ГЛАВА 9

БИОТРАНСФОРМАЦИЯ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ (СОЗ) В МОРСКИХ ОРГАНИЗМАХ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ

В.Ю. Цыганков¹

В главе представлены результаты исследований биотрансформации стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) в морских организмах дальневосточных морей России. Показана «типовая» схема распределения исходных и «распавшихся» СОЗ в разных организмах.

Ключевые слова: СОЗ; биотрансформация; распад исходных соединений; морские организмы; дальневосточные моря

¹ Школа биомедицины и Школа естественных наук, Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), 690922, Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10. E-mail: tsig_90@mail.ru

¹ School of Biomedicine and School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, 10 Ajax Bay, Russky Island Vladivostok, Russia, 690922. E-mail: tsig_90@mail.ru

Для цитирования: Цыганков В. Ю. Биотрансформация стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) в морских организмах дальневосточных морей // Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) в Дальневосточном регионе: моря, организмы, человек : монография / В.Ю. Цыганков, М.М. Донец, Н.К. Христофорова [и др.] ; науч. ред. В.Ю. Цыганков. – Владивосток : Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2020. – С. 234–248. – <https://doi.org/10.24866/7444-4891-2/234-248>.

For citing: Tsygankov V. Yu. Biotransformation of persistent organic pollutants (POPs) in marine organisms of the Far Eastern Seas // Persistent organic pollutants (POPs) in the Far Eastern Region: Seas, Organisms, Human : monograph / V.Yu. Tsygankov, M.M. Donets, N.K. Khristoforova [et al.] ; ed. by V.Yu. Tsygankov. – Vladivostok : Publishing House of the Far Eastern Federal University, 2020. – P. 234–248. – <https://doi.org/10.24866/7444-4891-2/234-248>.

CHAPTER 9. Biotransformation of persistent organic pollutants (POPs) in marine organisms of the Far Eastern Seas

V.Yu. Tsygankov¹

In the chapter, the results of studies on the biotransformation of persistent organic pollutants (POPs) in marine organisms in the Russian Far Eastern seas are presents. The "typical" scheme of distribution of the original and "decayed" POPs in different organisms is shown.

Keywords: POPs; biotransformation; decay of the starting compounds; marine organisms; Far Eastern seas

Основные механизмы разрушения органических ксенобиотиков в окружающей среде можно условно разделить на абиотические – фотохимические реакции – и биотические процессы метаболического распада с участием живых организмов.

Фотохимическое разложение ХОП, например ДДТ и ГХЦГ, в молекулах которых содержатся ароматические группы и ненасыщенные связи, происходит в результате поглощения солнечной энергии в ультрафиолетовой и видимых областях спектра [25]:

Многие ксенобиотики, в том числе и стойкие органические загрязняющие вещества, попав в организм, подвергаются биотрансформации и выделяются в виде метаболитов. В основе биотрансформации по большей части лежат энзиматические преобразования молекул. Биологический смысл явления – превращение химического соединения в форму, удобную для выведения из организма, и тем самым, сокращение времени его воздействия.

Метаболизм ксенобиотиков проходит в два этапа (рис. 9.1).

В ходе первого этапа окислительно-восстановительного или гидролитического превращения молекула принимает полярные функциональные группы, что делает ее реакционно-способной и более растворимой в воде. На втором этапе проходят синтетические процессы конъюгации промежуточных метаболитов с эндогенными молекулами, в результате чего образуются полярные соединения, которые выводятся из организма с помощью специальных механизмов экскреции.

Рис. 9.1. Этапы метаболизма ксенобиотиков

Разнообразие каталитических свойств энзимов биотрансформации и их низкая субстратная специфичность позволяет организму метаболизировать вещества различного строения. Вместе с тем, у животных разных видов и человека метаболизм ксенобиотиков проходит далеко не одинаково, поскольку энзимы, участвующие в превращениях этих веществ, часто видоспецифичны.

