

УДК 574.64:597.556.35(26)

## ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАМБАЛАХ РОДА *HIPPOGLOSSOIDES* GOTTSCHЕ, 1835 ИЗ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МОРЕЙ РОССИИ

© 2020 г. М. М. Донец<sup>1</sup>, В. Ю. Цыганков<sup>1,2</sup>, М. Д. Боярова<sup>1</sup>,  
А. Н. Гумовский<sup>1</sup>, Ю. П. Гумовская<sup>1</sup>, Н. К. Христофорова<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Школа биомедицины, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация

<sup>2</sup>Школа естественных наук, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток,  
Российская Федерация

<sup>3</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация  
E-mail: [maksim.donecz@mail.ru](mailto:maksim.donecz@mail.ru)

Поступила в редакцию 30.09.2019; после доработки 20.11.2019;  
принята к публикации 27.03.2020; опубликована онлайн 31.03.2020.

Хлороорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к группе стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) и являются глобальными суперэкоксикантами. Рыба и морепродукты — важный источник полноценного белка и полиненасыщенных жирных кислот, особенно для жителей приморских районов. До 90 % всех поллютантов поступают в организм человека с пищей. Конечным депо СОЗ в окружающей среде являются морские экосистемы, а следовательно, эти вещества могут накапливаться в различных объектах морского промысла. В работе представлены сведения о концентрациях ХОП [изомеры ГХЦГ ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -), ДДТ и его метаболиты (ДДД и ДДЕ)] и ПХБ в мышцах камбал рода *Hippoglossoides* Gottsche, 1835, обитающих в дальневосточных морях России (Охотское море, Татарский пролив, Японское море). Липиды экстрагировали из гомогенатов тканей рыб смесью гексана и ацетона с последующим разрушением жировых компонентов концентрированной серной кислотой. ХОП и ПХБ разделяли при помощи колоночной хроматографии полярным и неполярным растворителями. Ксенобиотики количественно определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Для оценки качества выбранной методики применяли метод стандартных добавок. Средняя воспроизводимость концентраций аналитов варьировала от 94,6 до 103,7 %, что говорит о надёжности полученных данных и об эффективности использованных методов. Средние концентрации  $\Sigma$ ДДТ,  $\Sigma$ ГХЦГ,  $\Sigma$ ХОП ( $\Sigma$ ДДТ +  $\Sigma$ ГХЦГ) и  $\Sigma$ ПХБ конгенов составили: в образцах, отобранных в восточной части Охотского моря, —  $(62 \pm 89)$ ,  $(50 \pm 52)$ ,  $(100 \pm 125)$  и  $(92 \pm 45)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов; в южной части Охотского моря —  $(20 \pm 17)$ ,  $(36 \pm 37)$ ,  $(54 \pm 41)$  и  $(99 \pm 43)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов; в Японском море —  $(40 \pm 29)$ ,  $(62 \pm 36)$ ,  $(102 \pm 50)$  и  $(1616 \pm 1177)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов соответственно. В образцах из Татарского пролива средние уровни  $\Sigma$ ГХЦГ,  $\Sigma$ ХОП и  $\Sigma$ ПХБ составили  $(221 \pm 182)$ ,  $(224 \pm 180)$  и  $(455 \pm 317)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов соответственно. ДДТ обнаружен в трёх исследованных образцах. В восточной части Охотского моря в камбалах зарегистрированы наибольшие концентрации ДДТ и умеренные — ГХЦГ, что может быть связано с расположением на полуострове Камчатка «могильника» ядохимикатов и пестицидов, в котором захоронены ХОП. Поступление ПХБ в воды южной части Охотского моря может объясняться как активным судоходством, так и наличием стоков с мусорных полигонов, несущих остаточные количества ПХБ в экосистему. Южная часть Охотского моря — самый чистый из исследованных районов, характеризующийся наименьшим содержанием ДДТ, ГХЦГ и ПХБ в организмах. В камбалах из залива Невельского (Татарский пролив) ДДТ практически отсутствовал. В то же время в них выявлен самый высокий уровень содержания ГХЦГ, представленного только

