

**А.В. Мокиенко,  
Е.М. Никипелова,  
К.К. Цимбалюк\*,  
Л.Б. Солодова,  
М.В. Шевченко**

## **ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ РАПЫ И ПЕЛОИДОВ ШАБОЛАТСКОГО (БУДАКСКОГО) ЛИМАНА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫМИ БИФЕНИЛАМИ (ПХБ)**

*Государственное учреждение «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Министерства здравоохранения Украины»*

*г. Одесса*

*Украинский научный центр экологии моря*

*Министерства экологии и природных ресурсов Украины\**

*г. Одесса*

**Ключевые слова:** лиман, пелоиды, полихлорированные бифенилы

**Key words:** estuary, pelloids, polychlorinated biphenyls

**Резюме.** Представлена характеристика антропогенного забруднення донних відкладень (пелоїдів) Шаболатського (Будакського) лиману поліхлорованими біфенілами (ПХБ). Встановлено, що вміст ПХБ не перевищує нормативні рівні. Разом з тим, донні відкладення лиману слід розглядати як джерело вторинного забруднення рапи ПХБ.

**Summary.** Description of anthropogenic contamination of bottom deposits (pelloids) of Shabolatsky (Budaksky) estuary with polychlorinated biphenyls (PCBs) is presented. It is established that PCBs content does not exceed standard levels. At the same time, bottom deposits of estuary should be considered as a source of secondary pollution of brine with PCBs.

Согласно Стокгольмской Конвенции о стойких органических загрязнителях (май 2001 года), которую Украина ратифицировала в апреле 2007 года, к наиболее опасным для человека и окружающей среды относятся 12 хлорорганических соединений (так называемая «грязная дюжина»), в том числе полихлорированные бифенилы (ПХБ), которые используются в качестве диэлектрических масел в трансформаторах и конденсаторах.

Главным источником загрязнения пресноводных и морских водоемов полихлорбифенилами являются промышленные сточные воды. ПХБ попадают в водную среду со стоками техногенного происхождения, с утечками и выбросами водного транспорта, с атмосферными переносами. Нерастворимые в рапе ПХБ в лимане находятся во взвешенном состоянии и постепенно оседают в донные отложения, где и происходит их накопление. Полихлорбифенилы устойчивы в окружающей среде, малорастворимы в воде, концентрируются в иловых отложениях водоемов, небольшая часть их подвергается биотрансформации микроорганизмами и водорослями. Поэтому содержание ПХБ в донных отложениях можно рассматривать как интегрированную во времени сумму техногенного воздействия на лиманную акваторию [1].

Эколого-гигиеническая значимость этих контаминантов несомненна, о чем говорят конспективно приведенные ниже данные литературы.

В результате антропогенной нагрузки наблюдается постепенная деградация грязевых месторождений вследствие сбросов неочищенных вод промышленными предприятиями и объектами жилищно-коммунального хозяйства, эксплуатации железнодорожного и автомобильного транспорта, перестройки населенных мест без соблюдения отраслевых правил и норм. В связи с этим проблема охраны и рационального использования месторождений пелоидов с каждым годом становится все более актуальной.

Учитывая вышеизложенное, цель настоящей работы состояла в анализе данных литературы о биологических эффектах ПХБ и оценке уровней антропогенного загрязнения пелоидов причерноморского Шаболатского (Будакского) лимана этими загрязнителями. Следует отметить, что до настоящего времени исследования ПХБ в пелоидах как этого объекта, так и других лиманов, не проводились, несмотря на широкое применение пелоидов в санаторно-курортной практике, в данном случае в санаториях смт. Сергеевка (Белгород-Днестровский район, Одесская область).

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объект исследований - пелоиды лимана. Осуществлены экспедиционные выезды (март, апрель, июль, сентябрь) с отбором проб пелоидов: точка 1 (Шаболатский лиман), точки 2, 3 (Будакский лиман). В целом проведен отбор 12 проб

рапы и 12 проб пелоидов. Отбор проб проводился в соответствии с [2].

В пробах пелоидов определяли 17 ПХБ – конгинеры с номерами по номенклатуре IUPAC: 8, 18, 31, 52, 49, 44, 66, 101, 110, 149, 118, 153, 138, 170, 174, 177, 180.

