

Научная статья

УДК 599.53–1.05(262.5)

DOI: 10.26428/1606-9919-2024-204-415-432

EDN: IHZJCV



ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ЖИРОВОЙ ТКАНИ КИТООБРАЗНЫХ У КРЫМСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ЧЕРНОГО МОРЯ

Т.О. Барабашин¹, И.В. Суворова^{2,3}, И.В. Кораблина¹, С.Н. Кульба¹,
А.В. Коростелева³, А.Н. Постникова^{3*}

¹ Азово-Черноморский филиал ВНИРО (АзНИИРХ),
344002, г. Ростов-на-Дону, ул. Береговая, 21в;

² Центр океанографии и морской биологии «Москвариум»,
129223, г. Москва, пр-т Мира, 119, стр. 23;

³ Центр изучения, спасения и реабилитации
морских млекопитающих «Безмятежное Море»,
109044, г. Москва, 1-я Дубровская ул., д. 4в, кв. 24

Аннотация. При исследовании содержания стойких хлорорганических пестицидов (ХОП) в морских млекопитающих Черного моря в 2018–2022 гг. выявлена статистически значимая зависимость уровней накопления от пола животных (самцы загрязнены больше, чем самки), а также от возрастной группы (взрослые и подростки загрязнены значительно больше, чем детеныши и новорожденные). Важным фактором оказалось также место отбора ткани для анализа: в спинном жире ХОП накапливаются больше, чем в жире из хвостового стебля. В жировой ткани азовок и белобочек средние значения концентрации ХОП уменьшались в ряду p,p' -ДДЕ > β -ГХЦГ > p,p' -ДДД > p,p' -ДДТ, у афалины — p,p' -ДДЕ > p,p' -ДДД > β -ГХЦГ > p,p' -ДДТ. Самым распространенным и высококонцентрированным метаболитом оказался метаболит p,p' -ДДЕ. При этом концентрация p,p' -ДДД была заметно ниже, а значимые концентрации p,p' -ДДТ в тканях отмечались значительно реже всех остальных и находились в пределах самых низких значений среди всех метаболитов. Анализ изменений средних концентраций суммы метаболитов ДДТ в тканях азовок из литературных источников показал, что в настоящее время можно говорить о заметном снижении концентрации этих токсикантов.

Ключевые слова: хлорорганические пестициды (ХОП), Черное море, морские млекопитающие, дельфины, морская свинья, афалина, белобочка

* Барабашин Тимофей Олегович, кандидат биологических наук, руководитель научного направления, timbar@bk.ru, ORCID 0000-0002-4103-6224; Суворова Ирина Вячеславовна, руководитель ветеринарной службы; ветеринарный врач, i.suvorova@moskvarium.ru, ORCID 0000-0001-8186-7092; Кораблина Ирина Владимировна, заведующая лабораторией, korablinaiv@azniir.kh.vniro.ru, ORCID 0000-0002-3995-9425; Кульба Сергей Николаевич, кандидат биологических наук, начальник отдела, kulbasn@azniir.kh.vniro.ru, ORCID 0000-0001-7719-3574; Коростелева Анастасия Владимировна, исполнительный директор, sereneseadolphins@gmail.com, ORCID 0000-0002-4574-755X; Постникова Анастасия Николаевна, исполнительный директор, sereneseadolphins@gmail.com, ORCID 0009-0008-7347-3294.

© Барабашин Т.О., Суворова И.В., Кораблина И.В., Кульба С.Н., Коростелева А.В., Постникова А.Н., 2024

Для цитирования: Барабашин Т.О., Суворова И.В., Кораблина И.В., Кульба С.Н., Коростелева А.В., Постникова А.Н. Хлорорганические пестициды в жировой ткани китообразных у крымского побережья Черного моря // Изв. ТИНРО. — 2024. — Т. 204, вып. 2. — С. 415–432. DOI: 10.26428/1606-9919-2024-204-415-432. EDN: IHZJCV.

Original article

Organochlorine pesticides in fat tissue of cetaceans at the Crimean coast of the Black Sea

Timofey O. Barabashin*, **Irina V. Suvorova****, **Irina V. Korablina*****,
Sergey N. Kulba****, **Anastasia V. Korosteleva*******, **Anastasia N. Postnikova *******

*, ***, **** Azov and Black Sea branch of VNIRO (AzNIIRKh),

21v, Beregovaya Str., Rostov-on-Don, 344002, Russia

** Center for Oceanography and Marine Biology «Moskvarium»,

119 building 23, Mir Av., Moscow, 129223, Russia

, ***, ***** Marine Mammal Research, Rescue and Rehabilitation Center «Serene Sea»,
4v ap.24, 1st Dubrowskaya Str., Moscow, 109044, Russia

* Ph.D., head of scientific direction, timbar@bk.ru, ORCID 0000-0002-4103-6224

** head of veterinary service; veterinary, i.suvorova@moskvarium.ru, ORCID 0000-0001-8186-7092

*** head of laboratory, korablinaiv@azniirkh.vniro.ru, ORCID 0000-0002-3995-9425

**** Ph.D., head department, kulbasn@azniirkh.vniro.ru, ORCID 0000-0001-7719-3574

***** executive director, sereneseadolphins@gmail.com, ORCID 0000-0002-4574-755X

***** executive director, sereneseadolphins@gmail.com, ORCID 0009-0008-7347-3294

Abstract. Accumulation of persistent organochlorine pesticides (OCP) in fat tissue was examined for the mammals found released ashore along the Crimean coast of the Black Sea in 2018–2022. This group of animals is positioned at the top of food chain in the local marine ecosystem. Statistically significant dependence of the accumulation on sex (males are more contaminated than females) and age (adults and juveniles are more contaminated than calves and neonates) is found. Besides, the pesticides concentration in fat from dorsal tissue is generally higher than in fat from caudal stem, but the difference is not significant. In the tissue of harbor porpoises and common dolphins, the mean OCP concentration decreased in the order: p,p'-DDE > β -HCH > p,p'-DDD > p,p'-DDT, whereas bottlenose dolphins had the order: p,p'-DDE > p,p'-DDD > β -HCH > p,p'-DDT. The most common metabolites were DDE, and their accumulation was the highest. The concentration of DDD was considerably lower, and significant accumulation of DDT was observed rarely, so the mean concentration of these group of metabolites was the lowest.

Keywords: organochlorine pesticides, Black Sea, marine mammals, dolphins, harbour porpoise, bottlenose dolphin, common dolphin

For citation: Barabashin T.O., Suvorova I.V., Korablina I.V., Kulba S.N., Korosteleva A.V., Postnikova A.N. Organochlorine pesticides in fat tissue of cetaceans at the Crimean coast of the Black Sea, *Izv. Tikhookean. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 2024, vol. 204, no. 2, pp. 415–432. (In Russ.). DOI: 10.26428/1606-9919-2024-204-415-432. EDN: IHZJCV.

Введение

Стойкие хлорорганические пестициды (ХОП), несмотря на практически повсеместный запрет применения, до сих пор остаются значимой угрозой для компонентов водных и особенно морских экосистем. Хотя в большинстве стран причерноморского региона ХОП в последний раз использовались десятки лет назад, они по-прежнему загрязняют акваторию Черного моря, присутствуя во всех объектах экосистемы, включая и живые организмы. Вследствие растворимости данных поллютантов в жирах и их устойчивости к химическому и биологическому разложению потребление животными определенных классов стойких органических загрязнителей приводит к биоаккумуляции в течение всей их жизни, как правило, в жировых тканях, и к биомагнификации в пищевой цепи.

Морские млекопитающие представляют собой высшие звенья трофической цепи и накапливают в своих тканях больше всего стойких неразлагаемых токсикантов,

аккумулируя их в организме и обеспечивая их «депонирование». Благодаря этому китообразные могут использоваться для оценки биодоступности хлорорганических соединений и их биоаккумуляции в морской среде на больших временных интервалах и в географических масштабах. За последние десятилетия было проведено множество исследований, свидетельствующих о повышенном воздействии стойких органических загрязнителей на эту группу животных. Являясь долгоживущими главными хищниками во многих водных пищевых цепях, морские млекопитающие способны к накоплению загрязняющих веществ в тканях до уровней, которые могут влиять на репродуктивные функции и гормональный фон [Ross, 2002; Vos et al., 2003; Weijs et al., 2016; Reckendorf et al., 2023].

У токсикантов, которые накапливаются в подкожном жировом слое дельфинов, негативное воздействие на те или иные системы организма очень долгое время может не проявляться, однако при быстрой потере массы тела эти соединения способны вовлекаться в обменные процессы, вызывая вторичную интоксикацию [Vos et al., 2003].

Черное море, вследствие относительной замкнутости и изолированности от других морей, а также в силу ряда гидрологических характеристик, имеет ограниченный водообмен и может служить своего рода накопителем, в котором способен аккумулироваться широкий ряд загрязняющих веществ. Первые исследования содержания ХОП у черноморских китообразных проводились в 90-е гг. прошлого века [Биркун и др., 1993]. Уровни накопления веществ этой группы определялись у погибших животных, обнаруженных на побережье Крыма (19 азовок, 2 афалины и 2 белобочки). Также в конце прошлого — начале нашего столетия публиковались исследования зарубежных ученых, посвященные данной проблематике в водах Черного моря [Tanabe et al., 1997; Pora et al., 2008], причем в некоторых из них приводились данные и по крымскому побережью [Tanabe et al., 1997].