ГХЦГ в морских животных распадается на промежуточный α -ГХЦГ и более стойкий конечный метаболит 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 (рис. 9.2). Наличие ДДЕ и ДДД будет свидетельствовать о давней циркуляции этих поллютантов в экосистемах и организмах.

Рис. 9.2. Схема метаболических превращения ДДТ в организме животных [4, 9, 27]. 1 – ДДТ; 2 – ДДЕ; 3 – ДДД; 4 – дихлордифенилхлорэтилен; 5 – эпоксид дихлордифенилхлорэтилена; 6 – дихлордифенилхлорэтан; 7 – дихлордифенилэтилен; 8 – дихлордифенилэтанол; 9 – дихлордифенилэтаналь; 10 – дихлордифенилэтановая (дихлордифенилуксусная) кислота

В отличие от ХОП, полихлорированные бифенилы трансформируются по другим схемам (рис. 9.3).

Рис. 9.3. Упрощенная схема метаболизма ПХБ 136 [13]: Nuc – клеточный N- или S-нуклеофил; P450 – цитохром P450 (CYP2Bs) фермент; GST – глутатион-S-трансфераза; UGT – глюкуронозилтрансфераза; SULT – сульфотрансфераза; ДНК-аддукты – соединение какой-либо молекулы с ДНК

Характер и динамика распределения ПХБ в окружающей среде во многом определяются их физическими свойствами, такими как химическая инертность, достаточно высокая плотность паров и способность сорбироваться на частицах. Они устойчивы в окружающей среде, малорастворимы в воде, концентрируются в донных отложениях водоемов, небольшая часть их подвергается биотрансформации микроорганизмами и водорослями. Особенно устойчивы высокохлорированные соединения. По мере включения ПХБ в биологические пищевые цепи происходит прогрессивная потеря низкохлорированных компонентов благодаря их селективной биотрансформации. Поэтому в организмах накапливаются наиболее опасные высокохлорированные ПХБ.

9.1. Биотрансформация СОЗ в организмах дальневосточных морей

Проведенные исследования биотрансформации стойких органических загрязняющих веществ в морских организмах дальневосточных морей России указывают на сходную ситуацию в этих регионах. Как правило в организмах присутствует трансформировавшиеся β - и α -ГХЦГ, ДДД и ДДЕ, высокохлорированные ПХБ.

Как было показано в предыдущих главах, в морских организмах 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 лет назад, что может быть обусловлено локальным, региональным или глобальным загрязнением. Получить представление о локального загрязнения 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. 9.4).

Рис. 9.4. Трансформация СОЗ в донных и пелагических рыбах дальневосточных морей России

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. 9.5, 9.6).

Рис. 9.5. 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%)

Рис. 9.6. Трансформация СОЗ в морских млекопитающих Берингова моря.
А – серый кит: 35% α - и 45% β -ГХЦГ указывают на распад линдана (γ -ГХЦГ – 20%); 75% ДДЕ+ДДД свидетельствует о распаде исходного ДДТ (25%).
Б – тихоокеанский морж: 70% α - и 7% β -ГХЦГ указывают на распад линдана (γ -ГХЦГ – 23%); 66% ДДЕ свидетельствует о распаде исходного ДДТ (34%)

По метаболитам исходных соединений можно также сделать вывод о том, какая смесь СОЗ была использована. Например, при повышенной

концентрации γ -ГХЦГ в организмах и 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 среде говорит об использовании 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% [1].

Обнаружение концентраций ДДЕ и ДДД, которые выше таковой ДДТ (или при отсутствии его) более точно говорит о давнем загрязнении 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 [11].

Что касается ПХБ, то их состав в организмах указывает на селективную биотрансформацию и накопление наиболее опасных высокохлорированных ПХБ (рис. 9.7).

Рис. 9.7. Основные высокохлорированные ПХБ, обнаруженные в морских организмах дальневосточных морей России

9.2. Биотрансформация СОЗ в мире

Во второй половине XX века мировой спрос на продовольствие увеличился с ростом населения мира. Это приводит к интенсификации сельского хозяйства наряду с широким распространением сельскохозяйственных химикатов, включая главным образом пестициды [18]. 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 широким использованием пестицидов [3].

