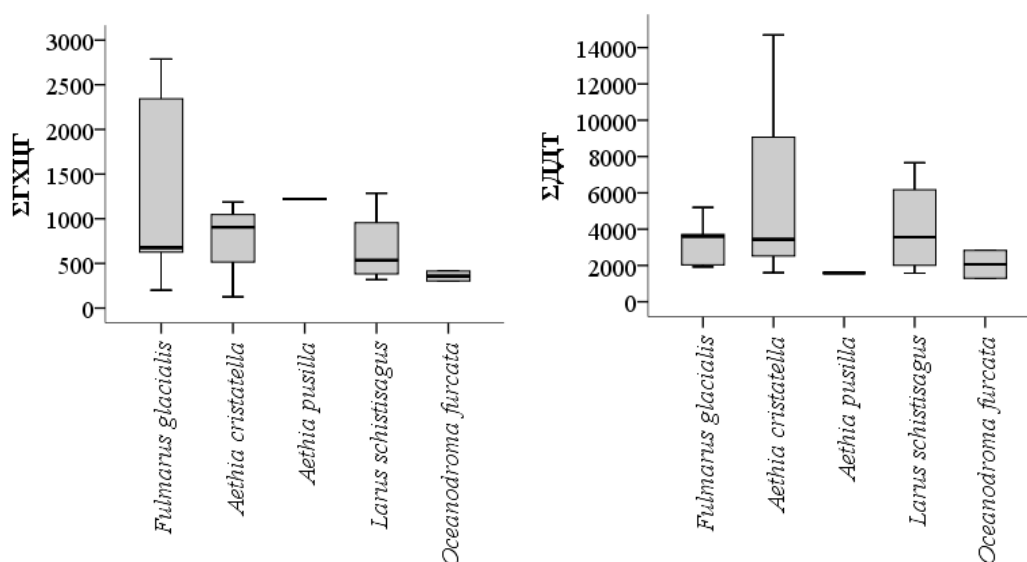


Рисунок 9 – Средняя концентрация (медиана) изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов, нг/г липидов

Тихоокеанская чайка *Larus schistisagus*. Суммарное содержание ХОП во всех органах тихоокеанской чайки находилось в пределах 1567–10357 нг/г липидов. Концентрации α-ГХЦГ

варьировали от 200 до 2017 нг/г, β -ГХЦГ был ниже пределов обнаружения, γ -ГХЦГ найден в печени у одной из двух исследованных особей, где концентрация составила 160 нг/г, коэффициент α/γ -ГХЦГ – 2,7, что говорит о длительной циркуляции изомеров ГХЦГ в морской среде. Содержание ДДТ и ДДД было ниже пределов обнаружения, ДДЕ находилось в пределах от 1016 до 8339 нг/г.

Глупыш *Fulmarus glacialis*. Диапазон суммарных концентраций ХОП составлял от 28 до 8135 нг/г липидов. Сумма изомеров ГХЦГ – от 200 до 3040 нг/г: α -ГХЦГ – от 200 до 3024 нг/г; β -ГХЦГ обнаружен в одной из пяти упавших на палубу судна птиц в печени, концентрация составила 555 нг/г; γ -ГХЦГ обнаружен в трех из пяти особей в перьях и перьях с кожей в пределах от 177 до 467 нг/г. Во всех пробах, где был обнаружен γ -ГХЦГ, коэффициент α/γ -ГХЦГ был выше 1. Диапазон значений суммы ДДТ и его метаболитов варьировал от 28 до 5625 нг/г липидов: ДДТ найден у трех особей в перьях, диапазон – 1440–1978 нг/г липидов; ДДД был ниже предела обнаружения; ДДЕ варьировал от 28 до 5608 нг/г липидов. Отношение средних концентраций ДДТ и ДДЕ меньше 1 показывает на «свежее» поступление ДДТ в морскую среду и организм птиц.

Большая конюга *Aethia cristatella*. Минимальная суммарная концентрация ХОП составила 1842, максимальная – 16095 нг/г липидов. Диапазон суммарных значений ГХЦГ лежал в пределах 160–2214 нг/г, α -изомера – от 160 до 1062 нг/г. β -ГХЦГ обнаружен в одной из двух особей в перьях, концентрация составила 115 нг/г, γ -ГХЦГ – ниже предела обнаружения. ДДТ и ДДД – также ниже пределов обнаружения, диапазон ДДЕ – от 1604 до 15276 нг/г.

Конюга-крошка *Aethia pusilla*. Сумма ХОП лежала в пределах от 2247 до 3499 нг/г. Суммарная концентрация изомеров ГХЦГ варьировала от 626 до 1819 нг/г липидов, α -ГХЦГ – от 406 до 1033 нг/г, β -ГХЦГ – от 786 до 810 нг/г, γ -ГХЦГ не был обнаружен. ДДТ и ДДД были ниже пределов обнаружения, ДДЕ варьировал от 1450 до 1679 нг/г.

Серая качурка *Oceanodroma furcata*. Нам выпало изучить только одну особь, которая упала на палубу судна. Диапазон концентраций суммы ХОП лежит в пределах от 1705 до 3128 нг/г. Из изомеров ГХЦГ обнаружен только α -изомер – от 303 до 415 нг/г. ДДТ и ДДД были ниже пределов обнаружения, ДДЕ варьировал от 1290 до 2825 нг/г.

Общее содержание ХОП в тушке (органы и ткани) птиц. Максимальное значение ХОП отмечено у глупышей (5816 нг/г), минимальное – у серой качурки (1705 нг/г). Для ДДТ и его метаболитов выявлена схожая закономерность – максимальные уровни у глупышей (5608 нг/г), минимальные – у серой качурки (1209 нг/г). Максимальное содержание изомеров ГХЦГ обнаружено у крошечной конюги (1819 нг/г), минимальное – у глупыша (208 нг/г липидов) (рис. 10).

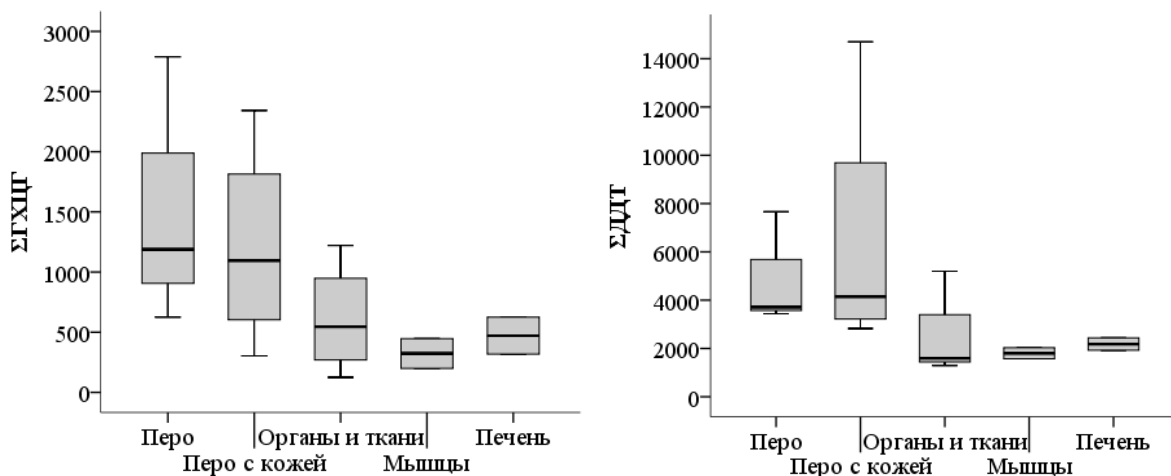


Рисунок 10 – Среднее распределение (медиана) изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов в органах морских птиц, нг/г липидов

Содержание ХОП в перьях. Максимальная суммарная концентрация ХОП выявлена в перьях у тихоокеанской чайки (8289 нг/г). У трех глупышей, добытых в июне, концентрации имели близкие значения (7119, 7916 и 8135 нг/г), но в октябре у них наблюдалась минимальная концентрация ХОП (всего 28 нг/г). Максимальная суммарная концентрация ДДЕ (единственного выявленного метаболита ДДТ) обнаружена также у тихоокеанской чайки (766 нг/г), минимальная – у глупыша, добытого в октябре (28 нг/г). Сумма изомеров ГХЦГ достигает максимального значения у глупышей, добытых в июне (3040 нг/г), минимального – у большой конюги (160 нг/г).

Содержание ХОП в перьях с кожей. Максимальная концентрация суммы ХОП и суммы метаболитов ДДТ обнаружена у большой конюги (16095 и 15276 нг/г, соответственно), минимальная – у тихоокеанской чайки (1567 и 1016 нг/г соответственно). Максимальная суммарная концентрация изомеров ГХЦГ выявлена у глупыша (3047 нг/г), минимальная – у серой качурки (303 нг/г липидов).

ХОП в печени и мышцах определены у двух видов птиц, собранных в октябре: глупыш и тихоокеанская чайка. В печени глупыша суммарные концентрации ХОП (2478 нг/г) и метаболитов ДДТ (1923 нг/г) превышали таковые у чайки (1679 и 1376 нг/г соответственно). Максимальное содержание изомеров ГЦХГ обнаружено в печени тихоокеанской чайки (590 нг/г). В мышцах тихоокеанской чайки концентрации суммы ХОП (3000 нг/г) и суммы метаболитов ДДТ (2775 нг/г) были выше, чем у глупыша (2230 и 2030 нг/г, соответственно). Сумма изомеров ГХЦГ (410 нг/г) выше, чем у глупыша (200 нг/г).

Исследованные виды птиц различаются размерами и образом жизни. Это определяет различия в их физиологии, в том числе в количестве подкожного жира. Известно, что ХОП концентрируются преимущественно в подкожном жире, поэтому у более крупных птиц содержание ХОП больше. Тихоокеанская чайка (средний размер тела 64 см) и глупыш (47 см) в перьях с кожей имеют сходные концентрации ХОП (5962 и 5949 нг/г, соответственно). В качурке (22 см), которая значительно меньше этих видов птиц, содержание пестицидов составило 3128 нг/г. Однако накопление и распределение пестицидов в органах птиц может регулироваться и другими дополнительными факторами. Например, у большой конюги размером 26 см, содержание ХОП в перьях с кожей составило 15604 нг/г. Объяснение таких высоких концентраций ХОП у этого вида требует дальнейших исследований.

На содержании пестицидов во внутренних органах птиц отражается и спектр питания. К кормовым объектам глупыша относятся организмы, имеющие высокий коэффициент накопления ХОП (разные виды рыб, икра рыб, моллюски, ракообразные и другие беспозвоночные, падаль, внутренности китов, различные жирные отбросы и т.д.), следствием чего является высокое содержание пестицидов в тушке птиц (5874 нг/г). Большая конюга, конюга-крошка и качурка питаются мелкими ракообразными, морскими беспозвоночными, амфиподами и др., которые аккумулируют пестициды в меньшей степени, чем кормовые объекты глупыша. Отражением этого является и меньшее содержание ХОП во внутренних органах этих видов: 1730, 2804 и 1705 нг/г, соответственно.

Уровень биоаккумуляции хлорорганических соединений исследованными в основном, оседлыми птицами Охотского моря отражает, очевидно, уровень загрязнения данного региона. Сравнение наших данных с таковыми для птиц из других районов Северного полушария показывает практически сходные концентрации ХОП, что указывает на близкую загрязненность морской среды в этих широтах.