В последние годы появились публикации крымских ученых по содержанию хлорорганических соединений в морских млекопитающих, в которых приводятся оригинальные материалы о выявленных концентрациях данной группы токсикантов [Логоминова и др., 2018; Malakhova et al., 2021; Кривохижин, 2022]. Необходимость и актуальность проведения подобных исследований в регионе несомненны, поскольку они позволяют оценить уровень накопления, трансформации и модели распределения этих крайне опасных веществ в экосистеме, прояснить степень загрязнения и его воздействия на окружающую среду.

Целью настоящей работы являлось определение содержания стойких хлорорганических соединений в подкожном жире у трех видов черноморских китообразных, найденных на побережье Крыма в период с 2018 по 2022 г.

Материалы и методы

Пробы подкожной жировой клетчатки для данного исследования отбирались у выброшенных на берег погибших животных в ходе работы сети мониторинга выбросов китообразных под руководством Центра изучения, спасения и реабилитации морских млекопитающих «Безмятежное Море». Материал был получен со всего побережья Крымского полуострова от с. Заветное на востоке до с. Межводное на западе в период с мая 2018 г. по март 2022 г. (рис. 1). Всего было отобрано 65 проб от 53 животных: 28 морских свиней (азовок) *Phocoena phocoena relicta* Abel, 1905, 10 афалин *Tursiops truncatus ponticus* Barabash-Nikiforov, 1940 и 15 белобочек *Delphinus delphis ponticus* Barabash-Nikiforov, 1935. При их обследовании фиксировались координаты места обнаружения, пол, возрастная категория, размеры, степень упитанности (через визуальную оценку и замеры толщины подкожного жирового слоя), степень разложения останков, наличие внешних и внутренних признаков заболеваний и прилова в орудия рыболовства. Для определения причины гибели проводились осмотры и/или патологоанатомическое вскрытие.

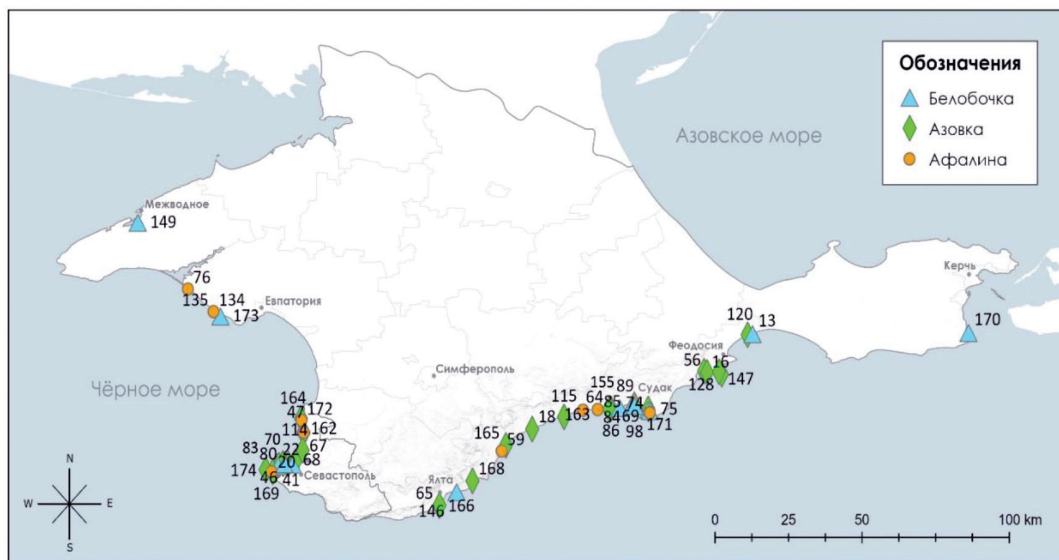


Рис. 1. Пространственное распределение и видовой состав выброшенных на берег китообразных, у которых отбирали пробы для исследования

Fig. 1. Spatial distribution and species composition of the sampled cetaceans washed ashore (blue — *D. delphis*, green — *P. phocoena*, orange — *T. truncatus*)

У особей, отнесенных к приловленным, отмечались совокупности признаков: следы обьячеивания — незажившие линейные углубления на коже в области роостру-ма, вокруг головы и перед грудными плавниками, на основании и передней кромке спинного и грудных плавников, на передних кромках лопастей хвостового плавника и вокруг хвостового стебля; ампутации хвостового плавника либо хвостовых лопастей; проникающие ранения в брюшную полость; наличие на теле обрывков орудий лова; высокая степень упитанности, свидетельства недавнего кормления и патологические изменения (покрасневшие глаза, легочный ателектаз и эмфизема).

Больные и травмированные китообразные, включая одиночных детенышей, были обнаружены как мертвыми, так и живыми. Состояние здоровья устанавливалось посредством прижизненной диагностики, включающей ветеринарный осмотр, биохимический и общий анализы крови, исследования газов и электролитов крови; погибшие животные подвергались патологоанатомическому вскрытию с макроскопическим и гистологическим исследованиями пораженных органов, на основании чего в последующем ставился диагноз.

Так, 17 особей были приловлены, 26 погибли в результате заболеваний и травм, 8 оказались истощенными новорожденными детенышами, для 2 особей причины гибели не установлены.

Пробы подкожного жира были отобраны с соблюдением применимых условий транспортировки, обеспечивающих их сохранность. Хранение проб до выполнения анализа проводилось в морозильной камере холодильника при -18°C в соответствии с ФР.1.31.2008.04701.

Лабораторное определение ХОП в биологических образцах проводили согласно аттестованной методике выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии — ФР.1.31.2008.04701 [Барабашин и др., 2018]. Методика определения ХОП в биологических образцах основана на выделении пестицидов из гидробионтов 3-кратной экстракцией гексаном, очистке экстракта от мешающих анализу органических соединений, концентрировании экстракта до нужного объема и газохроматографическом качественном и количественном опреде-

лении. Анализ проб биологического материала на содержание ХОП проводился с использованием газового хроматографа «Кристалл 2000 М» с детектором ЭЗД и ПО «Хроматек Аналитик 2.2» («Хроматэк», Россия) на капиллярной хроматографической колонке EquityTM-5, 30 м x 0,25 мм с неподвижной фазой («Agilent Technologies», США). Чувствительность методики для определения р,р'-ДДЕ, р,р'-ДДД, р,р'-ДДТ и β-ГХЦГ составляет > 0,2 мкг/кг, а для α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ — 0,1 мкг/кг.

Пробы подкожной жировой клетчатки исследовали на содержание следующих хлорорганических пестицидов (ХОП): α-, β- и γ-ГХЦГ, р,р'-ДДТ, а также его метаболитов — р,р'-ДДЕ и р,р'-ДДД. Концентрация ХОП указывается в микрограммах на килограмм сырой массы подкожного жира.

Статистическая обработка данных проводилась с помощью программы Statistica 13.0. Проверка на нормальность выполнялась с использованием теста Шапиро-Уилка. Влияние факторов пола, локализации места взятия пробы, возраста и вида животного на содержание суммарного ХОП определялось с применением критерия Краскела-Уоллиса. Взаимосвязи оценивались с помощью ранговой корреляции Спирмена.

Результаты и их обсуждение

Полученные для анализа пробы жира распределены по видовому составу, полу и возрасту животных, от которых отобраны (табл. 1). В образцах спинного жира китообразных (51 проба) обнаружены все исследуемые стойкие ХОП (табл. 2). α-ГХЦГ найден в двух образцах (№ 20 и 70) в концентрации соответственно 45,1 и 136,5 мкг/кг, в остальных пробах не обнаружен (< 0,1 мкг/кг). β-ГХЦГ примерно в 50 % проанализированных проб спинного жира не найден (< 0,2 мкг/кг), в остальных пробах содержание колебалось в широком диапазоне — от 1,0 до 1250,7 мкг/кг с максимальным значением в пробе № 47. Наиболее токсичный из определяемых изомеров ГХЦГ γ-ГХЦГ (линдан) обнаружен в двух образцах (№ 171 и 180) в концентрации 9,5 и 106,9 мкг/кг, в остальных пробах не обнаружен (< 0,1 мкг/кг). Для водных биоресурсов наиболее токсичным является именно γ-ГХЦГ в силу его высокой жирорастворимости и биодоступности. Собственно р,р'-ДДТ был обнаружен практически в 2/3 проанализированных проб в широком диапазоне концентраций от 5,4 до 1381,4 мкг/кг с максимальным показателем в пробе № 70. В 34 % проб р,р'-ДДТ не найден (< 0,2 мкг/кг). Метаболиты препарата ДДТ р,р'-ДДЕ и р,р'-ДДД идентифицированы во всех проанализированных образцах спинного жира. Содержание р,р'-ДДЕ варьировало в широком диапазоне от 3,8 до 3190,0 мкг/кг, р,р'-ДДД — от 0,9 до 1474,7 мкг/кг сырой массы с максимальными показателями также в пробе № 70.

Следует отметить, что очень часто метаболиты ДДТ и β-ГХЦГ встречались в пробах совместно (рис. 2).

Проверка на нормальность статистических распределений значений различных показателей содержания хлорорганических пестицидов в подкожной жировой клетчатке с помощью теста Шапиро-Уилка показала, что они не являются нормальными ($p < 0,00001$) и для дальнейшего статистического анализа следует использовать непараметрические тесты.

Анализ взаимосвязи между уровнями накопления разных форм ХОП, оцененный с помощью ранговой корреляции Спирмена (RS), показан в табл. 3.

