

# СТОЙКИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ соединения в юго-восточном районе **АЗОВСКОГО МОРЯ**

**Проведены анализ и обобщение информации по стойким хлорорганическим соединениям (дихлордифенилтрихлорметилметан, гексахлорциклогексан, полихлорбифенилы), обнаруживаемым в юго-восточном районе Азовского моря. Обозначены экологический риск загрязнения данными соединениями, факторы и меры, соответственно, увеличивающие и уменьшающие этот риск.**

## Введение

**К** числу значимых экологических проблем современности следует отнести продолжающееся обнаружение в окружающей среде широко и длительно применявшихся в прошлом в сельском хозяйстве и здравоохранении пестицидов – дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ) и гексахлорциклогексана (ГХЦГ), в промышленности – специальных ингредиентов, таких как полихлорбифенилы (ПХБ) (рис. 1). Чрезвычайно высокая стойкость данных химических соединений в окружающей среде явилась причиной образования их импактных зон на суше и в прибрежной части морей, характеризующихся аномально высоким содержанием по сравнению с фоновыми количествами веществ в почве, воде и донных отложениях. Примером импактных зон на суше и в море является юго-восточный район Азовского моря (рис. 2).

Основная цель данной работы состояла в анализе и обобщении информации по стойким хлорорганическим соединениям (ДДТ, ГХЦГ, ПХБ), обнаруживаемым в юго-восточном районе Азовского моря.

## Результаты и их обсуждение

### *Пестициды ДДТ и ГХЦГ*

О значительных масштабах загрязнения окружающей среды, в частности ДДТ, свидетельствует факт, что за более чем 50 лет его применения в сельском хозяйстве и здраво-

**Р.В. Галиулин\***,  
доктор  
географических наук,  
ведущий научный  
сотрудник,  
ФГБУН Институт  
фундаментальных  
проблем биологии  
Российской  
академии наук

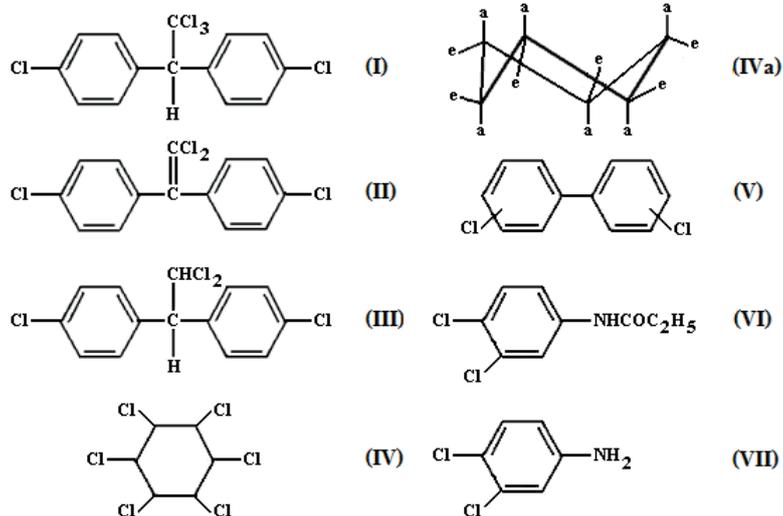
**Р.А. Галиулина**,  
научный сотрудник,  
ФГБУН Институт  
фундаментальных  
проблем биологии  
Российской  
академии наук



охранении в мире было использовано свыше 5 млн. т, что привело к образованию региональных педогеохимических аномалий этого пестицида. Вследствие этого в настоящее время наблюдают его поступление из загрязненной почвы в воду, растения, пищевые цепи животных, птиц, рыб и человека и накопление в его тканях, крови и грудном молоке [1]. Так, исследования [2], проведенные еще в 1990-х гг. в дельте р. Кубань показали, что ДДТ и его метаболиты ДДЭ и ДДД были обнаружены в почвах под рисом, пшеницей, капустой, виноградниками и садами и их суммарное максимальное содержание достигало, соответственно, 3,6; 1,2; 2,0; 0,9 и 21,9 предельно допустимой концентрации, ПДК (100 мкг/кг).

