



Биология и экология гидробионтов

УДК 597:504.5:661.16(262.54)

АККУМУЛЯЦИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ В РЫБАХ АЗОВСКОГО МОРЯ ЗА ПОСЛЕДНЕЕ ДЕСЯТИЛЕТИЕ

© 2019 Л. И. Короткова, И. В. Кораблина, Т. О. Барабашин

*Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»),
 Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), Ростов-на-Дону 344002, Россия
 E-mail: korablina_i_v@azniirkh.ru*

Аннотация. Представлены результаты многолетних исследований накопления хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ), тяжелых металлов и мышьяка в мышцах, печени и гонадах основных промысловых видов рыб Азовского моря (бычок-кругляк *Neogobius melanostomus*, судак *Sander lucioperca*, пиленгас *Planiliza haematocheila*, тарань *Rutilus heckelii*, хамса *Engraulis encrasicolus*) за период с 2009 до 2018 г. Определение ХОП, ПХБ, тяжелых металлов и мышьяка проводили в соответствии с методиками, разработанными в Азово-Черноморском филиале ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»). Из определяемых ХОП в пробах идентифицированы основные продукты трансформации пестицида дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ) — дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтана (ДДД), сам препарат ДДТ не был обнаружен. Содержание изомеров гексахлорциклогексана (α -, γ -, β -ГХЦГ) в общей сумме ХОП находилось или ниже предела определения, или было незначительно (2–3 %). Из конгенов полихлорированных бифенилов в органах исследованных рыб найдены в различных вариациях стойкие и опасные пента-, гекса- и гептахлорбифенилы, среди которых обнаружены диоксиноподобные конгены. Обнаруженные в органах промысловых рыб концентрации ХОП и ПХБ не превышали величины допустимого уровня (ДУ), предусмотренного СанПиН. Уровни накопления тяжелых металлов и мышьяка низкие, за исключением единичных случаев превышения ДУ.

Ключевые слова: Азовское море, промысловые рыбы, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, тяжелые металлы, мышьяк

ACCUMULATION OF PRIORITY POLLUTANTS IN THE FISH OF THE AZOV SEA OVER THE LAST DECADE

L. I. Korotkova, I. V. Korablina, T. O. Barabashin

*Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI “VNIRO”),
 Azov-Black Sea Branch of the FSBSI “VNIRO” (“AzNIIRKH”), Rostov-on-Don 344002, Russia
 E-mail: korablina_i_v@azniirkh.ru*

Abstract. Results of long-term studies on the accumulation of organochlorine pesticides (OCP), polychlorinated biphenyls (PCB), heavy metals and arsenic in muscles, liver and gonads of the main commercial fish species of the Azov Sea (round goby *Neogobius melanostomus*, zander *Sander lucioperca*, so-iuy mullet *Planiliza haematocheila*, roach *Rutilus heckelii*, and anchovy *Engraulis encrasicolus*) are presented for the period from 2009 to 2018. Evaluation of OCP, PCB, heavy metals and arsenic was carried out in accordance with the techniques developed in the Azov-Black Sea Branch of the FSBSI “VNIRO” (“AzNIIRKH”). Out of the organochlorine pesticides under investigation, only the breakdown products of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), such as dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) and dichlorodiphenyldichloroethane (DDD), were found in the samples; the DDT was not detected. The content of hexachlorocyclohexane isomers (α -, γ -, β -HCH) in the total amount of OCP was either below the limit of determination, or insignificant (2–3 %). Out of congeners of polychlorinated biphenyls in the organs of the investigated fish, persistent and dangerous penta-, hexa- and heptachlorobiphenyls were present in different variations, among which dioxin-like congeners were found. The concentrations of OCP and PCB found in the organs of commercial fishes did not exceed the allowable levels (AL) provided by Sanitary Rules and Norms (SanPiN). Accumulation levels of heavy metals and arsenic were low, aside from isolated cases when allowable levels were exceeded.

Keywords: Azov Sea, commercial species, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, heavy metals, arsenic

ВВЕДЕНИЕ

Из приоритетных загрязняющих веществ по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности и распространенности) для Азовского моря характерны хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), ряд тяжелых металлов (ртуть, свинец, кадмий) и мышьяк. В результате процессов абсорбции, распределения и биоконцентрации данных соединений происходит их аккумуляция в тканях гидробионтов, сопровождающееся в ряде случаев их специфическим токсическим действием.

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) оказывают токсическое воздействие на водные организмы при более низких концентрациях, чем многие другие загрязняющие вещества. Даже концентрации хлорорганических соединений в воде, не превышающие предельно допустимые концентрации для рыбохозяйственных водоемов (10 нг/л) [1], вызывают патологические нарушения в организме рыб и других гидробионтов: нарушается воспроизводительная функция рыб, увеличивается частота злокачественных новообразований и ряда других патологий [2, 3]. Отмечено возрастание токсических эффектов в случае одновременного присутствия ХОП и пестицидов других классов [4]. Имеются данные о губительном характере действия ХОП и тяжелых металлов, которое приводит к необратимым морфоструктурным изменениям внутренних органов рыб [5]. Особую опасность представляет

способность ПХБ (как и диоксинов) к синергизму, то есть к усилению токсических свойств другого токсиканта. Так, присутствие ПХБ одновременно с ДДЕ усиливает токсический эффект каждого из токсикантов, а также способно замедлить скорость разложения ДДТ.

Потребляя гидробионтов из водоемов, загрязненных ХОП и ПХБ, человек как высшее звено пищевой цепи аккумулирует эти соединения в своем организме. ХОП и ПХБ влияют на такие биологические системы организма человека, как иммунная, нервная, пищеварительная и эндокринная, на органы слуха, дыхания, репродуктивную функцию. Диоксиноподобные ПХБ обладают канцерогенным, тератогенным, эмбриотоксическим, мутагенным действием и способны наносить вред человеку, сельскохозяйственным, диким животным и окружающей среде в очень низких концентрациях. Главная опасность диоксиноподобных ПХБ даже не столько в их острой токсичности, сколько в кумулятивном действии и отдаленных последствиях. Поступление этих веществ в организм инициирует множество клеточных, тканевых и системных ответов, в результате чего возникают необратимые патологические изменения [6, 7].

Являясь верхним уровнем трофической структуры водной экосистемы, рыбы аккумулируют металлы в своем организме в течение всего жизненного цикла, отражая тем самым картину загрязнения водоема. Биологическое накопление тяжелых металлов определяется их концентрацией в организме рыб в результате поступления непосредственно из воды или с пищей [8], степень накопления зависит

от видовой принадлежности, возраста, физиологического состояния, типа питания, а также условий среды, в которой формируется доза воздействия [9].

Соединения тяжелых металлов опасны для гидробионтов из-за своей высокой миграционной подвижности, способности накапливаться в живых организмах в высокой концентрации и поражать их, приводя к тяжелому отравлению, поражению центральной нервной системы, печени, почек и других органов за счет ингибирования тиоловых ферментов и биосинтеза белков. Некоторые соединения тяжелых металлов и мышьяка обладают гонадотропным и эмбриотоксическим действием [10]. При остром отравлении соединениями тяжелых металлов (особенно ртути) и мышьяка у рыб может наблюдаться последовательная смена фаз возбуждения и угнетения, усиление и замедление дыхания, нарушение равновесия и координации движений. Рыбы ложатся на бок и гибнут от удушья. Тело погибших рыб покрыто беловатым налетом, отмечаются кровоизлияния в уголках рта, жаберы застойно гиперемированы. Внутренние органы кровенаполнены, обнаруживается некробиоз печеночных клеток, нефроз с тотальным некрозом клубочков и эпителия почечных канальцев [11].