Высокие значения корреляции выявлены в первую очередь между метаболитами ДДТ — р,р'-ДДТ, р,р'-ДДЕ и р,р'-ДДД, что обусловлено взаимосвязью их концентраций в экосистемах и постепенной деградацией исходного ДДТ в конечный метаболит ДДЕ. Зависимость суммарных концентраций ДДТ и в целом ХОП указывает на вклад того или иного метаболита в общую сумму показателя. Незначительная корреляция концентраций β-ГХЦГ с концентрацией метаболитов ДДТ может быть обусловлена комплексным совместным использованием ДДТ и ГХЦГ в составе баковых смесей при борьбе с насекомыми [Мельников и др., 1985].

Таблица 1

Характеристика выброшенных на побережье Крыма китообразных,
от которых получены пробы

Table 1

Biological characteristics of the sampled cetaceans washed ashore the Crimean coast

Маркировка пробы (№)	Вид животного	Пол	Возрастная категория	Индекс упитанности	Код разложения	Вид жира
13	Белобочка	Самец	Взрослый	1	1	Спинной
13	“	“	“	3	1	Брюшной
16	Азовка	“	Детеныш	3	1	Спинной
18	“	Самка	“	2	1	Хвостовой
20	Афалина	“	Взрослый	2	2	Спинной
20	“	“	“	1	2	Хвостовой
22	Белобочка	“	“	1	2	Спинной
22	“	“	“	4	2	Хвостовой
41	Азовка	Самец	Подросток	4	1	Спинной
46	“	Самка	Взрослый	4	1	“
46	“	“	“	2	1	Хвостовой
47	“	Самец	Подросток	2	2	Спинной
56	“	Самка	“	3	1	“
59	Афалина	“	Взрослый	3	2	Хвостовой
64	“	Самец	“	3	2	Спинной
64	“	“	“	3	2	Хвостовой
65	Азовка	“	Новорожденный	3	1	Спинной
65	“	“	“	3	1	Хвостовой
66	“	Самка	“	3	1	Спинной
66	“	“	“	1	1	Хвостовой
67	“	“	“	1	1	Спинной
67	“	“	“	1	1	Хвостовой
68	Белобочка	“	Взрослый	1	1	Спинной
68	“	“	“	2	1	Хвостовой
69	Азовка	“	Новорожденный	1	1	Спинной
70	“	“	Взрослый	1	1	“
70	“	“	“	3	1	Хвостовой
74	Афалина	“	“	1	3	Спинной
75	Белобочка	Самец	“	1	1	“
75	“	“	“	1	1	Хвостовой
76	Афалина	Самка	“	1	1	Спинной
76	“	“	“	4	1	Хвостовой
80	Белобочка	Самец	Детеныш	3	1	Спинной
83	Азовка	“	Подросток	3	1	“
84	Белобочка	“	Взрослый	3	1	“
85	“	“	“	1	1	“
86	Азовка	“	“	3	1	“
89	Белобочка	“	“	4	3	“
98	“	“	“	1	2	“
114	Азовка	Самка	Новорожденный	3	1	“
115	“	“	Детеныш	1	1	“
118	Белобочка	“	Взрослый	1	3	“
120	Азовка	“	Детеныш	1	1	“
128	“	“	Взрослый	4	2	“
134	Афалина	“	“	4	1	“
135	“	Самец	Новорожденный	3	1	“
146	Белобочка	“	Взрослый	4	2	“

Окончание табл. 1
Table 1 finished

Маркировка пробы (№)	Вид животного	Пол	Возрастная категория	Индекс упитанности	Код разложения	Вид жира
147	Азовка	Самец	Подросток	2	1	Спинной
149	Белобочка	“	“	4	1	“
150	Азовка	Самка	“	3	1	“
155	“	“	“	3	3	“
162	Афалина	“	“	3	1	“
163	“	Самец	Взрослый	1	1	“
164	Азовка	“	Новорожденный	1	1	“
165	“	“	“	2	1	“
166	“	Самка	Подросток	4	1	“
168	“	Самец	Детеныш	2	1	“
169	“	Самка	Подросток	1	1	“
170	Белобочка	“	Взрослый	3	1	“
171	“	Самец	“	3	1	“
172	Афалина	Самка	“	4	1	“
173	Белобочка	Самец	“	1	1	“
174	Азовка	Самка	“	2	1	“
177	“	“	Детеныш	1	1	“
180	“	Самец	“	1	1	“

Примечания. Используемые обозначения индексов упитанности: 1 — истощенный; 2 — худой; 3 — нормальный; 4 — упитанный. По степени разложения останки отнесены к категориям: код 1 — свежий труп; 2 — умеренное разложение; 3 — интенсивное разложение.

Таблица 2

Концентрации ХОП в подкожной жировой клетчатке китообразных, мкг/кг сырой массы

Table 2

Concentrations of organochlorine pesticides in subcutaneous fat tissue of cetaceans, µg/kg WW

№ пробы	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	p,p'-ДДЕ	p,p'-ДДД	p,p'-ДДТ	Σ ДДТ	Σ ХОП
13	<0,1	<0,2	<0,1	1388,5±291,6	81,9±13,9	23,3±4,4	1 493,7	1493,7
13	<0,1	6391,7±1278,3	<0,1	18023,0±3784,8	3010,7±511,8	1735,4±329,7	22 769,1	29160,80
16	<0,1	49,8±10,0	<0,1	560,1±117,6	45,4±7,7	12,5±2,4	618,0	667,8
18	<0,1	<0,2	<0,1	14,5±3,0	3,9±0,9	<0,2	18,4	18,4
20	45,1±8,1	<0,2	<0,1	1041,7±218,8	541,2±92,0	<0,2	1 582,9	1628,0
20	<0,1	<0,2	<0,1	40,8±8,6	7,6±1,8	<0,2	48,4	48,4
22	<0,1	17,5±3,5	<0,1	28,3±5,9	15,4±2,6	<0,2	43,7	61,2
22	<0,1	11,8±2,4	<0,1	15,9±3,3	9,1±2,2	2,1±0,4	27,1	38,9
41	<0,1	96,2±19,2	<0,1	257,7±54,1	169,7±28,8	25,6±4,9	453,0	549,2
46	<0,1	9,6±1,9	<0,1	17,5±3,7	7,5±1,8	10,0±1,9	35,0	44,6
46	<0,1	28,0±5,6	<0,1	79,3±16,7	30,3±5,2	<0,2	109,6	137,6
47	<0,1	1250,7±250,1	<0,1	1889,2±396,7	1365,3±232,1	824,2±156,6	4 078,7	5329,4
56	<0,1	<0,2	<0,1	64,8±13,6	29,6±5,0	32,8±6,2	127,2	127,2
59	<0,1	<0,2	<0,1	1,3±0,3	0,5±0,1	<0,2	1,8	1,8
64	<0,1	444,9±89,0	<0,1	1560,3±327,7	546,1±92,8	384,6±73,1	2 491,0	2935,9
64	<0,1	537,7±107,5	<0,1	672,7±141,3	28,0±4,8	<0,2	700,7	1238,4
65	<0,1	42,4±8,5	<0,1	110,2±23,1	39,8±6,8	7,0±1,3	157,0	199,4
65	<0,1	<0,2	<0,1	90,0±18,9	13,9±2,4	<0,2	103,9	103,9
66	<0,1	<0,2	<0,1	92,8±19,5	43,8±7,4	41,2±7,8	177,8	177,8
66	<0,1	7,9±1,6	<0,1	19,7±4,1	8,5±2,0	6,7±1,3	34,9	42,8
67	<0,1	1,0±0,2	<0,1	3,8±0,8	0,9±0,2	<0,2	4,7	5,7
67	<0,1	130,1±26,0	<0,1	67,6±14,2	22,5±3,8	39,1±7,4	129,2	259,3
68	<0,1	228,4±45,7	<0,1	1011,2±212,4	307,3±52,2	100,3±19,1	1 418,8	1647,2
68	<0,1	65,8±13,2	<0,1	205,8±43,2	48,0±8,2	<0,2	253,8	319,6