Чрезвычайно высокая стойкость ДДТ в почве определяется экзотичностью структуры его молекулы для микроорганизмов, которые метаболизируют различные химические соединения до степени глубокой деструкции, а также отсутствием необходимого для этого процесса оптимального сочетания показателей температуры, влажности,

\* Адрес для корреспонденции: [galiulin-rauf@rambler.ru](mailto:galiulin-rauf@rambler.ru)



**Рис. 1.** Хлорорганические соединения: I – ДДТ; II – дихлордифенилди-хлорэтилен (ДДЭ); III – дихлордифенилди-хлорметилметан (ДДД); IV – ГХЦГ; IVa – изомеры ГХЦГ с различной ориентацией атомов хлора в их молекулах ( $\alpha$  – ааеее;  $\beta$  – еееее;  $\gamma$  – ааеее;  $\delta$  – аееее;  $\epsilon$  – аеаеа;  $\zeta$  – ааеае;  $\eta$  – аеаеа;  $\theta$  – аеаеа); V – ПХБ; VI – пропанид; VII – 3,4-дихлоранилин.

азрации, окислительно-восстановительного потенциала, рН и содержания энергетического субстрата. Поэтому ДДТ в почве лишь частично трансформируется до ДДЭ и ДДД и в таком составе долго сохраняется в окружающей среде. По расчетам [3], в зоне сухих степей и полупустынь период практически полного исчезновения остаточных количеств ДДТ и ГХЦГ из различных почв может находиться в пределах 14-142 лет.

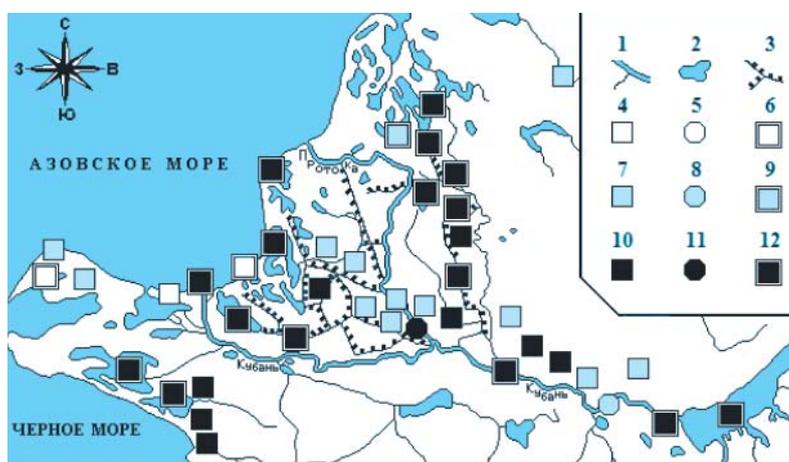
Характерным для ДДТ и ГХЦГ является то, что определенное их количество, находящееся в почве, выносится с поверхностным стоком и коллекторно-дренажной водой из дельты р. Кубань, и эти соединения попадают в лиманы, заливы и Азовское море. О длительности процесса поступления остаточных количеств ДДТ и ГХЦГ в поверхностные воды свидетельствует факт, что их смыв с поверхности почвы сравнительно небольшой и составляет десятые доли процента в год [4]. Попавшие в водотоки ДДТ и ГХЦГ мигрируют с водной массой на значительные расстояния в растворенной, адсорбированной на взвеси и в коллоидальных формах. Существенным источником загрязнения воды являются также могильники устаревших и запрещенных пестицидов, о чем свидетельствует случай экстремально высокого загрязнения р. Кубань метаболитом ДДТ – ДДЭ (240 ПДК), который мог поступить из могильника препаратов ДДТ вследствие его разгерметизации [5]. Остаточные количества пестицидов, находящиеся в состоянии адгезии на взвешенных частицах, выводятся из толщи воды и вследствие седиментации осе-

дают на дно и накапливаются. Донные отложения коллекторно-дренажной сети, лиманов, заливов и Азовского моря становятся местом аккумуляции химических соединений вследствие высокой их адсорбции на частицах грунта и низкой температуры на дне, способствующих торможению процесса их трансформации. В свою очередь, ДДТ и ГХЦГ, поступающая с поверхностным стоком или коллекторно-дренажной водой в водные экосистемы, мигрируют в цепи вода – донные отложения – рыба.