В задачу настоящей работы входило исследование накопления ХОП, ПХБ, тяжелых металлов и мышьяка промысловыми видами рыб.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований служили промысловые виды рыб: бычок-кругляк *Neogobius melanostomus*, судак *Sander lucioperca*, пиленгас *Planiliza haematocheila*, тарань *Rutilus heckelii*, хамса *Engraulis encrasicolus*, выловленные в ходе комплексных экспедиций в Азовском море, проводившихся ежегодно в весенне-летне-осенние периоды с 2009 по 2018 г. Для исследований отбирали самок и самцов с близкими морфометрическими показателями внутри вида. У крупных рыб анализировали печень, гонады и мышцы, взятые от отдельных особей (от 7 до 10 особей), у бычков — мышцы и печень, усредненные по 15 рыбам, у хамсы использовали мышцы из 15 особей. Пробы биоматериала были заморожены и хранились при температуре 25 °С.

За период исследований было отобрано и проанализировано 1780 проб.

Оценка накопления ХОП в пробах рыб дана по сумме концентраций наиболее распространенных

стойких хлорорганических пестицидов: изомеров гексахлорциклогексана (α -, γ -, β -ГХЦГ) и метаболитов 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ): дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтана (ДДД) и их изомеров (2,4-ДДЕ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 2,4-ДДД, 2,4-ДДТ). С 1989 по 2009 г. полихлорбифенилы определяли по смесевому препарату Арохлор 1254 (АХ-1254), с 2010 г. — по сумме конгенеров ПХБ: 28, 29, 44, 47, 49, 52, 87, 98, 99, 101, 105, 110, 118, 138, 153, 156, 157, 167, 180 — обозначения по системе ИЮПАК [12].

Все методики, использованные в данном исследовании, разработаны в Азово-Черноморском филиале ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») [13]. Аттестация методик проведена в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Методики включены в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга. Свидетельства аттестации методик выданы ФГБУ «Гидрохимический институт» (г. Ростов-на-Дону) и ФБУ «Ростовский центр стандартизации и метрологии», имеющими лицензию на проведение аттестации методик количественного химического анализа.

Анализ проб гидробионтов на содержание ХОП проводили с использованием метода газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» («Хроматэк», Россия), оснащенном детектором по захвату электронов [14].

Анализ на содержание ПХБ проводили с использованием хроматомасс-спектрометрической системы, включающей газовый хроматограф и масс-спектрометрический детектор высокого разрешения (GCMS-2010 Plus «Shimadzu», Япония) [15]. Оба прибора оснащены капиллярной колонкой с фазой Equity™ — 5, 30 м × 0,25 мм.

Оценка уровня накопления тяжелых металлов проводилась по трем элементам (свинец, кадмий, ртуть), также во всех промысловых видах рыб определялся мышьяк. Метод анализа — атомная абсорбция в двух модификациях: с электротермической атомизацией [16, 17] и «холодного пара» [18]. Приборное обеспечение исследований — атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 МД («Люмэкс», Санкт-Петербург, Россия) и анализатор ртути «Юлия-5К» («Метрология+», Казань, Россия).

Согласно методикам, концентрации ХОП и ПХБ приведены в мкг/кг сырой массы, тяжелых металлов и мышьяка — в мг/кг сырой массы.

Безопасность уровней накопления ХОП и ПХБ в органах рыб оценивали по санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01» (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пиленгас *Planiliza haematocheila*. Изучение накопления ХОП в органах пиленгаса в течение 2009–2018 гг. показало, что концентрации пестицидов изменялись в очень широких пределах: в печени — от 5,9 до 297,0 мкг/кг, в гонадах — от 0,7 до 138,5 мкг/кг, в мышцах — от 0,6 до 100,0 мкг/кг сырой массы (табл. 2).

Таблица 1. Допустимые уровни накопления токсикантов в различных органах рыб, мкг/кг сырой массы

Table 1. Allowable levels for accumulation of toxicants in different fish organs, µg/kg of wet weight

Показатели / Indicators	Объекты исследований / Test items		
	Мышцы / Muscles	Печень / Liver	Гонады / Gonads
Свинец / Lead	1000	1000	1000
Кадмий / Cadmium	200	700	1000
Мышьяк / Arsenic	5000	ДУ не установлен Allowable level not defined	1000
Ртуть / Mercury	500	500	200
ГХЦГ (α-, γ-, β-изомеры) НСН (α-, γ-, β-isomers)	200	1000	200
ДДТ и его метаболиты DDT and its metabolites	200	3000	2000
Полихлорированные бифенилы Polychlorinated biphenyls	2000	5000	2000

Таблица 2. Концентрации ХОП и ПХБ в органах пиленгаса, выловленного в Азовском море в 2009–2018 гг., мкг/кг сырой массы (P = 0,95)

Table 2. Concentrations of OCP and PCB in organs of so-iuy mullet, caught in the Azov Sea in 2009–2018, µg/kg of wet weight (P = 0.95)

Год Year	ХОП / OCP			ПХБ / PCB		
	Мышцы Muscles	Печень Liver	Гонады Gonads	Мышцы Muscles	Печень Liver	Гонады Gonads
2018	0,7–3,8	15,0–75,9	1,4–3,6	<1,0	6,3–22,5	<1,0–3,6
2016	1,6–2,0	3,3–29,6	73,0	<1,0	<1,0	<1,0–20,6
2015	0,7–1,1	25,8–37,1	7,8–11,0	<1,0	<1,0–23,4	<1,0
2014	0,6–100,0	61,7–156,5	0,7–138,5	<1,0	<1,0–11,5	<1,0
2013	3,0–47,0	104,6–131,0	3,1–25,5	<1,0	24,8–27,0	<1,0
2012	2,0–2,8	5,9–33,1	1,1–10,1	<1,0	<1,0	<1,0
2011	12,7–19,3	194,0–297,0	3,2–43,6	<1,0	15,0–29,0	<1,0
2010	3,7–27,7	17,5–117,8	0,9–46,7	<1,0	4,8–22,3	6,3–8,4
2009	3,4	25,5	18,3	<1,0	<1,0	<1,0

На рис. 1 представлены средние концентрации ХОП в печени и гонадах пиленгаса, выловленного в Азовском море в 2009–2018 гг.

Ярко выраженные закономерности во временной динамике содержания ХОП в органах пиленгаса отсутствуют: от года к году происходит то увеличение, то снижение среднего содержания пестицидов.

Это объясняется тем, что на биоаккумуляцию загрязняющих веществ влияют многие факторы: содержание липидов в рыбе, уровень трофности, физиологическое состояние, видовой состав, возраст, масса, уровень загрязненности среды обитания и др. [19]. Исследования [20] по накоплению ХОП органами пиленгаса также подтверждают, что

концентрации пестицидов хорошо коррелируют с массой рыб. Нами были исследованы органы самок пиленгаса с одинаковой стадией зрелости гонад, но различной массой тела. Полученные результаты показали, что чем больше масса рыб, тем выше накопление ХОП в ее органах (рис. 2).

Предыдущие исследования выявили и существенное влияние различного физиологического состояния рыб (до и после нереста) на момент их вылова: содержание ХОП в печени, гонадах и мышцах рыб до нереста почти вдвое больше, чем в отнерестившихся рыбах [20]. Также отмечено различие в накоплении ХОП в органах самцов и самок пиленгаса с одинаковой массой тела и одинаковой стадией зрелости гонад (III–IV). В наибольшей степени это различие отмечено для

печени и гонад: в печени самцов концентрации в среднем в 1,4–5,6 раза выше, чем в печени самок. Концентрации ХОП в гонадах у этих же самок, наоборот, более чем в 15 раз выше, чем у самцов, в мышцах — практически одинаковы.

