

## References

1. *Tashpulatov A.A., Rachmatullaev I., Afanasev V.A., Ismailov N.* Synthesis and some reactions of glycoside isothiocyanates // Russian Journal of Organic Chemistry. — 1988. — Vol. XXIV. — № 9. — P. 1893–1897.
2. *Dilanjan E.R., Ovsepan T.R., Arsenjan F.G., Agoronjan A.A.* // Pharmaceutical Chemistry Journal. — 1999. — Vol. 33. — № 10. — P. 15–16.
3. *Weigand-Hilgetag.* Methods of experiment in organic chemistry. — M.: Chemistry, 1968. — 820 p.

УДК 574:543:54.06:556.114.7:631.427.2:543.39

## Исследование мышечной ткани рыб Каспийского моря на содержание хлорорганических пестицидов

### Test of muscular tissue of Caspian Sea fishes for the content of organochlorine pesticides

Суюнова А.Б., Глоба Н.В., Безроднов М.А., Собин А.В., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.

ТОО «Научно-аналитический центр «Биомедпрепарат», Степногорск (E-mail: ayagozz@mail.ru)

Мақалада Каспий теңізінің Қазақстан секторындағы солтүстік және орталық бөліктерінен аулап алынған балықтардың бұлшық ет ұлпаларын хлорорганикалық пестицид құрамына газдысұйық хроматография әдісі арқылы жүргізілген аналитикалық зерттеу жұмыстарының үш жылдық нәтижелері көрсетілді. Зерттелетін нұсқалардың кейбір бөлігінде  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -гексахлорциклогексан изомерлерінің жалпы құрамы бойынша және ДДТ-ң жалпы құрамы мен теңіз балығында оның метаболиттерінің шектен тыс екені анықталды. Каспий ихтиофауна өкілдерінің бұлшық ет ұлпаларында хлорорганикалық пестицидтердің шоғырлану белсенділігі байқалды. Каспий теңізіндегі экожүйенің хлорорганикалық пестицидтермен ластануында тұқы (*Cyprinidae*) тұқымдасы аккумуляциялық биоиндикатор ретінде болашағы зор екені айқындалды.

The article represents the results of three-year analytical works on the researches of muscular tissue of fish caught in the North and Central part of Kazakh sector of Caspian Sea on the content of organochlorine pesticides by the method of gas-liquid chromatography. Excess of summary content of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -isomers of hexachlorocyclohexane and summary content of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites was found in some marine fish samples investigated. Cumulative activity of organochlorine pesticides in muscular tissue of Caspian ichthyofauna representatives was studied and controlled. It was mentioned that *Cyprinidae* are represented as perspective accumulative biological pollution indicators of Caspian's marine ecological system by organochlorine pesticides.

Антропогенное загрязнение биосферы компонентов природной среды неизбежно содержат подлежащие контролю токсические вещества. К ним могут быть отнесены и широко распространенные хлорорганические пестициды (ХОП), содержащиеся в микроконцентрациях [1–2].

Проблема биогенного загрязнения Каспийского моря тесно связана с его пестицидным загрязнением: до 40 % стойких хлорорганических соединений смывается с сельскохозяйственных полей дождем и талыми водами, а также из обрабатываемых лесных массивов, заболоченных участков рек, озер и т.д.

В организм рыб хлорорганические пестициды поступают осмотически, через жабры, и через пищеварительный тракт, с кормом, и через кожу, особенно поврежденную. Насыщение водной среды различными поллютантами ведет к функциональному накоплению, т.е. степени повреждающего действия токсикантов на организм рыб. Рыбы перестают питаться, теряют массу, отстают в росте и развитии, ослабляется их устойчивость к инфекционным и инвазионным болезням, а также неблагоприятным факторам среды.

При длительном воздействии вредные вещества накапливаются до токсического уровня в жировой ткани, внутренних органах и мышцах рыб, а также способны передаваться по трофической цепи, вызывая распад эритроцитов и некробиоз клеток паренхиматозных органов, потерю равновесия, на-

рушение координации движения (плавание в боковом положении, по кругу, спирали, штопоробразно и т.п.), тремор мускулатуры и судороги, угнетение, полную депрессию, потерю рефлексов, замедление движения, опускание на дно и гибель рыб. Потребление в пищу продуктов, содержащих токсические вещества, опасно для здоровья человека [3–6].