Хлорорганические пестициды, накапливаясь в гонадах (половых железах) рыб, негативно влияют не только на родительское, но и последующие поколения. Это может способствовать появлению летальных мутаций, уродств, останавливать процессы индивидуального развития и провоцировать увеличение смертности на ранних этапах онтогенеза (индивидуального развития), приводить к рождению нежизнеспособной молодежи или дающей впоследствии малочисленное, плохо размножающееся, биологически неполноценное потомство.

Исследования [6], проведенные в юго-восточном районе Азовского моря, показали, что в таких промысловых рыбах, как осетр и судак наибольшее количество хлорорганических пестицидов накапливалось в печени и икре по сравнению с мышцами, в то время как у сельди – в мышцах. Основной вклад в накопление пестицидов в тканях осетра и судака, вносил метаболит ДДТ – ДДЭ (69 %) по сравнению с другими соединения-

**Рис. 2.** Юго-восточный район Азовского моря: 1 – реки, 2 – озера и водохранилища, 3 – мелиоративные каналы. Места отбора проб и содержание стойких хлорорганических соединений: ниже пределов аналитического обнаружения в почве (4), воде (5) и донных отложениях (6); соотношение  $\Sigma\text{ПХБ}/\Sigma\text{ДДТ} \leq 1$  в почве (7), воде (8) и донных отложениях (9); соотношение  $\Sigma\text{ПХБ}/\Sigma\text{ДДТ} > 1$  в почве (10), воде (11) и донных отложениях (12) [2].



ми. Для самок осетровых рыб были характерны такие признаки патологии, как изменения параметров детоксикационной системы печени, содержания белка во всех тканях, асинхронность созревания ооцитов (яйцеклеток) и т.п. Хлорорганические пестициды в рыбе передаются по пищевой цепи к человеку как потребителю рыбы речного и морского промысла, увеличивая частоту злокачественных новообразований, вызывая патологию крови, печени и другие заболевания.

#### *Ингредиенты промышленного использования ПХБ*

ПХБ представляют собой хлорпроизводные бифенила, содержащие в молекуле от одного до десяти атомов хлора, что выражается в существовании 10 гомологов. Не имея, в отличие от ДДТ, этанового мостика между кольцами, ПХБ более устойчивы к действию факторов окружающей среды [7]. ПХБ могут поступать в окружающую среду в результате утечек из трансформаторов, конденсаторов, теплообменников или гидравлических систем, выщелачивания и испарения из различных технических установок, а также в результате сброса жидких промышленных отходов [8]. Отмечено использование ПХБ в прошлом в качестве наполнителей пестицидных препаратов. Поэтому не случайным оказалось обнаружение ПХБ в дельте р. Кубань, в почвах под садами и виноградниками в количествах до 11,5 и 41,1 ориентировочно допустимой концентрации (60 мкг/кг) [2].

Потенциальными источниками ПХБ в почве и воде могут быть также широко применявшийся в прошлом в рисоводстве пестицид пропанид и его основной метаболит 3,4-дихлоранилин [9]. Так, согласно [10], под действием солнечного света в водных растворах пропанида могут образовываться дихлорбифенилы. В опытах [11] была показана возможность бактерии *Escherichia coli* с нитратредуктазной ферментативной системой превращать 3,4-дихлоранилин в присутствии нитратов, через стадию диазониевого катиона, в ди-, три- и тетрахлорбифенилы.