Аккумуляция пестицидов у птиц влияет на различные стороны их физиологии, например, вызывает заметное ухудшение репродуктивной функции и истончение скорлупы яиц, что приводит к нарушению эмбрионального развития и потере потомства [Tanabe, 2007]. Разный уровень накопления ХОП у отдельных видов отражает различную степень загрязнения районов обитания. Видовые особенности в аккумуляции липофильных ксенобиотиков в немалой степени обусловлены как спектром питания, так и общим содержанием жира в отдельных органах. Обнаружение ХОП в морских птицах Охотского моря, изолированного от

активной сельскохозяйственной деятельности, несомненно, служит проявлением общего глобального фона СОЗ, сформировавшегося на планете в настоящее время.

3.4. Морские млекопитающие

Морских млекопитающих можно считать наиболее удобными видами для долгосрочного мониторинга загрязнения морской среды СОЗ. Они могут быть использованы как биоиндикаторы глобального загрязнения и биомониторы временных трендов в изменении загрязнения биосферы [Tsygankov et al., 2015, 2017].

Нами исследованы образцы органов (мышцы и печень) семи особей серого кита, добытых в сентябре 2010 г., и восьми особей тихоокеанского моржа, добытых в сентябре 2011 г. в прибрежных водах п. Лорино (Мечигменский залив, Чукотский автономный округ, Берингово море) местными охотниками-китобоями.

Серый кит (*Eschrichtius robustus*). Диапазон концентраций ХОП в органах кита был широким. Концентрации в печени значительно превышали таковые в мышцах (рис. 11). Вероятно, это связано с детоксицирующими свойствами печени, в которой происходит основная деградация токсикантов в организме. При сравнении медиан Σ ГХЦГ, Σ ДДТ и Σ ХОП в мышцах и печени видно, что органы значительно различаются только по содержанию Σ ХОП (в печени выше, чем в мышцах) ($p = 0,048$). Σ ГХЦГ и Σ ДДТ имеют лишь тенденцию к увеличению в печени. Статистически достоверных половых различий в содержании ГХЦГ и ДДТ в мышцах не обнаружено, однако имеется тенденция к увеличению концентрации ксенобиотиков в исследованных тканях самцов (кроме ДДТ и ДДД, которые не обнаружены). В печени самцов, по сравнению с самками, достоверно выше только концентрация α -ГХЦГ ($p = 0,05$). Концентрации всех остальных ксенобиотиков увеличиваются в тканях самцов.

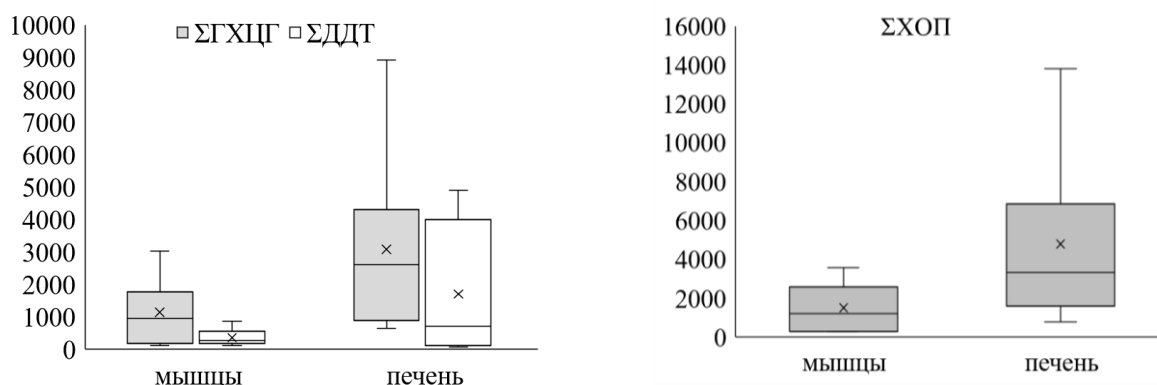


Рисунок 11 – Суммарное содержание ХОП в органах серого кита, нг/г липидов

В целом, мы наблюдаем тенденцию увеличения содержания поллютантов в мышцах и печени у более крупных особей по сравнению с особями меньшего размера. Эта же зависимость наблюдается и с увеличением возраста, так как млекопитающие накапливают токсиканты в течение всей жизни.

У самок тенденция к увеличению концентрации пестицидов наблюдается до наступления половой зрелости. С наступлением репродуктивного возраста концентрации ХОП выходят на плато или даже уменьшаются [Hickie et al., 2007]. Серые киты достигают половой зрелости в возрасте 5-10 лет, в среднем 8 лет [Бурдин, Филатова, 2009]. Исследованные нами образцы органов и тканей были взяты у неполовозрелых самок, поэтому мы наблюдали только увеличение концентрации ХОП с возрастом.

Тихоокеанский морж (*Odobenus rosmarus divergens*). Пестициды были выявлены во всех пробах моржа. Диапазон концентраций ХОП в органах животного находился в широких пределах, однако уровень содержания пестицидов в печени значительно превышали таковые в мышцах.

В мышцах самцов и самок суммарные концентрации ХОП сходны, но средняя концентрация в печени самок выше, чем у самцов. У самцов наблюдается тенденция аккумуляции пестицидов с увеличением размера, как в мышцах, так и в печени.

Суммарная концентрация ХОП (Σ ГХЦГ + Σ ДДТ) в печени находилась в диапазоне 4900–90300 нг/г липидов. Эта величина существенно превышала диапазон в мышцах – 200–5700 нг/г липидов. В мышцах обнаружены все изомеры ГХЦГ и метаболит ДДТ, в печени – изомеры ГХЦГ, ДДТ и ДДЕ. При сравнении медиан Σ ГХЦГ, Σ ДДТ и Σ ХОП в мышцах и печени все результаты были статистически достоверны ($p = 0,001–0,036$) и указывали на преобладание поллютантов в печени (рис. 12).

Статистически достоверных различий между концентрациями поллютантов в мышцах самцов и самок нет, однако концентрация всех поллютантов увеличивается в тканях самок, кроме α -ГХЦГ, который возрастает в тканях самцов. В содержании токсикантов в печени, как и в мышцах, статистически достоверных различий нет, но концентрация всех обнаруженных пестицидов увеличивается в тканях самок, кроме β -ГХЦГ, концентрация которого увеличивается в тканях самцов.

В органах серого кита содержание липидов достигало 4% в мышцах и 8% в печени. В органах тихоокеанского моржа – до 6% в мышцах и до 10% в печени. Расчеты показали, что в среднем суммарное содержание ХОП в жире серого кита составляло 6290 нг/г, тихоокеанского моржа – 26300 нг/г.

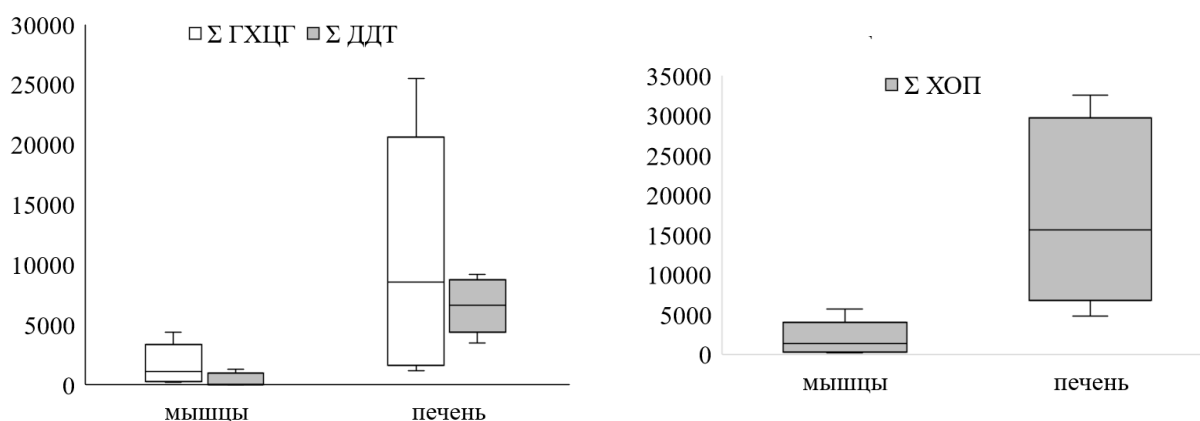


Рисунок 12 – Суммарное содержание ГХЦГ, ДДТ и ХОП в мышцах и печени тихоокеанского моржа, нг/г липидов

Суммарное содержание ДДТ и его метаболитов в органах морских млекопитающих из других районов Мирового океана, как правило, выше, чем сумма изомеров ГХЦГ. Однако у серого кита и тихоокеанского моржа отмечена обратная закономерность – содержание ГХЦГ заметно выше, чем ДДТ. Преобладание концентрации ГХЦГ над ДДТ отмечено в тканях морских организмов и из залива Петра Великого Японского моря [Lukyanova, 2013; Trukhin, Boyanova, 2013], что, возможно, обусловлено большим использованием линдана и технического ГХЦГ в сельском хозяйстве Дальневосточного региона России. Таким образом, в органах китов чукотско-калифорнийской популяции и тихоокеанских моржей происходит накопление пестицидов, но общий уровень их содержания невысок, значительно ниже, чем в тканях морских млекопитающих из других районов Мирового океана.

Видовые особенности в аккумуляции липофильных ксенобиотиков у морских млекопитающих в немалой степени обусловлены общим содержанием жира в подкожной клетчатке и в отдельных органах. Большое значение также имеет и степень половозрелости особей. Исследованные нами виды имеют сходный ареал, и содержание жира в их органах отличается незначительно, составляя 8–10 %. Следовательно, существенные различия в содержании пестицидов могут быть связаны со стадией репродуктивного цикла и характером питания. Пищей серых китов служат в основном донные ракообразные и другие мелкие

бентосные организмы, обитающие как на поверхности, так и в толще мягких грунтов (инфауна). Основу рациона моржа составляют донные беспозвоночные: двусторчатые моллюски, некоторые виды креветок, многощетинковых червей и приапулид, осьминоги и голотурии, а также некоторые виды рыб. Кроме того, иногда моржи поедают других тюленей: известны случаи нападения на кольчатую нерпу и детеныша гренландского тюленя [Бурдин, Филатова, 2009]. Кормовые объекты моржа накапливают больше пестицидов в теле, чем компоненты рациона серого кита, т.к. коэффициент аккумуляции поллютантов у моллюсков и рыб выше, чем у ракообразных.

ГЛАВА 4. БИОТРАНСФОРМАЦИЯ СОЗ В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

ГХЦГ в тканях морских животных распадается на промежуточный α -ГХЦГ и более стойкий конечный продукт β -ГХЦГ. Наличие этих двух изомеров говорит о давнем поступлении этих ксенобиотиков в морские экосистемы и организмы. ДДТ в морских организмах распадается на ДДД, ДДЕ и ДДА. Наличие ДДЕ и ДДД будет свидетельствовать о давней циркуляции этих поллютантов в экосистемах и организмах.

В отличие от ХОП, полихлорированные бифенилы трансформируются по другим схемам. По мере включения ПХБ в биологические пищевые цепи происходит прогрессивная потеря низкохлорированных компонентов из-за их селективной биотрансформации. Поэтому в организмах человека и животных накапливаются наиболее опасные высокохлорированные ПХБ.

Как было показано в предыдущей главе, в тканях морских организмов преобладают в основном метаболиты ГХЦГ и ДДТ. В свою очередь, их появление указывает на давнее загрязнение. Но точно сказать, где произошел распад исходных соединений, не представляется возможным. Вещество могло попасть в организм как несколько недель, так и ряд лет назад, что может быть обусловлено локальным, региональным или глобальным загрязнением. Получить представление о локальных загрязнениях позволяют известные технологии мониторинга с использованием донных рыб и моллюсков. Зная общие закономерности их биологии и экологии, можно рассчитать реальную аккумуляцию и трансформацию токсикантов. Кроме того, для экологических оценок локального загрязнения также можно использовать разницу в уровнях аккумуляции СОЗ лососевыми и донными рыбами.