Обнаружено отличие в накоплении ХОП рыбами из разных мест вылова. Так, у рыб, выловленных в восточном районе собственно моря, концентрации ХОП в мышцах и гонадах в 2 раза, в печени — более чем в 3 раза выше по сравнению с рыбами из Таганрогского залива.

В 2009 г. накопление ХОП в печени пиленгаса оказалось самым низким за последние 10 лет, однако исследуемые особи имели и самую маленькую массу (0,30–0,44 кг). Однако исследования по выявлению связи между показателями физиологического состояния пиленгаса и уровнем накопления в органах ХОП, проведенные в 2009 г. совместно со специалистами отдела генетики и здоровья рыб Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), показали, что даже столь невысокий уровень содержания ХОП может вызывать патологические изменения в органах рыб [19]. Более ранние исследования (2006 г.) также выявили связь между показателями физиологического состояния пиленгаса и уровнем накопления ХОП в его органах [21]. Результаты работ, выполненных совместно с сотрудниками отдела генетики и здоровья рыб Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), подтвердили более ранние их исследования, указывающие на взаимосвязь изменений в репродуктивных органах с накоплением в рыбах гонадотоксических факторов, одним из которых явилась аккумуляция ДДТ [22]. Гистопатологические изменения в печени рыб некоторые авторы [23] также связывают с накоплением ХОП в их печени.

В рассматриваемый период в проанализированных пробах пиленгаса концентрации ХОП не превышали ДУ. Из определяемых пестицидов в пробах были идентифицированы основные продукты трансформации пестицида ДДТ — ДДЕ и ДДД. Сам препарат ДДТ не обнаружен, что характеризует накопление ХОП в органах пиленгаса как давнее (хроническое). Суммарное содержание изомеров ГХЦГ (α -, γ -, β -изомеры) в общей сумме ХОП незначительно (2–3 %).

В период с 2009 по 2018 г. концентрации ПХБ в печени пиленгаса варьировали в диапазоне от <1,0 до 29,0 мкг/кг; в 2010, 2016 и 2018 гг. в гонадах —

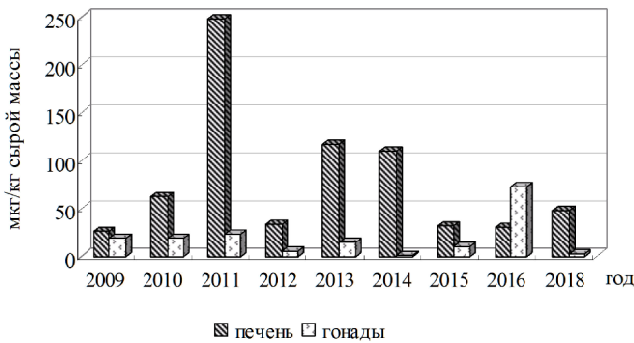


Рис. 1. Средние концентрации ХОП в печени и гонадах пиленгаса, выловленного в Азовском море в 2009–2018 гг., мкг/кг сырой массы

Fig. 1. Average concentrations of OCP in the liver and gonads of so-iuy mullet, caught in the Azov Sea in 2009–2018, $\mu\text{g}/\text{kg}$ of wet weight

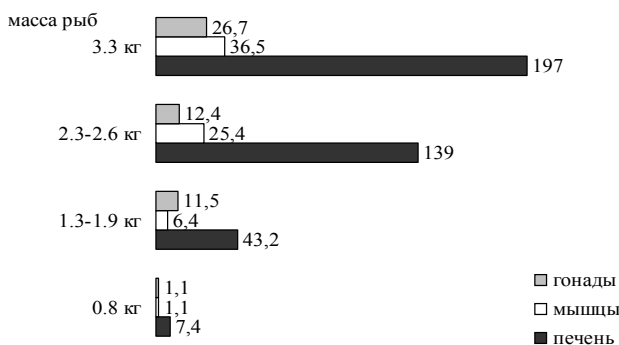


Рис. 2. Средние концентрации хлорорганических пестицидов (ХОП) в органах самок пиленгаса в зависимости от массы рыб, мкг/кг сырой массы

Fig. 2. Average concentrations of organochlorine pesticides (OCP) in the organs of so-iuy mullet females in relation to the fish weight, $\mu\text{g}/\text{kg}$ of wet weight

от <1,0 до 20,6 мкг/кг сырой массы, в мышцах они находились ниже предела определения (<1,0 мкг/кг). Наиболее высокие концентрации ПХБ в печени пиленгаса отмечены в 2011 и 2013 гг. (29,0 и 27,0 мкг/кг, соответственно), самые низкие — в 2012 и 2016 гг. Обнаруженные концентрации ПХБ не превышали ДУ, определенные СанПиН. В составе ПХБ обнаружены конгенеры 87, 99, 101, 110, 138, 153, 180 и диоксиноподобный конгенер 118.

В тот же период наблюдений содержание ртути в органах пиленгаса находилось в узком диапазоне от <0,005 до 0,035 мг/кг сырой массы с максимумом в печени рыб, выловленных в летний период 2013 г. в собственно море. Накопление мышьяка составило <0,50–3,9 мг/кг с максимумом в гонадах самцов, выловленных в летний период 2016 г. в собственно море. В мышцах самцов пиленгаса, выловленных в весенний период 2016 г. в районе косы Ачуево, уровень накопления свинца превысил ДУ в 1,3 раза. При отравлении рыбы свинцом характерно потемнение хвостового стебля (симптом нейротоксикоза) и искривление тела. Основным механизмом токсического действия свинца у гидробионтов связан с блокированием тиоловых групп ферментов, участвующих в процессах клеточного метаболизма. Параллельно с этим обнаруживается очаговый некроз паренхимы печени, почек и селезенки, дистрофия мышечных пучков миокарда, хроматолиз нейронов среднего мозга, резорбция половых клеток, гемосидероз в селезенке и почках. В крови снижается количество гемоглобина, эритроцитов и лимфоцитов, отмечается нейтрофилия, а также распад эритроцитов и появление эритробластов с делящимися ядрами. В печени этих же самцов пиленгаса, выловленных в весенний период 2016 г. в районе косы Ачуево, содержание кадмия также было наиболее высоким за весь период наблюдений (0,320 мг/кг).

В целом в период наблюдений 2009–2018 гг. концентрация свинца в органах пиленгаса находилась на низком сопоставимом уровне, за исключением всех показателей в 2013 г. и накопления в мышцах в 2016 г. (рис. 3). Статистически достоверной закономерности в увеличении либо снижении уровней накопления ртути, мышьяка, кадмия, свинца в органах пиленгаса за рассматриваемый период не выявлено.

Бычок-кругляк *Neogobius melanostomus*. Бычок — моллюскоед (до 66 % рациона составляют моллюски), но в его рацион входит также и тюль-

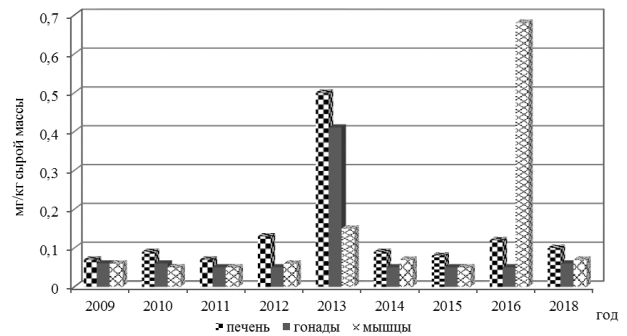


Рис. 3. Средние концентрации свинца в органах пиленгаса, выловленного в Азовском море в 2009–2018 гг., мг/кг сырой массы

Fig. 3. Average concentrations of lead in the organs of so-iuy mullet, caught in the Azov Sea in 2009–2018, µg/kg of wet weight

ка, черви и простейшие. Бычки являются не только ценным промысловым объектом, но и кормом для хищных рыб, поэтому динамика накопления ХОП, ПХБ, тяжелых металлов и мышьяка в бычке представляет особый интерес.