$\beta$ -изомером, что говорит о длительной циркуляции токсиканта в экосистеме. Согласно постановлению Правительства Сахалинской области, на территории о-ва Сахалин есть полигоны размещения пришедших в негодность или запрещённых пестицидов, хранение которых (на момент вступления постановления в силу) осуществлялось с нарушениями, способными привести к серьёзному загрязнению окружающей среды. Скорее всего, источником загрязнения Татарского пролива стали именно они. Другим источником загрязнения ГХЦГ могут быть течения, выносящие воды Японского моря через пролив Невельского в Охотское море. Высокие уровни ПХБ в водах залива могут быть связаны с активным судоходством и, возможно, с влиянием свалок бытовых отходов на о-ве Сахалин. Камбалы из Японского моря характеризуются наибольшим загрязнением СОЗ. Поступление ХОП в акваторию моря может быть связано с поверхностными смывами, речными стоками, утечками из хранилищ запрещённых к применению пестицидов и атмосферным переносом из стран Азии, где до сих пор разрешено применение некоторых ХОП. Найденные уровни ПХБ на порядок величин превышают таковые в камбалах из Охотского моря и Татарского пролива, что может быть объяснено активным судоходством в водах Японского моря, влиянием действующих нефтеналивного и угольного портов в г. Находке, а также местным загрязнением прибрежной полосы (так называемых диких пляжей). Таким образом, исследована аккумуляция хлорорганических пестицидов (ГХЦГ и ДДТ) и полихлорированных бифенилов в мышцах камбал из дальневосточных морей России. При существующем глобальном фоне СОЗ, сформировавшемся на планете, уровни этих соединений в камбалах южной части Охотского моря могут быть приняты как фоновые. Наибольшему антропогенному прессу подвержено Японское море, где концентрации ПХБ значительно превышают таковые как в дальневосточных морях России, так и в сравниваемых регионах мира в целом.

**Ключевые слова:** ДДТ, ГХЦГ, ПХБ, камбалы, род *Hippoglossoides*, дальневосточные моря России

Хлорорганические пестициды (далее — ХОП) и полихлорированные бифенилы (далее — ПХБ) относятся к группе стойких органических загрязняющих веществ (далее — СОЗ) и являются глобальными суперэкоксикантами [1]. Распространение этих соединений обусловлено переносом воздушных и водных масс, биоаккумуляцией и биомагнификацией (увеличение концентрации токсикантов в организмах с переходом на более высокие уровни пищевой цепи) [10, 11, 22, 26]. ХОП поступают в окружающую среду путём атмосферного переноса из стран Азии, где до сих пор разрешено использование ДДТ (как средства борьбы с насекомыми — переносчиками заболеваний) и ГХЦГ (как лечебного средства от вшей и чесотки) [21]. Источниками ХОП являются также полигоны и захоронения ядохимикатов и пестицидов, из которых они вымываются атмосферными осадками и подземными водами и поступают в морские экосистемы путём речных стоков и поверхностных смывов. Известно, что ХОП могут попадать в пресные водоёмы, в том числе в нерестилища, посредством биотранспорта мигрирующими видами организмов [18]. Поступление ПХБ в экосистемы происходит в основном при сжигании бытовых и промышленных отходов, возгорании старых трансформаторов, испарении из пластификаторов, а также при утечках с другими промышленными отходами и утечках из ПХБ-содержащих масел [13, 19, 20].

Рыба и морепродукты — важный источник полноценного белка и полиненасыщенных жирных кислот, особенно для жителей приморских районов. До 90 % всех поллютантов поступают в организм человека с пищей. Конечным депо СОЗ в окружающей среде являются морские экосистемы, а значит, эти вещества могут накапливаться в различных объектах морского промысла [17, 22, 26].