Основное использование пестицидов в сельском хозяйстве и здравоохранении для борьбы с различными вредителями и болезнями, которые поражают человека, началось в Индии. Для достижения этой цели производство основных пестицидов началось 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. В последнее время потребление пестицидов демонстрирует небольшую тенденцию к снижению, вероятно, из-за перехода фермеров в сторону биопестицидов, природных растительных источников и других альтернативных методов [12]. Сегодня Индия считается крупнейшей страной-производителем пестицидов в Азии и двенадцатой в мире с годовым объемом производства 90000 тонн пестицидов [15]. Кроме того, Индия участвует в производстве, использовании и экспорте ХОП в крупных масштабах, таких как ДДТ [20]. В настоящее время в Индии насчитывается более 125 основных крупных и средних производителей и более 500 пестицидных составов [2]. В зависимости от использованных композиций пестицидов в странах устанавливаются гигиенические нормативы исходных и трансформированных соединений в продукции.

В таблице 9.1 для примера указана трансформация исходных соединений в моллюсках и рыбах из разных регионов планеты в зависимости от используемой композиции пестицидов и ПХБ.

**Биотрансформация ХОП и ПХБ в моллюсках и рыбах
из разных районов Мирового океана**

Вид	Регион	Обнаруженные соединения	Источник
Моллюски			
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Адриатическое побережье (Хорватия)	α -, β -, γ -ГХЦГ, p,p' -ДДТ, p,p' -ДДД, p,p' -ДДЕ 105 ПХБ, 114 ПХБ, 118 ПХБ, 123 ПХБ, 156 ПХБ, 157 ПХБ, 167 ПХБ, 170 ПХБ, 189 ПХБ	[16]
<i>Crassostrea gigas</i>	Французское Атлантическое Побережье	Линдан, o,p' -ДДЕ, p,p' -ДДЕ, o,p' -ДДД, p,p' -ДДД, o,p' -ДДТ, p,p' -ДДТ 101 ПХБ, 118 ПХБ, 138 ПХБ, 153 ПХБ, 180 ПХБ	[17]
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Тунис	o,p' -ДДЕ, p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД, o,p' -ДДТ 101 ПХБ, 118 ПХБ, 138 ПХБ, 153 ПХБ, 180 ПХБ	[5]
<i>Adamussium colbecki</i>	Море Росса, Антарктида	Тетра-ХБ, Пента-ХБ, Гекса-ХБ, Гепта-ХБ	[10]
<i>Crassostrea virginica</i> , <i>Mytilus galloprovincialis</i> , <i>Mytilus trossulus</i> , and <i>Mytilus californianus</i>	Тихоокеанское побережье США	o,p' -ДДЕ, p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД, o,p' -ДДТ	[24]
<i>Perna viridis</i>	Индонезия	p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД, p,p' -ДДТ	[7]
<i>Crassostrea rivularis</i>	Китай	α -, β -, γ -ГХЦГ, p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД, o,p' -ДДТ, p,p' -ДДТ	[8]
Рыбы			
Пресноводные виды рыб	Индия	β -ГХЦГ, p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД, p,p' -ДДТ	[23]
<i>Pseudotolithus senegalensis</i> , <i>Mugil cephalus</i> , <i>Sphyrna pascatorum</i>	Нигерия	β -ГХЦГ, p,p' -ДДД	[26]
<i>Oreochromis mossambicus</i> , <i>Clarias gariepinus</i>	Южная Африка	α -, β -ГХЦГ, p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД, p,p' -ДДТ	[6]
Промысловые виды рыб	Китай	β -ГХЦГ, p,p' -ДДТ 101 ПХБ	[21]
<i>Chitala chitala</i> , <i>Channa striata</i> , <i>Rita rita</i> , <i>Clupisoma gaura</i> , <i>Sperata seenghala</i> , <i>Wallago attu</i> , <i>Cirrhinus mrigala</i> , <i>Catla catla</i> , <i>Cyprius carpio</i> , <i>Labeo rohita</i> , <i>Labeo dyocheilus</i> , <i>Cirrhinus reba</i>	Пакистан	α -, β -ГХЦГ, p,p' -ДДТ, p,p' -ДДЕ Гекса-ХБ, Тетра-ХБ, Три-ХБ	[22]
<i>Salmo salar</i>	Норвегия	α -, γ -ГХЦГ 28 ПХБ, 52 ПХБ, 101 ПХБ, 138 ПХБ, 153 ПХБ, 180 ПХБ	[19]
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i> , <i>O. kisutch</i> , <i>O. nerka</i> , <i>O. keta</i> , <i>Salmo salar</i>	Канада	β -, γ -ГХЦГ, p,p' -ДДЕ, p,p' -ДДД Пента-ХБ, Тетра-ХБ	[14]