В настоящем сообщении данные результатов анализа на содержание ХОП и ПХБ в печени и мышцах бычка-кругляка представлены с 2011 г. Накопление ХОП в печени бычка в рассматриваемый период исследований намного превышает их содержание в мышцах. Концентрации ХОП в мышцах варьировали в пределах от <0,1 до 6,1, в печени — от 7,6 до 965,0 мкг/кг сырой массы (табл. 3).

Накопление ПХБ в печени бычка-кругляка в 2011–2018 гг. составило 4,8–257,0 мкг/кг сырой массы (табл. 3). В мышцах рыб концентрации ПХБ находились ниже предела определения — <1,0 мкг/кг сырой массы.

В различные годы рассматриваемого периода средние концентрации ХОП и ПХБ в печени рыб составляли, соответственно, 38,7–299,0 и 17,0–83,0 мкг/кг сырой массы (рис. 4).

К 2018 г. накопление ХОП и ПХБ в печени бычка-кругляка снизилось, но это снижение не столь однозначно и характеризуется периодическим уменьшением или увеличением содержания токсикантов. В среднем наиболее высокое содержание пестицидов было отмечено в 2011 г., ПХБ — в 2017 г. (рис. 4). В 2011 г. обнаружены самые высокие концентрации ХОП и ПХБ в печени бычка. Концентрации ХОП в печени рыб из Таганрогского залива составляли 965 мкг/кг (вылов по траверзу порта Таганрог) и 361 мкг/кг (вылов по траверзу пос. Весело-Вознесеновка), в районе косы

Таблица 3. Концентрации ХОП и ПХБ в органах бычка-кругляка, выловленного в Азовском море в 2011–2018 гг., мкг/кг сырой массы ($P = 0,95$)

Table 3. Concentrations of OCP and PCB in the organs of round goby, caught in the Azov Sea in 2011–2018, $\mu\text{g}/\text{kg}$ of wet weight ($P = 0.95$)

Год Year	ХОП / OCP		ПХБ / PCB	
	Мышцы Muscles	Печень Liver	Мышцы Muscles	Печень Liver
2018	<0,1–6,1	7,6–72,2	<1,0	4,8–43,8
2017	0,7–6,0	65,6–406,0	<1,0	28,0–158,0
2016	<0,1	60,6–177,0	<1,0	41,0–99,3
2015	0,8–1,4	73,5–93,6	<1,0	16,3–27,6
2013	0,3–4,4	145–252,3	<1,0	10,0–71,7
2012	0,3–1,8	39,8–219,0	<1,0	12,5–22,6
2011	0,8–6,1	57,2–965,0	<1,0	12,3–257,0

Должанская — 328 мкг/кг сырой массы. Высокое содержание ХОП было зафиксировано в печени рыб, выловленных в 2017 г. в восточном районе собственно моря, — 406,0 мкг/кг сырой массы. Концентрация ПХБ у рыб, выловленных в районе порта Таганрог, — 257,0 мкг/кг, т. е. самая высокая за рассматриваемый период.

Отсутствуют отличия в накоплении ХОП и ПХБ у рыб, выловленных в разные сезоны. Как правило, высокое содержание может встречаться в печени бычков в любое время года. В наибольшей степени накопление данных загрязнителей зависит от массы рыб и района вылова. Бычки, вследствие низкой миграционной активности, могут служить биомаркером экологической обстановки различных районов моря [24]. Так, достаточно высокий уровень накопления стойких ХОП обнаружен в печени бычков, выловленных в восточном районе

Азовского моря. Этот район относится к одному из наиболее загрязненных хлорорганическими пестицидами участков моря. Именно здесь постоянно обнаруживаются повышенные концентрации ХОП в воде: в 2004 г. содержание ХОП превышало ПДК в 4,5 раза, в 2003 г. — в 17,5 раза, в 2002 г. — в 20,3 раза, в 2018 г. — в 1,2 раза [25].

Накопление в печени бычка-кругляка препарата ДДТ в 2009–2018 гг. хроническое (давнее), так как в пробах сам пестицид ДДТ не зафиксирован, однако обнаружены продукты его разложения — ДДЕ и ДДД. Особенностью накопления печенью рыб является практически полное отсутствие изомеров ГХЦГ (2–5 % всех проанализированных проб). В составе ГХЦГ доминирует α -ГХЦГ. Высокое значение коэффициента α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ свидетельствует о давнем поступлении линдана (γ -ГХЦГ) в организм рыб.

В суммарном составе ПХБ идентифицированы в различных вариациях пентахлорбифенилы 87, 99, 101, 110, гексахлорбифенилы 138 и 153 и диоксиноподобные конгенеры 105 и 118. Высокохлорированные хлорбифенилы (пента-, гекса- и гептахлорбифенилы) являются наиболее стабильными и могут накапливаться в различных звеньях пищевой цепи. Однако самые опасные — диоксиноподобные конгенеры, механизм действия которых аналогичен механизму воздействия 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина (2,3,7,8-ТХДД).

Обнаруженные в печени рыб концентрации ХОП и ПХБ не превышали величины ДУ, но установленная норма регулирует предельно допустимое содержание этих токсикантов в рыбах лишь с позиции их потребления человеком и не отражает их экологической опасности для самой ихтиофауны.

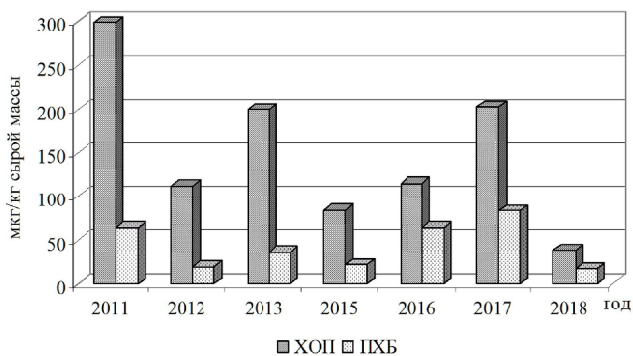


Рис. 4. Средние концентрации ХОП и ПХБ в печени бычка-кругляка, мкг/кг сырой массы

Fig. 4. Average concentrations of OCP and PCB in the liver of round goby, $\mu\text{g}/\text{kg}$ of wet weight

Согласно данным мониторинговых наблюдений Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), в период с 2009 по 2018 г. уровень загрязнения Азовского моря контролируемые в гидробионтах ртутью, свинцом и мышьяком был умеренным, кадмием — низким. В органах бычка-кругляка содержание свинца составило <0,05–0,48 мг/кг, ртути — <0,005–0,030 мг/кг сырой массы с максимумом, соответственно, в печени и мышцах рыб, выловленных в весенний период 2013 г. в собственно море. Накопление мышьяка находилось в диапазоне от <0,50 до 1,6 мг/кг с максимумами в печени самцов, выловленных в летний период 2016 г. в Таганрогском заливе и осенью 2017 г. в восточном районе собственно моря. Концентрация кадмия в органах бычка-кругляка варьировала в диапазоне от <0,005 до 0,670 мг/кг с максимумом в печени рыб, выловленных ранней весной 2015 г. в Бейсугском лимане. Случаев превышения ДУ контролируемых элементов за весь период наблюдений не отмечалось, однако уровень накопления кадмия в отдельных случаях достигал 0,96 ДУ. При остром отравлении кадмием у рыб обнаруживается гиперплазия и распад респираторного эпителия жабр, эпидермиса кожи, некробиоз кишечника и проксимальных канальцев почек, гемопоэтической ткани. Хроническая интоксикация соединениями кадмия выражается замедлением роста рыб, некробиотическими изменениями в жабрах, почках, печени, гемопоэтической ткани, образованием опухоли в почках и деформацией позвоночника. С повышением температуры, снижением содержания кислорода и рН воды токсичность кадмия усиливается в 20–30 раз. Наиболее токсичны для гидробионтов растворимые соединения кадмия. Они обладают местно-раздражающим и резорбтивным действием [26].