Данные исследования проводились в весенне-осенний период в 2008–2009 гг. на научно-исследовательском судне совместно с Научно-производственным центром Рыбного хозяйства АО «Каз-АгроИнновация». Произведен отлов семейств Осетровых (*Acipenser*), Карповых (*Cyprinidae*), Сельдевых (*Clupeidae*), Окуневых (*Percidae*), Сомообразных (*Siluriformes*).

#### Материалы и методы исследований

Материалами исследований являлись образцы мышечной ткани рыб семейств Карповых, Осетровых, Сельдевых, Окуневых, отловленных в северной и центральной части Каспия. Точки отлова рыб представлены на рисунке.

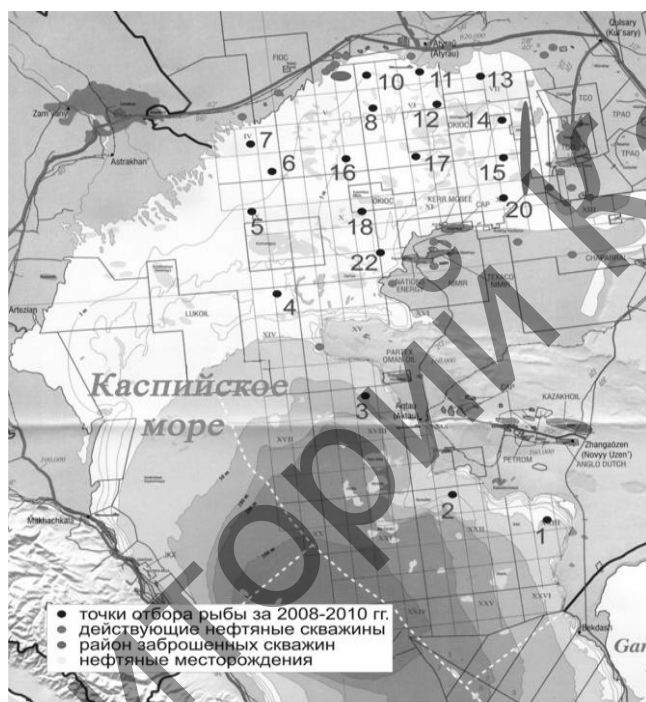


Рис. Точки отлова рыб

После отлова рыбу замораживали до температуры  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  и хранили в полиэтиленовых пакетах. Для определения содержания хлорорганических пестицидов у рыбы удаляли чешую и внутренние органы, отбрасывали голову, кости и плавники, мышечную ткань рыб массой 250–300 г пропускали через мясорубку и тщательно перемешивали [7–8].

Измельченную навеску тщательно растирали в фарфоровой ступке с добавлением безводного сульфата натрия, количественно переносили в колбу вместимостью 250 мл, смывали смесью гексан-ацетон в соотношении 1:1. Далее помещали на встряхиватель для проведения экстракции в течение 90 мин. Полученные экстракты объединяли, отгоняли растворитель на ротационном испарителе до объема 0,5 мл, растворяли в гексане и очищали 3-кратно концентрированной серной кислотой. Полученный экстракт упаривали до объема 1 мл и определяли содержание хлорорганических пестицидов методом ГЖХ на газовом хроматографе «Hewlett Packard 6890» (США) с электронно-захватным детектором (ЭЗД), на капиллярной колонке HP-5, 30 м × 0,25 мм с толщиной пленки 0,83 мкм; температура колонки от 165 до 325  $^{\circ}\text{C}$  (скорость градиента температуры 10  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ); температура детектора — 340  $^{\circ}\text{C}$ ; скорость потока — 40 мл/мин [9].

Количественное определение хлорорганических пестицидов в исследуемых пробах проводили, используя калибровку электронно-захватного детектора (ЭЗД) раствором стандартных образцов  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -гексахлорциклогексана (ГХЦГ); 4,4-ДДЕ; 2,4-ДДД; 4,4-ДДД; 4,4-ДДТ фирмы ТОО «Лезарт».