Окончание табл. 2
Table 2 finished

№ пробы	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	p,p'-ДДЕ	p,p'-ДДД	p,p'-ДДТ	Σ ДДТ	Σ ХОП
69	<0,1	<0,2	<0,1	467,6±98,2	18,1±3,1	<0,2	485,7	485,7
70	136,5±24,6	<0,2	<0,1	3190,0±669,9	1474,7±250,7	1381,4±262,5	6 046,1	6182,6
70	<0,1	2,2±0,4	<0,1	23,6±5,0	1,5±0,4	<0,2	25,1	27,3
74	<0,1	353,1±71,6	<0,1	255,7±53,7	201,1±34,2	<0,2	456,8	809,9
75	<0,1	35,6±7,1	<0,1	181,8±38,2	49,9±8,5	12,5±2,4	244,2	279,8
75	<0,1	41,2±8,2	<0,1	125,3±26,3	24,5±4,2	18,1±3,4	167,9	209,1
76	<0,1	<0,2	<0,1	11,9±2,5	3,9±0,9	<0,2	15,8	15,8
76	<0,1	33,3±6,7	<0,1	54,6±11,5	64,7±11,0	<0,2	119,3	152,6
80	<0,1	<0,2	<0,1	187,5±39,4	48,6±8,3	55,2±10,5	291,3	291,3
83	<0,1	38,2±7,6	<0,1	191,4±40,2	65,3±11,1	31,2±5,9	287,9	326,1
84	<0,1	<0,2	<0,1	1537,0±322,8	197,8±33,6	<0,2	1 734,8	1734,8
85	<0,1	223,2±44,6	<0,1	642,8±135,0	180,6±30,7	30,8±5,9	854,20	1077,4
86	<0,1	<0,2	<0,1	2469,5±518,6	569,3±96,8	<0,2	3 038,8	3038,8
89	<0,1	<0,2	<0,1	542,1±113,8	73,4±12,5	<0,2	615,5	615,5
98	<0,1	<0,2	<0,1	1064,9±223,6	104,6±17,8	<0,2	1 169,5	1169,5
114	<0,1	<0,2	<0,1	245,2±51,5	101,2±17,2	<0,2	346,4	346,4
115	<0,1	450,1±90,0	<0,1	1267,4±266,2	374,1±63,6	192,1±36,5	1 833,6	2283,7
118	<0,1	106,9±21,3	<0,1	89,2±18,7	16,9±2,9	<0,2	106,1	213,0
120	<0,1	83,1±16,6	<0,1	267,6±56,2	120,2±20,4	48,1±9,1	435,9	519,0
128	<0,1	241,2±48,2	<0,1	458,4±96,3	274,2±46,6	42,5±8,1	775,1	1016,3
134	<0,1	<0,2	<0,1	114,6±24,1	14,8±2,5	<0,2	129,4	129,4
135	<0,1	<0,2	<0,1	12,1±2,5	0,9±0,2	<0,2	13,0	13,0
146	<0,1	<0,2	<0,1	737,9±155,0	242,8±41,3	<0,2	980,7	980,7
147	<0,1	87,3±176,5	<0,1	138,1±29,0	10,5±1,8	<0,2	148,6	235,9
149	<0,1	158,5±31,7	<0,1	159,3±33,5	113,5±19,3	<0,2	272,8	431,3
150	<0,1	369,1±73,8	<0,1	325,9±68,4	404,4±68,7	122,4±23,3	852,7	1221,8
155	<0,1	421,2±84,2	<0,1	339,7±71,3	265,4±45,1	<0,2	605,1	1026,3
162	<0,1	<0,2	<0,1	105,3±22,1	22,8±3,9	<0,2	128,1	128,1
163	<0,1	<0,2	<0,1	287,9±60,5	64,3±10,9	<0,2	352,2	352,2
164	<0,1	251,7±50,3	<0,1	509,5±107,0	220,8±37,5	<0,2	730,3	982,0
165	<0,1	159,2±31,8	<0,1	154,1±32,4	71,4±12,1	<0,2	225,5	384,7
166	<0,1	<0,2	<0,1	862,1±181,0	122,3±20,8	<0,2	984,4	984,4
168	<0,1	520,4±104,1	<0,1	814,2±171,0	434,7±73,9	257,8±49,0	1 506,7	2027,1
169	<0,1	140,6±28,1	<0,1	158,0±22,2	97,6±16,6	<0,2	255,6	396,2
170	<0,1	<0,2	<0,1	2599,3±545,9	65,1±11,1	<0,2	2 664,4	2664,4
171	<0,1	<0,2	9,5±2,0	84,8±17,8	22,5±3,8	5,4±1,0	112,7	122,2
172	<0,1	<0,2	<0,1	201,5±42,3	16,2±2,8	<0,2	217,7	217,7
173	<0,1	234,2±46,8	<0,1	485,5±102,0	198,0±33,7	110,1±20,9	793,6	1027,8
174	<0,1	<0,2	<0,1	478,9±100,6	230,6±39,2	<0,2	709,5	709,5
177	<0,1	<0,2	<0,1	258,2±54,2	28,8±4,9	<0,2	287,0	287,0
180	<0,1	<0,2	106,9±22,4	1009,2±211,9	142,9±24,3	<0,2	1 152,1	1259,0

Примечание. ± — погрешность измерений согласно методике.

Анализ распределения ХОП в зависимости от видовой принадлежности показал ряд особенностей накопления токсикантов в жировой ткани различных видов китообразных Черного моря. Так, в тканях морской свиньи, или азовки, отмечены значимые концентрации α-ГХЦГ (1 проба), в 64 % проб выявлен β-ГХЦГ, в 48 % проб — p,p'-ДДТ и во всех пробах отмечено накопление p,p'-ДДЕ и p,p'-ДДД.

Основную часть среди накопленных ХОП у азовок составлял метаболит ДДТ — p,p'-ДДЕ, концентрации которого колебались от 3,8 до 3190,0 мкг/кг, а в среднем составили 511,99 мкг/кг. Другой метаболит ДДТ, p,p'-ДДД, составлял меньшую долю от всех

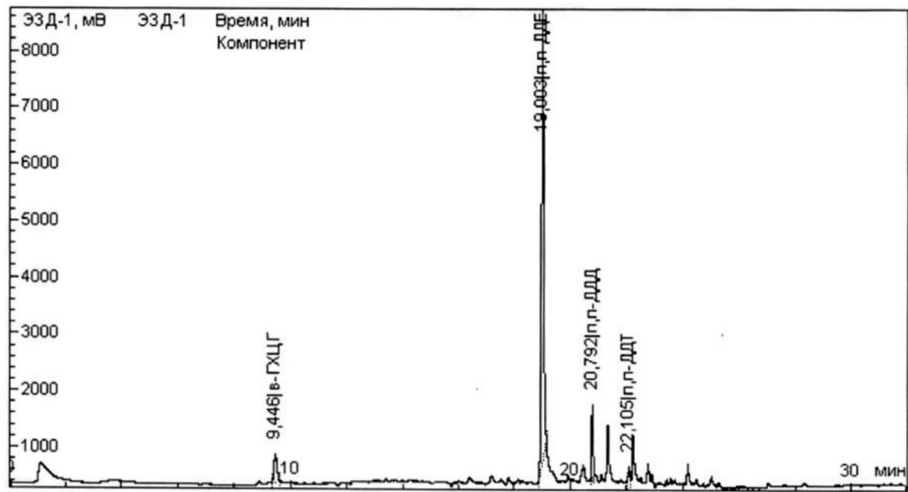


Рис. 2. Хромотограмма пробы подкожного жира с содержанием β-ГХЦГ, p,p'-ДДТ, p,p'-ДДЕ и p,p'-ДДД

Fig. 2. Chromatogram for a sample of subcutaneous fat tissue containing β-HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDE, and p,p'-DDD

Таблица 3

Коэффициент ранговой корреляции Спирмена (RS) между накоплением различных видов ХОП в тканях китообразных Черного моря

Table 3

Spearman rank correlation coefficients between variations of different OCP accumulation in fat tissue of cetaceans from the Black Sea

Переменные	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	p,p'-ДДЕ	p,p'-ДДД	p,p'-ДДТ	Σ ДДТ	Σ ХОП
α-ГХЦГ	1,00	-0,02	0,15	-0,08	0,07	0,05	-0,04	-0,05
β-ГХЦГ	-0,02	1,00	-0,18	0,19	0,39*	0,45*	0,24*	0,35*
γ-ГХЦГ	0,15	-0,18	1,00	0,02	-0,01	-0,04	0,01	0,00
p,p'-ДДЕ	-0,08	0,19	0,02	1,00	0,84*	0,28*	0,99*	0,97*
p,p'-ДДД	0,07	0,39*	-0,01	0,84*	1,00	0,41*	0,90*	0,90*
p,p'-ДДТ	0,05	0,45*	-0,04	0,28*	0,41*	1,00	0,35*	0,35*
Σ ДДТ	-0,04	0,24*	0,01	0,99*	0,90*	0,35	1,00	0,99*
Σ ХОП	-0,05	0,35*	0,00	0,97*	0,90*	0,35*	0,99*	1,00

* При p < 0,05.

выявленных ХОП, и его концентрация находилась в пределах от 0,9 до 1474,7 мкг/кг при средних значениях 206,34 мкг/кг. Особое внимание следует уделить тому, что в тканях азовок отмечается наличие непосредственно p,p'-ДДТ, несмотря на то что данный препарат уже несколько десятилетий официально не применяется в сельском хозяйстве всех причерноморских стран. Концентрация в пробах, где отмечен p,p'-ДДТ, находилась в пределах от 10,0 до 1381,40 мкг/кг при средних значениях 192,16 мкг/кг.

В жировой ткани белобочек были выявлены γ-ГХЦГ (1 проба), β-ГХЦГ (56 % проб), p,p'-ДДТ (также 56 % проб), и во всех пробах были найдены заметные концентрации p,p'-ДДЕ и p,p'-ДДД. Следует отметить, что в одной из проб подкожного жира белобочек (№ 13, брюшной жир) выявлены максимально высокие концентрации p,p'-ДДТ (1,7 мг/кг) и его изомеров — p,p'-ДДЕ и p,p'-ДДД (соответственно 18,0 и 3,0 мг/кг сырой массы), а также β-ГХЦГ (6,4 мг/кг). Данные значения не приводятся на диаграмме (рис. 3), чтобы более наглядно показать распределение ХОП в других пробах. Суммарное содержание ХОП в пробе № 13 — 29160,80 мкг/кг, и, поскольку такое значение отличается от медианы более чем на 3 стандартных отклонения, его можно считать выбросом, поэтому данная проба из дальнейшего анализа была исключена.