Дальневосточные моря (Японское, Охотское и Берингово) являются основными промысловыми зонами Российской Федерации. Вылавливаемые на Дальнем Востоке камбалы относятся к наиболее важным для промысла объектам, составляя 9,5 % общего объёма вылова рыбы в регионе [2]. Объём вылова, разнообразие видов и невысокая цена на рынке определяют их особое значение в структуре питания местного населения. Один из важнейших видов камбал — палтусовидная камбала рода *Hippoglossoides* Gottsche, 1835, широко распространённая в Охотском и Японском морях, а также в Татарском проливе. Мы провели предварительный мониторинг содержания СОЗ в камбалах Охотского моря и сделали предположение о возможном использовании полученных концентраций СОЗ как фоновых для дальневосточных морей [17].

Цель работы — оценить уровни аккумуляции и биотрансформации ХОП и ПХБ в палтусовидной камбале из различных районов дальневосточных морей России (Охотское море, Татарский пролив, Японское море).

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Палтусовидные камбалы (*Hippoglossoides* Gottsche, 1835) выловлены в восточной (у берегов Камчатки) и южной (у берегов Курильских о-вов) частях Охотского моря, в зал. Невельского у юго-западного побережья о-ва Сахалин (Татарский пролив) и в бух. Рифовая зал. Петра Великого (Японском море) летом в 2016–2018 гг. (табл. 1, рис. 1). Возраст рыб составлял от 0,6 до 1 года. На содержание ХОП и ПХБ анализировали мышцы (филе) рыб. Замороженные (–20 °С) образцы тканей доставляли в лабораторию и гомогенизировали перед химическим анализом.

**Таблица 1.** Характеристика объектов исследования

**Table 1.** Characteristics of samples studied

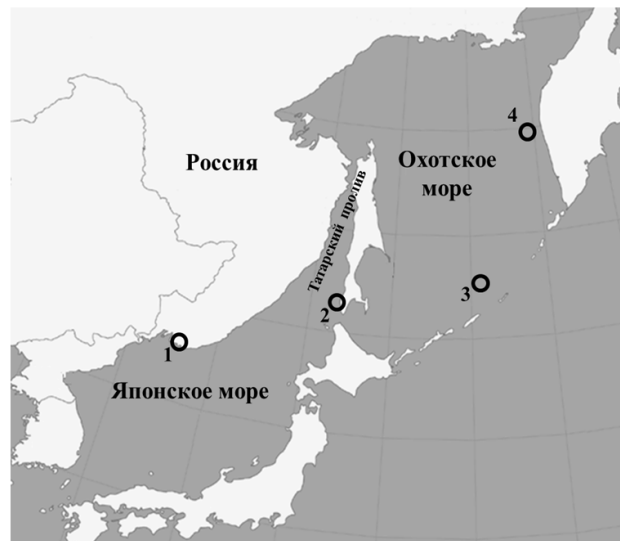
Район отбора проб	Год отбора	Количество образцов, шт.	Вес, г*	Липиды, %*
Южная часть Охотского моря	2016	10	<u>219–402</u> 294 ± 52	<u>0,03–2,07</u> 0,72 ± 0,64
Восточная часть Охотского моря	2016	10	<u>160–415</u> 230 ± 82	<u>0,06–0,47</u> 0,20 ± 0,13
Татарский пролив	2017	15	<u>289–510</u> 368 ± 72	<u>0,03–0,6</u> 0,17 ± 0,16
Японское море	2018	9	<u>122–250</u> 195 ± 45	<u>0,04–1,06</u> 0,62 ± 0,31

**Примечание:** \* — диапазон, min–max (над чертой); среднее значение ± стандартное отклонение (под чертой).

**Note:** \* – range, min–max (above the bar); mean ± standard deviation (under the bar).

Липиды экстрагировали из гомогенатов мышц индивидуальных особей (10–20 г), используя смесь *n*-гексана и ацетона, с последующим разрушением жировых компонентов концентрированной серной кислотой [23]. Далее разделяли полученный экстракт неполярными (для ПХБ) и полярными (для ХОП) растворителями на хроматографической колонке с сорбентом Florisil®.

