



УДК 597.556.31:551.464.7:628.19(262.5)

**ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ЕРШЕ *SCORPAENA PORCUS* LINNAEUS, 1758
В АКВАТОРИИ СЕВАСТОПОЛЯ (ЧЁРНОЕ МОРЕ):
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
И БИОЛОГИЧЕСКИЙ ОТКЛИК НА УРОВЕНЬ НАКОПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

© 2018 г. Л. В. Малахова¹, Е. Н. Скуратовская¹,
Т. В. Малахова¹, А. Р. Болтачев¹, В. В. Лобко²

¹Институт морских биологических исследований имени А. О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

²Филиал МГУ имени М. В. Ломоносова в г. Севастополе, Севастополь, Россия

E-mail: malakh2003@list.ru

Поступила в редакцию 10.04.2018; после доработки 14.05.2018;
принята к публикации 18.12.2018; опубликована онлайн 28.12.2018.

Несмотря на запрет применения хлорорганических соединений (ХОС), они до настоящего времени аккумулируются в различных абиотических и биотических компонентах экосистемы Чёрного моря, в том числе в рыбах, вызывая негативные изменения в их метаболизме. Как район активного хозяйственного использования, севастопольская морская акватория подвергается значительному антропогенному воздействию. Уровень содержания ХОС в тканях морского ерша (скорпены) *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758, ведущего оседлый образ жизни и массово распространённого в прибрежных сообществах, может служить показателем степени загрязнения акватории данным поллютантом, а вид — удобным индикатором. Газохроматографическим методом с использованием микродетектора электронного захвата определены качественный состав и концентрация хлорорганических пестицидов (п,п'-ДДТ и его метаболитов) и шести индикаторных конгенов полихлорированных бифенилов в 58 пробах белых мышц, гонад и печени морского ерша, отловленного в 2016–2017 гг. в различных по степени загрязнённости бухтах региона Севастополя (Александровская, Казачья, Стрелецкая, Балаклавская, Ласпи), а также в открытой прибрежной акватории. Для определения отклика организма на уровень загрязнения в печени ерша исследовали комплекс биохимических маркеров: активность аланинаминотрансферазы, аспартатаминотрансферазы и каталазы, содержание альбумина, уровень окислительной модификации белков и концентрацию малонового диальдегида. Содержание ХОС в рыбах зависело от загрязнённости места их обитания. Наибольший уровень ХОС зафиксирован в органах ершей из бухт закрытого типа с затруднённым водообменом (Александровская, Стрелецкая и Балаклавская), наименьший — в открытой бухте Ласпи. Накопление ХОС в органах ершей зависело от содержания липидов в исследованных тканях. Максимальные концентрации ХОС обнаружены в печени скорпен из всех изученных акваторий, минимальные — в гонадах рыб из бухт и в белых мышцах особей из открытых районов. Полученные соотношения между содержанием ХОС в печени ерша и показателями комплекса биохимических маркеров свидетельствуют об ослаблении антиоксидантной защиты и о развитии окислительного стресса у рыб в результате накопления ксенобиотиков.

Ключевые слова: морской ёрш, *Scorpaena porcus*, ПХБ, ДДТ, биохимические маркеры, акватория Севастополя, Чёрное море

К наиболее опасным загрязнителям морской среды относятся такие хлорорганические соединения (далее — ХОС), как полихлорбифенилы (далее — ПХБ) и хлорорганические пестициды (далее — ХОП). Несмотря на запрещение производства в большинстве стран и на сокращение использования ХОП в сельском хозяйстве ещё в 70-х гг., а ПХБ в промышленности — с начала 90-х гг. XX века, они по-прежнему загрязняют акваторию Чёрного моря. Один из механизмов очищения водной среды от ХОС — извлечение их морскими организмами [10]. Аккумуляции поллютантов гидробионтами способствуют гидрофобные и липофильные свойства ХОС, а также высокая устойчивость ПХБ и ХОП к разложению в условиях окружающей среды. ХОС включаются в биогеохимические циклы и в течение продолжительного времени без изменения мигрируют между компонентами экосистемы. По нашим данным, коэффициенты накопления ХОС в различных видах рыб достигают 10^3 – 10^4 , поэтому в тканях рыб обнаруживается их значительное содержание. В высоких концентрациях ХОС являются чрезвычайно токсичными для гидробионтов, а в низких они вызывают хронические заболевания, в том числе злокачественные образования и нарушения воспроизводительной функции [12, 18].

Источники ХОС в Чёрном море — речные и сточные воды, водный транспорт, атмосферный перенос, субмаринная разгрузка, дампинг. Известно, что в последние десятилетия XX в. уровень загрязнённости Чёрного моря был настолько высок, что во всех без исключения компонентах его экосистемы обнаруживались значительные концентрации ХОС. В пелагических видах рыб (сардины и кефаль) были отмечены более высокие, чем в донных, суммарные концентрации ХОС, достигающие 454 и 240 нг·г⁻¹ сырой массы соответственно [11].

Повышенные концентрации ксенобиотиков в тканях рыб вызывают изменения биохимического статуса и стимулируют окислительный стресс, сопровождающийся смещением прооксидантно-антиоксидантного равновесия в сторону активации перекисных процессов. В связи с этим для оценки качества среды в последние годы всё чаще используют биомаркеры молекулярного уровня, отклики которых свидетельствуют о загрязнённости водных масс различными токсикантами, в том числе ХОС, и характеризуют их негативное влияние на организм на ранних стадиях развития патологий [7, 15, 17, 23]. К числу таких биомаркеров относятся активность аминотрансфераз и антиоксидантных ферментов, а также содержание низкомолекулярных антиоксидантов. Избыточное количество токсикантов в воде и накопление их в организме индуцируют процессы образования свободных радикалов, вызывающие повреждение жизненно важных биомолекул. Для их выявления в качестве маркеров повреждающего действия токсических веществ используют показатели перекисного окисления липидов и окислительной модификации белков [1, 20, 21, 23].

Севастопольская морская акватория относится к районам активного хозяйственного использования. В её водные массы поступают неочищенные или условно-чистые промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды, в связи с чем акватория является коллектором различных загрязняющих веществ. Повышенная концентрация токсикантов была зафиксирована в бухтах с затруднённым водообменом, подверженных максимальному антропогенному воздействию. В таких районах сформировались зоны с высокими концентрациями в донных осадках разных загрязнителей: тяжёлых металлов, ХОС, нефтяных углеводородов (далее — НУ). Выявленные особенности пространственного распределения на рыхлых субстратах различных типов поллютантов показали сходные черты для веществ разной природы (ртуть, медь, цинк, ХОС, НУ). Это определяется единым сложным комплексом факторов, в первую очередь местонахождением источников техногенного загрязнения и наличием в донных отложениях алеврито-пелитовых фракций [3, 5, 19]. Данный факт подтверждается установленной прямой связью между содержанием ХОС и НУ (коэффициент корреляции равен 0,8 [8]). Очевидно, что в таких районах бентосные организмы подвергаются комплексному влиянию всех поллютантов и изменения их биохимических показателей могут быть рассмотрены в качестве биологического отклика на данное воздействие.