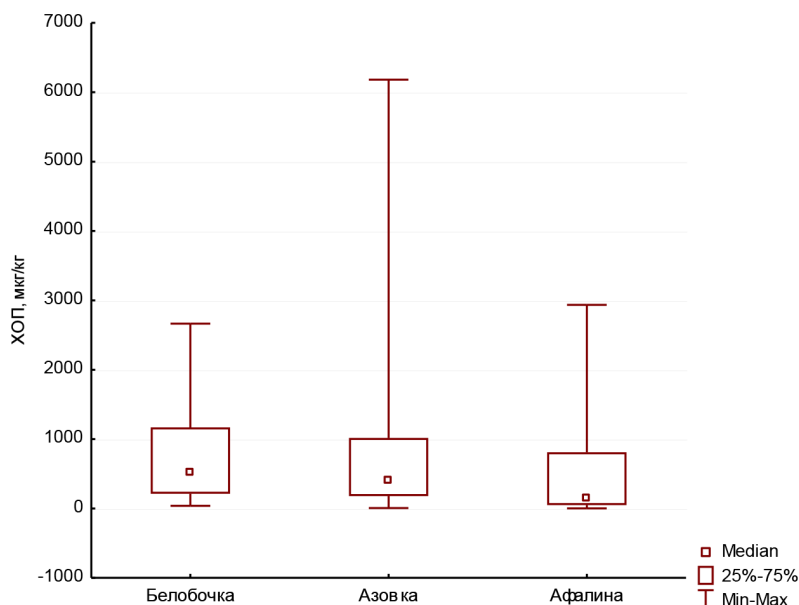


Рис. 3. Суммарное содержание ХОП в жировой ткани различных видов китообразных, мкг/кг

Fig. 3. Total concentration of organochlorine pesticides in fat tissue of cetaceans, by species, $\mu\text{g}/\text{kg}$

Так же как и у азовок, основным метаболитом ДДТ в тканях белобочек был p,p' -ДДЕ, концентрации которого находились в пределах 15,9–2599,3 мкг/кг, а в среднем — 615,9 мкг/кг сырой массы. Концентрация p,p' -ДДД была в пределах от 9,1 до 307,3 мкг/кг при средних значениях 99,9 мкг/кг. Также в тканях белобочек был выявлен p,p' -ДДТ, концентрации которого находились в пределах от 2,1 до 110,1 мкг/кг при средних значениях 39,76 мкг/кг.

В жировой ткани афалин распределение ХОП существенно не отличалось от распределения у других видов. Так, в одной пробе (№ 20, взрослая самка) выявлена значимая концентрация α -ГХЦГ — 45,1 мкг/кг, в другой (№ 64, взрослый самец) отмечено наличие p,p' -ДДТ — 384,6 мкг/кг, 31 % проб содержал β -ГХЦГ и 100 % проб — аналитически значимые концентрации p,p' -ДДЕ и p,p' -ДДД.

Основу накопленных метаболитов ДДТ в жировой ткани афалин также составляет изомер p,p' -ДДЕ, концентрация которого в пробах находилась в пределах от 1,3 до 1560,3 мкг/кг сырой массы, средняя — 335,42 мкг/кг. В меньших концентрациях в пробах был отмечен другой метаболит ДДТ, p,p' -ДДД, — от 0,50 до 546,10 мкг/кг, в среднем — 116,32 мкг/кг.

Тест Краскела-Уоллиса показал отсутствие статистически значимого ($p = 0,29$) влияния фактора вида китообразных на суммарное содержание ХОП в подкожной жировой клетчатке (рис. 3), хотя некоторые исследователи указывают на значительное различие в накоплении ХОП разными видами и самые высокие значения приводят для азовок [Биркун и др., 1993].

В 9 из 13 проб хвостового жира идентифицирован β -ГХЦГ в концентрации 2,2–537,7 мкг/кг с максимальным показателем в пробе № 64, в оставшихся четырех пробах он не обнаружен ($< 0,2$ мкг/кг). α - и γ -ГХЦГ в образцах хвостового жира не найдены ($< 0,1$ мкг/кг). Собственно p,p' -ДДТ идентифицирован в четырех пробах хвостового жира в невысокой концентрации: в пробе № 22 — 2,1 мкг/кг, № 66 — 6,7, № 67 — 39,1, в пробе № 75 — 18,1 мкг/кг. Метаболиты препарата ДДТ p,p' -ДДЕ и p,p' -ДДД обнаружены во всех проанализированных образцах хвостового жира. Содержание p,p' -ДДЕ варьировало в диапазоне от 1,3 до 672,7 мкг/кг с максимальным

показателем в пробе № 64, p,p'-ДДД — от 0,5 до 64,7 мкг/кг сырой массы с максимальным значением в пробе № 76.

Анализ с помощью теста Краскела-Уоллиса показал статистически значимое ($p = 0,0004$) влияние фактора локализации места взятия пробы на суммарное содержание ХОП в подкожном жире морских млекопитающих. Содержание ХОП в пробах с области спины оказалось достоверно выше, чем в пробах, взятых на хвостовом стебле (рис. 4). Можно предположить, что это может быть обусловлено различием в содержании липидной фракции на разных участках тела животных, вследствие чего накопление ХОП происходит в них по-разному, но отдельных исследований содержания липидов в образцах тканей не проводилось.

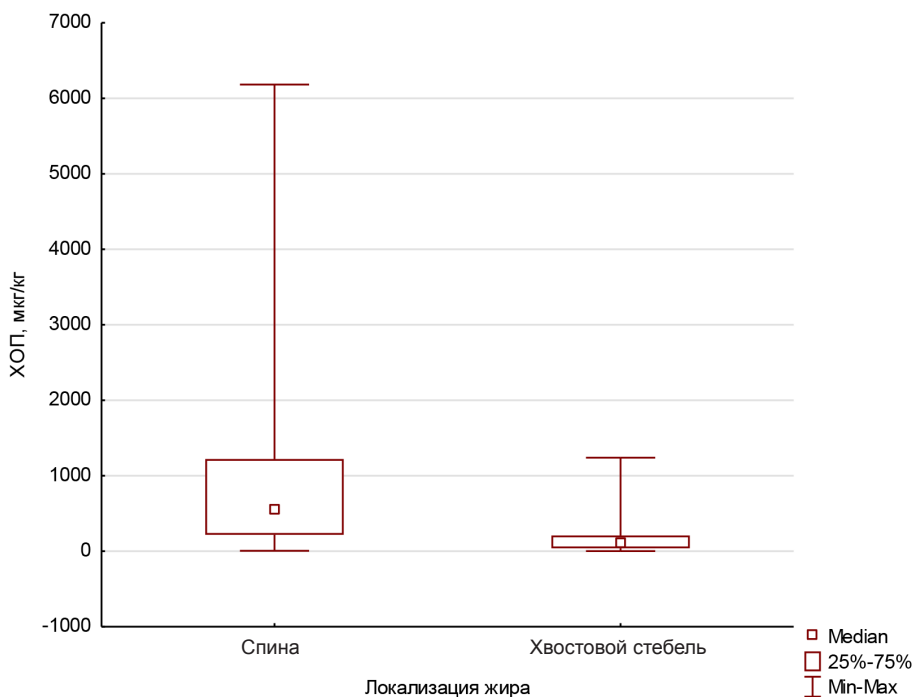


Рис. 4. Суммарное содержание ХОП в жировой ткани китообразных в зависимости от локализации взятия пробы, мкг/кг

Fig. 4. Total concentration of organochlorine pesticides in fat tissue of cetaceans, by sampling localization, $\mu\text{g/kg}$

Важным фактором, влияющим на накопление суммы всех ХОП, является пол животных. Влияние этого фактора на содержание ХОП в подкожной жировой клетчатке морских млекопитающих согласно тесту Краскела-Уоллиса оказалось статистически значимым ($p = 0,04$). Самцы накапливают ХОП достоверно больше, чем самки (рис. 5). Это согласуется с литературными данными, которые указывают на то, что самки избавляются от части ХОП при лактации, передавая их детенышам с молоком. Следует отметить, что аналогичные данные были получены у живых свободноживущих афалин в Атлантике [Hansen et al., 2004], морских свиней в Южной Гренландии [Borrell et al., 2004] и при обработке проб жировой ткани черноморских морских свиней в 2018 г. [Кривохижин, 2022].

Тест Краскела-Уоллиса не выявил статистически значимого влияния фактора возрастной группы животных ($p = 0,1461$) на содержание суммы ХОП в исследованных пробах: ДДТ и его метаболиты активно проникают через плацентарный барьер и быстро накапливаются в плоде у млекопитающих [Федоров, 1999]. Однако, согласно нашим данным, содержание ХОП в подкожном жире у новорожденных значимо ($p = 0,0267$) ниже, чем у объединенной группы всех более старших возрастов (рис. 6),

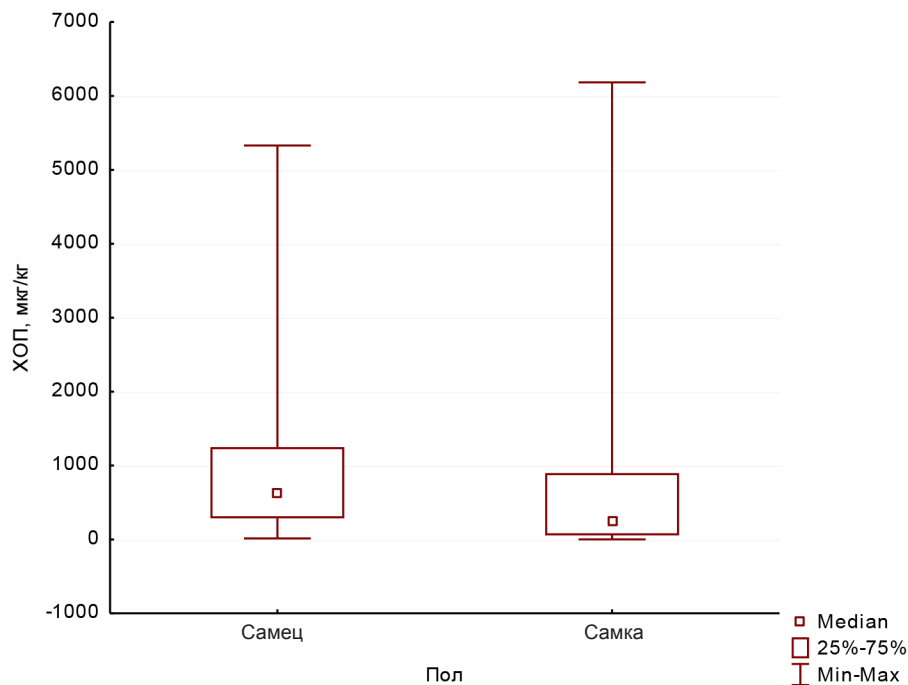


Рис. 5. Суммарное содержание ХОП в жировой ткани китообразных в зависимости от пола, мкг/кг
Fig. 5. Total concentration of organochlorine pesticides in fat tissue of male and female cetaceans, $\mu\text{g/kg}$