## Результаты и обсуждение

В летне-осенний период с 20 августа по 5 сентября 2008 г. были отловлены особи морских рыб из 8 точек: 4 (*Clupea caspia*), 20 (*Abramis brama*, *Lucioperca*), 15 (*Acipenser guldenstadti* Brandt, *Acipenser stellatus* Pall), 16 (*Acipenser guldenstadti* Brandt), 7 (*Abramis brama*, *Cyprinus carpio*), 8 (*Aspius aspius*), 11 (*Cyprinus carpio*), 13 (*Acipenser stellatus* Pall, *Abramis brama*).

Точки отбора и результаты исследований на содержание хлорорганических пестицидов в мышцах различного видового состава рыб, отловленных в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря во время проведения 1-й экспедиции, представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб

Точка	Название	Сумма $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -ГХЦГ изомеров	Сумма ДДТ
4	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,1132	0,0135 <sup>2</sup>
7	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,1662	0,1978 <sup>1</sup>
	Сазан ( <i>Cyprinus carpio</i> )	0,0230	0,0198 <sup>1</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,3586	0,0354 <sup>1</sup>
8	Жерех ( <i>Aspius aspius</i> )	0,0127	0,2727 <sup>1</sup>
11	Сазан ( <i>Cyprinus carpio</i> )	0,0441	0,0313 <sup>1</sup>
13	Севрюга ( <i>Acipenser stellatus</i> Pall)	0,0762	0,0738 <sup>2</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,0757	0,0733 <sup>1</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,1117	0,1527 <sup>1</sup>
15	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,1042	0,1559 <sup>2</sup>
	Севрюга ( <i>Acipenser stellatus</i> Pall)	0,3740	0,0430 <sup>2</sup>
16	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	н/о	0,0414 <sup>2</sup>
20	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,1304	0,1465 <sup>1</sup>
	Судак ( <i>Lucioperca</i> )	0,0823	0,4203 <sup>1</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,0009	0,0884 <sup>1</sup>
МДУ, мг/кг		0,2	0,2 <sup>1</sup> 2,0 <sup>2</sup>

Примечание. <sup>1</sup> — в морской рыбе; <sup>2</sup> — осетровые, лососевые, сельдевые.

Как видно из таблицы 1, суммарное содержание  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ГХЦГ изомеров в мышечной ткани обнаружено во всех точках, из них показано превышение в мышечной ткани леща, отобранного в точке 07, и севрюги, отобранной в точке 15, наблюдается превышение уровня МДУ в 1,7–1,8 раза. В мышечной ткани жереха (*Aspius aspius*) и судака (*Lucioperca*), отобранных в точке 08 и точке 20 по содержанию группы ДДТ и его метаболитов, превышение уровня МДУ составляет 1,1–1,5 раза. Эти точки отбора приближены к береговой части.

В остальных пробах содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб не превышает уровня МДУ.

В 2009 г., в период с 23 апреля по 15 мая, была проведена 2-я экспедиция. Результаты определения содержания хлорорганических пестицидов в мышцах рыб представлены в таблице 2.

Таблица 2

## Содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб

Точка отбора	Название рыбы	Сумма $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -ГХЦГ изомеров	Сумма ДДТ
1	2	3	4
3	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0280	0,0153 <sup>1</sup>
	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,0361	0,1720 <sup>2</sup>
4	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,1110	0,0589 <sup>2</sup>
7	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,1222	н/о
	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,1599	0,1544 <sup>2</sup>
	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,1936	0,4496 <sup>2</sup>
10	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,4241	н/о

1	2	3	4
	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	н/о	0,0408 <sup>2</sup>
11	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,1008	0,1187 <sup>2</sup>
13	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	н/о	0,2057 <sup>2</sup>
	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,0487	0,3686 <sup>2</sup>
	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,3714	н/о
15	Стерлядь ( <i>Acipenser ruthenus</i> )	н/о	0,0162
	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0128	0,0401 <sup>1</sup>
	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,1046	0,3523 <sup>2</sup>
16	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	н/о	0,0620 <sup>2</sup>
	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	н/о	0,0998 <sup>2</sup>
18	Осетр ( <i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,0791	0,0488 <sup>2</sup>
	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0902	0,0345 <sup>1</sup>
20	Стерлядь ( <i>Acipenser ruthenus</i> )	н/о	0,0206 <sup>2</sup>
	Сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	н/о	0,2389 <sup>2</sup>
	Сазан ( <i>Cyprinus carpio</i> )	0,1138	0,0323 <sup>1</sup>
МДУ, мг/кг		0,2	0,2 <sup>1</sup> 2,0 <sup>2</sup>

Примечание. <sup>1</sup> — в морской рыбе; <sup>2</sup> — осетровые, лососевые, сельдевые.