В настоящее время значительное внимание уделяется поиску видов-индикаторов для оценки состояния загрязнения среды различными поллютантами. Наиболее репрезентативные результаты для конкретного участка моря могут быть получены при использовании гидробионтов, ведущих малоподвижный, оседлый образ жизни. Один из таких представителей — морской ёрш (скорпена) *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758, широко распространённый и обычный вид для всей донной прибрежной ихтиофауны Чёрного моря, исключая опреснённые участки его северо-западной части. Использование биохимических показателей морского ерша нашло широкое применение в биоиндикации состояния севастопольских бухт [23], однако особенности накопления ХОС в органах скорпены до сих пор не изучены.

Для морских рыб, которых используют в пищевых целях, разработаны нормативы допустимых уровней концентраций (далее — ДУ) хлорорганических соединений, в том числе ДДТ и ПХБ. По данным Технического регламента Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011), ДУ в мышечной массе рыб составляет для Σ ДДТ 200, для Σ ПХБ — 2000, а в печени — 3000 и 5000 $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сырой массы соответственно [14].

Целью работы являлось сравнение уровня содержания ХОС в тканях скорпены, а также сопоставление параметров различных биохимических маркеров с показателями накопления ПХБ и ХОП в печени особей, отловленных в акватории Севастополя в районах с разной степенью антропогенной нагрузки.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Объектом исследования служили особи обоих полов морского ерша *Scorpaena porcus*. Рыб отлавливали в 2016–2017 гг. в различных по размерам, степени изолированности от моря и уровню загрязнённости бухтах, а также в районах открытого побережья Севастополя. К бухтам относительно замкнутого типа, имеющим определяемый гидрометеорологическими условиями ограниченный водообмен с открытым морем, относятся Александровская, расположенная в нижней части б. Севастопольская, а также Стрелецкая, Балаклавская и Казачья. Они перечислены в соответствии со степенью уменьшения антропогенной нагрузки (сброс промышленно-бытовых и ливневых стоков, урбанизация, базирование флота, судоходство, наличие препятствующих водообмену гидротехнических сооружений и т. д.). Бухта Ласпи по своей морфологии — морской залив, поэтому данная исследованная акватория, как и открытая прибрежная зона микрорайона Любимовка, имеет свободный водообмен с шельфовой зоной Крыма.

Для определения индивидуальных особенностей накопления ХОС в каждом из вышеуказанных районов отбирали по 4–6 одноразмерных самок и самцов, имевших стандартную длину в пределах 16–17 см. После полного биологического анализа печень, гонады и белые мышцы герметично упаковывали, замораживали и сохраняли при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Определение качественного состава и содержания ХОС в органах ершей проведено в соответствии с методикой [6] на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» с микро-ЭЗД в центре коллективного пользования «Спектрометрия и хроматография» ФГБУН ИМБИ. В пробах измерены концентрации п,п'-дихлордифенилтрихлорметилметана (п,п'-ДДТ) и его метаболитов п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД (далее — ДДТ, ДДЭ и ДДД), а также шести индикаторных конгенов ПХБ: трихлорбифенила (далее — ХБ) 28, тетраХБ 52, пентаХБ 101, гексаХБ 138, гексаХБ 153 и гептаХБ 180. Данные показатели рекомендованы Международным советом по исследованию моря (International Council for the Exploration of the Sea, ICES) для мониторинга загрязнённости морских экосистем. Полученные результаты представлены в виде суммы концентрации ДДТ и его метаболитов (Σ ДДТ) и суммы концентрации шести конгенов ПХБ (Σ ПХБ₆), выраженной в $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сырой и липидной массы. Ошибка определения ХОС не превышала 20 %.

Массовую долю жиров в органах определяли экстракционно-весовым методом согласно ГОСТ 7636–85.

Отклик организмов рыб на загрязнённость окружающей среды определяли по изменению биохимических показателей печени. Образцы ткани печени несколько раз промывали холодным физраствором, гомогенизировали, центрифугировали 15 минут при 8000 g. Активность аспаратамино-трансферазы (A_{ACT}) и аланинаминотрансферазы (A_{ALT}), а также концентрацию альбумина (C_{ALB}) определяли с использованием стандартных наборов реактивов «Ольвекс», активность каталазы (A_{CAT}) — по реакции взаимодействия перекиси водорода с молибдатом аммония [4], содержание малонового диальдегида (C_{MDA}) — по образованию окрашенного комплекса с тиобарбитуровой кислотой [13]. Уровень окислительной модификации белков анализировали на основе реакции взаимодействия окисленных аминокислотных остатков белка с 2,4-динитрофенилгидразином [2]. Оптическую плотность (D) образовавшихся 2,4-динитрофенилгидразонов регистрировали при следующих длинах волн: при 346 и 370 нм (альдегидные (C_{346}) и кетонные (C_{370}) продукты окислительной модификации нейтрального характера), а также при 430 нм (альдегидные продукты (C_{430}) окислительной модификации основного характера). Полученные данные пересчитывали с учётом содержания белка в экстрактах тканей. Его концентрацию определяли с использованием стандартного набора реактивов «Ольвекс». Все измерения проводили на спектрофотометре СФ-2000.

Достоверность различий выборочных совокупностей оценена с помощью t -критерия Стьюдента. Статистическая обработка данных проведена с помощью пакета прикладных программ R и Microsoft Excel 2016.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор районов для изучения содержания ХОС в рыбах определён многолетними исследованиями авторов, позволившими установить уровни загрязнения ХОС в севастопольской морской акватории. Станции отлова морского ерша в бухтах Александровская, Стрелецкая и Балаклавская расположены в районах с максимальным загрязнением хлорорганическими соединениями донных отложений. Концентрация $\Sigma ПХБ_6$ в указанных бухтах составляла в среднем 110, 100 и 59 $нг \cdot г^{-1}$ (здесь и далее — на сухую массу) соответственно (рис. 1). В открытых прибрежных участках юго-западного района Крыма, к которым относятся б. Ласпи и акватория микрорайона Любимовка, среднее содержание $\Sigma ПХБ_6$ было намного меньше и составляло 6 и 4 $нг \cdot г^{-1}$ соответственно. Уровень загрязнённости $\Sigma ДДТ$ в грунтах бухт был более низким, чем таковой $\Sigma ПХБ_6$, и составлял в среднем в б. Стрелецкая 51 $нг \cdot г^{-1}$, в бухтах Александровская и Балаклавская — 35 $нг \cdot г^{-1}$. Отметим, что рыхлые грунты в указанных бухтах представлены в основном алеврито-пелитовыми фракциями, обладающими наибольшей аккумулярующей способностью. В б. Ласпи и в акватории микрорайона Любимовка, где донные отложения представлены в основном песками, слабо сорбирующими гидрофобные загрязняющие вещества, концентрация $\Sigma ДДТ$ была намного ниже и в среднем составляла 1,3 $нг \cdot г^{-1}$ (см. рис. 1) [3, 5, 8]. Указанные тенденции снижения концентрации поллютантов в зависимости от гранулометрического состава рыхлых грунтов исследованных районов относятся как к показателям сумм конгенов ПХБ и ДДТ с метаболитами, так и к параметрам содержания индивидуальных ХОС.