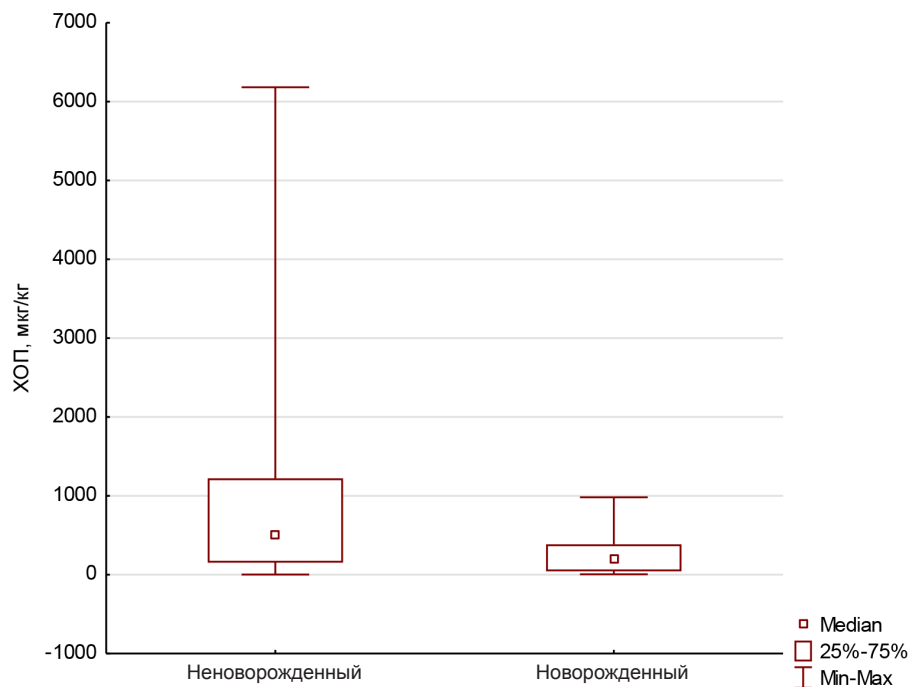


Рис. 6. Сравнение содержания суммы ХОП в жировой ткани новорожденных и особей старших возрастов, мкг/кг
Fig. 6. Total concentration of organochlorine pesticides in fat tissue of neonate and non-neonate cetaceans, $\mu\text{g/kg}$

что показывает роль накопления этих веществ в течение взрослой жизни при самостоятельном питании.

Статистический анализ не выявил достоверной взаимосвязи накопления различных ХОП и их суммарных значений с признаками болезни у животных, степенью их упитанности, признаками прилова, а также степенью разложения трупа во время отбора проб. Так же считают некоторые исследователи, изучавшие эпизоотию афалин в 1987–1988 гг. на атлантическом побережье США, которым не удалось выявить взаимосвязь между концентрациями ХОП и гибелью животных [Lipscomb et al., 1994; Wang et al., 1994].

Сравнивая полученные материалы с литературными данными, следует обратить внимание на некоторые особенности наших результатов. Так, у азовки и белобочки средние значения концентрации ХОП уменьшались в ряду p,p' -ДДЕ > β -ГХЦГ > p,p' -ДДД > p,p' -ДДТ, а у афалины — p,p' -ДДЕ > p,p' -ДДД > β -ГХЦГ > p,p' -ДДТ. Как и в ряде других исследований по накоплению ХОП, проведенных на иных видах морских млекопитающих и в других акваториях [Borrell et al., 2004; Hansen et al., 2004; Santos-Neto et al., 2014; Torres et al., 2015; Durante et al., 2016], а также на черноморских китообразных [Логоминова и др., 2018; Malakhova et al., 2021], преобладающим метаболитом в тканях был ДДЕ. Концентрация ДДД была заметно ниже, а значимые концентрации ДДТ в тканях отмечались значительно реже всех остальных и находились в пределах самых низких значений всех метаболитов. Это указывает на то, что основная трансформация ДДТ в экосистеме Черного моря, происходившая на всех трофических уровнях, в том числе в тканях китообразных, практически завершена, и циркулируют уже в подавляющем большинстве метаболиты. Преобладание ДДЕ и ДДД при низких значениях ДДТ или его отсутствии указывает на давнее поступление и деградацию ДДТ [Grung et al., 2015]. В исследовании 2007 г., в ходе которых оценивалось содержание хлорорганических пестицидов в черноморских афалинах и морских свиньях [Pora et al., 2008], концентрации ДДТ были еще достаточно высокими и превышали таковые для β -ГХЦГ, находясь в пределах 7370–10380 мкг/кг для азовки и 5270 мкг/кг для афалины, что значительно выше современных значений. Также в 1994 г. были отмечены достаточно высокие значения ДДТ в тканях азовок (3590–55110 мкг/кг) [Биркун и др., 1993], но даже тогда они были примерно в 2 раза ниже, чем концентрации ДДЕ и ДДД. Следует отметить сходные соотношения ХОП и в промысловых видах рыб Черного моря [Сиверина, Барабашин, 2019].

Однако наличие в пробах последних лет непосредственно ДДТ [Логоминова и др., 2018; данное исследование], на наш взгляд, может указывать на относительно недавнее (20–30 лет назад) поступление этого токсиканта в черноморскую экосистему.

Суммарное содержание метаболитов ДДТ в жировой ткани китообразных Черного моря по литературным данным и результатам нашего исследования приводится в табл. 4.

Если проанализировать изменения средних концентраций суммы метаболитов ДДТ за все годы исследований в пробах вида морских млекопитающих, наиболее часто представленного в литературных источниках, — азовки, то без учета разнородности данных можно отметить заметное снижение концентрации этих токсикантов в жировой ткани. Несмотря на разницу в выборке, эта тенденция прослеживается достаточно четко и имеет выраженную достоверную отрицательную корреляцию ($R = -0,77$, при $p < 0,05$). Также отметим, что основной период снижения концентраций приходится на 2000-е гг., а за последние 20 лет средние значения находятся в пределах 10 000–1000 мкг/кг жировой ткани (рис. 7).

В целом снижение средних значений концентраций суммы ДДТ в морских свиньях подтверждает ослабление действия этих токсикантов в водах Крыма [Malakhova et al., 2021].

Таблица 4

Показатели концентраций суммы метаболитов ДДТ (ΣДДТ) в жировой ткани морских млекопитающих Черного моря за весь период исследований, мкг/кг

Table 4

Total concentration of DDT metabolites (ΣDDT, µg/kg) in fat tissue of Black Sea cetaceans throughout the entire period of study

Год	Вид	Кол-во (n)	Min	Max	Mean	Источник данных
1990	<i>T. truncatus ponticus</i>	2	45 700,00	65 600,00	55 700,00	Биркун и др., 1993
	<i>D. delphis ponticus</i>	2	22 500,00	31 000,00	26 700,00	
	<i>P. phocoena relicta</i>	19	28 800,00	243 800,00	100 700,00	
1993	<i>P. phocoena relicta</i>	49	8 300,00	180 000,00	56 128,57	Tanabe et al., 1997
1998	“	11 (ad)	54 993,00	156 750,00	77 329,00	Weijs et al., 2010
	“	9 (juv)	27 387,00	81 709,00	40 891,00	
2003	“	2	—	—	853,00	Malakhova et al., 2021
2005	“	2	—	—	11 620,00	
	<i>T. truncatus ponticus</i>	1	—	—	15 050,00	
	“	1	—	—	3 710,00	Popa et al., 2008
2007	<i>P. phocoena relicta</i>	2	7 370,00	10 480,00	8 480,00	
	<i>T. truncatus ponticus</i>	2	5 270,00	5 270,00	5 270,00	Логоминова и др., 2018
2017	<i>P. phocoena relicta</i>	2	1 270,00	2 750,00	2 010,00	
	<i>T. truncatus ponticus</i>	3	2 340,00	6 850,00	3 533,00	
	<i>D. delphis ponticus</i>	3	2 670,00	163 180,00	102 163,00	Кривохижин, 2022
2018	<i>P. phocoena relicta</i>	46	867,60	117 977,70	16 763,83	
2020	“	1	—	—	3 920,00	Malakhova et al., 2021
	<i>T. truncatus ponticus</i>	1	—	—	21 990,00	
	<i>D. delphis ponticus</i>	7	1 810,00	6 330,00	—	Настоящее исследование
2018–2022	<i>T. truncatus ponticus</i>	10	1,80	2 491,00	538,87	
	<i>D. delphis ponticus</i>	15	43,70	22 769,10	2 271,43	
	<i>P. phocoena relicta</i>	28	4,70	6046,10	942,03	