Предполагается, что значительная часть произведенного во всем мире ПХБ (1,1-1,2 млн. т) поступила в пресные и морские воды и вследствие этого загрязненность ПХБ донных отложений водных объектов мира всегда существенно больше, чем хлорорганическими пестицидами [7, 12, 13]. Это подтверждается информацией, представленной на *рис. 1*, где доля образцов донных отложений с соотношением  $\Sigma\text{ПХБ}/\Sigma\text{ДДТ} > 1$  в водных объектах дельты р. Кубань была преобладающей (84 %) [2]. ПХБ, также как и хлорорганические

пестициды, мигрируют с водной массой на значительные расстояния в растворенной, адсорбированной на взвеси и в коллоидальной формах. Водные организмы способны накапливать ПХБ, причем их концентрация в водорослях, планктоне и рыбе находится в тесной корреляции с их содержанием в донных отложениях [8]. Действие ПХБ, например, на рыбу, носит кумулятивный характер, и их токсичность увеличивается по мере уменьшения степени хлорирования препаратов [14]. Исследования [6], проведенные в юго-восточном районе Азовского моря, показали, что по аналогии с хлорорганическими пестицидами, в осетре и судаке наибольшее количество ПХБ накапливалось в печени и гонадах по сравнению с мышцами, в то время как в сельди максимальное содержание ПХБ обнаруживалось в ее мышцах и печени. ПХБ, загрязняя рыбу, передаются по пищевой цепи к человеку и вызывают злокачественные новообразования печени [14, 15].

#### *Факторы, увеличивающие экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями*

К числу факторов, увеличивающих экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями можно отнести присутствие в ней нефтепродуктов и синтетических поверхностно-активных веществ, с которыми они могут взаимодействовать и что усиливает их токсический эффект. Показано, что хлорорганические пестициды, приносимые в море реками в виде взвешенных частиц, растворяются в нефтепродуктах, которыми загрязнены воды, и существенно угнетают фотосинтез морского фитопланктона (до 95 %), что приводит к уменьшению первичной продукции на обширных участках моря [16]. На основании изучения распределения хлорорганических пестицидов в различных водных объектах юго-восточного района Азовского моря была установлена закономерность увеличения концентрации данных соединений в воде, загрязненной нефтепродуктами [17]. Более того, исследования [6], проведенные в том же районе, установили факт накопления нефтяных углеводородов (парафиновых, нафтеновых, ароматических) в рыбе. При этом максимальное содержание углеводородов отмечалось у осетра, судака и сельди в печени. Концентрация полициклических ароматических углеводородов, оцениваемая в единицах бенз(а)пирена,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$  (типичного канцерогенного вещества), четко коррелировала с изменениями в органах судака, т.е. количество этих соединений в мышцах, печени и гонадах особей с патологией крови

и печени было больше в 1,6-2,0 раза, чем в особях с отсутствием выраженных признаков заболеваний.

В водной среде благодаря присутствию синтетических поверхностно-активных веществ может происходить перераспределение хлорорганических соединений, т.е. их переход из объема воды на поверхность с формированием пленки микроскопической толщины, характеризующейся чрезвычайно высоким содержанием соединений и, следовательно, усилением их токсического воздействия на организмы [18]. Известно, что одним из свойств поверхностно-активных веществ является их способность к солюбилизации – растворению в водной среде соединений, в обычных условиях плохо растворимых в воде, к которым относятся рассматриваемые стойкие хлорорганические соединения.

Другим фактором увеличения экологического риска является вторичное загрязнение воды хлорорганическими соединениями из донных отложений, обычно при соотношении содержания данных соединений в донных отложениях и водной массе больше 1. Исследования [19-21], проведенные в юго-восточном районе Азовского моря, показали, что содержание  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\beta$ -изомеров ГХЦГ, ДДТ и его метаболитов, ПХБ, а также нефтепродуктов и синтетических анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ в донных отложениях было на 3-4 порядка выше, чем в воде.