Результаты определения уровня накопления ХОС в мышцах, гонадах и печени ерша из районов с различной степенью антропогенного воздействия показали наличие во всех особях соединений ДДТ и его метаболитов ДДЭ и ДДД, а также шести индикаторных конгенов ПХБ. Распределение ХОС в органах отличалось значительной неоднородностью (рис. 2). В основном поллютанты накапливались в тканях органа с высоким содержанием липидов — в печени, средний показатель жирности которой в исследованных пробах составил $(24,51 \pm 6,29) \%$ (здесь и далее результаты представлены в виде (среднее значение \pm стандартное отклонение), % на сырую массу). В мышцах ерша среднее содержание жиров было равно $(0,59 \pm 0,35)$, в гонадах — $(1,59 \pm 1,29) \%$. Достоверных различий между показателями жирности органов рыб, отловленных в бухтах и в открытых акваториях, не выявлено.

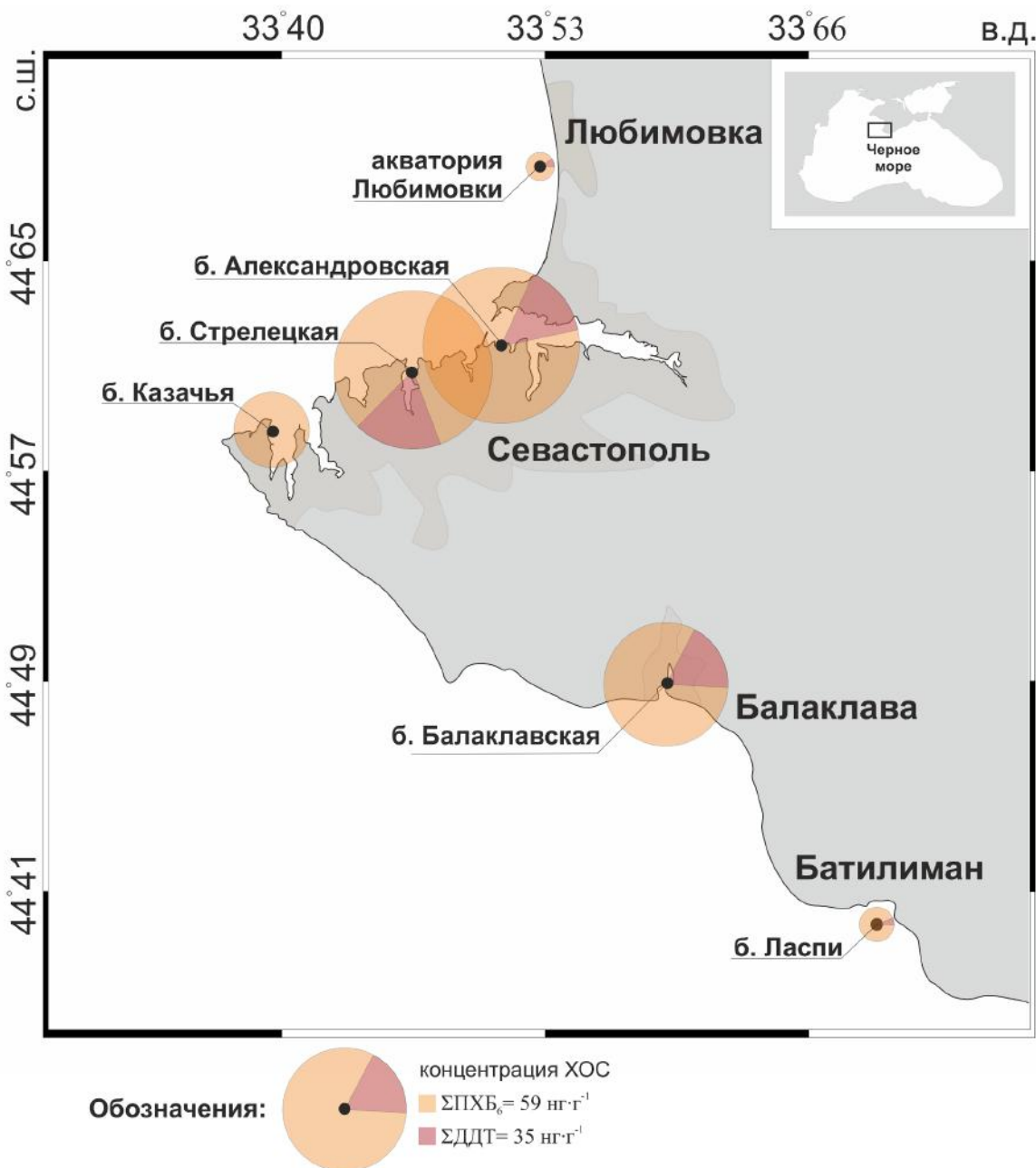


Рис. 1. Схема станций отлова морского ерша в морской акватории Севастополя в 2016–2017 гг. На круговых диаграммах показана средняя концентрация хлороорганических соединений в донных отложениях в районах исследования [3, 5, 8]

Fig. 1. The scheme of scorpion fish catch stations in the Sevastopol marine area in 2016–2017. The pie charts show the mean organochlorine compounds concentration in the bottom sediments at the studied areas [3, 5, 8]

Максимальные значения концентрации ΣПХБ₆ и ΣДДТ обнаружены в печени особей, отловленных в бухтах. Они составляли в среднем 990 и 261 нг·г⁻¹ (здесь и далее — на сырую массу) соответственно и были существенно выше, чем таковые в скорпенах из открытых районов (182 и 115 нг·г⁻¹ соответственно) (см. рис. 2). Значительная концентрация ΣПХБ₆ (в среднем — 205 нг·г⁻¹) зафиксирована в мышцах особей из бухт. В открытых акваториях содержание ΣПХБ₆ в мышцах оказалось ниже, чем в бухтах, примерно в 70 раз (в среднем — 2,2 нг·г⁻¹). В органах рыб, отловленных в бухтах, наименьшее содержание ΣПХБ₆ определено в гонадах — 96 нг·г⁻¹. В гонадах ершей из открытых акваторий концентрация ΣПХБ₆ была равна в среднем 28,9 нг·г⁻¹.

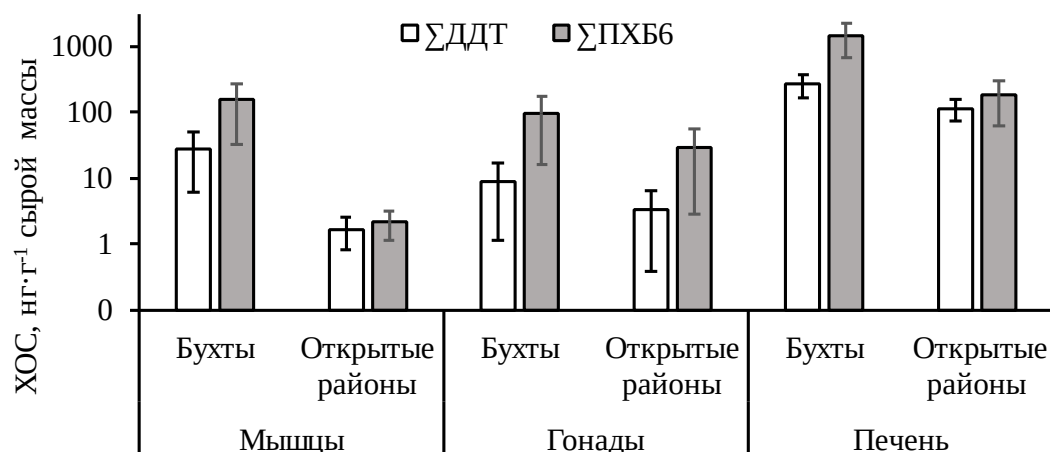


Рис. 2. Средняя концентрация Σ ДДТ и Σ ПХБ₆ (\pm стандартное отклонение) в мышцах, гонадах и печени ершей, отловленных в бухтах и в открытых районах морской акватории Севастополя в 2016–2017 гг.