В целом в течение рассматриваемого периода содержание кадмия в мышцах бычка-кругляка сохранялось без видимых колебаний на низком сопоставимом уровне. В печени рыб минимальные уровни накопления кадмия отмечались в 2010–2011 гг., в остальные годы наблюдений эти показатели были до 3 раз, в 2015 г. — до 10 раз выше (рис. 5).

Судак *Sander lucioperca*. В современный период наблюдается практически полная деградация дикого стада судака, вылов полноценного производителя становится все большей проблемой. Антропогенное загрязнение водоема не является основной причиной сложившейся ситуации, тем не

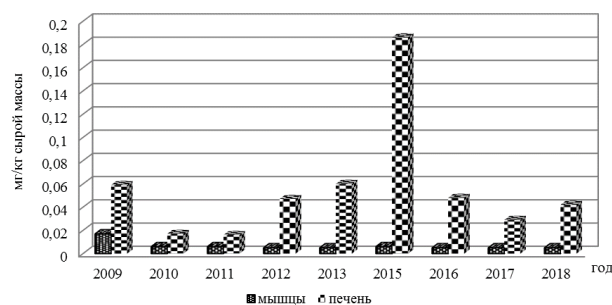


Рис. 5. Средние концентрации кадмия в органах бычка-кругляка, мг/кг сырой массы

Fig. 5. Average concentrations of cadmium in the organs of round goby, mg/kg of wet weight

менее в настоящее время необходимо уберечь и сохранить то, что осталось, всесторонне рассматривая все аспекты проблемы.

Концентрации ХОП в мышцах судака, выловленного в период 2009–2018 гг., изменялись в пределах 0,7–20,7 мкг/кг, в печени — 21,0–117,0 мкг/кг, в гонадах — 20,0–130,0 мкг/кг сырой массы. Максимальные концентрации в печени и гонадах судака обнаружены в 2009 г. у рыб с патологическими изменениями в печени и гонадах [20]. Основной вклад в сумму ХОП в проанализированных органах рыб вносят метаболиты ДДТ (до 92 %), а именно ДДД и ДДЕ. Препарат ДДТ в пробах отсутствует, что свидетельствует о давно протекающем процессе метаболизма ДДТ.

Концентрации ПХБ в мышцах судака в течение исследуемого периода не зафиксированы, ПХБ обнаружены в печени и гонадах 70–80 % проанализированных рыб. Концентрации ПХБ, обнаруженные в печени судака, составили 8,2–46,3 мкг/кг, в гонадах — 5,0–20,7 мкг/кг сырой массы. Из индивидуальных конгенов в пробах зафиксированы конгены 87, 99, 101, 110, 138, 153 и диоксиноподобный конгенер 118.

В период с 2009 по 2018 г. концентрация мышьяка в органах судака была крайне низкой и варьировала на уровне предела определения (0,50 мг/кг сырой массы). Накопление свинца находилось в диапазоне от <0,05 до 0,27 мг/кг, кадмия — от <0,005 до 0,045 мг/кг с максимумом, соответственно, в мышцах и печени рыб, выловленных в летний период 2018 г. в Таганрогском заливе. Содержание ртути в органах судака составило <0,005–0,040 мг/кг с максимумом в мышцах самцов, выловленных в весенний период 2013 г. в Бейсугском лимане. ВОЗ рассматривает ртуть в

качестве одного из десяти основных химических веществ, представляющих значительную проблему для окружающей среды. Из всех промысловых видов рыб, обитающих в Азовском море в современный период, уровни накопления ртути именно в судаке являются наиболее высокими (но ниже ДУ). Гидробионты способны накапливать соединения ртути (особенно органические) в концентрациях, значительно превышающих ее содержание в воде и низшем звене трофической цепи. Места преимущественного накопления ртути — мышцы и печень, до 1/4 от общего количества ртути находится в мышечной ткани рыб в виде метильных соединений [27]. В целом в гидробионтах степень концентрирования возрастает в ряду: фитофаги > бентофаги > хищники, а также с увеличением возраста рыб [28]. Являясь типичным кумулятивным ядом, ртуть оказывает токсическое воздействие на нервную, пищеварительную и иммунную системы гидробионтов.

В целом период с 2009 по 2018 г. характеризуется устойчивым существенным понижением уровня накопления мышьяка, свинца, кадмия и ртути в органах судака по отношению к 20 предыдущим годам наблюдения. В течение последних пяти лет концентрации контролируемых элементов практически не меняются, оставаясь примерно на одном довольно низком уровне. Данная тенденция полностью соответствует распределению контролируемых элементов в водной толще и донных осадках Азовского моря [29].

Тарань *Rutilus heckelii*. Среднее содержание ХОП в мышцах тарани, выловленной в рассматриваемый период, варьировало в пределах 0,5–9,1 мкг/кг, в печени — 2,8–192,0 мкг/кг, в гонадах — 0,6–22,3 мкг/кг сырой массы. Самые высокие концентрации, не превышающие ДУ, были зафиксированы в печени тарани в 2014 г. Концентрации ПХБ в мышцах тарани в период 2009–2018 гг. находились ниже предела определения — <1,0 мкг/кг. В печени и гонадах рыб ПХБ были обнаружены только в 2011 и 2012 гг. в концентрациях 1,0–7,8 и 1,0–13,6 мкг/кг сырой массы, соответственно.

В период наблюдений 2009–2018 гг. содержание ртути в органах тарани находилось в узком диапазоне от <0,005 до 0,031 мг/кг сырой массы с максимумом в печени самцов, выловленных в летний период 2013 г. в собственно море. Накопление свинца составило <0,05–0,32 мг/кг, кадмия — <0,005–

0,046 мг/кг с максимумом в печени самцов, пойманных в летний период 2018 г. в Таганрогском заливе. В гонадах самцов тарани, выловленных в весенний период 2016 г. в Челбасском гирле, зафиксировано превышение ДУ свинца в 1,3 раза.

Хамса *Engraulis encrasicolus*. На сегодняшний день хамса является практически основной промысловой рыбой Азовского моря. В период с 2012 по 2018 г. концентрации ХОП в мышцах хамсы составили 2,3–17,2, ПХБ — <1,0–16,2 мкг/кг сырой массы, не превысив при этом величины ДУ. Максимальные концентрации токсикантов обнаружены в 2015 г. Накопление ХОП в мышцах хамсы характеризуется как давнее ввиду отсутствия в пробах пестицида ДДТ, зафиксированы только его метаболиты ДДЕ и ДДД. В составе обнаруженных ПХБ диоксиноподобные конгенеры не идентифицированы.