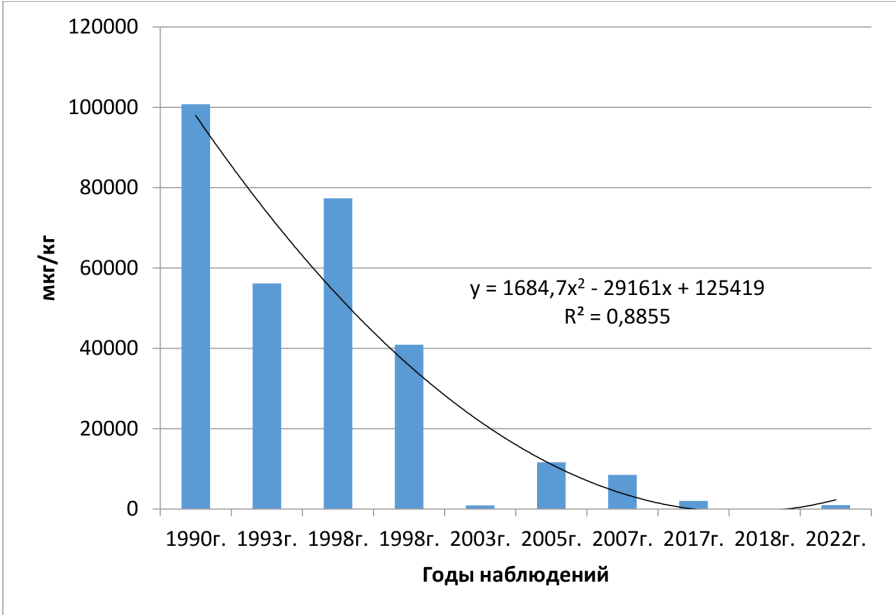


Рис. 7. Многолетняя динамика концентрации суммы метаболитов ДДТ в жировой ткани азовок по литературным данным и нашим материалам, мкг/кг

Fig. 7. Long-term dynamics of mean concentration ΣDDT (µg/kg) in fat tissue of harbour porpoise, by cited data and the data of this study

Выводы

Стойкие ХОП обнаружены во всех проанализированных образцах подкожной жировой клетчатки китообразных. При статистическом анализе не выявлены значимые закономерности накопления ХОП в зависимости от признаков прилова и заболеваний, степени упитанности и стадии разложения. Отмечен высокий уровень накопления стойких пестицидов в тканях самцов по сравнению с самками, что согласуется с известными данными и обусловлено выведением жирорастворимых токсинов в период беременности и лактации. Также отмечено отсутствие статистически значимого влияния фактора видовой принадлежности черноморских китообразных на содержание ХОП в подкожном жире. Кроме того, не выявлено статистически значимого влияния фактора возраста на содержание хлорорганических соединений: ДДТ и его метаболиты активно проникают через плацентарный барьер и быстро накапливаются в плоде. Однако, согласно нашим данным, содержание ХОП в подкожном жире у новорожденных значительно ниже, чем у объединенной группы более старших возрастов, что объясняется накоплением этих веществ в течение жизни при самостоятельном питании. Показано статистически значимое влияние локализации места взятия пробы на определение уровней ХОП в подкожном жире дельфинов: содержание поллютантов в пробах, взятых на спине, выше, чем в пробах с хвостового стебля, что может быть обусловлено различием в содержании липидной фракции в разных участках тела животных. Этот важный аспект следует в дальнейшем учитывать для выбора мест отбора проб тканей у китообразных при анализе накопления стойких ХОП.

В жировой ткани азовок и белобочек средние значения концентрации ХОП уменьшались в ряду p,p' -ДДЕ > β -ГХЦГ > p,p' -ДДД > p,p' -ДДТ, у афалины — p,p' -ДДЕ > p,p' -ДДД > β -ГХЦГ > p,p' -ДДТ. Самым распространенным и высококонцентрированным метаболитом среди всех ХОП был изомер ДДЕ. Концентрация ДДД заметно ниже, а значимые концентрации ДДТ в тканях отмечались значительно реже всех остальных и находились в пределах самых низких значений среди всех метаболитов. Это указывает на то, что основная трансформация ДДТ в экосистеме Черного моря, происходившая на всех трофических уровнях, в том числе в тканях морских млекопитающих, практически завершена, и циркулируют уже в основном метаболиты.

Однако наличие в пробах непосредственно неизмененного ДДТ может указывать на относительно недавние (20–30 лет назад) следы поступления этого токсиканта в морскую среду. Анализ изменений средних концентраций суммы метаболитов ДДТ из литературных источников за все годы исследований на примере азовки показал, что без учета разнородности данных в настоящее время можно говорить о заметном снижении концентрации этих токсикантов в жировой ткани данного вида морских млекопитающих.

Все выявленные фактические закономерности указывают на постепенное снижение циркуляции данных ХОП в высших звеньях пищевой цепи Черного моря, которыми являются дельфины и морские свиньи. Но, несмотря на это, данная группа токсикантов в силу своей высокой стойкости и липофильной аккумуляции в хищниках все еще остается опасной для морских млекопитающих.

Благодарности (ACKNOWLEDGEMENTS)

Авторы выражают свою признательность рецензентам за конструктивную оценку рукописи и полезные предложения по ее улучшению, а также волонтерам АНО «Безмятежное Море» за помощь в сборе материалов.

The authors are grateful to volunteers of the Center «Serene Sea» for their assistance in collecting the samples and to anonymous reviewers for their constructive evaluation of the manuscript and useful suggestions for its improvement.

Финансирование работы (FUNDING)

Исследование не имело спонсорской поддержки.

This study did not receive any special funding.

Соблюдение этических стандартов (COMPLIANCE WITH ETHICAL STANDARDS)

Все применимые международные, национальные и/или институциональные принципы использования животных были соблюдены. Библиографические ссылки на все использованные в работе данные других авторов оформлены в соответствии с правилами данного издания.

All applicable international, national and/or institutional guidelines for the use of animals were followed. Bibliographical references to all data from other sources used in the article are presented in accordance with the Author Guidelines of the journal.

Информация о вкладе авторов (AUTHOR CONTRIBUTIONS)

Авторы внесли равный вклад в эту работу.

All authors contributed equally to the study.

Список литературы

Барабашин Т.О., Кораблина И.В., Павленко Л.Ф. и др. Методическое обеспечение мониторинга загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна // Водные биоресурсы и среда обитания. — 2018. — Т. 1, № 3–4. — С. 9–27. DOI: 10.47921/2619-1024_2018_1_3-4_9.

Биркун А.А., Никитина В.Н., Кривохижин С.В. и др. Хлорорганические пестициды в жире черноморских дельфинов // Ветеринария. — 1993. — № 6. — С. 50–52.

Кривохижин С.В. Хлорорганическое загрязнение Черного моря, его источники и главные мишени // Охрана окружающей среды и заповедное дело. — 2022. — № 4. — С. 52–61.

Логоминова И.В., Малахова Л.В., Малахова Т.В. и др. Новые данные о хлорорганических поллютантах в подкожном жире черноморских китообразных // Тр. Карадагской научной станции им. Т.И. Вяземского — природного заповедника РАН. — 2018. — Т. 3, № 4(8). — С. 16–25. DOI: 10.21072/eco.2021.08.02.

Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. — М.: Химия, 1985. — 352 с.

Сиверина Т.В., Барабашин Т.О. Накопление хлорорганических соединений в органах и тканях промысловых рыб Черного моря // Современные проблемы и перспективы развития рыбохозяйственного комплекса : мат-лы 7-й науч.-практ. конф. молод. учен. с междунар. участием. — М.: ВНИРО, 2019. — С. 438–440.

Федоров Л.А. Пестициды — токсический удар по биосфере и человеку : моногр. — М.: Наука, 1999. — 461 с.

Borrell A., Aguilar A., Cantos G. et al. Organochlorine residues in harbour porpoises from Southwest Greenland // Environmental Pollution. — 2004. — Vol. 128, Iss. 3. — P. 381–391. DOI: 10.1016/j.envpol.2003.09.011.

Durante C.A., Santos-Neto E.B., Azevedo A. et al. POPs in the South Latin America: Bioaccumulation of DDT, PCB, HCB, HCH and Mirex in blubber of common dolphin (*Delphinus delphis*) and Fraser's dolphin (*Lagenodelphis hosei*) from Argentina // Sci. Total Environ. — 2016. — Vol. 572. — P. 352–360. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.176.

Grung M., Lin Y., Zhang H. et al. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China — A review // Environment International. — 2015. — Vol. 81. — P. 87–97. DOI: 10.1016/j.envint.2015.04.013.

Hansen L.J., Schwacke L.H., Mitchum G.B. et al. Geographic variation in polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide concentrations in the blubber of bottlenose dolphins from the US Atlantic coast // Sci. Total Environ. — 2004. — Vol. 319. — P. 147–172. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00371-1.

Lipscomb T., Schulman F., Moffett D., Kennedy S. Morbilliviral disease in an Atlantic bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) from the 1987–88 epizootic // J. Wildl. Dis. — 1994. — Vol. 30. — P. 567–571.

Malakhova L., Lobko V., Logominova I. et al. DDT in Crimea coastal waters and blubber of Black Sea cetaceans // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. — 2021. — Vol. 937, 022019. DOI: 10.1088/1755-1315/937/2/022019.

Popa O.M., Trif A., Marine N., Ursu N. Organochlorine pesticides in the Black Sea dolphins // *Lucrări Ştiinţifice Medicină Veterinară*. — 2008. — Vol. 41. — P. 768–773.

Reckendorf A., Siebert U., Parmentier E., Das K. Chemical Pollution and Diseases of Marine Mammals // *Marine Mammals, A Deep Dive into the World of Science* / Brennecke D., Knickmeier K., Pawliczka I. et al. (eds). — Springer, Cham., 2023. — P. 63–78. DOI: 10.1007/978-3-031-06836-2_5.