Fig. 2. The mean concentration of Σ DDT and Σ PCB₆ (\pm standard deviation) in muscles, gonads and liver of scorpion fish sampled from bays and from open marine areas of the Sevastopol region in 2016–2017

Сравнение концентрации ХОС с ДУ показало, что как по сумме ПХБ, так и по Σ ДДТ показатели допустимых уровней концентрации превышены не были. Очевидно, что для человека риск интоксикации в результате употребления в пищу ершей из акватории Севастополя будет минимальным.

В мышцах и печени ершей, отловленных в бухтах, концентрация Σ ДДТ в общей сумме исследованных ХОС составляла в среднем 15,4 и 15,2 % соответственно. В органах *Scorpaena porcus* из открытых районов процент Σ ДДТ был выше — 43,2 и 38,8 % соответственно. Данное соотношение ДДТ и ПХБ в органах рыб, определяющееся балансом характеристик накопления и выведения токсикантов в организмах, свидетельствует о том, что в акваториях бухт уровень загрязнения ПХБ значительно превышает таковой ДДТ. В открытых районах, по-видимому, нет существенной разницы между источниками поступления ПХБ и ДДТ, вследствие чего диапазон концентраций ХОС в мышцах и печени у обитающих здесь особей не такой широкий, как в бухтах, и отношение ДДТ к ПХБ в мышцах и печени приближается к 1 : 1 (рис. 2).

При выражении соотношения концентрации ПХБ на липидную массу печени, нивелирующем разницу в жирности, обнаружено, что у отдельных рыб, отловленных в пределах бухт, содержание конгенов значительно варьировало. Наблюдаемые различия определяются, вероятно, индивидуальными особенностями питания и физиологии особей, а также уровнем загрязнения среды обитания. Низкие концентрации конгенов ПХБ зафиксированы в печени *Scorpaena porcus*, отловленных как в бухтах, так и в открытых районах (рис. 3). Отметим, что высокое содержание конгенов ПХБ обнаружено только в ершах, обитающих в бухтах, что опосредованно подтверждает наличие повышенного антропогенного воздействия на данные акватории.

Показатели концентрации конгенов ПХБ 101, 138, 153 и 180, а также Σ ПХБ₆ оказались достоверно больше ($p < 0,05$) в печени ершей из бухт с затруднённым водообменом, чем таковые в органах особей из открытых районов моря (рис. 3).

В сумме шести конгенов ПХБ в печени ершей преобладали два гексахлорированных конгенера — 153 и 138: их доля составляла 38 и 31 % соответственно (см. рис. 3). По-видимому, данные высоко насыщенные хлором соединения более длительное время, чем другие ХОС, не выводятся из организма, поскольку практически не подвергаются ферментативному гидролизу, что связано с особенностями структуры их молекул.

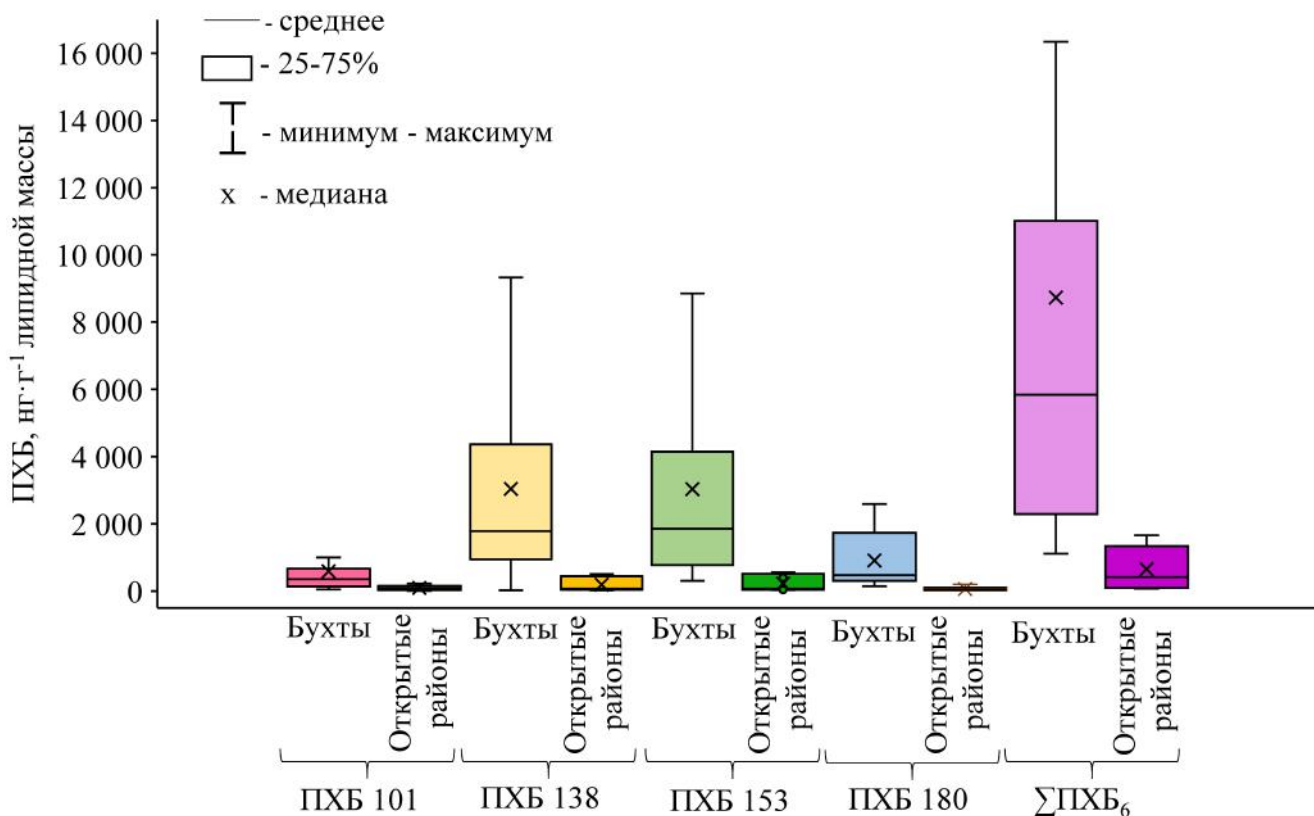


Рис. 3. Диапазоны изменчивости концентрации конгенов ПХБ 101, 153, 138 и 180, а также $\Sigma\text{ПХБ}_6$ ($\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ липидной массы) в печени морских ершей, отловленных в бухтах (Александровская, Балаклавская, Казачья и Стрелецкая) и в открытых районах моря (б. Ласпи и акватория микрорайона Любимовка)

Fig. 3. The range of variability in the concentration of PCB congeners 101, 153, 138 and 180 as well as ΣPCB_6 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lipids) in the scorpion fish liver from bays (Aleksandrovskaya, Balaklava, Kazach'ya, Streletskaya) and from open marine areas (Laspi Bay and Lyubimovka marine area)

Преобладающим компонентом соединений группы ДДТ в органах ершей был его метаболит ДДЭ, содержание которого в сумме с ДДД составляло в среднем 80 %. Это свидетельствует об отсутствии современных источников поступления в морскую среду исходного препарата ДДТ.