Результаты таблицы 2 показывают, что превышение концентрации суммарного содержания  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ГХЦГ изомеров в мышечной ткани отмечается в вобле (*Rutilus rutilus caspicus*), отловленной в точках № 10 и № 13 в 1,9–2,1 раза МДУ. В мышечной ткани рыб суммарное содержание группы ДДТ и его метаболитов обнаружено во всех точках, кроме воблы, находящейся в точках № 7, № 10, № 13. В остальных образцах хлорорганические пестициды находятся в пределах нормы.

В 2010 г., в период с 11 по 31 мая, была проведена 4-я экспедиция. Результаты содержания хлорорганических пестицидов в мышцах рыб, отловленных в северной части Казахстанского сектора Каспийского моря, представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

## Содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб

Точка отбора	Название рыбы	Сумма $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -ГХЦГ изомеров	Сумма ДДТ
1	2	3	4
5	Долгинская сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,0060	0,0234 <sup>2</sup>
	Сом ( <i>Silurus glanis</i> )	0,0060	0,2820 <sup>1</sup>
7	Белоглазка ( <i>Abramis sapa</i> )	0,0077	0,0162 <sup>1</sup>
	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0094	0,0490 <sup>1</sup>
	Каспийский пузанок ( <i>Alosa caspia</i> )	0,0083	0,0976 <sup>2</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,0047	0,0754 <sup>1</sup>
	Судак ( <i>Lucioperca</i> )	0,0087	0,0240 <sup>1</sup>
8	Жерех ( <i>Aspius aspius</i> )	0,0039	0,0118 <sup>1</sup>
	Долгинская сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	0,0075	0,1068 <sup>2</sup>
	Жерех ( <i>Aspius aspius</i> )	0,0067	0,0578 <sup>1</sup>
14	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0034	0,0249 <sup>1</sup>
	Каспийский пузанок ( <i>Alosa caspia</i> )	0,0030	0,0245 <sup>2</sup>
	Жерех ( <i>Aspius aspius</i> )	0,0145	0,1412 <sup>1</sup>
15	Каспийский пузанок ( <i>Alosa caspia</i> )	0,0124	0,0179 <sup>2</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,0103	0,1042 <sup>1</sup>
	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0766	0,0829 <sup>1</sup>
16	Каспийский пузанок ( <i>Alosa caspia</i> )	0,0055	0,0681
18	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0084	0,1069 <sup>1</sup>
	Каспийский пузанок ( <i>Alosa caspia</i> )	0,0259	0,0613 <sup>2</sup>
	Кефаль ( <i>Mugil cephalus</i> )	0,0730	0,0290 <sup>1</sup>
	Сазан ( <i>Cyprinus carpio</i> )	0,0129	0,1621 <sup>1</sup>

1	2	3	4
20	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	2,0734	46,5045 <sup>1</sup>
	Лещ ( <i>Abramis brama</i> )	0,0211	0,2222 <sup>1</sup>
22	Долгинская сельдь ( <i>Clupea caspia</i> )	н/о	0,0693 <sup>2</sup>
	Сазан ( <i>Cyprinus carpio</i> )	н/о	0,0444 <sup>1</sup>
	Каспийский пузанок ( <i>Alosa caspia</i> )	0,0171	0,0362 <sup>2</sup>
	Жерех ( <i>Aspius aspius</i> )	0,0209	0,1208 <sup>1</sup>
	Вобла ( <i>Rutilus rutilus caspicus</i> )	0,0082	0,0392 <sup>1</sup>
МДУ, мг/кг		0,2	0,2 <sup>1</sup> 2,0 <sup>2</sup>

Примечание. <sup>1</sup> — в морской рыбе; <sup>2</sup> — осетровые, лососевые, сельдевые.