Разница в накоплении СОЗ донными и пелагическими рыбами связана с разным содержанием липидов, различием жизненных циклов и возможностями миграции, однако трансформация исходных соединений практически аналогична (рис. 13).

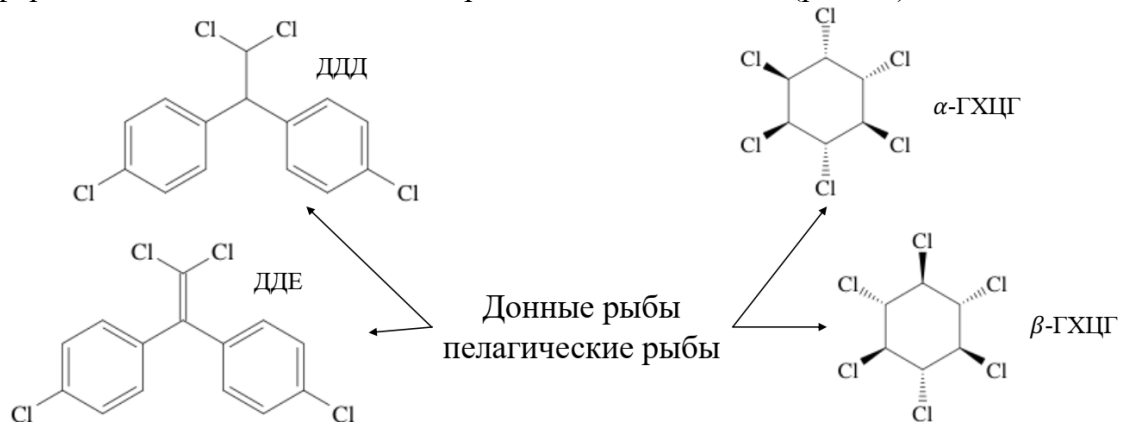


Рисунок 13 – Трансформация СОЗ в донных и пелагических рыбах дальневосточных морей

Птицы и млекопитающие могут выступать как индикаторы глобального и долгосрочного мониторинга СОЗ. Эти организмы накапливают ксенобиотики в течение всей

жизни. В проведенных нами исследованиях трансформация СОЗ в этих организмах указывает на давнее загрязнение и деградацию исходных соединений. Об этом же говорит соотношение изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов (рис.14-16).

По метаболитам исходных соединений можно также сделать вывод о том, какая смесь СОЗ была использована. Например, при повышенной концентрации γ -ГХЦГ в организмах и в среде можно предположить свежее загрязнение, или, что в среду поступила смесь ГХЦГ с наибольшим процентом γ -изомера. Обнаружение β - и α -ГХЦГ в организмах и в среде указывает на использование технической композиции: различные изомеры ГХЦГ, отличающиеся конформацией цикла в технической смеси, полученной в результате фотохимического хлорирования, составляют – α -ГХЦГ – 55-70%, β -ГХЦГ – 5-14%, γ -ГХЦГ – 9-13% [Лобов, Ефимов, 1963].

Обнаружение концентраций ДДЕ и ДДД, которые выше таковой ДДТ (или при отсутствии его) более точно указывает на давнее загрязнение и трансформации исходного соединения, так как обычный состав технического ДДТ выглядит так: *n,n'*-ДДТ – 77,1%, *o,n'*-ДДТ – 14,9%, *n,n'*-ДДД – 0,3%, *o,n'*-ДДД – 0,1%, *n,n'*-ДДЕ – 4,0%, *o,n'*-ДДЕ – 0,1% и следовые концентрации других соединений [Grung et al., 2015].

Что касается ПХБ, то их состав в организмах указывает на селективную биотрансформацию и накопление наиболее опасных высокохлорированных ПХБ (рис. 17).

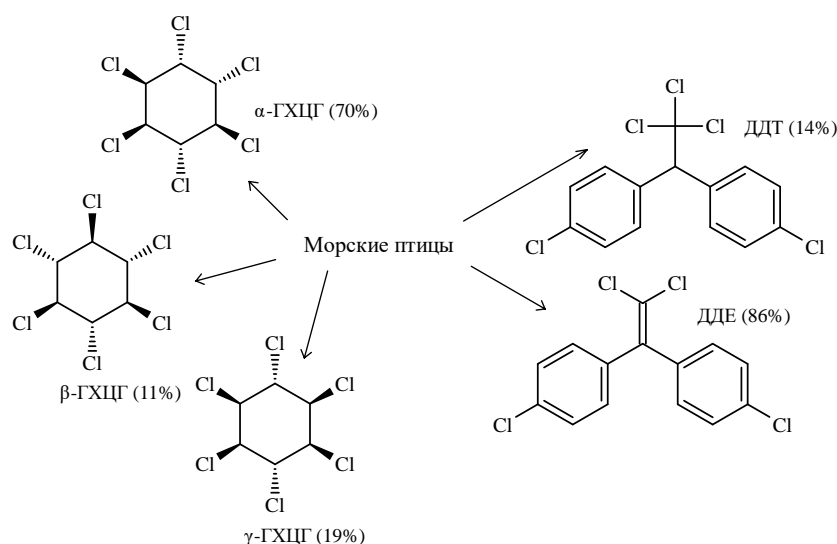


Рисунок 14 – Трансформация СОЗ в морских птицах Охотского моря: 70% α - и 11% β -ГХЦГ указывают на распад линдана (γ -ГХЦГ – 19%); 86% ДДЕ свидетельствует о распаде исходного ДДТ (14%)

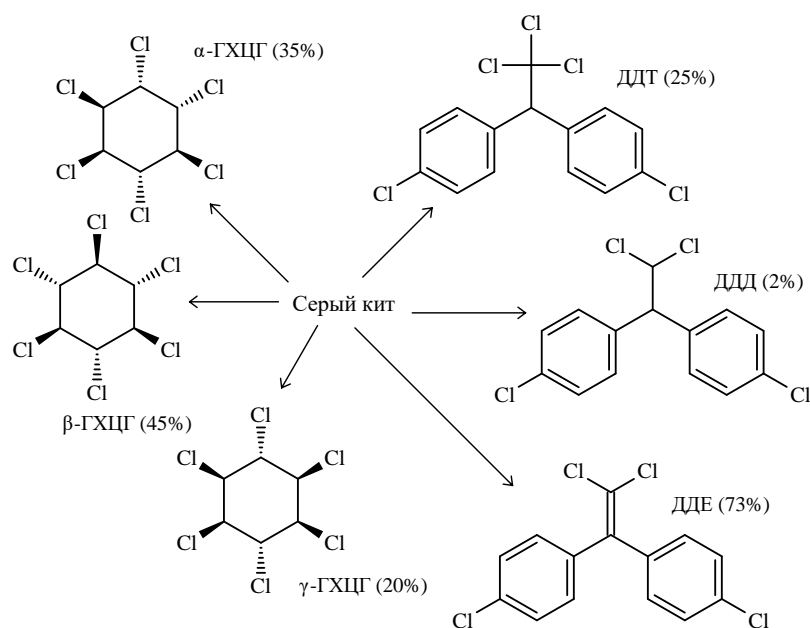


Рисунок 15 – Трансформация СОЗ в организме серого кита из Берингова моря: 35% α - и 45% β -ГХЦГ указывают на распад линдана (γ -ГХЦГ – 20%); 75% ДДЕ+ДДД свидетельствует о распаде исходного ДДТ (25%)

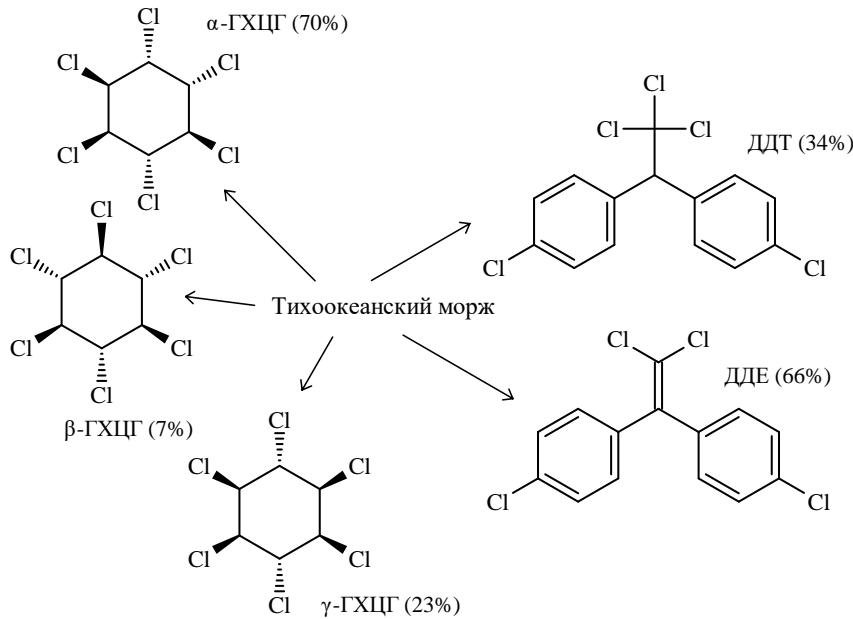


Рисунок 16 – Трансформация СОЗ в организме тихоокеанского моржа из Берингова моря: 70% α- и 7% β-ГХЦГ указывают на распад линдана (γ-ГХЦГ – 23%); 66% ДДЕ свидетельствует о распаде исходного ДДТ (34%)

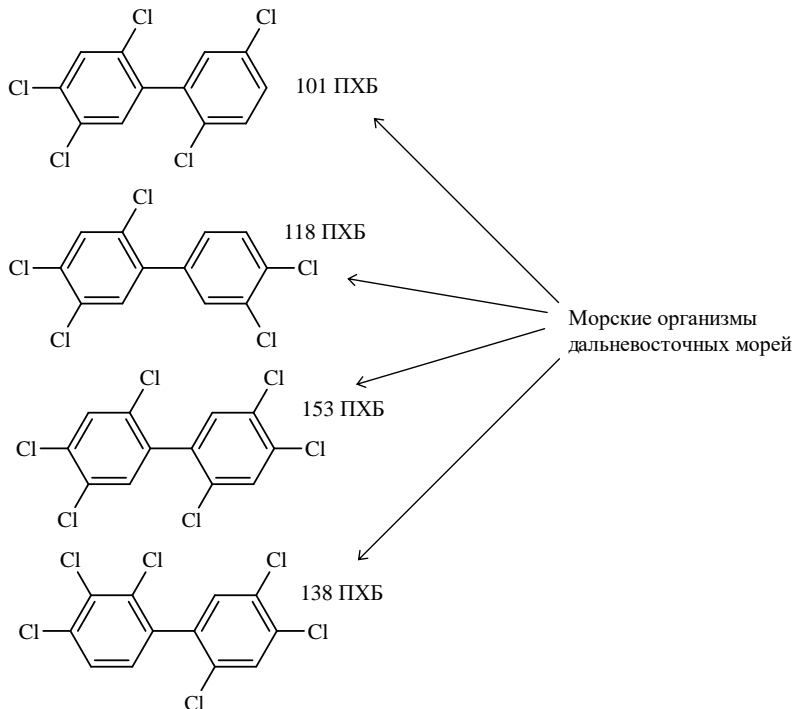


Рисунок 17 – Основные высокохлорированные ПХБ, обнаруженные в морских организмах дальневосточных морей России

Во всем мире общее потребление СОЗ составляет около двух миллионов тонн в год, из которых 69% потребляется Европой и США, и только 31% используется остальными странами. В Южной Азии сельское хозяйство является основным сектором потребления пестицидов, где 14% мировых сельскохозяйственных земель эксплуатируется с их широким использованием [Atarattu, Kodituwakku, 2009].