При сопоставлении полученных данных по содержанию ДДЭ в органах ершей, отловленных во всех исследованных районах, обнаружилось достоверные различия ($p < 0,05$) между особями из закрытых бухт и из открытых акваторий (рис. 4).

Известно, что важнейший фактор, влияющий на накопление ХОС гидробионтами, — жирность их органов. Водные организмы различных таксономических групп интенсивно накапливают, как правило, и ПХБ, и ХОП в обогащённых липидами тканях — гонадах (моллюски) [16] и печени (рыбы) [22]. Нами обнаружена достоверная положительная корреляция между содержанием жиров в органах ерша и средней концентрацией $\Sigma\text{ДДТ}$ ($r = 0,81$; $p < 0,05$). Зависимость уровня накопления $\Sigma\text{ПХБ}_6$ от показателя жирности выражена не так сильно ($r = 0,57$), как таковая $\Sigma\text{ДДТ}$. Как отмечено ранее, достоверной разницы в содержании липидов в органах *Scorpaena porcus* из исследованных районов не выявлено. В связи с этим можно заключить, что различие в содержании ХОС в тканях скорпен из бухт и открытых акваторий не связано с данным фактором, а определяется разным уровнем загрязнённости изученных полигонов. Так, сведения по уровням загрязнённости донных осадков исследованных акваторий (см. рис. 1) хорошо соотносятся с показателями содержания ХОС в печени ерша (рис. 5). В районах с высокой концентрацией ХОС в донных отложениях

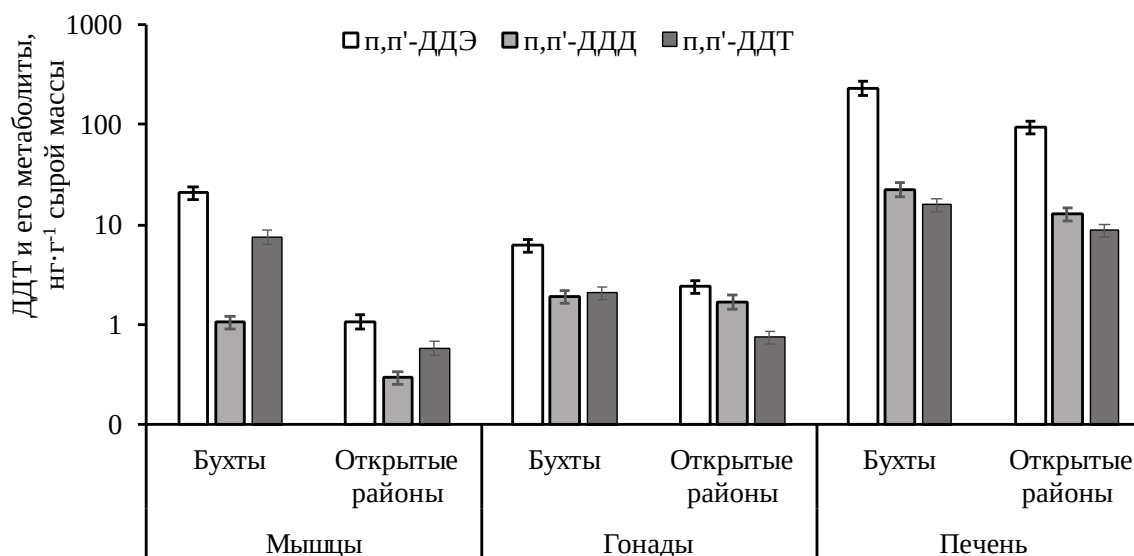


Рис. 4. Средняя концентрация ДДТ и его метаболитов в мышцах, гонадах и печени ерша из бухт с затруднённым водообменом и из открытых районов морской акватории Севастополя в 2016–2017 гг.

Fig. 4. The mean concentration of DDT and its metabolites in muscles, gonads and liver of scorpion fish from bays with the limited water circulation and from open marine areas of the Sevastopol region in 2016–2017

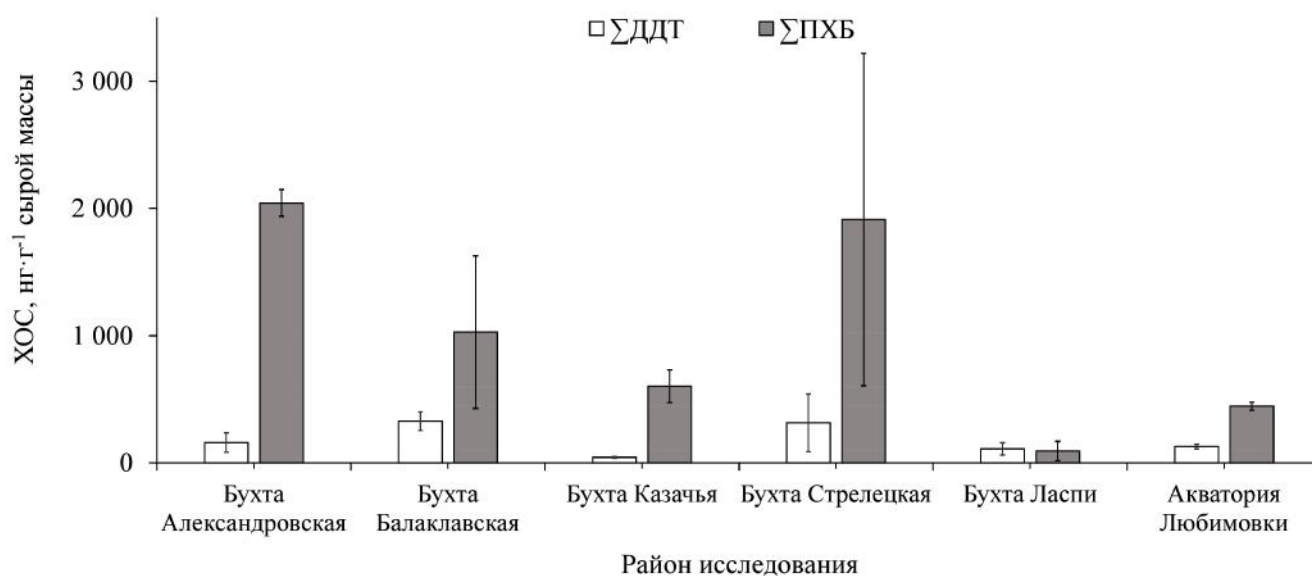


Рис. 5. Средняя концентрация Σ ДДТ и Σ ПХБ₆ (\pm стандартное отклонение) в печени ерша из районов с различным уровнем загрязнённости ХОС в донных отложениях

Fig. 5. The mean concentration of Σ DDT and Σ PCB₆ (\pm standard deviation) in the scorpion fish liver from areas characterized by different contamination levels of bottom sediments

(б. Александровская, Стрелецкая и Балаклавская) зафиксировано и наибольшее содержание ХОС в печени рыб. Минимальные уровни загрязнённости Σ ПХБ₆ в печени определены для особей из б. Ласпи, Σ ДДТ — для скорпен из б. Казачья (рис. 5).