Для приготовления стандартных растворов ХОП и ПХБ использовали стандартные образцы (Dr. Ehrenstorfer и AccuStandard) α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, *n,n'*-ДДТ, *o,n'*-ДДТ, *n,n'*-ДДД, *o,n'*-ДДД, *n,n'*-ДДЕ, *o,n'*-ДДЕ и смесь конгенов ПХБ 28, 52, 155, 101, 118, 143, 153, 138, 180, 207 с установленными метрологическими характеристиками: содержание основного вещества — 99,4–99,6 %, погрешность определения — 0,4 %. Для калибровки хромато-масс-спектрометра применяли рабочие стандартные растворы ХОП и ПХБ с концентрацией 10 нг·мл<sup>-1</sup>, приготовленные путём разбавления стандартных растворов соответствующим объёмом *n*-гексана. Также использовали библиотеку Pesticides. Основное определение массового содержания хлороорганических соединений в биоматериале проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GC MS-QP 2010 Ultra, оснащённом автодозатором АОС-5000 (подробные характеристики указаны ранее [27]). Для исследования использовали капиллярную колонку SLB-5; газ-носитель — гелий (скорость потока — 1 мл·мин.<sup>-1</sup>). Температуры инжектора и детектора составляли +250 °С и +150 °С соответственно. Программа нагрева: увеличение температуры до +100 °С в течение 4 минут, нагрев до +310 °С со скоростью 7 °С в минуту, удерживание конечной температуры в течение 6 минут. Исследуемую смесь в объёме 2 мкл вносили в режиме без разделения, с последующим открытием разделяющего порта через 1 мин. Ионизацию веществ в газовой фазе осуществляли в режиме электронной ионизации (EI mode). Мониторинг избранных ионов (selected ion monitoring, SIM) разработан согласно настройкам и пределам обнаружения прибора. Для каждого уровня хлорирования



**Рис. 1.** Карта мест отбора образцов камбал: 1 — бухта Рифовая, залив Петра Великого, Японское море; 2 — залив Невельского, Татарский пролив; 3 — южная часть Охотского моря (прикурильские воды); 4 — восточная часть Охотского моря (прикамчатские воды)

**Fig. 1.** Map of sampling sites of flounders: 1 – the Rifovaya Bay, Peter the Great Bay, the Sea of Japan; 2 – the Nevelsky Bay, the Tatar Strait; 3 – southern part of the Sea of Okhotsk (off the coast of the Kuril Islands); 4 – eastern part of the Sea of Okhotsk (off the coast of Kamchatka)

отслеживали два иона ( $M+$  и  $[M+2]^+$ ). Для идентификации исследуемого соединения в качестве подтверждающих критериев использовали время выхода, массу и относительное содержание подтверждающего иона. Относительный процент неопределённости менее чем  $\pm 20\%$  считали приемлемым. Площади пиков измеряли программой GCMS Postrun Analysis.

Для оценки качества использованной методики применяли метод стандартных добавок. К мышечным тканям 10 образцов камбал добавляли известные количества исследуемых соединений. Пробоподготовку и исследование смешанных образцов осуществляли по указанному выше методу. Результаты показали, что средняя воспроизводимость концентраций аналитов варьировала от 94,6 до 103,7 %, что говорит о надёжности полученных данных и об эффективности использованных методов. Пределы обнаружения рассчитывали как 3 стандартных отклонения 10 проб в смешанных со стандартами образцах. Для аналитов, которые не удавалось определить в смешанных пробах, пределы обнаружения находили как количество вещества в образце в соответствии с минимальной концентрацией калибровочного стандарта. Для исследованных ХОП пределы обнаружения составили:  $\alpha$ -ГХЦГ — 0,2–0,3;  $\beta$ -ГХЦГ — 0,1–0,2;  $\gamma$ -ГХЦГ — 0,3–0,5;  $n,n'$ -ДДТ — 0,6–0,7;  $o,n'$ -ДДТ — 0,2–0,6;  $n,n'$ -ДДД — 0–0,1;  $o,n'$ -ДДД — 0,1–0,2;  $n,n'$ -ДДЕ — 0,1–0,2;  $o,n'$ -ДДЕ — 0,1–0,4  $нг \cdot г^{-1}$ . Для конгенов ПХБ пределы обнаружения составили: 28 — 0,5–0,6; 52 — 0,4–0,7; 155 — 0,1–0,5; 101 — 0,6–0,8; 118 — 0,7–0,8; 143 — 0,2–0,7; 153 — 0–0,1; 138 — 0,2–0,3; 180 — 0,5–0,6; 207 — 0,7–0,8  $нг \cdot г^{-1}$ .