Основное использование пестицидов в сельском хозяйстве и здравоохранении для борьбы с различными вредителями и болезнями, которые поражают человека, началось в Индии в 1952 г. А уже в 1958 году было произведено более 5000 тонн пестицидов, особенно таких инсектицидов, как ДДТ и ГХЦГ. В середине 1990-х было зарегистрировано около 145 видов пестицидов, а их производство достигло 85000 тонн [Gupta, 2004]. В настоящее время наблюдается тенденция к снижению потребления пестицидов, вероятно, из-за начавшегося предпочтения фермерами биопестицидов из природных растительных источников и других альтернативных методов.

Сегодня Индия считается крупнейшей страной-производителем пестицидов в Азии и двенадцатой в мире с годовым объемом производства 90000 тонн [Khan et al., 2010]. Кроме того, Индия участвует в производстве, использовании и экспорте ХОП в крупных масштабах, таких как ДДТ [Poza et al., 2011], в настоящее время в ней насчитывается более 125 основных крупных и средних производителей и более 500 пестицидных составов [Abhilash, Singh, 2009]. В зависимости от использованных композиций пестицидов в странах устанавливаются гигиенические нормативы исходных и трансформированных соединений в продукции.

Таким образом, в разных регионах планеты могут использоваться разные композиции пестицидов, о чем свидетельствует различная их биотрансформация в среде и организмах. В дальневосточных морях России обнаруживаются в основном α -, β -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, и высокохлорированные ПХБ (101, 118, 153, 138 ПХБ).

Можно предположить, что наличие ПХБ в организмах рыб, птиц и животных дальневосточных морей обусловлено тем, что в России еще продолжается использование ПХБ-содержащего оборудования (трансформаторы, конденсаторы), однако в последние годы в нашей стране началась их активная утилизация. В энергосистемах топливно-энергетического комплекса России эксплуатируется около 7200 трансформаторов и около 360 тыс. конденсаторов, в которых ПХБ используется в качестве диэлектрика. Согласно требованиям Стокгольмской конвенции, использование ПХБ-содержащего оборудования в России будет продолжаться до 2025 г. и к 2028 г. оно должно быть полностью ликвидировано.

ГЛАВА 5. НЕЦЕЛЕВОЙ СКРИНИНГОВЫЙ АНАЛИЗ «НОВЫХ» СОЗ

Исследования СОЗ в настоящее время наряду с «традиционными приоритетными загрязнителями» сосредоточены на «новых загрязнителях» окружающей среды, которые присутствуют в следовых уровнях, но обладают высокой токсичностью. В главе приводятся результаты нецелевого скринингового анализа СОЗ, показывающего «новые» СОЗ, которые циркулируют в экосистемах дальневосточных морей России.

В нецелевом подходе, который также называется «неизвестным скринингом», информация о загрязняющих веществах в образце отсутствует. Информация о веществах выводится исключительно из хроматограмм и масс-спектров. Информация, полученная из MS-детектора, обычно огромна и требует автоматической оценки записанных файлов данных. NIST/EPA/NIH/PESTICIDES/AMDIS (автоматические идентификационные библиотеки) – это программное обеспечение, которое не только идентифицирует скрытые соединения, но и ускоряет оценку полномасштабного анализа на основе GC-MS и является надежным инструментом для экологических и токсикологических исследований. В нашей работе был использован GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra).

За 10 лет изучения СОЗ в дальневосточных морях нами собран банк проб, который насчитывает около 10000 образцов. Пробоподготовку использовали стандартную, описанную в Главе 2, только при качественной идентификации использовали не стандарты, а библиотеки NIST/EPA/NIH/PESTICIDES/AMDIS (автоматические идентификационные библиотеки). Пробы из банка отбирались выборочно по матрицам – рыбы, птицы, человек. Достоверность обнаруженных соединений смотрели по соответствию их стандартным веществам (не менее 80%) из библиотеки.

Спектр «новых» СОЗ в дальневосточных морях включал следующие соединения (в скобках указан номер CAS): Aldicarb (116-06-3); Cyromazine (66215-27-8); Metribuzin (21087-64-9); Prohydrojasmon-1 (158474-72-7); Oxamyl (23135-22-0); Thiocyclame (31895-21-3); Terbutcarb (1918-11-2); Bis(2-ethylhexyl)phthalate (117-81-7); Triadimefon (43121-43-3); Spirodiclofen (148477-71-8); Triadimenol (55219-65-3); Flutriafol (76674-21-0); Di-n-butyl Phthalate (DBP) (84-74-2); Dimethylvinphos (2274-67-1); Hexazinone (51235-04-2); Tebuconazole (107534-96-3); Piperophos (24151-93-7); Imibenconazole (86598-92-7); Molinate (2212-67-1); Chloroneb (2675-77-6); Jasmolin I (4466-14-2); Cinerin I (97-12-1); Cycloate (1134-23-2).

Нецелевой скрининговый анализ проведен впервые для дальневосточного региона. Наличие всех указанных соединений в пробах говорит о присутствии различных СОЗ в окружающей среде и живых организмах, требует регулярного контроля с применением качественного и количественного анализа. Большинство этих поллютантов не являются запрещенными, поэтому их количество в окружающей среде должны быть строго регламентировано, чтобы избежать негативных последствий для живых организмов, в том числе человека.

ГЛАВА 6. АККУМУЛЯЦИЯ И БИОТРАНСФОРМАЦИЯ СОЗ В ОРГАНИЗМЕ ЖИТЕЛЕЙ ПРИБРЕЖНЫХ РАЙОНОВ

Проблема накопления СОЗ в организме человека весьма актуальна, поскольку эти вещества обладают потенциальными тератогенными, канцерогенными свойствами, токсичны по отношению к нервной, гормональной и иммунной регуляторной системам. В главе приводятся результаты аккумуляции СОЗ в биологических жидкостях жителей прибрежных районов Дальнего Востока.

Кровь. Пробы отбирались в 2019 г. Возраст жителей – от 18 до 30 лет. Число мужчин и женщин – 35 и 41, соответственно. Содержание липидов в крови варьировало от 0,03 до 0,33% (среднее значение – $0,17 \pm 0,06\%$).

Суммарные концентрации СОЗ варьировали от 56 до 2475,8 нг/г липидов (среднее значение – $886,4 \pm 572$ нг/г липидов). Суммарные концентрации ГХЦГ находились в пределах 16,9–1130,2 нг/г липидов (среднее значение – $414,8 \pm 282$ нг/г липидов). Уровни α -, β -, γ - и δ -ГХЦГ варьировали от 9,9 до 1015,7 (среднее – 375 ± 234), от 7 до 494,8 (среднее – $121,8 \pm 109$), от 13,8 до 292,4 (среднее – $99,1 \pm 72$) и от 19,4 до 468,2 (среднее – $143,1 \pm 98$), соответственно.

Содержание и распределение отдельных изомеров ГХЦГ указывает на давность загрязнения (длительная циркуляция) ($\alpha + \beta$), а также на активный распад линдана ($\gamma < \delta$) (рис. 18). Как видно на рис. 18, сумма α - и β -изомеров достигает почти 70%, т.е. этот пестицид давно циркулирует в экосистеме и распался до метаболитов уже на 2/3.

Из метаболитов ДДТ в крови обнаружен только ДДЕ, диапазон концентраций которого 1,9–213,1 (среднее – 92 ± 68 нг/г липидов). Этот факт указывает на отсутствие свежего загрязнения и распад исходного ДДТ.

Из конгенов ПХБ обнаружен 52 ПХБ, концентрации которого варьировали от 28,9 до 483,4 (среднее – $110,9 \pm 122$ нг/г липидов). Этот конгенер является водорастворимым (поэтому его наличие в крови ожидаемо) и позже будет выведен из организма с мочой. Однако в нашем начальном изучении содержания СОЗ в организме человека выявлено, что с мочой из организма выводятся всего лишь пикограммы токсикантов, остальное количество аккумулируется в жировых тканях [Tsygankov et al., 2015]. Концентрации хлорорганических соединений, являющихся липофильными, имеют связь с содержанием липидов (рис. 19). Хотя зависимость статистически не подтверждается, тем не менее прослеживается общая тенденция увеличения концентрации СОЗ с содержанием липидов.

Полученные данные позволили убедиться в отсутствии экологического риска для здоровья человека в регионе на основе сравнения с пороговыми значениями ХОС в крови по международным стандартам – ГХЦГ и ДДТ в цельной крови от 0,3 до 0,9 мкг/л и от 1,5 до 31 мкг/л, соответственно [ГНВС..., 2003]. Однако СОЗ в крови жителей присутствуют и

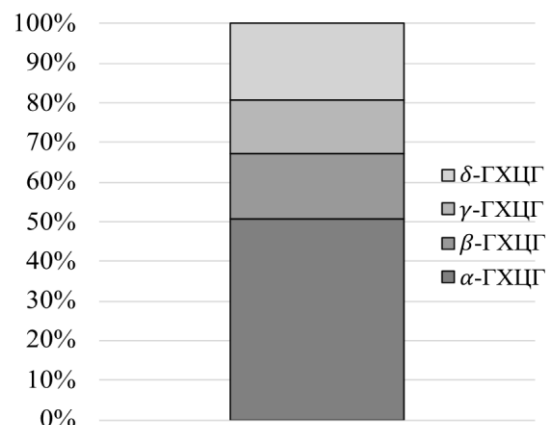


Рисунок 18 – Соотношение изомеров ГХЦГ в крови жителей Приморского края

обнаруживаются до 83% в выборке. Вероятно, это обнаруживаемое в крови наличие СОЗ поставляется развивающимися странами, которые продолжают использовать их из-за отсутствия более безопасных аналогов.