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).

9.3. Заключение

Хлорорганические соединения выявляются в основном в «распавшейся» форме, что говорит о выводе этих токсикантов из промышленного и сельскохозяйственного оборота. Наличие ПХБ в организмах дальневосточных морей вероятно 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.

9.4. Список литературы

1. Лобов, В.П. Пестициды. / В.П. Лобов, Г.А. Ефимов. – Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 276 с.
2. Abhilash, P.C. Pesticide use and application: An Indian scenario / P.C. Abhilash, N. Singh // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 165. – No. 1–3. – P. 1–12.
3. Atapattu, S.S. Agriculture in South Asia and its implications on downstream health and sustainability: A review / S.S. Atapattu, D.C. Kodituwakku // Agricultural Water Management. – 2009. – V. 96. – No. 3. – P. 361–373.

4. ATSDR. Toxicological profile for DDT, DDE, DDD / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). – Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2002.
5. Barhoumi, B. Assessment of pollution in the Bizerte lagoon (Tunisia) by the combined use of chemical and biochemical markers in mussels, *Mytilus galloprovincialis* / B. Barhoumi, K.L. Menach, C. Clérandeau [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2014. V. 84. – P. 379–390.
6. Buah-Kwofie, A. Bioaccumulation and risk assessment of organochlorine pesticides in fish from a global biodiversity hotspot: iSimangaliso Wetland Park, South Africa / A. Buah-Kwofie, M.S. Humphries, L. Pillay // *Science of The Total Environment*. – 2018. – V. 621. – P. 273–281.
7. Dwiyitno. Accumulation patterns of lipophilic organic contaminants in surface sediments and in economic important mussel and fish species from Jakarta Bay, Indonesia / Dwiyitno, L. Dsikowitzky, I. Nordhaus [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2016. – V. 110. – P. 767–777.
8. Gan, J.L. Distribution and change of DDT and HCH levels in oysters (*Crassostrea rivularis*) from coast of Guangdong, China between 2003 and 2007 / J.L. Gan, X.P. Jia, T. Jia [et al.] // *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. – 2009. – V. 44. – P. 817–822.
9. Gold, B. Metabolism of a DDT metabolite via a chloroepoxide / B. Gold, T. Leuschen, G. Brunk, R. Gingell // *Chemico-Biological Interactions*. – 1981. – V. 35. – P. 159–176.
10. Grotti, M. Retrospective biomonitoring of chemical contamination in the marine coastal environment of Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica) by environmental specimen banking / M. Grotti, S. Pizzini, M.L. Abemoschi [et al.] // *Chemosphere*. – 2016. – V. 165. – P. 418–426.
11. Grung, M. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China — A review / M. Grung, Y. Lin, H. Zhang [et al.] // *Environment International*. – 2015. – V. 81. – P. 87–97.
12. Gupta, P. Pesticide exposure – Indian scene / P. Gupta // *Toxicology*. – 2004. – V. 198. – No. 1–3. – P. 83–90.
13. Kania-Korwel, I. Chiral polychlorinated biphenyls: absorption, metabolism and excretion – a review / I. Kania-Korwel, H.-J. Lehmler // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2016. – V. 23. – P. 2042–2057.
14. Kelly, B.C. Flesh residue concentrations of organochlorine pesticides in farmed and wild salmon from British Columbia, Canada / B.C. Kelly,

M.G. Ikonou, D.A. Higgs [et al.] // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2011. – V. 30. – P. 2456–2464.