Согласно [22], содержание хлорорганических пестицидов в донных отложениях повторяет среднегодовой показатель их количества в водной массе с отставанием на один год. Наиболее интенсивное загрязнение воды происходит в период всплывания (вспучивания) донных отложений под влия-

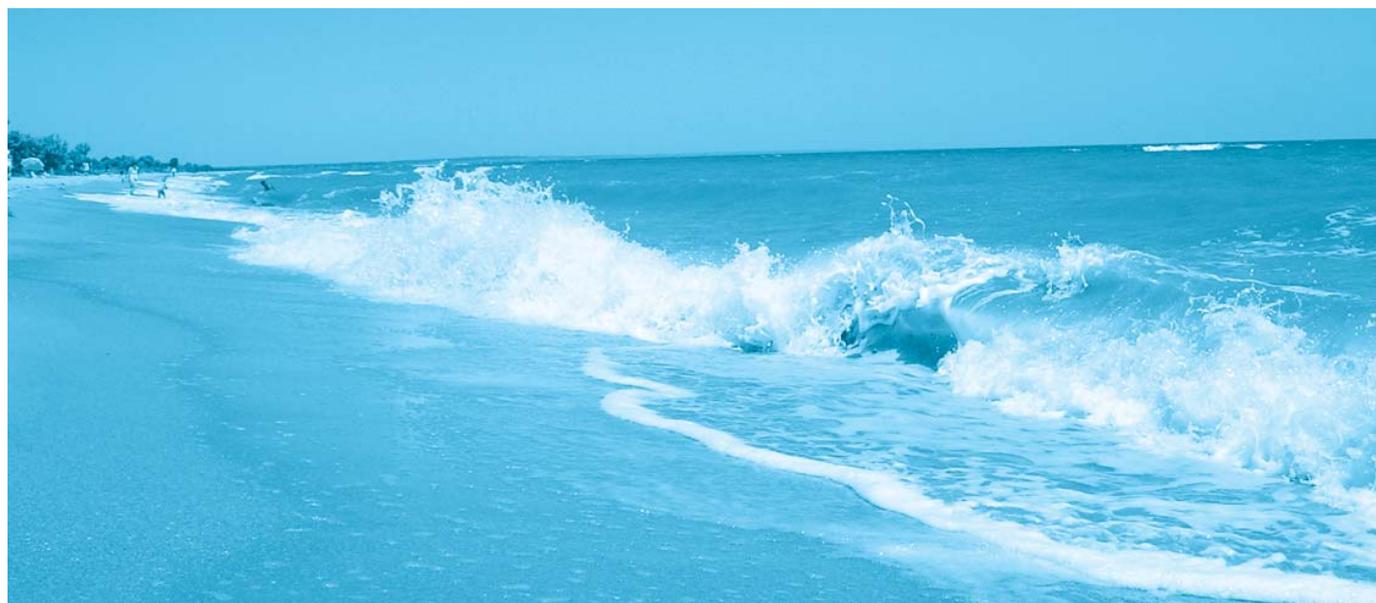
**Ключевые слова:**

юго-восточный район  
Азовского моря,  
стойкие  
хлорорганические  
соединения,  
почва,  
вода,  
донные отложения,  
рыба,  
экологический риск

нием накопившихся газов. Кроме того, в мелководном Азовском море (средняя глубина 14 м, максимальная 18,5 м) во время штормов за год происходит многократное взмучивание и переосаждение 2 сантиметрового верхнего слоя донных отложений, как наиболее активно взаимодействующего с водной толщей моря и содержащего пестициды, накопленные в течение более одного года [23]. Десорбция в воду поглощенных остаточных количеств пестицидов из донных отложений не исключается и при резком изменении (увеличении) температуры или pH. Подтверждением вышесказанного служат данные, полученные в работе [17]: придонный слой воды водных объектов юго-восточного района Азовского моря содержал больше хлорорганических пестицидов, чем верхние водные слои без учета пленки микроскопической толщины на поверхности воды, образуемой при взаимодействии пестицидов с синтетическими поверхностно-активными веществами.