Анализ проб выполнен согласно методике [3]. Для анализа пелоидов на содержание ПХБ пробы предварительно лиофильно высушивали на приборе CHRIST ALPHA, гомогенизировали и готовили точные навески на аналитических весах. Навеска пелоидов для определения ПХБ составляла 5г. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета смесью гексан : хлористый метилен 1:1 на протяжении 16 часов, после чего экстракт упаривали на роторном испарителе до 1 мл. Упаренный экстракт очищали от серы и серо-содержащих соединений активированной медью. Очищенный экстракт фракционировали методом колоночной хроматографии на флоризиле, оксиде алюминия и кремния. Элюат, содержащий целевые соединения, упаривали на роторном испарителе до 5 мл, после чего доупаривали до 1 мл в токе азота. Упаренный элюат, содержащий ПХБ, анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на ГХ/МС Alilent 7890A/5975C, оснащенный РTV инжектором, который работает в режиме LVI; метод сбора данных – селективный мониторинг ионов. Для каждого соединения использовали по 3 иона: 1 ион для обсчета и 2 иона подтверждающих.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью работа состоит из двух разделов: аналитического и экспериментального.

#### 1. Аналитический раздел.

Обобщение некоторых данных литературы по биологическим эффектам ПХБ показывает следующее.

О риске предродового воздействия высоких уровней полихлорированных бифенилов (PCBs) и полихлорированных дибензофуранов (PCDFs) говорится в работе [5].

Как известно, в организме человека СОЗ депонируются главным образом в жировой ткани. В работе [7] характеризовали содержание СОЗ в организме и их перераспределение у тучных людей до и после резкой потери веса и сравнивали эти уровни со множеством молекулярных, биологических и клинических параметров. В эксперименте участвовали семьдесят один тучный субъект и 18 худощавых женщин в качестве контроля. Содержание СОЗ (17 диоксинов/фуранов и 18 ПХБ) в различных жировых тканях было подобно, что облегчило оценку

полного их содержания в организме по результатам одной биопсии. Полное содержание СОЗ в организме было в 2 - 3 раза выше у тучных, чем у худощавых лиц. Резкая потеря веса привела к увеличению содержания СОЗ в сыворотке крови в течение 6-12 месяцев и к существенному 15%-ому уменьшению общего содержания ПХБ в организме. Уровни СОЗ сыворотки крови положительно коррелировали с маркерами токсичности печени и параметрами липидов независимо от возраста и индекса массы тела.

Цель работы [11] состояла в исследовании соотношения между концентрацией PCBs в сыворотке крови и ранней потерей беременности у женщин, подвергающихся экстракорпоральному оплодотворению (IVF) с 1994 по 2003 г. Установлено, что PCB-153 в самой высокой концентрации (медиана в жировой ткани 46,2 нг/г) и увеличение суммы всех PCB ( $\Sigma$ PCBs) были связаны со значительным увеличением числа случаев прерванной имплантации: при 95 %-ом доверительном интервале 2,0 (1,2-3,4) для PCB-153 и 1,7 (1,0-2,9) для  $\Sigma$ PCBs. Отмечены тенденции к увеличению прерванных имплантаций для PCB-118 и цитохром-Р450-индуцированного PCBs (уровень = 0,06).

Выявлено влияние экологически релевантной смеси PCBs на генетическую восприимчивость к PCB-вызванной нейротоксичности, связанной с развитием, в генотипах мышей *Syrla2* и *Ahr*, которое состояло в ослаблении распознавания объекта и увеличении интенсивности отказов в лабиринтной пробе Морриса [8].

В обзоре [6] представлен анализ неврологических эффектов PCBs, которые экстенсивно исследованы у людей и у животных. Был сделан акцент на новорожденных и младенцах, хотя исследования взрослых были также проведены. Существует риск влияния даже низких уровней PCBs, переданных зародышу через плаценту, которые могут вызвать длительное неврологическое повреждение. Поскольку PCBs – липофильные вещества, существенное их количество может быть передано младенцам через грудное молоко. Исследования на популяциях, которые потребляли большое количество рыбы Великих озер США, загрязненных СОЗ, включая PCBs, свидетельствуют, что PCBs являются промоторами тонких нейроповеденческих изменений у новорожденных детей, при этом некоторые из этих изменений сохраняются во время детства. Некоторые последовательные наблюдения при рождении состояли в моторной незрелости и гипорефлексии, сниженной психомоторной