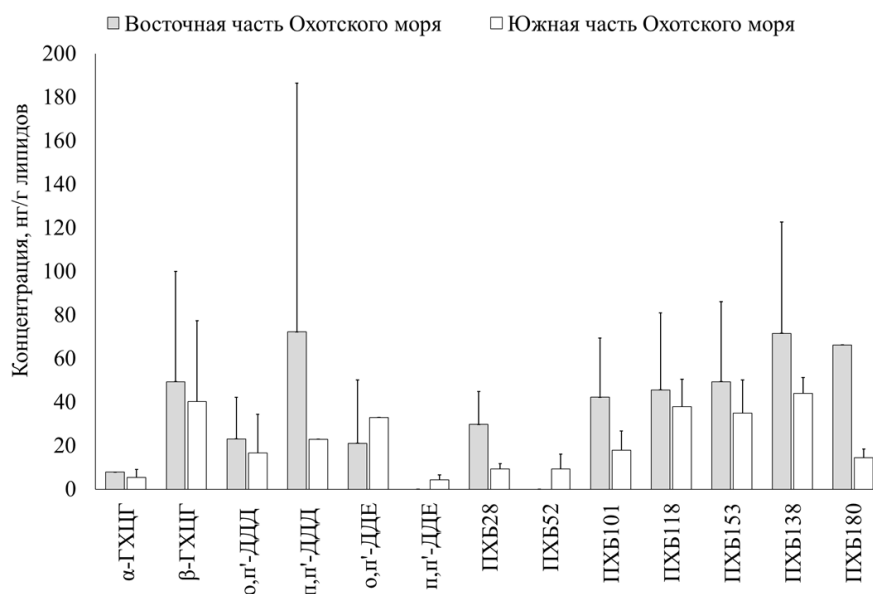
Статистический анализ результатов осуществляли с использованием программного обеспечения IBM SPSS Statistics. Достоверность данных оценивали с помощью двустороннего критерия Краскала — Уоллиса с уровнем значимости  $p \leq 0,05$ . Результаты представлены в следующем виде: диапазон концентраций, среднее значение  $\pm$  стандартное отклонение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

*Восточная и южная части Охотского моря.* Диапазон концентраций ХОП ( $\Sigma$ ДДТ +  $\Sigma$ ГХЦГ) в камбале из восточной части Охотского моря варьировал в широких пределах от 14 до 434  $нг \cdot г^{-1}$  липидов со средней концентрацией  $(100 \pm 125) нг \cdot г^{-1}$  липидов. Суммарные уровни ГХЦГ и ДДТ составляли от 14 до 158 [среднее —  $(50 \pm 52)$ ] и от 0,6 до 276 [среднее —  $(62 \pm 89)$ ]  $нг \cdot г^{-1}$

липидов соответственно. Диапазон концентраций ХОП в рыбе из южной части Охотского моря — 11–141  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов, средняя концентрация —  $(54 \pm 41)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (ниже, чем в прикамчатских водах). Суммарные уровни ГХЦГ и ДДТ в рыбе изменялись от 3 до 103 [среднее —  $(36 \pm 37)$ ] и от 1 до 45 [среднее —  $(20 \pm 17)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно (также ниже, чем у берегов Камчатки).