*Меры, уменьшающие экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями*

Анализ литературы показал, что к числу профилактических и ремедиационных мер, уменьшающих экологический риск загрязнения воды стойкими хлорорганическими соединениями в юго-восточном районе Азовского моря, можно отнести следующие: 1) интенсификацию микробиологического самоочищения загрязненных соединений почв сельскохозяйственных угодий путем внесения в них большого количества (не менее 1 %) доступного энергетического субстрата (навоза крупного рогатого скота или измельченной биомассы люцерны) и после-



дующего поддержания почв в затопленном или водонасыщенном состоянии в течение теплого времени года; 2) исключение из использования для повторного орошения коллекторно-дренажных вод при наличии в них соединений в количествах выше ПДК; 3) экскавацию и утилизацию загрязненных соединениями донных отложений из коллекторно-дренажной сети, а также прибрежной части моря; 4) использование самоочищающей способности водных экосистем от соединений путем отвода загрязненных коллекторно-дренажных вод через биоплато, т.е. водотоки, заросшие высшими водными растениями и замедленной скоростью течения воды на пути к крупным водным объектам; 5) санитарно-гигиенический мониторинг за содержанием соединений в поверхностной воде, речной и морской рыбе; 6) безотлагательную разработку санитарно-гигиенических нормативов для соединений в донных отложениях, как источнике вторичного загрязнения воды, позволяющих контролировать экологическую ситуацию в прибрежной части моря.

## Заключение

**Т**аким образом, обнаружение остаточных количеств хлорорганических пестицидов ДДТ и ГХЦГ, а также ингредиентов промышленного использования ПХБ в почве, воде, донных отложениях и рыбе юго-восточного района Азовского моря объясняется их чрезвычайно высокой стойкостью и продолжающимся поступлением из давно образованных педо- и бентальных геохимических аномалий. Не исключено поступление в окружающую среду пестицидов из их могильников, а ПХБ – в составе промышленных выбросов. Существует ряд факторов, увеличивающих экологический риск загрязнения воды хлорорганическими соединениями. Однако эту проблему можно успешно решить посредством оперативного проведения комплекса профилактических и ремедиационных мер.

## Литература

1. Мельников Н.Н. Органические соединения хлора в окружающей среде / Н.Н. Мельников, С.Р. Белан // *Агрохимия*. 1998. № 10. С. 83-93.
2. Galiulin R.V. Organochlorinated compounds (PCBs and insecticides) in irrigated agrolandscapes of Russia and Uzbekistan / Galiulin R.V., Bashkin V.N. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1996. V. 89. P. 247-266.