деятельности между 6 месяцами и 2 годами. Есть предварительные доказательства, что сверххлорированные PCBs, которые накапливаются в определенной рыбе, связаны с нейроповеденческими изменениями у некоторых новорожденных детей. Из-за ограниченных эпидемиологических исследований эти эффекты не могут быть отнесены полностью к воздействию PCBs. В одном исследовании в целом получены убедительные доказательства, что диоксины, так же как PCBs, вызывают нейроповеденческие эффекты у детей. Те же изменения отмечены у детей, матери которых случайно потребляли растительное масло, загрязненное относительно большим количеством PCBs и хлорированными дибензофуранами (CDFs) во время беременности. Исследования у животных подтверждают эти данные. Нейроповеденческие изменения также наблюдались у крыс и обезьян после предродового и/или послеродового воздействия смеси Aroclor. Обезьяны, подвергнутые постнатально воздействию смесей PCBs однородного состава и концентрации, которые подобны найденным в женском грудном молоке, показали определенные неврологические изменения после прекращения воздействия. Вероятно, орто – замещенные PCBs являются более активными, чем компланарные PCBs, в изменении познавательных процессов. Кроме этого, один эффект наблюдали и у крыс, и у обезьян - дефицит отсроченного пространственного чередования, который был вызван орто - замещенными PCBs как в экспериментальных смесях, так и в коммерческом препарате Aroclors. Изменения в уровнях нейромедиаторов в различных областях мозга также наблюдались у обезьян, крыс и мышей. Из всех наблюдаемых изменений самым последовательным было уменьшение содержания допамина в основных ганглиях и лобной коре, но дальнейшие исследования корреляции PCBs, определенного нейроповеденческого дефицита и специфических нейромедиаторов в определенных областях мозга необходимо продолжить.

Однако в другом, более позднем (2008 г.) обзоре [9] показано: несмотря на почти 30 лет исследования ПХБ и ХОП, следует отметить непоследовательность исследований природы наблюдаемых эффектов и их постоянства в течение долгого времени. В целом, эпидемиологические исследования свидетельствуют прежде всего о незначительных ассоциациях предродового воздействия ПХБ с различиями в нейромоторном развитии, познавательных реакциях и поведенческом дефиците, особенно относительно кон-

троля за импульсом и внимания. Изданные данные о потенциале нейроповеденческой токсичности ХОП (ДДТ/ДДЕ и гексахлорбензена) также ограничены.

Цель исследования [4] состояла в оценке взаимосвязи между кровяным давлением и уровнями общих PCBs, нескольких групп PCBs с общими действиями или структурой, 35 отдельных PCBs и девяти хлорированных пестицидов. Результаты показывают, что концентрации PCBs в сыворотке более значительно связаны с повышением кровяного давления, чем с любым другим фактором, кроме возраста, и что эти отношения применимы и к тем лицам, которые не получали гипотензивную терапию и являются нормотензивными. Связь с кровяным давлением была наиболее сильной для PCBs, у которых два или больше атомов хлора находились в ортоположении.

В корейской работе [10] показаны результаты секвенирования нового вида *Paenibacillus* – подобных бактерий (*Betaproteobacteria*), выделенных из донных отложений, которые обладают способностью окислять бифенилы.

## 2. Экспериментальный раздел.

Существует точка зрения, что незагрязненные пресные воды содержат менее 0,5 нг/л ПХБ, в умеренно загрязненных водах обнаруживают около 50 нг/л и сильно загрязненных — 500 нг/л.

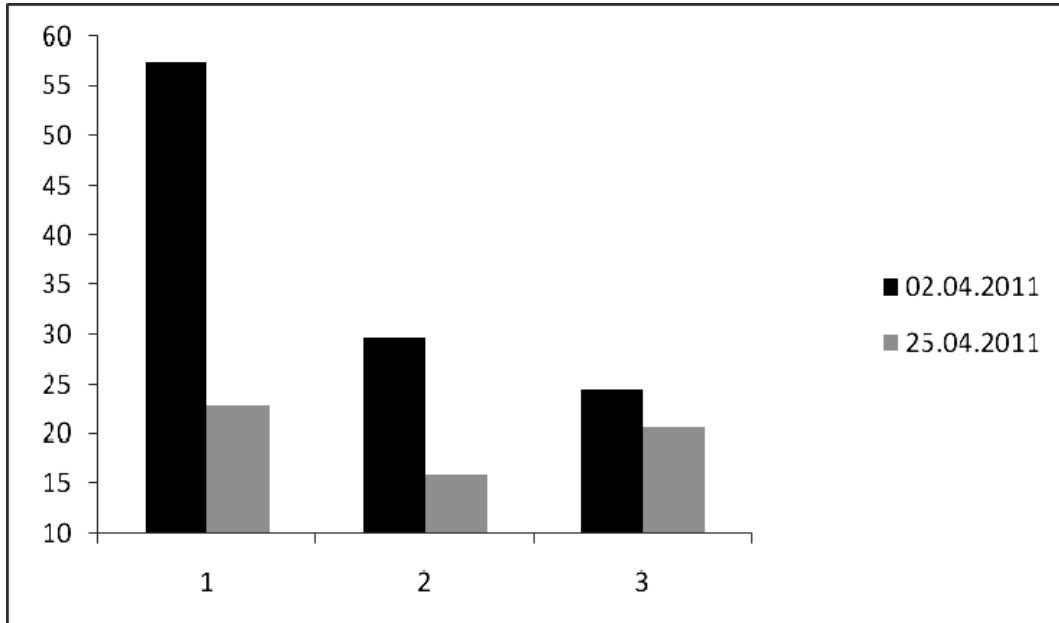
Суммарные концентрации ПХБ в рапе исследованного лимана варьировали в диапазоне от 15,8 до 57,46 нг/л, то есть рапа умеренно загрязнена.