В период наблюдений 2012–2018 гг. средняя концентрация свинца в мышцах хамсы составила 0,06 мг/кг, кадмия — 0,017 мг/кг сырой массы. Содержание ртути ни в одной из проанализированных проб не превысило предел определения (<0,005 мг/кг). В мышцах хамсы, выловленной в летний период 2016 г. в Таганрогском заливе, концентрация мышьяка превысила ДУ в 1,3 раза. Мышьяк — медленно действующий яд, при отравлении им рыбы угнетены, малоподвижны, истощены, анемичны, перед смертью случаются судороги. Патоморфологические изменения характеризуются дистрофией респираторного эпителия, водяночно-жировой дистрофией и некробиозом печеночных клеток и эпителия канальцев почек. В целом в течение рассматриваемого периода концентрации свинца и кадмия находились на низком сопоставимом уровне, уровень накопления мышьяка в мышцах хамсы, за исключением 2016 г., составлял примерно 0,5 ДУ (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результат анализа многолетних данных (2009–2018 гг.), выполненных Азово-Черноморским филиалом ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), по изучению накопления ХОП, ПХБ в организме рыб показал, что, несмотря на официальный запрет использования, эти загрязняющие вещества до сих пор обнаруживаются в промысловых видах Азовского моря. Как правило, среди всех исследованных видов рыб в течение последних 10 лет по-прежнему встречаются особи с высоким

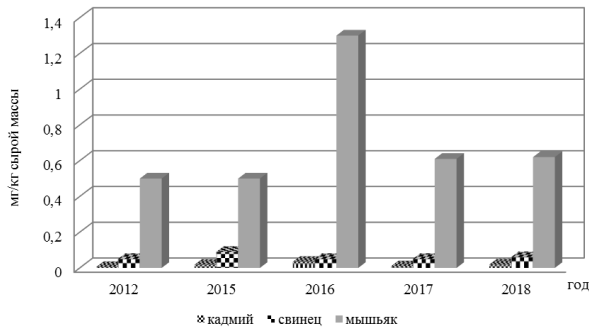


Рис. 6. Средние концентрации кадмия, свинца и мышьяка в мышцах хамсы, мг/кг сырой массы

Fig. 6. Average concentrations of cadmium, lead and arsenic in the muscles of anchovy, mg/kg of wet weight

содержанием ХОП и ПХБ. Это связано с чрезвычайно высокой стабильностью ХОП и ПХБ, их кумулятивной способностью, довольно значительными масштабами атмосферного, гидродинамического переноса и высокой миграционной способностью особей внутри экосистем. Среди конгенов ПХБ в органах рыб были зафиксированы диоксиноподобные конгенеры, что является предметом особой тревоги.

За последние 10 лет наблюдений число случаев превышения ДУ тяжелых металлов и мышьяка в органах промысловых видов рыб Азовского моря снизилось до единичных показателей. Для большинства видов гидробионтов уровни накопления тяжелых металлов и мышьяка достигли тех низких концентраций, когда их воздействие на физиологический статус стало незначительным, и в настоящее время они находятся в пределах видовой нормы аккумуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения / Под ред. С.А. Соколовой. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
2. Попова Г.В., Шамрова Л.Д. Накопление пестицидов в воспроизводительной системе рыб и их гонадотоксические воздействия // Экспериментальная водная токсикология. 1987. № 12. С. 191–201.
3. Виноградов А.Ю., Цыбульский И.Е. Влияние малых концентраций пестицидов различных классов на биохимические показатели личинок и молоди рыб // Проблемы сохранения экосистем и рационального использования биоресурсов Азово-Черноморского бассейна : матер. Междунар. науч. конф. (г. Ростов-на-Дону, 8–12 октября 2001 г.). Ростов-н/Д., 2001. С. 29–30.
4. Корпакова И.Г. Реакция гидробионтов на действие пестицидов разных классов // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна : сб. науч. тр. АзНИИРХ. Ростов-н/Д.: Изд-во АзНИИРХ, 1998. С. 490–501.
5. Макаров Э.В., Спивак Э.Г., Аксенова Е.И. и др. Влияние смеси хлорорганических пестицидов и тяжелых металлов на функционально-структурные характеристики ранней молоди осетра Азовского бассейна // Состояние и перспективы научно-практических разработок в области марикультуры России : матер. совещ. (г. Ростов-на-Дону, август 1996 г.). М.: Изд-во ВНИРО, 1996. С. 193–196.
6. Andersson P.L., Haglund P., Tysklind M. Ultraviolet absorption characteristics of all 209 polychlorinated biphenyls evaluated by principal component analysis // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1997. Vol. 357, issue 8. Pp. 1088–1092.
7. Jacobson J.L., Jacobson S.W., Humphrey H. Effects of in utero exposure to polychlorinated biphenyls and related contaminants on cognitive functioning in young children // The Journal of Pediatrics. 1990. Vol. 116, no. 1. Pp. 38–45.
8. Веницианов Е.В., Виниченко В.Н., Гусева Т.В., Дайман С.Д., Заика Е.А., Молчанова Я.П., Сурнин В.А., Хотулева М.В. Экологический мониторинг: шаг за шагом / Под ред. Е.А. Заики. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. 252 с.
9. Зубкова Н.Н. Закономерности накопления микроэлементов и металлов в органах и тканях карповых рыб // Академику Л.С. Бергу — 125 лет : сб. науч. статей. Бендеры: Изд-во Экологического общества «БИОТІСА», Изд-во Городского биологического клуба Бендер «Экополис», 2001. С. 69–73.
10. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. 2013. № 1 (23). С. 182–192.
11. Васильков Г.В., Грищенко Л.И., Енгашев В.Г., Канаев А.И., Ларькова З.И., Осетров В.С. Болезни рыб : справочник / Под ред. В.С. Осетрова. М.: Агропромиздат, 1989. 322 с.
12. Клюев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Информационный выпуск № 5. М.: Изд-во ВИНТИ, 2000. С. 31–63.
13. Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях, гидробионтах / Под ред. Т.О. Барабашина. Ростов-н/Д.: Мини Тайп, 2018. 436 с.

14. ФР.1.31.2008.04701. Методика выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии. Ростов-н/Д.: Вираж, 2008. 13 с.
15. ФР.1.31.2016.22944. Методика измерений массовых долей индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом хроматомасс-спектрометрии. Ростов-н/Д.: Вираж, 2015. 14 с.
16. ФР.1.31.2007.04014. Методика выполнения измерений массовых долей кадмия, меди, свинца и цинка в пробах гидробионтов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией. Ростов-н/Д.: Вираж, 2007. 14 с.
17. НДИ 05.30-2018. Методика выполнения измерений массовых долей железа, марганца, мышьяка, никеля и хрома в пробах гидробионтов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией. Ростов-н/Д.: Изд-во АзНИИРХ, 2018. 16 с.
18. ФР.1.31.2015.21649. Методика выполнения измерений массовой доли ртути в пробах гидробионтов методом беспламенной атомной абсорбции. Ростов-н/Д.: Вираж, 2014. 14 с.
19. Орлова И.Г. Хлорированные углеводороды в морских экосистемах. СПб: Гидрометеиздат, 1992. 107 с.
20. Короткова Л.И., Севостьянова М.В., Вотинова Т.В., Барабашин Т.О. Накопление хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в органах промысловых видов рыб Азовского моря // Вопросы рыболовства. 2018. Т. 19, № 4. С. 522–533.
21. Короткова Л.И. Пестициды и полихлорбифенилы в экосистеме Азовского моря : дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: Изд-во КубГУ, 2008. 174 с.
22. Корниенко Г.Г., Кожин А.А., Воловик С.П., Макаров Э.В. Экологические аспекты биологии репродукции. Ростов-н/Д.: Эверест, 1998. 238 с.
23. Ващенко М.А., Сяпина И.Г., Жадан П.М. ДДТ и гексахлорциклогексан в донных осадках и печени камбалы *Pleuronectes pinnifasciatus* из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) // Экология. 2005. № 1. С. 64–68.
24. Дудкин С.И., Корниенко Г.Г. Физиолого-биохимические параметры бычков как биомаркеры экологической обстановки в юго-восточной части Азовского моря // Наука Кубани. 2005. № 1. С. 58–64.
25. Короткова Л.И., Коропенко Е.О., Кленкин А.А. Особенности пестицидного загрязнения водных экосистем Азово-Черноморского бассейна // Вода: экология и технология : матер. VI междунар. конгресса ЭКВАТЭК-2004 (г. Москва, 1–4 июня 2004 г.). М., 2004. Ч. I. С. 92–93.
26. Мурадова Г.Р. Влияние ионов кадмия и свинца на некоторые показатели липидного обмена и систему антиоксидантной защиты карпа (*Cyprinus carpio* L.) : автореф. дис. канд. биол. наук. Махачкала, 2007. 23 с.
27. Федоненко Е.В., Есипова Н.Б. Некоторые аспекты физиолого-экологической оценки рыб с различным типом питания // Современные проблемы физиологии и биохимии водных организмов : матер. Междунар. конф. (г. Петрозаводск, 6–9 сентября 2004 г.). Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2004. С. 137.
28. Фрумин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионтов // Экологическая химия. 2003. № 2. С. 93–96.
29. Кораблина И.В., Севостьянова М.В., Барабашин Т.О., Геворкян Ж.В., Каталевский Н.И., Евсеева А.И. Тяжелые металлы в экосистеме Азовского моря. Обзор за 30 лет // Вопросы рыболовства. 2018. Т. 19, № 4. С. 509–521.