Из изомеров ГХЦГ в рыбах из восточной части Охотского моря наиболее часто определяемым был  $\beta$ -изомер с концентрацией 14–158 [среднее —  $(49 \pm 51)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (рис. 2). При этом  $\alpha$ -ГХЦГ выявлен только в одном образце в концентрации 8  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. Концентрации  $\gamma$ -ГХЦГ были ниже пределов обнаружения во всех исследованных образцах.



**Рис. 2.** Средние концентрации поллютантов в камбалах из восточной и южной частей Охотского моря (планки погрешности — величина стандартного отклонения)

**Fig. 2.** Average concentration of pollutants in the flounders from the eastern and southern parts of the Sea of Okhotsk (error bars represent standard deviation value)

В восточной части Охотского моря среди ДДТ и его метаболитов концентрации  $o,n'$ -ДДТ,  $n,n'$ -ДДТ и  $n,n'$ -ДДЕ ниже пределов обнаружения во всех пробах. Концентрации  $o,n'$ -ДДД и  $n,n'$ -ДДД варьировали в диапазоне 6–45 [среднее —  $(23 \pm 19)$ ] и 13–276 [среднее —  $(72 \pm 114)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (рис. 2) соответственно. При этом  $o,n'$ -ДДЕ обнаружен в двух образцах в концентрациях 0,55 и 41,68  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов.

В рыбах из Южной части Охотского моря ГХЦГ представлен  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомерами с концентрациями 2–12 [среднее —  $(5 \pm 4)$ ] и 1–96 [среднее —  $(40 \pm 37)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно (рис. 2). Уровни содержания  $\gamma$ -ГХЦГ ниже пределов обнаружения во всех образцах. Среди ДДТ и его метаболитов концентрации  $o,n'$ -ДДТ ниже пределов обнаружения во всех исследованных рыбах. При этом  $n,n'$ -ДДТ,  $n,n'$ -ДДД и  $o,n'$ -ДДЕ определены единично в концентрациях 7, 23 и 33  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно. Уровни  $o,n'$ -ДДД варьировали в диапазоне от 2 до 45 [среднее —  $(17 \pm 18)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. Концентрации  $n,n'$ -ДДЕ изменялись в диапазоне от 1 до 7 [среднее —  $(4 \pm 2)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов.

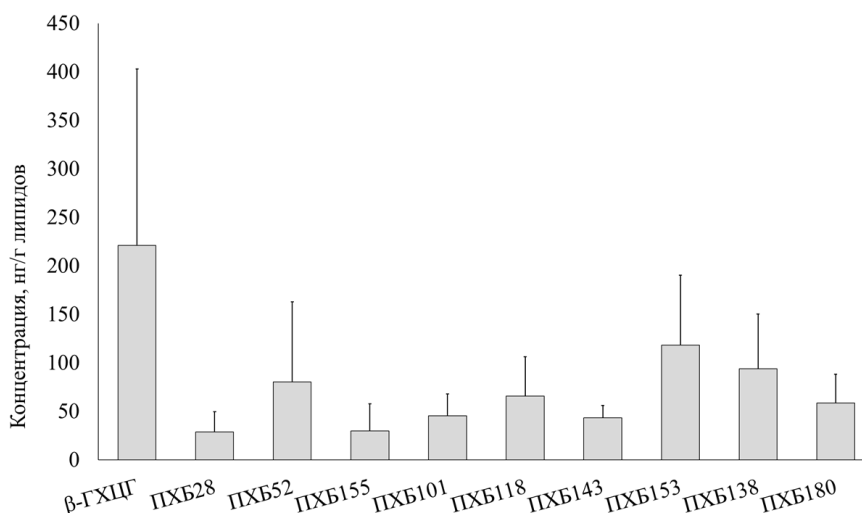
Сумма концентраций ПХБ в камбалах из восточной части Охотского моря варьировала от 24 до 279 [среднее —  $(125 \pm 91)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. ПХБ представлены в основном 101 и 153 конгенерами; 28, 52, 155, 118, 138 и 180 конгенеры обнаружены фрагментарно (в одном-двух образцах) в следующих концентрациях: 28 — 41 и 19; 52 — 33; 155 — 71; 118 — 21 и 71; 138 — 108 и 35; 180 — 66  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (рис. 2). Уровни ПХБ 207 ниже пределов обнаружения во всех исследованных пробах.