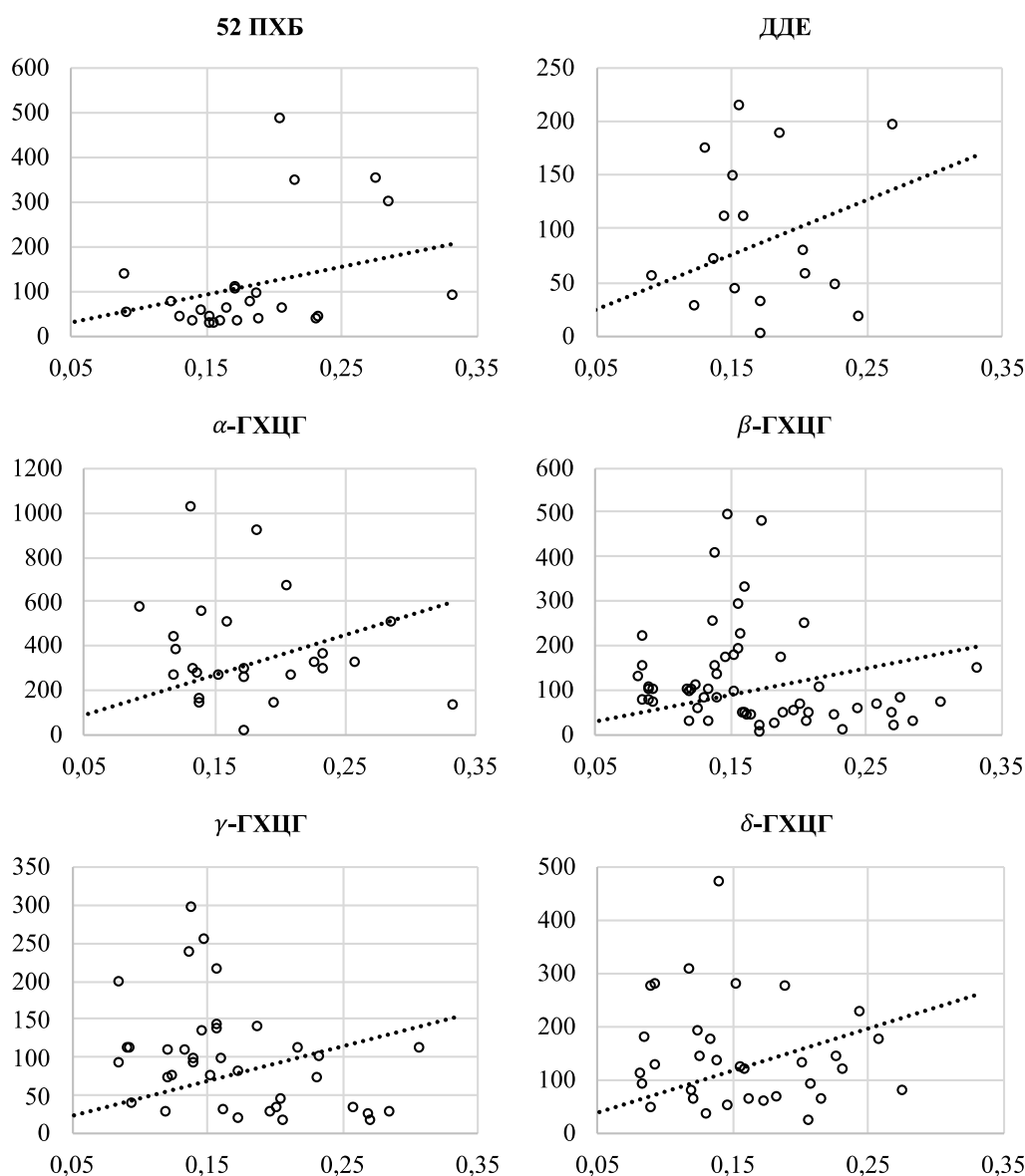


Рисунок 19 – Зависимость концентрации индивидуальных СОЗ (ось Y – нг/г липидов) от содержания липидов (ось X – % липидов) в крови жителей Приморского края

Грудное молоко. Согласно рекомендациям ВОЗ, одним из наиболее достоверных индикаторов воздействия СОЗ на здоровье человека является определение их содержания в крови и женском молоке [Ревич и др., 2012].

Приморский край. Проведено эколого-аналитическое изучение образцов грудного молока у жительниц юга Дальнего Востока России (Приморский край) – у 29 женщин в 2017 г. и 37 – в 2018 г., которое выявило 100% наличие СОЗ в молоке. Возраст женщин от 20 до 49 лет. В 2017 г. в возрастной группе 20-29 лет было 10 человек, 30-39 лет – 11 человек, 40-49 лет – 5 человек (в 3 пробах возраст матери неизвестен). В 2018 г. в возрастной группе 20-29 лет было 10 человек, 30-39 лет – 25 человек, 40-49 лет – 2 человека.

Содержание ХОС (Σ ГХЦГ+ Σ ДДТ+ Σ ПХБ) в пробах варьировало от 23 до 878,3 (среднее значение – 151,4) нг/г липидов. Диапазоны концентраций ХОП (Σ ГХЦГ+ Σ ДДТ) и ПХБ составили 2,8–291 и 3,2–720 нг/г липидов, соответственно. Средние значения ХОП и ПХБ – 80,1 и 74,9 нг/г липидов, соответственно. В 2017 году было исследовано 29 проб грудного

молока. Содержание ХОС варьировало от 22,6 до 878,3 (среднее – 144,1) нг/г липидов. Диапазоны концентраций ХОП и ПХБ составили 2,8–158 и 16,3–720,3 нг/г липидов, соответственно; средние концентрации ХОП и ПХБ – 53,8 и 97,4 нг/г липидов, соответственно.

Концентрации Σ ГХЦГ и Σ ДДТ находились в диапазонах 2,8–158 и 1,4–83,4 нг/г, соответственно; средние значения Σ ГХЦГ и Σ ДДТ составили 51 и 17,9 нг/г липидов.

В 2018 году исследовано 37 проб грудного молока. Содержание ХОС в пробах находилось в пределах от 23,7 до 412,5 (среднее – 157,11) нг/г липидов. Диапазоны концентраций ХОП и ПХБ составили 10,8–291,1 и 3,2–177,5 нг/г липидов, соответственно; средние концентрации ХОП и ПХБ составили 99,2 и 57,89 нг/г липидов. Концентрации Σ ГХЦГ и Σ ДДТ находились в диапазонах 10,8–291,1 и 1,1–22,1 нг/г липидов; средние – 92,9 и 10,6 нг/г липидов, соответственно.

Изучение корреляции между концентрациями ХОС и количеством липидов зависимости не выявлено. Общее содержание ХОП в 2018 г. выше, чем в 2017г. ($p=0,035$). ГХЦГ, как самый определяемый среди искомым соединений компонент, в 2018 г был обнаружен во всех пробах, а в 2017 году – только в 84% проб. Концентрации ГХЦГ и ДДТ в 2018 были значительно выше, чем в 2017 г. ($p=0,016$ и $p=0,008$) (рис. 20). Этот факт указывает на возможное применение этих ХОС на территории Дальнего Востока, а также в Южном Китае и Индии.

Чукотский АО. В 2019 году проведено эколого-аналитическое исследование образцов грудного молока 26 женщин, проживающих в Чукотском автономном округе (ЧАО). Возраст женщин от 15 до 44 лет. Количество женщин в возрастных группах «до 30 лет», «после 30 лет» составило 15 и 10 человек, соответственно. В одном образце возраст матери не известен.

ХОС обнаружены во всех исследованных образцах. Суммарное содержание ХОС (Σ ГХЦГ+ Σ ДДТ+ Σ ПХБ) варьировало от 12,9 до 620,6 (среднее – $110,1 \pm 142,7$) нг/г липидов. Диапазоны концентраций Σ ХОП (Σ ГХЦГ+ Σ ДДТ) и Σ ПХБ составили 7,1–275,4 и 1,1–430,8, (средние – $41,3 \pm 51,9$ и $74,1 \pm 112,4$) нг/г липидов, соответственно.

Концентрации Σ ХОС в грудном молоке женщин до 30 лет находились в пределах 12,9–459,2 (среднее – $99,8 \pm 124,9$) нг/г липидов. Уровни Σ ХОП и Σ ПХБ варьировали от 9,9 до 51,4 ($28,8 \pm 14,8$) и от 1,1 до 430,8 ($81,1 \pm 128,9$) нг/г липидов, соответственно. Содержание Σ ГХЦГ и Σ ДДТ находилось в пределах 5,2–52,1 ($24,8 \pm 14,6$) и 1,5–11,6 ($5,4 \pm 3,1$) нг/г липидов, соответственно.

Содержание Σ ХОС в грудном молоке женщин старше 30 лет варьировало от 221, до 620,6 ($123,8 \pm 168,4$) нг/г липидов. Концентрации Σ ХОП и Σ ПХБ находились в диапазонах от 7,1 до 275,4 ($58,0 \pm 76,0$) и от 9,4 до 345,2 ($65,8 \pm 94,5$) нг/г липидов. Уровни Σ ГХЦГ варьировали в пределах 4,8–162,3 ($39,4 \pm 43,2$) нг/г липидов, Σ ДДТ – 2,3–113,1 ($24,8 \pm 37,6$) нг/г липидов.

При статистическом анализе корреляций между концентрациями липидов и ХОС в грудном молоке не обнаружено. Сравнение уровней поллютантов в образцах разных

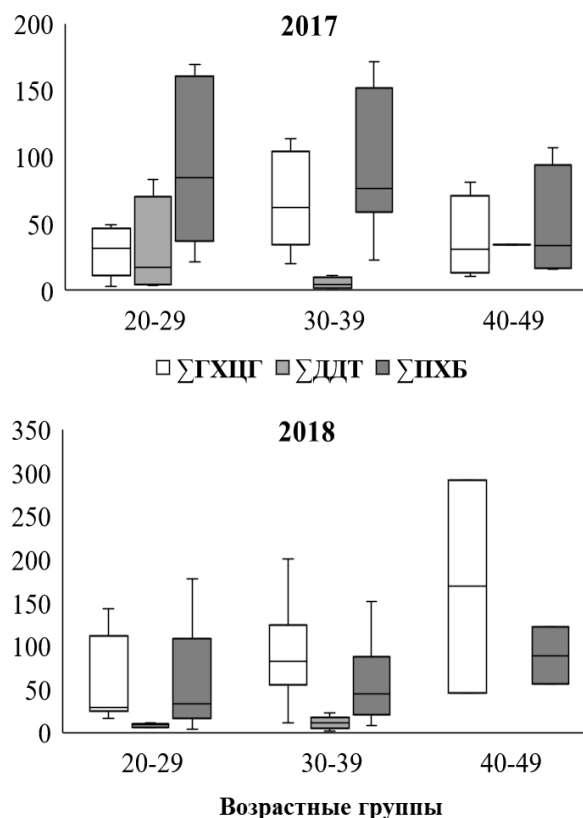


Рисунок 20 – Общее содержание ГХЦГ, ДДТ и ПХБ (медиана) в грудном молоке в 2017 и 2018 годах, нг/г липидов

возрастных групп показало достоверные различия только между значениями β -ГХЦГ (рис. 21), содержание которого достоверно выше у женщин старше 30 лет ($p=0,046$). Высокие уровни β -ГХЦГ в грудном молоке женщин старше 30 по сравнению с более молодыми могут быть связаны с деградацией линдана в организме с возрастом. Среди метаболитов ДДТ наиболее часто обнаруживался p,p' -ДДЕ, что говорит о давности поступления исходного поллютанта в среду и его деградации. Более высокие уровни p,p' -ДДЕ в грудном молоке женщин старше 30 лет, вероятнее всего, указывает на биомагнификацию и распад ДДТ.

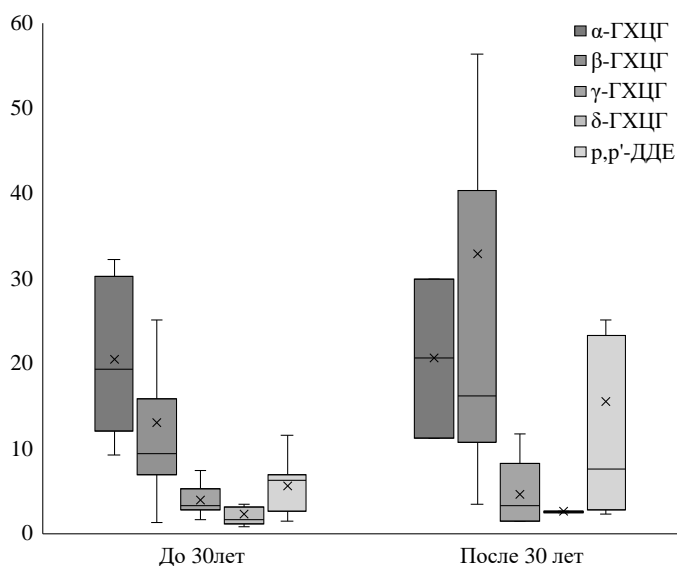


Рисунок 21 – Среднее содержание (медиана) изомеров ГХЦГ и ДДЕ в грудном молоке женщин ЧАО, нг/г липидов

Среди конгенов ПХБ доминировали высокохлорированные ПХБ 118, ПХБ 153 и ПХБ 138 (рис. 22).

Уровни ПХБ 52 в грудном молоке сопоставимы у женщин обеих возрастных групп. ПХБ 143 обнаружен только в грудном молоке более молодых женщин, а тенденцию к увеличению у них имеют 153 и 138 ПХБ.