Наблюдалось повышение суммарной концентрации ПХБ в точке 1 из-за высокого содержания ПХБ № 31, 118,101, 110. В свою очередь, ПХБ № 118,101 свидетельствуют о «старом» источнике загрязнения.

Значение ПДК для ПХБ в донных отложениях не установлено. Если ориентироваться на нормированные показатели для почв, ПДК ПХБ для которых составляет 60 нг/г сухой массы, содержание ПХБ в пробах донных отложений не превышают этой ПДК.

Из рис. 1 видно, что суммарная концентрация ПХБ в рапе, отобранной 2 апреля 2011 г., в 1,5 - 2 раза превышает суммарное содержание ПХБ в пробе от 25 апреля того же года. Это позволяет судить о возможном аварийном сбросе сточных вод.

Суммарные концентрации ПХБ в донных отложениях лимана колеблются в диапазоне 9,07 – 12,52 мкг/кг.

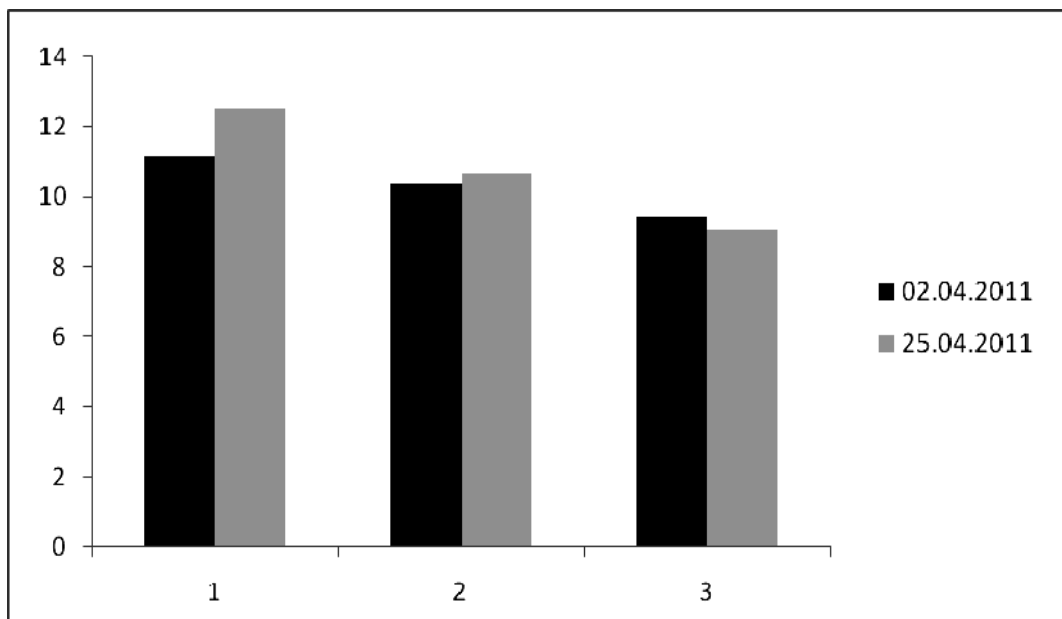


**Рис. 1.** Суммарное содержание ПХБ в рапе состоянием на 02 апреля и 25 апреля 2011 г.

Данные на рис. 2 показывают, что концентрация ПХБ в донных отложениях состоянием на 25.04.2011 г. незначительно превышает содержание ПХБ состоянием на 02.04.2011 г.