3. Galiulin R.V. Review: behavior of persistent organic pollutants in the air-plant-soil system / Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2002. V. 137. P. 179-191.
4. Бобовникова Ц.И. Загрязнение почв и некоторые элементы баланса хлорорганических пестицидов в ряде районов Советского Союза / Ц.И. Бобовникова, Е.П. Вирченко, С.Т. Малахов // *Загрязнение атмосферы, почвы и растительного покрова*. М.: Гидрометеоиздат, 1980. Вып. 10 (86). С. 33-38.
5. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в мае 2002 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, Б.С. Летников // *Метеорология и гидрология*. 2002. № 8. С. 105-110.
6. Кленкин А.А. Загрязнение приоритетными токсикантами промышленных рыб юго-восточной части Азовского моря / А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 9. С. 39-46.
7. Сурнина Н.Н. Некоторые аспекты загрязнения объектов окружающей среды полихлорированными бифенилами и терфенилами / Н.Н. Сурнина, В.В. Тарасов // *Журнал экологической химии*. 1992. № 2. С. 5-20.
8. Тутельян В.А. Полихлорированные бифенилы / В.А. Тутельян, Н.В. Лашнева. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1988. Вып. 107. 62 с.
9. Соколов М.С. Гербициды в рисоводстве / М.С. Соколов, Л.Л. Кныр, А.П. Чубенко. М.: Наука, 1977. 143 с.
10. Tanaka F.S. Detection of halogenated biphenyls from sunlight photolysis of chlorinated herbicides an aqueous solution / Tanaka F.S., Hoffer B.L., Wien R.G. // *Journal of Pesticide Science*. 1985. V. 16. № 3. P. 265-270.
11. Corke C.T. Diazonium cations as intermediates in the microbial transformation of chloroanilines to chlorinated biphenyls, azo compounds, and triazens / Corke C.T., Bunce N.J., Beaumont A.L., Merrick R.L. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1979. V. 27. № 3. P. 644-646.
12. Афанасьев М.И. Фоновое содержание хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в природных средах (по мировым данным). Сообщение 6 / М.И. Афанасьев, Ю.А. Буйволов, Н.К. Вулых, А.Н. Загрузина // *Мониторинг фонового загрязнения природных сред*. Л.: Гидрометеоиздат. 1991. Вып. 7. С. 57-80.
13. Amend L.J. Critical evaluation of PCB remediation technologies / Amend L.J., Lederman P.B. // *Environmental Progress*. 1992. V. 11. № 3. P. 173-177.

14. Полихлорированные бифенилы и терфенилы. Женева: ВОЗ, 1980. Вып. 2. 98 с.
15. Robertson L.W. Do structure-activity relationships for the acute toxicity of PCBs and PBBs also apply for induction of hepatocellular carcinoma? Robertson L.W., Shberhorn E.M., Glauert H.P., Schwarz M., Buchman A. // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1991. V. 10. № 6. P. 715-726.
16. Брагинский Л.П. Пестициды и жизнь водоемов. Киев: Наукова думка. 1972. 227 с.
17. Буков Н.Н. Загрязненность персистентными пестицидами коллекторно-дренажных вод рисовых систем и природных водоемов юго-восточного Приазовья // *Проблемы защиты растений на Северном Кавказе*. Краснодар, 1991. С. 82-84.
18. Ильин И.Е. Гигиенические основы перераспределения химических и биологических загрязнителей в водной среде // *Гигиена и санитария*. 1985. № 3. С. 7-11.
19. Кленкин А.А. Динамика загрязнения стойкими хлорорганическими пестицидами и полихлорбифенилами юго-восточного района Азовского моря / А.А. Кленкин, Л.И. Короткова, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 10. С. 48-54.
20. Кленкин А.А. Современная оценка нефтяного загрязнения юго-восточного района Азовского моря / А.А. Кленкин, Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 9. С. 30-39.
21. Кленкин А.А. Загрязненность юго-восточного района Азовского моря тяжелыми металлами и синтетическими поверхностно-активными веществами / А.А. Кленкин, И.В. Кораблина, И.Г. Корпакова // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2007. № 10. С. 41-48.
22. Семенов А.Д. Проблемы загрязнения Азовского моря пестицидами // *Экологический вестник России*. 2005. № 12. С. 55-60.
23. Семенов А.Д. Пестицидное загрязнение и его роль в снижении рыбопродуктивности Азовского моря / А.Д. Семенов, Е.В. Сапожникова, С.Э. Грибанова // *Экология*. 1998. № 6. С. 483-486.



R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

## PERSISTENT ORGANOCHLORINATED COMPOUNDS IN SOUTH-EAST REGION OF THE AZOV SEA

**A**nalysis and generalization of information on persistent organochlorinated compounds (DDT, HCH, PCBs) detected in south-east region of the Azov sea were carried out. Ecological risk of present compounds contamination, factors and measures correspondingly increasing and decreasing this risk were indicated.

**Key words:** south-east region of the Azov sea, persistent organochlorinated compounds, soil, water, bottom sediments, fish, ecological risk, factors, measures.