Более высокие концентрации ПХБ в грудном молоке более молодых женщин могут быть связаны с количеством родов до момента исследования. Известно, что основными путями экскреции СОЗ из организма женщин является перенос через плаценту (переход токсиканта от матери к плоду) и выведение с грудным молоком в период лактации [Polychlorinated biphenyls..., 2013; Porpora et al., 2013]. Вероятнее всего, у женщин более зрелого возраста роды были не первыми, в связи с чем концентрация полихлорированных бифенилов в грудном молоке меньше.

Чукотский автономный округ – малоразвитый в аграрном отношении регион из-за суровых природных условий. В связи с этим применение средств защиты растений не носило массового характера.

Однако в работе А. А. Дударева [2009] указываются данные региональных ветеринарных служб, которые свидетельствуют об интенсивном использовании в 1960-70-х

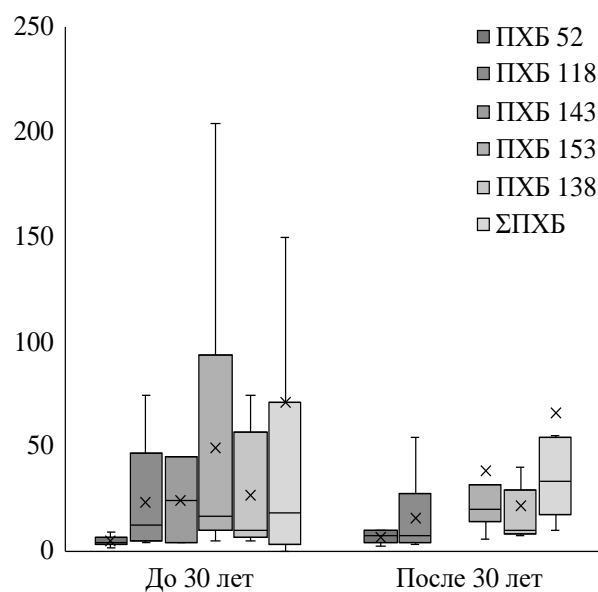


Рисунок 22 – Средние концентрации (медианы) конгенов ПХБ в грудном молоке женщин ЧАО, нг/г липидов

гг. в оленеводческих хозяйствах препаратов, содержащих ХОП (в частности – ДДТ и ГХЦГ), для опрыскивания оленей в целях защиты от овода. Достоверные результаты о содержании в них СОЗ отсутствуют, однако имеющаяся информация позволяет предположить сопутствующее загрязнение почв, что до сих пор отражается на местных жителях этого региона. Кроме того, низкая температура значительно уменьшает интенсивность испарения и действует для СОЗ как «холодная ловушка», что приводит к концентрированию летучих и полуполетучих поллютантов в северных широтах [Дударев, 2009]. Очевидно, в связи с этим ХОП до сих пор обнаруживаются в организмах местного населения.

Концентрации ПХБ в грудном молоке жительниц ЧАО находятся практически на одном уровне таковыми у женщин Приморского края. При этом в ЧАО индикаторные ПХБ составляют, в среднем, 80% от общего количества ПХБ, тогда как в Приморском крае – в среднем 26%, что свидетельствует о значительном вкладе техногенных источников поступления ПХБ в окружающую среду в ЧАО. Вероятнее всего, такое соотношение указывает на воздействие активного судоходства и локальное влияние действующих трансформаторов, конденсаторов, гидравлических систем и прочего ПХБ-использующего оборудования. Из-за различной токсичности отдельных конгенов ПХБ риски для здоровья человека от их воздействия могут изменяться в зависимости от концентрации и характера загрязнения окружающей среды. Особенно восприимчивы к воздействию СОЗ младенцы, основой питания которых, в норме, является грудное молоко, что указывает на необходимость продолжения экологического биомониторинга поллютантов.

ГЛАВА 7. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РИСК ОТ СОЗ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА

В главе приводится расчет экологического риска от СОЗ для здоровья человека на основе американских и канадских методик с помощью модифицированного инструмента для расчета риска Persistent Organic Pollutants Toolkit. Рассчитывали такие показатели, как коэффициент воздействия, называемый коэффициентом опасности (HQ – Hazard Quotient), и риском развития рака на протяжении всей жизни (ILCR – Incremental Life-time Cancer Risk).

Водные экосистемы считаются конечными «акцепторами» СОЗ [Lukyanova et al., 2018], которые из-за своей липофильности, концентрируются в тканях гидробионтов, в частности рыб. Во многих странах рыба и рыбопродукты составляют основу рациона местного населения (например, в Японии, Индонезии и др.). В связи с этим практически по всему миру осуществляется государственное регулирование предельно допустимых концентраций (ПДК) СОЗ (в частности – ХОП и ПХБ) в тканях морских организмов. В России существует множество санитарно-гигиенических нормативов, направленных на обеспечение продовольственной безопасности пищевых продуктов. Наиболее важными документами, устанавливающими гигиенические требования к рыбе и нерыбным объектам морского промысла, являются СанПин 2.3.2.1078-01, ТР ТС 021/2011 и ТР ЕАЭС 040/2016.

Несмотря на то, что основными нормируемыми СОЗ являются ГХЦГ, ДДТ и ПХБ, их регулирование различается почти среди всех стран. Например, из изомеров ГХЦГ в России нормируются α -, β - и γ -формы (пропуская δ -изомер), из ДДТ и его метаболитов – только p,p' -формы, из полихлорированных бифенилов – без указания индивидуальных конгенов (конкретные конгены указаны в ГОСТах).

Помимо ПДК, развитые страны (например, США) проводят так называемую «оценку экологического риска для здоровья населения». Суть ее заключается в оценке потенциальной возможности отравления или развития рака в течение жизни при употреблении пищевых продуктов (в основном – рыбы и рыбопродуктов), содержащих конкретные СОЗ. Оценка экологического риска обосновывается тем, что СОЗ, даже в концентрациях ниже ПДК, накапливаются в организме человека в течение всей жизни, очень медленно выводятся, и таким образом могут наносить вред здоровью. В России подобных оценок не проводится, хотя, например, для некоторых коренных народов Дальнего Востока России рыба и морепродукты являются основой традиционного рациона.

Тихоокеанские лососи. Расчеты (для 2010-2012 гг. вылова) показали, что риск потенциального развития рака в течение жизни обнаружен для человека. При этом вызывают его именно изомеры ГХЦГ (преимущественно – α -форма). Рыба 2017-2018 гг., в целом, безопасна, что отражает снижение концентраций СОЗ в органах тихоокеанских лососей, и в окружающей среде в целом, от 2010 к 2018 году. Исключение составляет горбуша 2017 г. (риск развития рака из-за α -ГХЦГ). Поскольку для расчетов использовалось абсолютное значение потребляемой рыбы 29 кг/год (статистика Дальнего Востока) то, вероятно, реального риска развития онкологии именно от СОЗ, содержащихся в тихоокеанских лососях нет. Тем не менее, потенциальный риск возможен.

Камбала. Согласно полученным данным, HQ был меньше 0,2 во всех случаях. Однако камбалы из Японского моря показали превышение коэффициента ILCR чуть более, чем в 2 раза из-за больших уровней накопления ПХБ. Это указывает на необходимость актуализации нормативов в области пищевой безопасности.

Морские млекопитающие. На сегодняшний день не существует официальной статистики потребления коренным населением Чукотки мяса и субпродуктов морских млекопитающих. Однако согласно работе А. И. Козлова с соавторами [2008], до 80 % местного населения отдает предпочтение традиционной кухне, включающей продукты морского зверобойного промысла – китов и моржей. В связи с этим в отношении тканей исследованных особей серого кита и тихоокеанского моржа рассчитывались максимально допустимые уровни потребления (кг/год на 1 человека), при которых существует потенциальный риск развития рака в течение жизни (ILCR) или возникновение отравления (HQ). Согласно расчетам, потенциальный риск отравления может наблюдаться при употреблении мяса и печени серого кита – 5,0 и 5,1 кг/год, соответственно, тихоокеанского моржа – 4,4 и 0,11 кг/год, соответственно. Аналогичные показатели для потенциального риска развития рака в течение жизни для серого кита – 0,14 и 0,21 кг/год, соответственно; тихоокеанского моржа – 0,26 и 0,01 кг/год, соответственно. Во всех случаях повышение ILCR происходит за счет α -ГХЦГ.

Грудное молоко. Дети, находящиеся на грудном вскармливании, подвергаются риску воздействия СОЗ, если грудное молоко является единственным источником пищи. Младенцы находятся на стадии роста и развития, поэтому большое влияние на них оказывает наличие примесей в молоке. Суточное потребление (EDI) рассчитывали по наличию остатков СОЗ в грудном молоке. Потребление ПХБ младенцами немного выше условно-допустимого потребления (PTDI). Тот факт, что большинство исследований связывают ПХБ с такими последствиями, как развитие врожденных патологий, снижение иммунитета, снижение веса и маленький размер тела новорожденного, делает эту ситуацию тревожной и требует постоянного контроля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена исследованию аккумуляции, трансформации и биомагнификации СОЗ представителями различных уровней организации животных (рыбы, птицы, морские млекопитающие) в дальневосточных морях России. В морских организмах из этих регионов хлорсодержащие СОЗ (ХОП и ПХБ) обнаружены во всех исследованных образцах. Как исходные вещества, так и продукты их деградации, СОЗ аккумулируются в живых организмах, что вызывает увеличение концентрации в тканях организмов более высших трофических звеньев за счет биомагнификации. Присутствие СОЗ в окружающей среде и аккумуляция их в пищевых цепях представляет возможный риск для животных, занимающих высшие трофические уровни.

Исследовав представителей различных уровней организации морских животных дальневосточных морей, можно достоверно отметить, что аккумуляция СОЗ происходит наиболее активно у морских млекопитающих и птиц, находящихся на вершине пищевой пирамиды (рис. 23, 24). Хотя рисунки 23 и 24 не являются иллюстрацией к пищевой цепи, они демонстрируют изменения содержания СОЗ в консументах разных трофических уровней.

Многие виды рыб соответствуют всем обязательным критериям для биоиндикаторов состояния водных экосистем. Они играют важную роль в пищевых цепях, перенося вещество и энергию по трофическим уровням. Наряду с органическим веществом переносятся и СОЗ. Аккумуляция подобных стойких хлорсодержащих высокотоксичных соединений может оказывать влияние на здоровье взрослых особей, успешность их размножения, выживание потомства [Lukyanova et al., 2016]. Регулярный мониторинг биоаккумуляции СОЗ в рыбах в дальнейших исследованиях даст новые сведения как об уровнях СОЗ, так и о факторах, способных оказывать влияние на общий запас и вылов ценных групп промысловых видов.