15. Khan, M.J. Use of pesticides and their role in environmental pollution / M.J. Khan, M.S. Zia, M. Qasim // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. – 2010. – V. 72. – P. 122–128.

16. Kljaković-Gašpić, Z. Biomonitoring of organochlorine compounds and trace metals along the Eastern Adriatic coast (Croatia) using *Mytilus galloprovincialis* / Z. Kljaković-Gašpić, S. Herceg-Romanić, D. Kožul, J. Veža // *Marine Pollution Bulletin*. – 2010. – V. 60. – P. 1879–1889.

17. Luna-Acosta, A. Persistent organic pollutants in a marine bivalve on the Marennes-Oléron Bay and the Gironde Estuary (French Atlantic Coast)—Part 1: Bioaccumulation / A. Luna-Acosta, H. Budzinski, K. Le Menach [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2015. – V. 514. – P. 500–510.

18. Merrington, G. Agricultural pollution: environmental problems and practical solutions / G. Merrington, L.W. Nfa, R. Parkinson, M. Redman, L. Winder. – Taylor & Francis, 2004. – 264 p.

19. Nostbakken, O.J. Contaminant levels in Norwegian farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) in the 13-year period from 1999 to 2011 / O.J. Nostbakken, H.T. Hove, A. Duinker [et al.] // *Environment International*. – 2015. – V. 74. – P. 274–280.

20. Pozo, K. Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers / K. Pozo, T. Harner, S.C. Lee [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2011. – V. 159. – No. 2. – P. 646–653.

21. Qian, Z. Indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in seafood from Xiamen (China): levels, distributions, and risk assessment / Z. Qian, F. Luo, C. Wu [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – V. 24. – P. 10443–10453.

22. Robinson, T. Concentrations and patterns of organochlorines (OCs) in various fish species from the Indus River, Pakistan: A human health risk assessment / T. Robinson, U. Ali, A. Mahmood [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2016. – V. 541. – P. 1232–1242.

23. Samidurai, J. Levels of organochlorine pesticide residues in fresh water fishes of three bird sanctuaries in Tamil Nadu, India / J. Samidurai, M. Subramanian, D. Venugopal // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – V. 26. – P. 1983–1993.

24. Sericano, J.L. Temporal trends and spatial distribution of DDT in bivalves from the coastal marine environments of the continental United States, 1986–2009 / J.L. Sericano, T.L. Wade, S.T. Sweet [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. – 2014. – V. 81. – P. 303–316.

25. Tanabe, S. Contamination by Persistent Toxic Substances in the Asia-Pacific Region / S. Tanabe // *Persistent Organic Pollutants in Asia: Sources, Distributions, Transport and Fate*. – A. Li, S. Tanabe, G. Jiang, J.P. Giesy and P.K.S. Lam (Editors). – *Developments in Environmental Science*. – 2007. – V. 7. – P. 773–817.

26. Unyimadu, J.P. Levels of Organochlorine Pesticides in Brackish Water Fish from Niger River, Nigeria / J.P. Unyimadu, O. Osibanjo, J.O. Babayemi // *Journal of Environmental and Public Health*. – 2018. – V. 2018. – P. 1–9.

27. Walker, C.H. Variation in the intake and elimination of pollutants Organochlorine insecticide / C.H. Walker // *Persistent organic pollutants*. – N.-Y.: Academic Press, 1975. – P. 73–131.