Согласно данным рис. 3 можно сделать вывод, что концентрация ПХБ в рапе, отобранной в июле 2011г., превышает содержание ПХБ в про-

бах, отобранных в сентябре 2011г. Тогда как для пелоидов (рис. 4) характерна обратная картина: суммарное содержание ПХБ в донных отложениях состоянием на сентябрь 2011г. незначительно превышает содержание ПХБ состоянием на июль 2011г.



**Рис. 2.** Суммарное содержание ПХБ в донных отложениях лимана состоянием на 2 апреля и 25 апреля 2011 г.

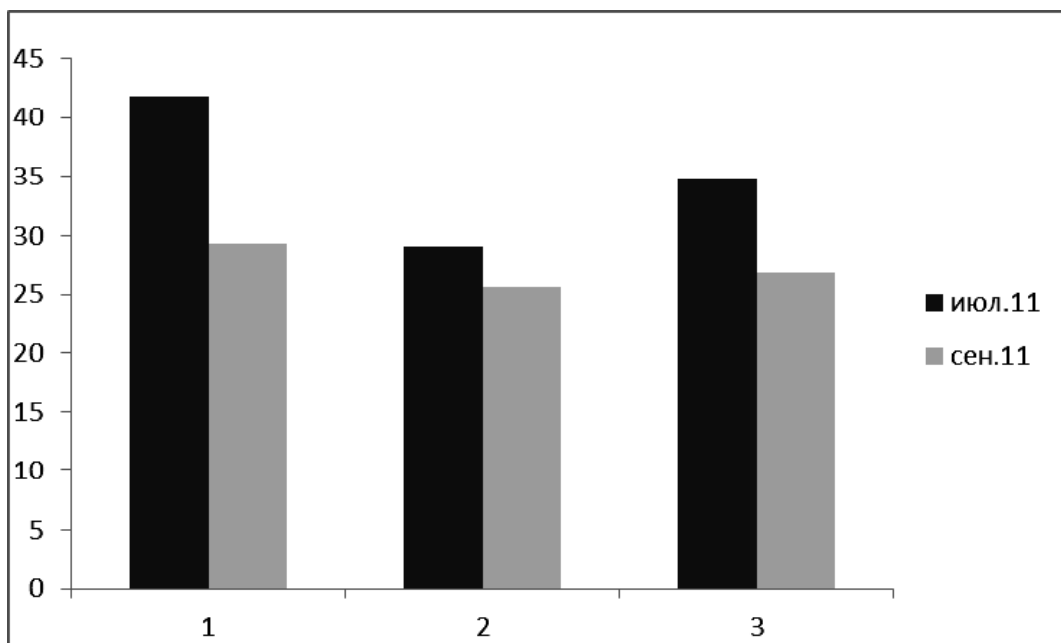


Рис. 3. Суммарное содержание ПХБ в рапе состоянием на июль, сентябрь 2011 г.

Приведенные данные позволяют судить о процессах седиментации ПХБ из рапы в донные отложения лимана, а также рассматривать

данные отложения как источник вторичного загрязнения.