REFERENCES

1. Normativy kachestva vody vodnykh ob"ektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativy predel'no dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob"ektov rybokhozyaystvennogo znacheniya [Water quality standards for water bodies of fisheries importance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the water of water bodies of fisheries importance]. S.A. Sokolova. (Ed.). Moscow: VNIRO Publ., 2011, 257 p. (In Russian).
2. Popova G.V., Shamrova L.D. Nakoplenie pestitsidov v vosproizvoditel'noy sisteme ryb i ikh gonadotoksicheskie vozdeystviya [Accumulation of pesticides in reproductive system of fishes and their gonadotoxic effect]. *Ekspierimental'naya vodnaya toksikologiya* [Experimental Aquatic Toxicology], 1987, no. 12, pp. 191–201. (In Russian).
3. Vinogradov A.Yu., Tsybul'skiy I.E. Vliyanie malykh kontsentratsiy pestitsidov razlichnykh klassov na biokhimicheskie pokazateli lichinok i molodi ryb [Effect of small concentrations of pesticides of different classes on the biochemical parameters of fish larvae and juveniles]. In: *Problemy sokhraneniya ekosistem i ratsional'nogo ispol'zovaniya bioresursov Azovo-Chernomorskogo basseyna : materialy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii (g. Rostov-na-Donu, 8–12 oktyabrya 2001 g.)* [Problems of conservation of ecosystems and sustainable exploitation of biological resources of the Azov and Black Sea Basin. Proceedings of the International Scientific Conference (Rostov-on-Don, 8–12 October, 2001)]. Rostov-on-Don: AzNIIRKH Publ., 2001, pp. 29–30. (In Russian).
4. Korpakova I.G. Reaktsiya gidrobiontov na deystvie pestitsidov raznykh klassov [Response of hydrobionts to pesticides of different classes]. In: *Osnovnye problemy rybnogo khozyaystva i okhrany rybokhozyaystvennykh vodoemov Azovo-Chernomorskogo basseyna : sbornik nauchnykh trudov AzNIIRKH* [The main problems of fisheries and protection of waterbodies with fisheries in the Azov and Black Sea Basin. Collection of research

- papers of AzNIIRKH*]. Rostov-on-Don: AzNIIRKH Publ., 1998, pp. 490–501. (In Russian).
5. Makarov E.V., Spivak E.G., Aksenova E.I. et al. Vliyanie smesi khlororganicheskikh pestitsidov i tyazhelykh metallov na funktsional'no-strukturnye kharakteristiki ranney molodi osetra Azovskogo basseyna [Effect of a mixture of organochlorine pesticides and heavy metals on structural and functional characteristics of the early sturgeon juveniles in the Azov Sea Basin]. In: *Sostoyanie i perspektivy nauchno-prakticheskikh razrabotok v oblasti marikul'tury Rossii : materialy soveshchaniya (g. Rostov-na-Donu, avgust 1996 g.)* [State and prospects of research and practical projects in the field of Russian aquaculture. Proceedings of the meeting (Rostov-on-Don, August 1996)]. Moscow: VNIRO Publ., 1996, pp. 193–196. (In Russian).
 6. Andersson P.L., Haglund P., Tysklind M. Ultraviolet absorption characteristics of all 209 polychlorinated biphenyls evaluated by principal component analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1997, vol. 357, issue 8, pp. 1088–1092.
 7. Jacobson J.L., Jacobson S.W., Humphrey H. Effects of in utero exposure to polychlorinated biphenyls and related contaminants on cognitive functioning in young children. *The Journal of Pediatrics*, 1990, vol. 116, no. 1, pp. 38–45.
 8. Venitsianov E.V., Vinichenko V.N., Guseva T.V., Dayman S.D., Zaika E.A., Molchanova Ya.P., Surmin V.A., Khotuleva M.V. Ekologicheskii monitoring: shag za shagom [Environmental monitoring step by step]. E.A. Zaika. (Ed.). Moscow: D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Publ., 2003, 252 p. (In Russian).
 9. Zubkova N.N. Zakonomernosti nakopleniya mikroelementov i metallov v organakh i tkanyakh karpovykh ryb [Regularities in accumulation of trace elements and metals in organs and tissues of the Cyprinidae]. In: *Akademiku L. S. Bergu — 125 let : sb. nauch. statey* [Academician Leo Berg — 125 years: Collection of Scientific Articles]. Bendery: Ekologicheskoe obshchestvo “BIOTICA” [BIOTICA Ecological Society] Publ., Gorodskoy biologicheskii klub Bender “Ekopolis” [City of Bendery Ecological Club “EcoPolis”] Publ., 2001, pp. 69–73. (In Russian).
 10. Teplaya G.A. Tyazhelye metally kak faktor zagryazneniya okruzhayushchey sredy (obzor literatury) [Heavy metals as a factor of environmental pollution (review)]. *Astrakhanskiy vestnik ekologicheskogo obrazovaniya* [Astrakhan Bulletin of Environmental Education], 2013, no. 1 (23), pp. 182–192. (In Russian).
 11. Vasil'kov G.V., Grishchenko L.I., Engashev V.G., Kanaev A.I., Lar'kova Z.I., Osetrov V.S. Bolezni ryb : spravochnik [Fish diseases. Handbook]. V.S. Osetrov. (Ed.). Moscow: Agropromizdat [Agriculture Industry Publishing House], 1989, 322 p. (In Russian).
 12. Klyuev N.A., Brodskiy E.S. Opredelenie polikhlorirovannykh bifenilov v okruzhayushchey srede i biote [Determination of polychlorinated biphenyls in the environment and biota]. In: *Polikhlorirovannyye bifenily. Supertoksikanty XXI veka. Informatsionnyy vypusk № 5* [Polychlorinated biphenyls. Supertoxicants of the 21st century. Informational Bulletin No. 5]. Moscow: VINITI [All-Russian Institute for Scientific and Technical Information] Publ., 2000, pp. 31–63. (In Russian).
 13. Prakticheskoe rukovodstvo po khimicheskomu analizu elementov vodnykh ekosistem. Prioritetnye toksikanty v vode, donnykh otlozheniyakh, gidrobiontakh [Practice guidelines for chemical analysis of the components of aquatic ecosystems. Priority toxicants in water, bottom sediments, and hydrobionts]. T.O. Barabashin. (Ed.). Rostov-on-Don: Mini Tayp [Mini-Type], 2018, 436 p. (In Russian).
 14. FR.1.31.2008.04701. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh doley khlororganicheskikh pestitsidov v probakh biologicheskogo materiala presnykh i morskikh vodnykh ob"ektov metodom gazozhidkostnoy khromatografii [Methodology for measurement of mass fractions of organochlorine pesticides in the samples of biological material from freshwater and marine water bodies with application of the gas-liquid chromatography method]. Rostov-on-Don: Virazh [Virage], 2008, 13 p. (In Russian).
 15. FR.1.31.2016.22944. Metodika izmereniy massovykh doley individual'nykh kongenerov polikhlorbifenilov v probakh biologicheskogo materiala presnykh i morskikh vodnykh ob"ektov metodom khromatomass-spektrometrii [Methodology for measurement of mass fractions of individual congeners of polichlorinated biphenyls in the samples of biological material from freshwater and marine water bodies with application of the gas chromatography-mass spectrometry method]. Rostov-on-Don: Virazh [Virage], 2015, 14 p. (In Russian).
 16. FR.1.31.2007.04014. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh doley kadmiya, medi, svintsa i tsinka v probakh gidrobiontov metodom atomnoy absorptsii s elektrotermicheskoy atomizatsiey [Methodology for measurement of mass fractions of cadmium, copper, lead, and zinc in the samples of hydrobionts with application of the method of atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization]. Rostov-on-Don: Virazh [Virage], 2007, 14 p. (In Russian).
 17. NDI 05.30-2018. Metodika vypolneniya izmereniy massovykh doley zheleza, margantsa, mysh'yaka, nikelya i khroma v probakh gidrobiontov metodom atomnoy absorptsii s elektrotermicheskoy atomizatsiey [Methodology for measurement of mass fractions of iron, manganese, arsenic, nickel, and chrome in the samples of hydrobionts with application of the method of atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization]. Rostov-on-Don: AzNIIRKH Publ., 2018, 16 p. (In Russian).
 18. FR.1.31.2015.21649. Metodika vypolneniya izmereniy massovoy doli rtuti v probakh gidrobiontov metodom