Ross P.S. The role of immunotoxic environmental contaminants in facilitating the emergence of infectious diseases in marine mammals // *Hum. Ecol. Risk Assess.* — 2002. — Vol. 8(2). — P. 277–292. DOI: 10.1080/20028091056917.

Santos-Neto E.B., Azevedo-Silva C.E., Bisi T.L. et al. Organochlorine concentrations (PCBs, DDTs, HCHs, HCB and MIREX) in delphinids stranded at the northeastern Brazil // *Sci. Total Environ.* — 2014. — Vol. 472. — P. 194–203. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.117.

Tanabe S., Madhusree B., Amaha A.O. et al. Persistent organochlorine residues in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea // *Mar. Pollut. Bull.* — 1997. — Vol. 34(5). — P. 338–347.

Torres P., Miglioranza K.S.B., Uhart M.M. et al. Organochlorine pesticides and PCBs in Southern Right Whales (*Eubalaena australis*) breeding at Peninsula Valdés, Argentina // *Sci. Total Environ.* — 2015. — Vol. 518–519. — P. 605–615. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.064.

Vos J.G., Bossart G., Fournier M., O'Shea T. (eds). *Toxicology of Marine Mammals*. 1st ed. — London : CRC Press, 2003. — 656 p. DOI: 10.1201/9780203165577.

Wang K.R., Payne P.M., Thayer V.G. Coastal stock(s) of Atlantic bottlenose dolphin: status review and management. — U.S. Dep. Commer., NOAA Tech. Memo. NMFS-OPR-4, 1994. — 121 p.

Weijjs L., Das K., Neels H. et al. Occurrence of anthropogenic and naturally-produced organohalogenated compounds in tissues of Black Sea harbour porpoises // *Mar. Pollut. Bull.* — 2010. — Vol. 60(5). — P. 725–731. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.11.022.

Weijjs L., Vijayasathay S., Villa C.A. et al. Screening of organic and metal contaminants in Australian humpback dolphins (*Sousa sahulensis*) inhabiting an urbanised embayment // *Chemosphere*. — 2016. — Vol. 151. — P. 253–262. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.082.

References

Barabashin, T.O., Korablina, I.V., Pavlenko, L.F., Skrypnik, G.V., and Korotkova, L.I. Methodological support of pollution monitoring of the Azov and Black Seas water bodies, *Vodnye bioresursy i sreda obitaniya*, 2018, vol. 1, no. 3–4, pp. 9–27. doi 10.47921/2619-1024_2018_1_3-4_9

Birkun, A.A., Nikitina, V.N., Krivokhizhin, S.V., Demchenko, V.F., and Davidyuk, E.I. Organochlorine pesticides in the fat of Black Sea dolphins, *Veterinariya*, 1993, no. 6, pp. 50–52.

Krivokhizhin, S.V. Black Sea organochlorine pollution, its sources and main targets, *Okhrana okruzhayushchey sredy i zapovednoye delo*, 2022, no. 4, pp. 52–61.

Logominova, I.V., Malakhova, L.V., Malakhova, T.V., Artov, A.M., Korosteleva, A.V., and Postnikova, A.N. New data on organochlorine pollutants in the subcutaneous fat of the Black Sea cetaceans, *Trudy Karadagskoy nauchnoy stantsii im. T.I. Vyazemskogo — prirodnogo zapovednika RAN*, 2018, vol. 3, no. 4(8), pp. 16–25. doi 10.21072/eco.2021.08.02

Melnikov, N.N., Novozhilov, K.V., Belan, S.R., and Pylova, T.N., *Spravochnik po pestitsidam* (Handbook of Pesticides), Moscow: Khimiya, 1985.

Siverina, T.V. and Barabashin, T.O. Accumulation of organochlorine compounds in organs and tissues of commercial fish in the Black Sea, in *Sovremennyye problemy i perspektivy razvitiya rybokhozyaystvennogo kompleksa* (Modern problems and prospects for the development of the fishery complex: materials of the 7th scientific-practical. conf. young. learned. with int. participation), Moscow: VNIRO, 2019, pp. 438–440.

Fedorov, L.A., *Pestitsidy — toksicheskiy udar po biosfere i cheloveku* (Pesticides are a toxic blow to the biosphere and humans), Moscow: Nauka, 1999.

Borrell, A., Aguilar, A., Cantos, G., Lockyer, C., Heide-Jørgensen, M.P., and Jensen J. Organochlorine residues in harbour porpoises from Southwest Greenland, *Environmental Pollution*, 2004, vol. 128, no. 3, pp. 381–391. doi 10.1016/j.envpol.2003.09.011

Durante, C.A., Santos-Neto, E.B., Azevedo, A., Crespo, E.A., and Lailson-Brito, J. POPs in the South Latin America: Bioaccumulation of DDT, PCB, HCB, HCH and Mirex in blubber of common dolphin (*Delphinus delphis*) and Fraser's dolphin (*Lagenodelphis hosei*) from Argentina, *Sci. Total Environ.*, 2016, vol. 572, pp. 352–360. doi 10.1016/j.scitotenv.2016.07.176

Grung, M., Lin, Y., Zhang, H., Steen, A.O., Huang, J., Zhang, G., and Larssen, T. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China — A review, *Environment International*, 2015, vol. 81, pp. 87–97. doi 10.1016/j.envint.2015.04.013

Hansen, L.J., Schwacke, L.H., Mitchum, G.B., Hohn, A.A., Wells, R.S., Zolman, E.S., and Fair, P.A., Geographic variation in polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide concentrations in the blubber of bottlenose dolphins from the US Atlantic coast, *Sci. Total Environ.*, 2004, vol. 319, pp. 147–172. doi 10.1016/S0048-9697(03)00371-1

Lipscomb, T., Schulman, F., Moffett, D., and Kennedy, S., Morbilliviral disease in an Atlantic bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) from the 1987–88 epizootic, *J. Wildl. Dis.*, 1994, vol. 30, pp. 567–571.

Malakhova, L., Lobko, V., Logominova, I., Malakhova, T., and Murashova, A., DDT in Crimea coastal waters and blubber of Black Sea cetaceans, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2021, vol. 937, 022019. doi 10.1088/1755-1315/937/2/022019

Popa, O.M., Trif, A., Marine, N., and Ursu, N., Organochlorine pesticides in the Black Sea dolphins, *Lucrări Științifice Medicină Veterinară*, 2008, vol. 41, pp. 768–773.

Reckendorf, A., Siebert, U., Parmentier, E., and Das, K., Chemical Pollution and Diseases of Marine Mammals, in *Marine Mammals, A Deep Dive into the World of Science*, Brennecke, D., Knickmeier, K., Pawliczka, I., Siebert, U., and Wahlberg, M., eds, Springer, Cham., 2023, pp. 63–78. doi 10.1007/978-3-031-06836-2_5

Ross, P.S., The role of immunotoxic environmental contaminants in facilitating the emergence of infectious diseases in marine mammals, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 2002, vol. 8, no. 2, pp. 277–292. doi 10.1080/20028091056917

Santos-Neto, E.B., Azevedo-Silva, C.E., Bisi, T.L., Santos, J., Meirelles, A.C.O., Carvalho, V.L., Azevedo, A.F., Guimarães, J.E., and Lailson-Brito, J., Organochlorine concentrations (PCBs, DDTs, HCHs, HCB and MIREX) in delphinids stranded at the northeastern Brazil, *Sci. Total Environ.*, 2014, vol. 472, pp. 194–203. doi 10.1016/j.scitotenv.2013.10.117

Tanabe, S., Madhusree, B., Amaha, A.O., Tatsukawa, R., Miyazaki, N., Ozdamar, E., Aral, O., Samsun, O., and Ozturk, B., Persistent organochlorine residues in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, 1997, vol. 34, no. 5, pp. 338–347.

Torres, P., Miglioranza, K.S.B., Uhart, M.M., Gonzalez, M., and Commendatore, M., Organochlorine pesticides and PCBs in Southern Right Whales (*Eubalaena australis*) breeding at Península Valdés, Argentina, *Sci. Total Environ.*, 2015, vol. 518–519, pp. 605–615. doi 10.1016/j.scitotenv.2015.02.064

Vos, J.G., Bossart, G., Fournier, M., and O'Shea, T., eds, Toxicology of Marine Mammals, 1st ed., London: CRC Press, 2003. doi 10.1201/9780203165577

Wang, K.R., Payne, P.M., and Thayer, V.G., *Coastal stock(s) of Atlantic bottlenose dolphin: status review and management*, U.S. Dep. Commer., NOAA Tech. Memo. NMFS-OPR-4, 1994.

Weijls, L., Das, K., Neels, H., Blust, R., and Covaci, A., Occurrence of anthropogenic and naturally-produced organohalogenated compounds in tissues of Black Sea harbour porpoises, *Mar. Pollut. Bull.*, 2010, vol. 60, no. 5, pp. 725–731. doi 10.1016/j.marpolbul.2009.11.022

Weijls, L., Vijayasathy, S., Villa, C.A., Neugebauer, F., Meager, J.J., and Gaus, C., Screening of organic and metal contaminants in australian humpback dolphins (*Sousa sahulensis*) inhabiting an urbanised embayment, *Chemosphere*, 2016, vol. 151, pp. 253–262. doi 10.1016/j.chemosphere.2016.02.082

Поступила в редакцию 1.03.2024 г.

После доработки 18.04.2024 г.

Принята к публикации 5.06.2024 г.

*The article was submitted 1.03.2024; approved after reviewing 18.04.2024;
accepted for publication 5.06.2024*