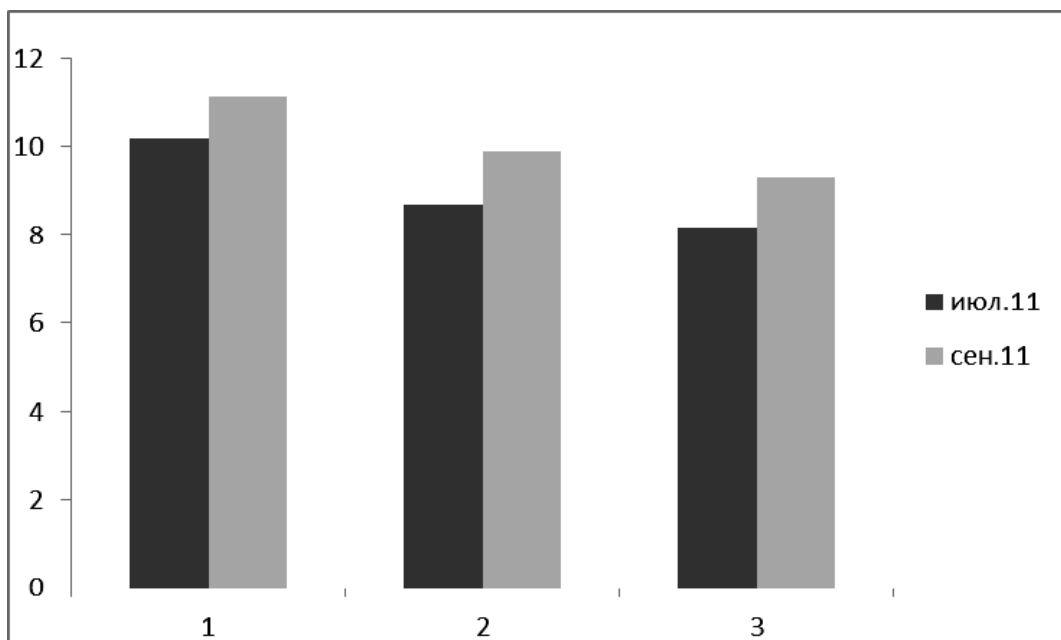


Рис. 4. Суммарное содержание ПХБ в пелоидах состоянием на июль, сентябрь 2011 г.

#### ВЫВОДЫ

1. ПХБ являются значимыми загрязнителями водных объектов, обладающими токсическими и

отдаленными эффектами при воздействии на организм теплокровных животных и человека.

2. По суммарной концентрации ПХБ рапа лимана умеренно загрязнена.
3. Наличие в рапе лимана ПХБ № 118,101 свидетельствует о «старом» источнике загрязнения лимана.
4. Донные отложения по содержанию ПХБ не превышают нормативные уровни.

5. Донные отложения лимана следует рассматривать как источник вторичного загрязнения рапы ПХБ.

6. Полученные данные свидетельствуют о необходимости продолжения мониторинга природных лечебных ресурсов лимана на содержание ПХБ в рапе и пелоидах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Какарека С. В. Стойкие органические загрязнители: источники и оценка выбросов / С.В. Какарека, Т. И. Кухарчик, В. С. Хомич. – Минск: РУП «Минск-типпроект», 2003. – 220 с.
2. Нікіпелова О.М. Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі. Ч.1. Фізико-хімічні дослідження / О.М. Нікіпелова, Л.Б. Солодова. – К.: Укр. видавнича спілка ім. Юрія Липи, 2008. – 100 с.
3. ASTM D5175-91 Standard Test Method for Organohalide Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Water by Microextraction and Gas Chromatography. – 2003.
4. Blood Pressure in Relation to Concentrations of PCB Congeners and Chlorinated Pesticides / A. Goncharov, M. Pavuk, H.R. Foushee [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 2011. – Vol. 119, N 3. – P. 319 – 325.
5. Epidemiologic evidence of relationships between reproductive and child health outcomes and environmental chemical contaminants / D.T. Wigle, T.E. Arbuckle, M.C. Turner [et al.] // *J. Toxicol. Environ. Health. B Crit. Rev.* – 2008. – Vol. 11, N 5-6. – P. 373-517.
6. Faroon O. Effects of polychlorinated biphenyls on the nervous system / O. Faroon, D. Jones, C. de Rosa //

*Toxicol. Ind. Health.* – 2000. – Vol. 16, N 7-8. – P. 305-333.

7. Fate and Complex Pathogenic Effects of Dioxins and Polychlorinated Biphenyls in Obese Subjects before and after Drastic Weight Loss / M.-J. Kim, P. Marchand, C. Henegar [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 2011. – Vol. 119, N 3. – P. 377-383.

8. In Utero and Lactational Exposure to PCBs in Mice: Adult Offspring Show Altered Learning and Memory Depending on Cyp1a2 and Ahr Genotypes / C.P. Curran, D.W. Nebert, M.B. Genter [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 2011. – Vol. 119, N 9. – P. 1286-1293.

9. Korrick S.A. Polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and neurodevelopment / S.A. Korrick, S.K. Sagiv // *Curr. Opin. Pediatr.* – 2008. – Vol. 20, N 2. – P. 198-204.

10. Novel Biphenyl-Oxidizing Bacteria and Dioxygenase Genes from a Korean Tidal Mudflat / T.K. Lee, J. Lee, W.J. Sul [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2011. – Vol. 77. – P. 3888-3891.

11. Serum Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Relation to in Vitro Fertilization Outcomes / J.D. Meeker, A. Maity, S.A. Missmer [et al.] // *Environ. Health Perspect.* – 2011. – Vol. 119, N 7. – P. 1010-1016.