- besplamennoy atomnoy absorbtzii [Methodology for measurement of mass fractions of mercury in the samples of hydrobionts with application of the method of flameless atomic absorption spectrometry]. Rostov-on-Don: Virazh [Virage], 2014, 14 p. (In Russian).
19. Orlova I.G. Khlorigirovannye uglevodorody v morskikh ekosistemakh [Chlorinated hydrocarbons in the marine ecosystems]. Saint-Petersburg: Gidrometioizdat [Hydrometeorological Publishing House], 1992, 107 p. (In Russian).
 20. Korotkova L.I., Sevost'yanova M.V., Votina T.V., Barabashin T.O. Nakoplenie khlorganicheskikh pestitsidov i polikhlorigirovannykh bifeniлов v organakh promyslovykh vidov ryb Azovskogo morya [Accumulation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the organs of the Azov Sea commercial fish species]. *Voprosy rybolovstva [Problems of Fisheries]*, 2018, vol. 19, no. 4, pp. 522–533. (In Russian).
 21. Korotkova L.I. Pestitsidy i polikhlorbifenily v ekosisteme Azovskogo morya : dis. ... kand. khim. nauk [Pesticides and polychlorinated biphenyls in the ecosystem of the Sea of Azov. Candidate's (Chemistry) Thesis]. Krasnodar: Kuban State University Publ., 2008, 174 p. (In Russian).
 22. Kornienko G.G., Kozhin A.A., Volovik S.P., Makarov E.V. Ekologicheskie aspekty biologii reproduktzii [Ecological aspects of the reproductive biology]. Rostov-on-Don: Everest, 1998, 238 p. (In Russian).
 23. Vashchenko M.A., Syasina I.G., Zhadan P.M. DDT i geksahlorotsiklogeksan v donnykh osadkakh i pecheni kambaly *Pleuronectes pinnifasciatus* iz Amurskogo zaliva (zaliv Petra Velikogo, Yaponskoe more) [DDT and Hexachlorocyclohexane in bottom sediments and the liver of Barfin Plaice *Pleuronectes pinnifasciatus* from Amur Bay (Peter the Great Bay, the Sea of Japan)]. *Ekologiya [Ecology]*, 2005, no. 1, pp. 64–68. (In Russian).
 24. Dudkin S.I., Kornienko G.G. Fiziologo-biokhimicheskie parametry bychkov kak biomarkery ekologicheskoy obstanovki v yugo-vostochnoy chasti Azovskogo morya [Physiological-biochemical parameters of gobies as biomarkers of the ecological situation in the southeastern part of the Sea of Azov]. *Nauka Kubani [Science of Kuban]*, 2005, no. 1, pp. 58–64. (In Russian).
 25. Korotkova L.I., Koropenko E.O., Klenkin A.A. Osobennosti pestitsidnogo zagryazneniya vodnykh ekosistem Azovo-Chernomorskogo basseyna [Specific features of pesticide pollution of the aquatic ecosystems of the Azov and Black Sea Basin]. In: *Voda: ekologiya i tekhnologiya : mater. VI mezhdunar. kongressa EKVATEK-2004 (g. Moskva, 1–4 iyunya 2004 g.). Chast' I [Water: ecology and technology. Proceedings of the 6th International Water Forum ECWATECH-2014 (Moscow, 1–4 June, 2004). Part 1]*. Moscow, 2004, pp. 92–93. (In Russian).
 26. Muradova G.R. Vliyanie ionov kadmiya i svintsya na nekotorye pokazateli lipidnogo obmena i sistemu antioksidantnoy zashchity karpa (*Cyprinus carpio* L.) : avtoref. dis. kand. biol. nauk [Effect of cadmium and lead ions on some parameters of lipid metabolism and antioxidant system of common carp (*Cyprinus carpio* L.). Extended abstract of Candidate's (Biology) Thesis]. Makhachkala, 2007, 23 p. (In Russian).
 27. Fedonenko E.V., Esipova N.B. Nekotorye aspekty fiziologo-ekologicheskoy otsenki ryb s razlichnym tipom pitaniya [Some aspects of physiological and ecological assessment of fish with different feeding habits]. In: *Sovremennye problemy fiziologii i biokhimii vodnykh organizmov : mater. Mezhdunar. konf. (g. Petrozavodsk, 6–9 sentyabrya 2004 g.) [Current problems of physiology and biochemistry of aquatic organisms. Proceedings of the International Conference (Petrozavodsk, 6–9 September, 2004)]*. Petrozavodsk: Karelian Research Centre of RAS Publ., 2004, pp. 137. (In Russian).
 28. Frumin G.T., Zhavoronkova E.I. Toksichnost' i risk vozdeystviya metallov na gidrobiontov [Toxicity and risk of exposure of metals to hydrobionts]. *Ekologicheskaya khimiya [Ecological Chemistry]*, 2003, no. 2, pp. 93–96. (In Russian).
 29. Korablina I.V., Sevost'yanova M.V., Barabashin T.O., Gevorkyan Zh.V., Katalievskiy N.I., Evseeva A.I. Tyazhelye metally v ekosisteme Azovskogo morya. Obzor za 30 let [Heavy metals in the ecosystem of the Azov Sea. Review for 30 years]. *Voprosy rybolovstva [Problems of Fisheries]*, 2018, vol. 19, no. 4, pp. 509–521. (In Russian).

Поступила 08.05.2019

Принята к печати 18.07.2019