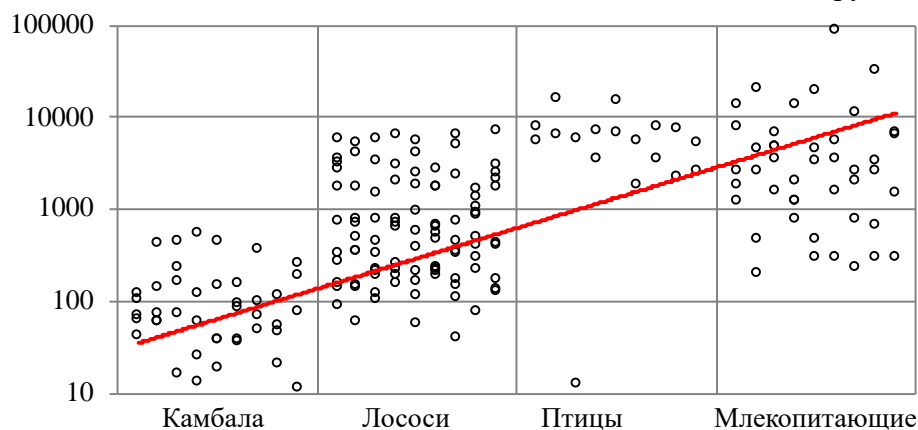


Рисунок 23 –
Содержание СОЗ
в липидной
фракции
организмов из
дальневосточных
морей, нг/г
липидов

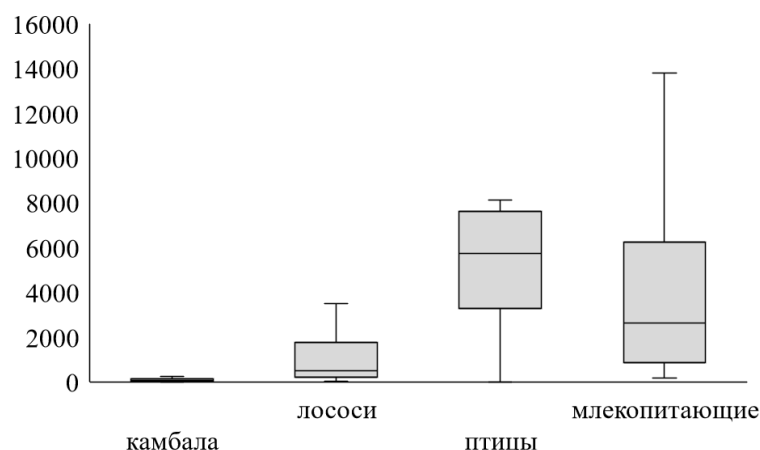


Рисунок 24 –
Содержание СОЗ
(медианы) в
липидной фракции
организмов из
дальневосточных
морей, нг/г липидов

Птицы широко используются во всем мире как биоиндикаторы загрязнения окружающей среды хлорорганическими поллютантами. Они могут быть как промежуточным, так и завершающим звеном трофической цепи. Питаясь живыми организмами, в процессе биомагнификации, они накапливают в своих органах токсичные вещества [Tsygankov et al., 2016]. В зависимости от типа питания птиц (фитофаги, планктонофаги, рыбаедные и другие) и характера миграций (перелетные и местные) меняется и содержание ХОП в их органах и тканях. Если же локальных источников загрязнения нет, то они отражают глобальное загрязнение в результате трансграничного атмосферного переноса поллютантов и их транспорта морскими течениями [Kunisue et al., 2003; Knudsen et al., 2007**Error! Reference source not found.**; Цыганков и др., 2018].

Морских млекопитающих можно считать наиболее подходящими объектами для долгосрочного мониторинга СОЗ в морской среде. Они могут быть использованы как биоиндикаторы глобального загрязнения и биомониторы временных трендов в изменении загрязнения биосферы [Tsygankov et al., 2015, 2017]. Именно ластоногие и китообразные дают общую оценку распространения СОЗ в морской среде [Tanabe, Subramanian, 2006]. Первые ведут оседлый образ жизни, и концентрации СОЗ в их органах отражают более локальное загрязнение во времени, вторые – мигрирующие виды, указывающие на судьбу СОЗ в глобальном масштабе.

Обнаружение заметных уровней хлорсодержащих СОЗ в морских организмах Охотского и Берингова морей, удаленных от активной хозяйственной деятельности, на побережье которых эти вещества не используются вследствие выполнения обязательств Стокгольмской конвенции, указывает на проявление общего глобального фона данных токсикантов, сложившегося на планете в настоящее время. Японское море, за счет активного судоходства и развития сельского хозяйства в близлежащих азиатских странах подвержено более активной аккумуляции хлорсодержащих СОЗ. Мировой океан остается естественным «отстойником» СОЗ, поступающих из различных источников, что определяет необходимость регулярного мониторинга состояния морских экосистем и их компонентов.

Во многих странах рыба и нерыбные продукты морского промысла составляют основу рациона местного населения. В связи с этим практически по всему миру осуществляется государственное регулирование хлорсодержащих СОЗ в тканях морских организмов. В России существует множество санитарно-гигиенических нормативов, направленных на обеспечение продовольственной безопасности пищевых продуктов [СанПиН 2.3.2.1078-01; ТР ТС 021/2011; ТР ЕАЭС 040/2016]. Помимо ПДК, многие страны проводят так называемую «оценку экологического риска для здоровья населения». В России этого нет, хотя для некоторых коренных народов Дальнего Востока рыба и морепродукты являются основой традиционного рациона. Результаты наших расчетов указывают на потенциальный экологический риск при потреблении этих продуктов в рационе питания. Это, в свою очередь, указывает на необходимость обновления нормативов, устанавливающих требования к безопасности пищевой продукции, в частности к рыбе и морепродуктам. Также требует актуализации и обновлений, согласующимися с последними достижениями токсикологии, санитарно-гигиеническая документация, касающаяся содержания хлорсодержащих СОЗ.

Юг Дальнего Востока России – сельскохозяйственно развитая территория, где ХОП использовали на полях до их запрета. Помимо этого, регион соседствует с Китаем, где данные вещества до сих пор продолжают применяться для борьбы с вредителями сельского хозяйства и переносчиками болезней. При этом, согласно данным Министерства здравоохранения Российской Федерации, в настоящее время значительные объемы ДДТ хранятся на территориях Приморского, Хабаровского краев и на других территориях Азиатской части России. Следовательно, мониторинговые исследования аккумуляции хлорсодержащих СОЗ в организме человека является актуальными. Уровни ХОП в грудном молоке жительниц Дальнего Востока ниже, чем в Иркутской области, Республике Бурятия, в Чехии, Индии, Норвегии, Вьетнаме, Китае и некоторых районах Японии. Концентрации ПХБ в грудном молоке жительниц Дальнего Востока находятся практически на одном уровне с данными показателями в некоторых странах азиатско-тихоокеанского региона, в то время как в европейской части России и Европе в целом содержание этих поллютантов выше [Cerná et al., 2007, 2012 и др.].

ВЫВОДЫ

1. Определены и проанализированы концентрации «традиционных» СОЗ (ГХЦГ, ДДТ, ПХБ) в организмах рыб, птиц и морских млекопитающие северо-западной Пацифики. Установлено, что уровни содержания СОЗ в органах **лососей** находятся в следующей закономерности: *Горбуша* < *Кета* < *Чавыча* < *Нерка*, которая обусловлена количеством липидов в органах рыб и степенью загрязнения мест нагула. Различия в накоплении СОЗ в органах **камбалы** из Татарского пролива, побережий Японского и Охотского морей связаны с различиями пищевых спектров и антропогенной нагрузкой на среду: минимальные концентрации в южной части Охотского моря (прикурильские воды), обусловленные отсутствием прямых источников загрязнения и активной гидродинамикой, могут быть приняты как фоновые; Японское море подвержено наибольшему антропогенному прессу, где концентрации ПХБ в тканях камбалы значительно превышают таковые в других обследованных районах. Содержание ХОП в органах отдельных видов **птиц** и

млекопитающих отражает различную степень загрязнения районов обитания, зависит от спектра питания и общего содержанием жира в органах и тканях. Обнаружение ХОП в тканях морских птиц и млекопитающих из Охотского и Берингова морей является проявлением глобального фона СОЗ, сформировавшегося на планете в настоящее время.

2. На основе нецелевого скринингового (качественного) анализа-поиска «новых» СОЗ в организмах морей Дальнего Востока России, проведенного впервые, создан список приоритетных загрязняющих веществ в регионе. Помимо «традиционных» СОЗ (изомеры ГХЦГ, *p,p'*- и *o,p'*-ДДТ и его метаболиты, 9 конгенов ПХБ) обнаружены 23 ранее не указываемых соединения. Их наличие в организмах требует постоянного мониторинга с применением качественного и количественного анализа. Большинство этих поллютантов не являются запрещенными, поэтому их количество в окружающей среде должно быть строго регламентировано для предотвращения негативных последствий.

3. В тканях рыб, птиц и млекопитающих Японского, Охотского и Берингова морей обнаруживаются в основном α -, β -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, и высокохлорированные ПХБ (101, 118, 153, 138 ПХБ), что говорит о давности поступления и длительности циркуляции в среде этих поллютантов. Наличие конгенов ПХБ в организмах обследованных районов связано с использованием в России ПХБ-содержащего оборудования.

4. Проведенные оценки показывают, что в 2008 г. поступление пестицидов в различные районы тихоокеанского побережья России с организмами мигрирующих лососей составило 4 кг, в 2009 г. – 13, в 2010 г. – 7,75, в 2011 г. – 19,1, в 2012 г. – 14,4 кг. В 2018 г перенос составил всего 1 кг, что указывает на снижение переноса хлорсодержащих СОЗ лососями и отражает общую тенденцию сокращения «пестицидного» фона на планете.

5. Хлорорганические поллютанты в **крови** обнаруживаются у большинства обследованных жителей Дальнего Востока, что связано с продолжающимся использованием этих веществ развивающимися странами в аграрных и медицинских целях. Наиболее часто определяемая форма ХОП в **грудном молоке** – β -ГХЦГ – обнаружена во всех пробах, что говорит о распаде исходного линдана. Содержание ДДТ и его метаболитов было ниже предела обнаружения в половине проб грудного молока. Концентрации ПХБ в грудном молоке женщин Чукотского автономного округа сравнимы с аналогичными показателями жительниц Приморского края. При этом в ЧАО индикаторные ПХБ составляют, в среднем, 80% от общего количества ПХБ, тогда как в Приморском крае – 26%, что свидетельствует о значительном вкладе техногенных источников поступления ПХБ в окружающую среду в ЧАО. Такое процентное соотношение указывает на влияние активного судоходства, применение трансформаторов, конденсаторов, гидравлических систем и прочего ПХБ-содержащего оборудования.

6. Анализ содержания СОЗ в тканях **тихоокеанских лососей** как пищевых объектов человека показал, что реального риска развития онкологии именно от этих соединений нет. Однако потенциальный риск возможен от ГХЦГ. Риск от потребления **камбал** Японского моря возможен от ПХБ. Потенциальный риск отравления (НQ) и развития рака (ILCR) у Чукотского населения обусловлен употреблением мяса и печени **серого кита** и **тихоокеанского моржа** за счет содержания в них α -ГХЦГ. Поступление ПХБ в организм младенцев с **грудным молоком** матери может превышать условно-допустимое значение и требует постоянного контроля.