Диапазоны концентраций ПХБ 101 и ПХБ 153 варьировали от 11 до 81 [среднее —  $(42 \pm 27)$ ] и от 49 до 117 [среднее —  $(49 \pm 37)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно.

Суммарные уровни ПХБ в образцах обнаружены в диапазоне от 25 до 150 [среднее —  $(99 \pm 43)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. ПХБ представлены 28, 101, 118, 153 и 138 конгенерами в концентрациях 6–12, 5–30, 15–50, 18–55 и 34–51  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно. Средние уровни составили  $(9 \pm 2)$ ,  $(18 \pm 9)$ ,  $(38 \pm 13)$ ,  $(35 \pm 15)$  и  $(44 \pm 7)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (рис. 2). ПХБ 52, 155 и 180 обнаружены фрагментарно в концентрациях: 52 — 14 и 5; 155 — 17; 180 — 17 и 12  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. Количество ПХБ 143 и ПХБ 207 было ниже пределов обнаружения во всех образцах.

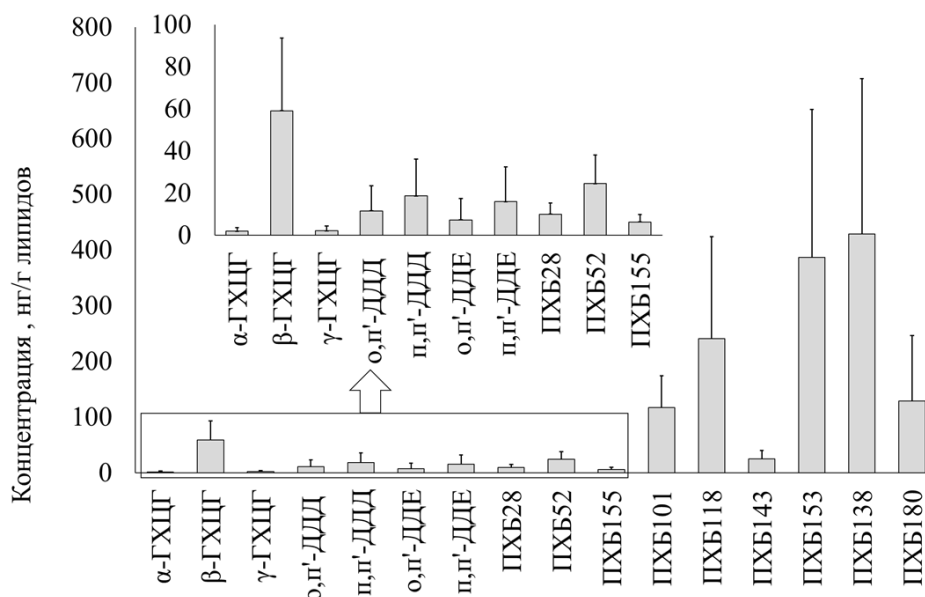
*Залив Невельского, Татарский пролив.* В рыбах из Татарского пролива из ХОП регистрировали в основном  $\beta$ -ГХЦГ в широком диапазоне концентраций 37–555 [среднее —  $(224 \pm 180)$ ]  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. ДДТ и его метаболиты обнаружены в трёх образцах и представлены *n,n'*-ДДД (15  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) и *n,n'*-ДДЕ (6 и 19  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) (рис. 3). Сумма концентраций ПХБ в камбалах находилась в диапазоне 193–1384  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (со средним значением  $(455 \pm 317)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов). В камбалах из Татарского пролива зарегистрированы 28, 52, 155, 101, 118, 143, 153, 138 и 180 конгенеры ПХБ. Уровни ПХБ 207 были ниже пределов обнаружения во всех образцах. Диапазоны концентраций конгенов варьировали: для 28 — 4–61; 52 — 3–287; 155 — 3–78; 101 — 23–108; 118 — 20–326; 143 — 25–56; 153 — 38–291; 138 — 8–423; 180 — 28–106  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. Средние уровни составили  $(29 \pm 21)$ ,  $(80 \pm 83)$ ,  $(30 \pm 28)$ ,  $(45 \pm 23)$ ,  $(85 \pm 80)$ ,  $(44 \pm 13)$ ,  $(118 \pm 72)$ ,  $(121 \pm 109)$  и  $(59 \pm 29)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. ПХБ 101 обнаружен во всех исследованных образцах.