Из данных таблицы 3 в исследуемых образцах мышечной ткани рыб, отобранных во время проведения четвертой экспедиции, наблюдается превышение количества концентрации суммарного содержания  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ГХЦГ изомеров. В вобле точки № 20 в 10,3 раза МДУ, а также в этой точке выявлено высокое суммарное содержание ДДТ и его метаболитов, которое составляет превышение в 232,5 раза МДУ; по этому же показателю в этой точке у леща (*Abramis brama*) отмечено превышение МДУ в 1,1 раза; в точке № 5 сом — в 1,4 раза превышение МДУ. В остальных случаях суммарное содержание  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ГХЦГ изомеров и ДДТ и его метаболитов находится в пределах нормы или не обнаружено.

Из полученных аналитических данных морской ихтиофауны северной части Казахстанского сектора Каспийского моря вытекают следующие выводы:

1. Ряды концентрирования по убыванию на содержание хлорорганических пестицидов, по результатам исследования мышечной ткани рыб, можно распределить в следующем порядке:

– по суммарному содержанию  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -ГХЦГ изомеров Вобла (*Rutilus rutilus caspicus*) > Сельдь (*Clupea caspia*) > Севрюга (*Acipenser stellatus Pall*) > Лещ (*Abramis brama*) > Осетр (*Acipenser guldenstadti Brandt*) > Стерлядь (*Acipenser ruthenus*) > Судак (*Lucioperca*) > Кефаль (*Mugil cephalus*) > Сазан (*Cyprinus carpio*) > Каспийский пузанок (*Alosa caspia*) > Жерех (*Aspius aspius*) > Белоглазка (*Abramis sapa*) > Сом (*Silurus glanis*);

– по суммарному содержанию группы ДДТ и его метаболитов Вобла (*Rutilus rutilus caspicus*) > Сом (*Silurus glanis*) > Лещ (*Abramis brama*) > Стерлядь (*Acipenser ruthenus*) > Осетр (*Acipenser guldenstadti Brandt*) > Сазан (*Cyprinus carpio*) > Жерех (*Aspius aspius*) > Судак (*Lucioperca*) > Каспийский пузанок (*Alosa caspia*) > Белоглазка (*Abramis sapa*) > Сельдь (*Clupea caspia*) > Севрюга (*Acipenser stellatus Pall*) > Берш (*Lucioperca volgensis*) > Кефаль (*Mugil cephalus*) > Бычок (*G. Fluviatilis*).

2. По общему загрязнению хлорорганическими пестицидами, семейства представлены в следующем виде: Карповые (*Cyprinidae*) > Осетровые (*Acipenser*) > Сельдевые (*Clupeidae*) > Окуневые (*Percidae*). Установлено, что семейство Карповых (*Cyprinidae*) представляется перспективными аккумулятивными биоиндикаторами загрязнения морской экосистемы Каспия хлорорганическими пестицидами.

## References

1. Zemkov G.V., Zhuravleva G.F. Abnormal changes of kinetics at cumulative toxicosis in an organism as a criteria of resistance of fish population // Success in modern natural science. — 2004. — № 1. — P. 41–52.
2. Moldavskaya A.A., Zhuravleva G.F. et al. Physiological data provided by the producer of Acipenseridae in modern ecological conditions. Morphofunctional aspects on toxicosis expression in fish (experimental and field studies). — Astrakhan, 2005. — P. 14–16.
3. Fedorov L.A., Yablokov A.V. Postmortem and metabolic peculiarities of hepatobiliary symmetrical multiprocessing system changes when gastric ulcer and chronic exposure of pesticides take place. Pesticides as toxic impact on bio sphere and human being. — M.: Science, 1999. — 462 p.
4. Babkina E.I., Korotova L.G., Shlychkova V.V. Radiation chemical transformation of trace contaminants of organochlorine pesticides in solutions and food stuff. Argumentation on a list of pesticides, which are subject to priority-oriented in the external entity // Meteorology and hydrolog. — 1993. — № 7. — P. 35–43.
5. Lepine F.L. Effects of ionizing radiation on pesticides in a food irradiation perspective: A bibliographic review // J. Agric. Food Chem. — 1991. — Vol. 39. — P. 2112–2118.
6. Lepine F.L., Brochu F. et al. Gamma-Irradiation-induced degradation of DDT and its metabolites in organic solvents // J. Agric. Food Chem. — 1994. — Vol. 42. — P. 2012–2016.