В результате сравнительного анализа биохимических параметров определены достоверные отличия по содержанию альбумина, уровню альдегидных и кетонных продуктов окислительной модификации белков нейтрального характера, активности КАТ и АЛТ в печени ершей из бухт и открытых районов (табл. 1).

Таблица 1. Биохимические параметры в печени морского ерша из бухт и открытой морской прибрежной зоны Севастополя в 2016–2017 гг. ($M \pm m$)

Table 1. Biochemical parameters of scorpion fish liver from bays and from open marine areas of the Sevastopol region in 2016–2017 ($M \pm m$)

Параметры	Бухты ($n = 15$)	Открытая акватория ($n = 9$)
$S_{\text{АЛБ}}$, мг · г ⁻¹ белка	327,97 ± 47,1	83,1 ± 17,42*
$S_{\text{МДА}}$, мкмоль · г ⁻¹ белка	8,4 ± 0,51	6,91 ± 0,62
S_{346} , ед. опт. плотности · г ⁻¹ белка	31,94 ± 3,18	23,32 ± 2,64*
S_{370} , ед. опт. плотности · г ⁻¹ белка	48,5 ± 6,15	31,11 ± 2,88*
S_{430} , ед. опт. плотности · г ⁻¹ белка	22,94 ± 2,8	16,84 ± 1,89
$A_{\text{КАТ}}$, ммоль · г ⁻¹ белка · с ⁻¹	46,67 ± 5,5	32,51 ± 3,83*
$A_{\text{АЛТ}}$, ммоль · г ⁻¹ белка · с ⁻¹	0,194 ± 0,03	0,054 ± 0,018*
$A_{\text{АСТ}}$, ммоль · г ⁻¹ белка · с ⁻¹	0,031 ± 0,007	0,02 ± 0,007

Примечание: * — различия достоверны по сравнению со значениями особей из бухт при $p < 0,05$

Note: * – differences are significant in comparison with the values of the individuals from the bays at $p < 0,05$

Альбумин является основным белком плазмы крови, участвует в процессах детоксикации и обладает высокой антиоксидантной активностью, защищая от повреждения ферменты, нуклеиновые кислоты, липиды и другие биологически активные соединения [9]. В наших исследованиях существенная разница в концентрации альбумина в печени скорпены ($p < 0,01$) может определяться высоким уровнем загрязнения бухт. Установлена значимая обратная связь данного показателя с уровнем ΣДДТ ($r = -0,75$) и ΣПХБ₆ ($r = -0,53$) в печени ершей, обитающих в бухтах (табл. 2).

Малоновый диальдегид — конечный продукт перекисного окисления липидов. Повышение его концентрации свидетельствует об усилении процессов перекисного окисления и/или об ослаблении антиоксидантной защиты [23]. Содержание МДА в печени ершей, отловленных в бухтах, превышало значения для особей из открытых районов, однако достоверных различий не установлено (см. табл. 1).

Значимая корреляционная связь была определена между содержанием МДА и концентрацией ΣДДТ ($r = 0,63$) и ΣПХБ₆ ($r = 0,71$) в печени (см. табл. 2).

Обнаруженное в наших исследованиях увеличение уровня окислительной модификации белков в печени рыб из бухт (достоверно для $D = 346$ нм и $D = 370$ нм; $p < 0,05$) является следствием хронического загрязнения морской среды (см. табл. 1). Поступление в организм высоких концентраций токсикантов приводит к нарушению протеосинтетической функции печени, повреждению белковых молекул и интенсификации процессов их окислительной модификации.

Значимая прямая зависимость установлена также между содержанием окисленных белков и концентрацией ХОС в печени ершей из бухт и ΣПХБ₆ — скорпен из открытых районов (см. табл. 2), что наиболее выражено для альдегидных продуктов окислительной модификации нейтрального и основного характера ($D = 346$ нм и $D = 430$ нм соответственно).

АЛТ и АСТ катализируют взаимопревращение аминокислот и α-кетокислот путём переноса аминогрупп, поэтому изменение их активности приводит к нарушению углеводного и белкового метаболизма. Аминотрансферазы обладают высокой чувствительностью к действию природных и антропогенных факторов и принимают участие в ответных реакциях организма на загрязнение среды обитания [23]. Существенное повышение (более чем в 3,5 раза; $p < 0,01$) активности АЛТ в печени рыб из бухт, по сравнению со значением показателя особей из открытых акваторий, может быть обусловлено усилением функциональной нагрузки на данный орган в результате детоксикации ксенобиотиков (табл. 1).

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между биохимическими параметрами и содержанием ХОС в печени морского ерша, отловленного в бухтах и в открытых районах морской акватории Севастополя

Table 2. Correlation coefficients between the biochemical parameters and organochlorine compounds in the liver of the scorpion fish from the bays and from open marine areas of the Sevastopol region

Биохимические параметры	ΣДДТ	ΣПХБ ₆
С _{АЛЬБ}	-0,75	-0,53
С _{МДА}	0,63	0,71
С ₃₄₆	0,55	0,70
С ₃₇₀	0,41	0,52
С ₄₃₀	0,68	0,60
Общее содержание окисленных белков	0,53	0,62
А _{АСТ}	-0,31	-0,18
А _{АЛТ}	-0,44	-0,25
А _{КАТ}	-0,30	-0,08

Одним из ключевых ферментов антиоксидантной системы является каталаза, которая разлагает в клетках перекись водорода [23]. Активность фермента была выше в органах особей из бухт ($p < 0,05$). Это может свидетельствовать об адаптивной ответной реакции морского ерша на загрязнение, а также о способности противостоять последствиям окислительного стресса. В результате корреляционного анализа всего массива данных выявлена слабая отрицательная зависимость между активностью изученных ферментов и концентрацией ХОС (табл. 2). При этом, однако, отмечена существенная отрицательная связь с коэффициентами корреляции (от $-0,47$ до $-0,66$) при определении зависимости между активностью ферментов и концентрацией ΣДДТ в печени рыб, обитающих в бухтах с повышенным загрязнением. По-видимому, в таких районах накопление высоких концентраций токсикантов ингибировало ферментативную активность. В этих же бухтах с повышенным уровнем загрязнения определена и отрицательная зависимость между активностью исследованных ферментов и концентрацией ΣПХБ₆ в печени ершей с более низкими r , которые варьировали от $-0,19$ до $-0,51$.

Таким образом, полученные соотношения между содержанием ХОС и биохимическими показателями свидетельствуют об ослаблении антиоксидантной защиты и о развитии окислительного стресса у скорпены в результате накопления ксенобиотиков.