7. Определение концентраций СОЗ у животных – представителей различных трофических уровней Японского, Охотского и Берингова морей позволило заключить, что аккумуляция хлорсодержащих соединений происходит наиболее активно у морских млекопитающих и птиц, находящихся на вершине пищевой пирамиды, что доказывает способность СОЗ к биомагнификации.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Издания, рекомендованные ВАК РФ и международные научные издания, зарегистрированные в базах данных Scopus и Web of Science:

1. **Цыганков В.Ю.** Хлорорганические пестициды и тяжелые металлы в органах серого кита из Берингова моря // Известия ТИНРО. Т. 170. 2012. С. 202-209.
2. **Цыганков В.Ю.**, Боярова М.Д., Лукьянова О.Н. Стойкие токсические вещества в мышцах и печени тихоокеанского моржа *Odobenus rosmarus divergens* Illiger, 1815 из Берингова моря // Биология моря. 2014. Т. 40. № 2. С. 158-161.
3. **Цыганков В.Ю.**, Боярова М.Д., Лукьянова О.Н., Христофорова Н.К. Гексахлорциклогексан и ДДТ в морских организмах Охотского и Берингова морей // Известия ТИНРО. 2014. Т. 176. Р. 225-232.
4. Лукьянова О.Н., **Цыганков В.Ю.**, Боярова М.Д., Христофорова Н.К. Биотранспорт пестицидов тихоокеанскими лососями в северо-западной Пацифике // Доклады Академии наук. 2014. Т. 456. № 3. С. 363-365.
5. Лукьянова О.Н., **Цыганков В.Ю.**, Боярова М.Д., Христофорова Н.К. Тихоокеанские лосося рода *Oncorhynchus* как вектор переноса стойких загрязняющих веществ в океане // Вопросы ихтиологии. 2015. Т. 55. № 3. С. 351-355.
6. **Tsygankov V.Yu.**, Boyarova M.D., Kiku P.F., Yarygina M.V. Hexachlorocyclohexane (HCH) in Human Blood in the South of the Russian Far East // Environmental Science and Pollution Research. 2015. V. 22. No. 18. P. 14379-14382. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4951-3>
7. **Tsygankov V.Yu.**, Boyarova M.D., Lukyanova O.N. Bioaccumulation of Persistent Organochlorine Pesticides (OCPs) by Gray Whale and Pacific Walrus from the Western Part of the Bering Sea // Marine Pollution Bulletin. 2015. V. 99. P. 235-239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.020>
8. Lukyanova O.N., **Tsygankov V.Yu.**, Boyarova M.D., Khristoforova N.K. Bioaccumulation of HCHs and DDTs in organs of Pacific salmon (genus *Oncorhynchus*) from the Sea of Okhotsk and the Bering Sea // Chemosphere. 2016. V. 157. P. 174-180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.039>
9. **Tsygankov V.Yu.**, Boyarova M.D., Lukyanova O.N. Bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) in the northern fulmar (*Fulmarus glacialis*) from the Sea of Okhotsk // Marine Pollution Bulletin. 2016. V. 110. P. 82-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.084>
10. **Tsygankov V.Yu.**, Lukyanova O.N., Khristoforova N.K. The Sea of Okhotsk and the Bering Sea as the region of natural aquaculture: Organochlorine pesticides in Pacific salmon // Marine Pollution Bulletin. 2016. V. 113. P. 69-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.060>
11. **Tsygankov V.Yu.**, Boyarova M.D., Lukyanova O.N., Khristoforova N.K. Bioindicators of organochlorine pesticides (OCPs) in the Sea of Okhotsk and the western Bering Sea // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2017. V. 73 P. 176-184. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-017-0380-2>
12. **Tsygankov V.Yu.**, Khristoforova N.K., Lukyanova O.N., Boyarova M.D., Kiku P.F., Yarygina M.V. Selected Organochlorines in Human Blood and Urine in the South of the Russian Far East // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2017. V. 99. P. 460-464. <http://doi.org/10.1007/s00128-017-2152-0>
13. Iatrou E., Tzatzarakis M.N., Vakonaki E.K., Papachristou S., Renieri E., Golokhvast K., Seryodkin I., **Tsygankov V.**, Valerii R., Tsatsakis A.M. Determination of environmental persistent organic pollutants (POPs) in hair samples from wild terrestrial mammals // Toxicology Letters. 2018. V. 295, Suppl. 1, P. S262. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.06.1057>
14. **Tsygankov V.Yu.**, Lukyanova O.N., Boyarova M.D. Organochlorine Pesticide Accumulation in Seabirds and Marine Mammals from the Northwest Pacific // Marine Pollution Bulletin. 2018. V. 128. P. 208-213. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.027>
15. **Цыганков В.Ю.**, Лукьянова О.Н., Боярова М.Д. Стойкие органические загрязняющие вещества в морских птицах Охотского моря // Известия ТИНРО. 2018. Т. 192. С. 136-144. <http://doi.org/10.26428/1606-9919-2018-192-136-144>
16. **Tsygankov V.Yu.**, Tsygankov V.Yu., Boyarova M.D. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Bering flounder (*Hippoglossoides robustus*) from the Sea of Okhotsk // Marine Pollution Bulletin. 2018. V. 137. P. 152-156. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.017>
17. **Цыганков В.Ю.** Хлорированные углеводороды в морских экосистемах северо-западной части Тихого океана // Процессы в геосредах. 2018. №3 (17). С. 147-149.

18. **Цыганков В.Ю.**, Ярыгина М.В., Лукьянова О.Н., Боярова М.Д., Ерофеева Н.И., Гамова С.В., Гумовский А.Н., Кики П.Ф. Следовые концентрации хлорорганических соединений в биологических жидкостях жителей юга Дальнего Востока России // Экология человека. 2019. №1. С. 15-19.
19. **Tsygankov V.Yu.**, Lukyanova O.N., Boyarova M.D., Gumovskiy A.N., Donets M.M., Lyakh V.A., Korchagin V.P., Prikhodko Yu.V. Organochlorine pesticides in commercial Pacific salmon in the Russian Far Eastern seas: food safety and human health risk assessment // Marine Pollution Bulletin. 2019. V. 140. P. 503-508. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.008>
20. Iatrou E.I., **Tsygankov V.**, Seryodkin I. et al. Monitoring of environmental persistent organic pollutants in hair samples collected from wild terrestrial mammals of Primorsky Krai, Russia // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 7640-7650. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04171-9>
21. **Tsygankov V.Yu.** Organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern Seas of Russia (2000–2017) // Water Research. 2019. V. 161. P. 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.103>
22. Донец М.М., **Цыганков В.Ю.** Современные уровни загрязняющих веществ в промышленных объектах дальневосточных морей России // Вестник ДВО РАН. 2019. №4. С. 90-103.
23. **Цыганков В.Ю.**, Лукьянова О.Н. Современные уровни хлорорганических пестицидов в морских экосистемах дальневосточных морей России // Сибирский экологический журнал. 2019. №6. С. 688–703. <https://doi.org/10.15372/SEJ20190605>
24. **Tsygankov V.Yu.**, Gumovskaya Yu.P., Gumovskiy A.N., Donets M.M., Koval I.P., Boyarova M.D. Bioaccumulation of POPs in human breast milk from south of the Russian Far East and exposure risk to breastfed infants. Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. P. 5951–5957 <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07394-y>.
25. **Цыганков В.Ю.**, Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., Коваль И.П., Боярова М.Д. Хлорорганические соединения в грудном молоке женщин юга дальневосточного региона России // Экология человека. 2020. № 4. С. 12-18.
26. Донец М.М., **Цыганков В.Ю.**, Боярова М.Д., Гумовский А.Н., Гумовская Ю.П., Христофорова Н.К. Хлорорганические соединения в камбалах рода Hippoglossoides Gottsche, 1835 из дальневосточных морей России // Морской биологический журнал. 2020. Т. 5. № 1. С. 29-42.
27. Донец М.М., **Цыганков В.Ю.**, Кульшова В.И., Элхури Ж., Боярова М.Д., Гумовский А.Н., Гумовская Ю.П., Богатов В.В., Прозорова Л.А., Чернова Е.Н., Лысенко Е.В., Нго К.К. Пищевая безопасность двусторчатых моллюсков Южного Вьетнама: хлорорганические соединения и тяжелые металлы как факторы риска для здоровья человека // Медицинский академический журнал. 2020. Т. 20. № 2. С. 43–56. <https://doi.org/10.17816/MAJ34285>
28. Donets M.M., **Tsygankov V.Yu.**, Boyarova M.D., Gumovskiy A.N., Kulshova V.I., Elkhoury J.A., Gumovskaya Yu.P., Lyakh V.A., Khristoforova N.K. Flounders as indicators of environmental contamination by persistent organic pollutants and health risk // Marine Pollution Bulletin. 2021. V. 164. No. 111977. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111977>

Патенты РФ:

29. Патент № 2543360 RU от 27.01.2015. Способ подготовки пробы для газохроматографического определения пестицидов в биоматериале / **Цыганков В.Ю.**, Боярова М.Д. М.: Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС). Патентообладатель: ФГАОУ ВПО «ДВФУ».
30. Патент № 2713661 RU от 06.02.2020. Способ подготовки пробы для газохроматографического определения хлорорганических соединений в биоматериале / Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., **Цыганков В.Ю.**, Донец М.М., Боярова М.Д. М.: Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС). Патентообладатель: ФГАОУ ВО «ДВФУ».
31. Патент № 2727589 RU от 22.07.2020. Способ подготовки пробы для газохроматографического определения хлорорганических соединений в биоматериале / Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., **Цыганков В.Ю.**, Донец М.М., Боярова М.Д. М.: Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС). Патентообладатель: ФГАОУ ВО «ДВФУ».
32. Патент № 2741367 RU от 25.01.2021. Способ подготовки пробы для газохроматографического определения хлорорганических соединений в биоматериале // Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., **Цыганков В.Ю.**, Донец М.М., Боярова М.Д. М.: Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС). Патентообладатель: ФГАОУ ВО «ДВФУ».
33. Патент № 2741368 RU от 25.01.2021. Способ подготовки пробы для газохроматографического определения хлорорганических соединений в биоматериале // Гумовская Ю.П., Гумовский А.Н., **Цыганков В.Ю.**, Донец М.М., Боярова М.Д. М.: Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС). Патентообладатель: ФГАОУ ВО «ДВФУ».

Ю.П., Гумовский А.Н., **Цыганков В.Ю.**, Донец М.М., Боярова М.Д. М.: Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС). Патентообладатель: ФГАОУ ВО «ДВФУ».

Монографии:

34. Лукьянова О.Н., Боярова М.Д., **Цыганков В.Ю.**, Христофорова Н.К. Хлорорганические пестициды в рыбах Японского и Охотского моря // Экологические проблемы природопользования и охрана окружающей среды в Азиатско-тихоокеанском регионе: монография / науч. ред. Н.К. Христофорова. Владивосток: Дальнаука, Изд-во ВГУЭС, 2016. С. 108-113.

35. **Цыганков В.Ю.**, Донец М.М., Христофорова Н.К. и др. Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) в Дальневосточном регионе: моря, организмы, человек: монография / науч. ред. **В.Ю. Цыганков**. Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2020. 344 с. <https://doi.org/10.24866/7444-4891-2>

Статьи, опубликованные в других изданиях:

36. **Tsygankov, V.Yu.** Sample Preparation Method for the Determination of Organochlorine Pesticides in Aquatic Organisms by Gas Chromatography / **V.Yu. Tsygankov, M.D. Boyarova** // Achievements in the Life Sciences. – 2015. – V. 9. – No. 1. – P. 65-68.

37. **Tsygankov V.Yu.** The Kuril Islands as a Potential Region for Aquaculture: Organochlorine Pesticides in Pink and Chum Salmon // Journal of Aquaculture Research & Development. 2016. V. 7. No. 8. P. 442. <http://dx.doi.org/10.4172/2155-9546.1000442>

Список сокращений

АТР – азиатско-тихоокеанский регион	СОЗ – стойкие (хлор-)органические загрязняющие вещества;
ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения	ХОП – хлорорганические пестициды;
ГХЦГ – гексахлорциклогексан;	ХОС – хлорорганические соединения
ДВ – Дальний Восток	ЧАО – Чукотский автономный округ
ДДА – ди(<i>n</i> -хлорфенил)уксусная кислота	ECD – детектор электронного захвата
ДДД – дихлордифенилдихлорэтан;	EDI – суточное потребление
ДДЕ – дихлордифенилдихлорэтилен;	HQ – коэффициент опасности
ДДТ – дихлордифенилтрихлорэтан;	ILCR – риск возникновения рака в течении жизни
ПХБ – полихлорированные бифенилы;	PTDI – условно-допустимого потребления

ЦЫГАНКОВ Василий Юрьевич

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ОРГАНИЗМАХ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ И ПТИЦ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ПАЦИФИКИ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РИСК ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора биологических наук