Заключение. Содержание ХОС в мышцах, гонадах и печени морских ершей, отловленных в 2016–2017 гг. в различных по уровню антропогенной нагрузки районах морской акватории Севастополя, зависело от различий в уровне загрязнения донных отложений в местах обитания рыб. Наибольшая концентрация ХОС зафиксирована в скорпенах, отловленных в бухтах с затруднённым водообменом с морем (Александровская, Стрелецкая, Балаклавская), наименьшая — в ершах из открытой бухты Ласпи. Концентрация конгенов ПХБ в органах *Scorpaena porcus* положительно коррелировала с содержанием липидов в их тканях.

Максимальные концентрации ХОС обнаружены в печени скорпен из всех изученных акваторий, минимальные — в гонадах рыб, отловленных в закрытых бухтах, и в белых мышцах особей из открытых районов. Содержание ПХБ и ДДТ в тканях исследованных *Scorpaena porcus* не превышало ДУ. Полученные соотношения между концентрацией ХОС и изученными показателями комплекса биохимических маркеров свидетельствуют об ослаблении антиоксидантной защиты и о развитии окислительного стресса у рыб в результате накопления ксенобиотиков. Таким образом, показано, что ХОС, одни из наиболее токсичных загрязнителей севастопольских бухт, оказывают достоверно отрицательное влияние на состояние рыб.

Учитывая способность морского ерша аккумулировать ХОС, его широкое распространение и доступность для изучения в разные сезоны года, а также хорошо выраженный биологический отклик на различный уровень загрязнения поллютантами донных отложений, целесообразно использовать данный вид как биоиндикатор и объект биомониторинга при оценке степени локального загрязнения морских акваторий хлорорганическими соединениями.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИМБИ по темам «Молекулярные и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ гос. регистрации АААА-А18-118020890090-2) и «Закономерности формирования и антропогенная трансформация биоразнообразия и биоресурсов Азово-Черноморского бассейна и других районов Мирового океана» (№ гос. регистрации АААА-А18-118020890074-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Барабой В. А. Механизм стресса и перекисное окисление липидов // *Успехи современной биологии*. 1991. Т. 111, вып. 6. С. 923–931. [Baraboi V. A. Mekhanizm stressa i perekisnoe okislenie lipidov. *Uspekhi sovremennoi biologii*, 1991, vol. 111, iss. 6, pp. 923–931. (in Russ.)].
2. Дубинина Е. Е., Бурмистров С. О., Ходов Д. А., Поротов И. Г. Окислительная модификация белков сыворотки крови человека, метод ее определения // *Вопросы медицинской химии*. 1995. Т. 41, № 1. С. 24–26. [Dubinina E. E., Burmistrov S. O., Khodov D. A., Porotov I. G. Okislitel'naya modifikatsiya belkov syvorotki krovi cheloveka, metod ee opredeleniya. *Voprosy meditsinskoi khimii*, 1995, vol. 41, no. 1, pp. 24–26. (in Russ.)].
3. Игнатъева О. Г., Овсяный Е. И., Романов А. С., Малахова Л. В., Костова С. К. Комплексная оценка загрязнения донных отложений Севастопольской бухты // *Система контроля окружающей среды: мониторинг и модели* : сб. науч. тр. / НАН Украины, Мор. гидрофиз. ин-т. Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2003. С. 93–95. [Ignat'eva O. G., Ovsyanyi E. I., Romanov A. S., Malakhova L. V., Kostova S. K. Kompleksnaya otsenka zagryazneniya donnykh otlozhenii Sevastopol'skoi bukhty. *Sistema kontrolya okruzhayushchei sredy: monitoring i modeli*: sb. nauch. tr. / NAN Ukrainy, Mor. gidrofiz. in-t. Sevastopol: EKOSI-Gidrofizika, 2003, pp. 93–95. (in Russ.)].
4. Королюк М. А., Иванова Л. И., Майорова И. Г., Токарев В. Е. Метод определения активности каталазы // *Лабораторное дело*. 1988. № 1. С. 16–19. [Korolyuk M. A., Ivanova L. I., Maiorova I. G., Tokarev V. E. Metod opredeleniya aktivnosti katalazy. *Laboratornoe delo*, 1988, no. 1, pp. 16–19. (in Russ.)].
5. Малахова Л. В. Современный уровень загрязненности хлорорганическими соединениями донных отложений украинского шельфа Чёрного моря // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2012. Т. 26, № 1. С. 64–74. [Malakhova L. V. Current level of organochlorine pollution in sediments in the Ukrainian Shelf of the Black Sea. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoi i shel'fovoi zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa*, 2012, vol. 26, iss. 1, pp. 64–74. (in Russ.)].
6. МВИ М. Н. 2352–2005. *Методика одновременного определения остаточных количеств полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции с помощью газожидкостной хроматографии*. Минск : ГУ «РНПЦ гигиены» МЗ РБ. [MVI M. N. 2352–2005. *Metodika odnovremennogo opredeleniya ostatochnykh kolichestv polikhlorirovannykh bifenilov i khlororganicheskikh pestitsidov v rybe i rybnoi produktsii s pomoshch'yu gazozhidkostnoi khromatografii*. Minsk: GU “RNPTs gigieny” MZ RB. (in Russ.)].
7. Немова Н. Н., Мещерякова О. В., Лысенко Л. А., Фокина Н. Н. Оценка состояния водных организмов по биохимическому статусу // *Труды КарНЦ*. 2014. № 5. С. 18–29. [Nemova N. N., Meshcheryakova O. V., Lysenko L. A., Fokina N. N. The assessment of the fitness of aquatic organisms relying on the biochemical status. *Trudy KarNTs*, 2014, no. 5, pp. 18–29. (in Russ.)].
8. Осадчая Т. С., Малахова Л. В. Углеводородное загрязнение в прибрежной зоне (Чёрное море)

- // Проблемы устойчивого функционирования водных и наземных экосистем : материалы междунар. конф. (Ростов н/Д, Россия, 9–12 окт. 2006 г.). Ростов-на-Дону, 2006. С. 302–304. [Osadchaya T. S., Malakhova L. V. Uglevodorodnoe zagryaznenie v pribrezhnoi zone (Chernoe more). *Problemy ustoichivogo funktsionirovaniya vodnykh i nazemnykh ekosistem: materialy mezhdunar. konf. (Rostov n/D, Russia, 9–12 Oct., 2006)*. Rostov-on-Don, 2006, pp. 302–304. (in Russ.)].
9. Пашина Е. В., Золотавина М. Л. Альбумин в оценке эндогенной интоксикации // *Наука и современность*. 2014. Вып. 33. С. 23–28. [Pashina E. V., Zolotavina M. L. Al'bumin v otsenke endogennoi intoksikatsii. *Nauka i sovremennost'*, 2014, iss. 33, pp. 23–28. (in Russ.)].
 10. Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н. *Морская динамическая радиохемэкология*. Москва : Энергоатомиздат, 1986. 151 с. [Polikarpov G. G., Egorov V. N. *Morskaya dinamicheskaya radiokhemoekologiya*. Moscow: Energoatomizdat, 1986, 151 p. (in Russ.)].
 11. Поликарпов Г. Г., Жерко Н. В. Экологические аспекты изучения загрязнения Чёрного моря хлорорганическими ксенобиотиками // *Экология моря*. 1996. Вып. 45. С. 92–100. [Polikarpov G. G., Zherko N. V. Ecological aspects of studying of pollution of the Black Sea by organochlorine xenobiotics. *Ekologiya morya*, 1996, iss. 45, pp. 92–100. (in Russ.)].
 12. Попова Г. В., Шамрова Л. Д. Накопление пестицидов в воспроизводительной системе рыб и их гонадотоксические воздействия // *Экспериментальная водная токсикология*. 1987. № 12. С. 191–201. [Popova G. V., Shamrova L. D. Nakoplenie pestitsidov v vosproizvoditel'noi sisteme ryb i ikh gonadotoksicheskie vozdeistviya. *Ekspierimental'naya vodnaya toksikologiya*, 1987, no. 12, pp. 191–201. (in Russ.)].
 13. Стальная И. Д., Гаришвили Т. Г. Метод определения малонового диальдегида с помощью тиобарбитуровой кислоты // *Современные методы в биохимии*. Москва : Медицина, 1977. С. 66–68. [Stal'naya I. D., Garishvili T. G. Metod opredeleniya malonovogo dial'degida s pomoshch'yu tiobarbiturovoi kisloty. *Sovremennye metody v biokhimmii*. Moscow: Meditsina, 1977, pp. 66–68. (in Russ.)].
 14. *Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции»* (ТР ТС 021/2011). Утверждён Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880. [*Tekhnicheskii reglament Tamozhennogo soyuza "O bezopasnosti pishchevoi produktsii"*] (TR TS 021/2011). Utverzhden Resheniem Komissii Tamozhennogo soyuza ot 9 Dec., 2011, no. 880. (in Russ.)].
 15. Ballesteros M. L., Rivett N. G., Morillo D. O., Bertrand L., Amé M. V., Biston M. A. Multi-biomarker responses in fish (*Jenynsia multidentata*) to assess the impact of pollution in rivers with mixtures of environmental contaminants. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 595, pp. 711–722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.203>.
 16. Bondarev I. P., Malakhova L. V. The total concentration of carotenoids in *Rapana venosa* gonad. *International Journal of Marine Science*, 2016, vol. 6, iss. 11, pp. 1–7. <https://doi.org/10.5376/ijms.2016.06.0011>.
 17. Bozcaarmutlu A., Sapmaz C., Aygun Z., Arinç E. Assessment of pollution in the West Black Sea Coast of Turkey using biomarker responses in fish. *Marine Environmental Research*, 2009, vol. 67, iss. 4–5, pp. 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2008.12.009>.
 18. Cogliano J. V. Assessing cancer risk from environmental PCBs. *Environmental Health Perspectives*, 1998, vol. 106, iss. 6, pp. 317–323.
 19. Egorov V. N., Gulin S. B., Malakhova L. V., Mirzoeva N. Yu., Popovichev V. N., Tereshchenko N. N., Lazorenko G. E., Plotitsina O. V., Malakhova T. V., Proskurnin V. Yu., Sidorov I. G., Stetsyuk A. P., Gulina L. V. Rating Water Quality in Sevastopol Bay by the Fluxes of Pollutant Deposition in Bottom Sediments. *Water Resources*, 2018, vol. 45, iss. 2, pp. 222–230. <https://doi.org/10.1134/S0097807818020069>.
 20. Javed M., Usmani N., Ahmad I., Ahmad M., Studies on the oxidative stress and gill histopathology in *Channa punctatus* of the canal receiving heavy metal-loaded effluent of Kasimpur Thermal Power Plant. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, vol. 187, iss. 1, pp. 4179 (11 p.). <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4179-6>.
 21. Kaptaner B., Kankaya E., Doğan A., Çelik I. Histopathology and oxidative stress in the liver of *Chalcalburnus tarichi* living in lake Van, Turkey. *Life Science Journal*, 2014, vol. 11, iss. 8, pp. 66–77.
 22. Malakhova L., Giragosov V., Khanaychenko A., Malakhova T., Egorov V., Smirnov D. Partitioning and level of organochlorine compounds in the tis-

sues of the Black Sea turbot at the south-western shelf of Crimea. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2014, 14, pp. 993–1000. https://doi.org/10.4194/1303-2712-v14_4_19.

23. Rudneva I. I., Skuratovskaya E. N., Chesnokova I. I.,

Shaida V. G., Kovyrshina T. B. Biomarker response of Black Sea scorpion fish *Scorpaena porcus* to anthropogenic impact. In: *Advances in Marine Biology*. Vol. 1 / A. Kovács, P. Nagy (Eds). New York: Nova Sci. Publs, 2016, ch. 5, pp. 119–147.

**ORGANOCHLORINE COMPOUNDS
IN SCORPION FISH *SCORPAENA PORCUS* LINNAEUS, 1758
IN THE SEVASTOPOL MARINE AREA (BLACK SEA):
SPATIAL DISTRIBUTION AND BIOLOGICAL RESPONSE**

L. V. Malakhova¹, E. N. Skuratovskaya¹, T. V. Malakhova¹, A. R. Boltachev¹, V. V. Lobko²

¹Kovalevsky Institute of Marine Biological Research RAS, Sevastopol, Russian Federation

²Sevastopol Branch of Moscow State University, Sevastopol, Russian Federation

E-mail: malakh2003@list.ru

Despite the ban on the use of organochlorine compounds (OCs), they are still widely distributed in various components of the Black Sea ecosystem, including fish. Sevastopol marine area, as a region of active economic use, is a subject of significant anthropogenic impact. The levels of OCs contamination in the scorpion fish *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758, which leads a sedentary life, can serve as an indicator of such impact. The organochlorine compounds were determined in 58 samples of white muscles, gonads and liver of the scorpion fish captured in 2016–2017 in the various bays of Sevastopol (Aleksandrovskaya, Balaklava, Kazach'ya, Streletskaya, Laspi), as well as in the open coastal water area (the area of the Lyubimovka village). The qualitative and quantitative analyses of organochlorine pesticides and six indicator congeners of polychlorinated biphenyls were performed by gas chromatography with a micro-electron capture detector. To determine the response of scorpion fish to the contamination level, such biochemical markers, as alanine aminotransferase, aspartate aminotransferase, catalase activities, albumin content, level of oxidative protein modification and malondialdehyde concentration, were studied in the liver of fish from these areas. The OCs content in fish depended on the contamination of the fish habitat. The highest OCs level is in fish organs from bays (Alexandrovskaya, Streletskaya, Balaklava), and the smallest – in the fish organs from open Laspi Bay. The accumulation of OCs in the scorpion fish organs differed according to the lipid content in their tissues. The maximum rates of OCs concentrations were in the liver of fish catch from all investigated regions, the minimum – in the gonads (from bays samples) and in the white muscles (from open areas samples). The obtained relationships between the OCs content and biochemical parameters indicate the weakening of antioxidant protection and the increasing of oxidative stress in fish as a result of the xenobiotic accumulation.

Keywords: scorpion fish, *Scorpaena porcus*, PCB, DDT, biochemical markers, Sevastopol marine area, Black Sea