**Рис. 3.** Средние концентрации поллютантов в камбалах Татарского пролива (планки погрешности — величина стандартного отклонения)

**Fig. 3.** Average concentration of pollutants in the flounders from the Tatar Strait (error bars represent standard deviation value)

*Бухта Рифовая, залив Петра Великого, Японское море.* Концентрации ХОП ( $\Sigma$ ГХЦГ +  $\Sigma$ ДДТ) в камбалах из бух. Рифовая варьировали от 38 до 193  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов со средним значением  $(102 \pm 50)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. Изомеры ГХЦГ и ДДТ и его метаболиты обнаружены во всех исследованных пробах. Уровни содержания  $\Sigma$ ГХЦГ и  $\Sigma$ ДДТ изменялись от 29 до 134 и от 9 до 88  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно; средние концентрации составляли  $(62 \pm 36)$  и  $(40 \pm 29)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно. В камбалах из Японского моря обнаружены все определяемые изомеры ГХЦГ. Концентрации  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров находились в диапазонах 0,4–5, 27–127 и 0,9–6  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно. Средние концентрации составили: для  $\alpha$ -ГХЦГ —  $(2 \pm 1)$ ,  $\beta$ -ГХЦГ —  $(59 \pm 35)$ ,  $\gamma$ -ГХЦГ —  $(2 \pm 2)$   $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (рис. 4). При этом  $\beta$ -изомер найден во всех исследованных пробах.



**Рис. 4.** Средние концентрации поллютантов в камбалах Японского моря (планки погрешности — величина стандартного отклонения)

**Fig. 4.** Average concentration of pollutants in the flounders from the Sea of Japan (error bars represent standard deviation value)

Из ДДТ и его метаболитов в камбалах не обнаружен *o,n'*-ДДТ, а *n,n'*-ДДТ выявлен только в одном образце (6  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов). Диапазоны концентраций *o,n'*-ДДД, *n,n'*-ДДД, *o,n'*-ДДЕ и *n,n'*-ДДЕ составили 1–38, 6–52, 1–34 и 4–47  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно. Средние уровни — (12 ± 12), (19 ± 18), (7 ± 10) и (16 ± 16)  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов (рис. 4). Концентрации ПХБ варьировали от 421 до 3716  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов; среднее — (1616 ± 1177)  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. ПХБ представлены 28, 52, 155, 101, 118, 143, 153, 138 и 180 конгенерами. Уровни ПХБ 207 были ниже пределов обнаружения во всех исследованных образцах. Концентрации конгенов варьировали следующим образом: 28 — 3–405; 52 — 7–287; 155 — 3–11; 101 — 40–207; 118 — 53–581; 143 — 11–46; 153 — 126–849; 138 — 126–936; 180 — 28–1835  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов. Средние значения составили (54 ± 132), (54 ± 88), (6 ± 3), (117 ± 58), (241 ± 183), (26 ± 15), (387 ± 265), (429 ± 279), (318 ± 579)  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ

На Дальнем Востоке мониторинговые исследования по наблюдению за содержанием СОЗ в морских и наземных объектах до 2012 г. выполнялись фрагментарно. В настоящее время регулярный мониторинг проводится по всей акватории дальневосточных морей. Накоплены данные о содержании ХОП и ПХБ в тихоокеанских лососях, птицах и млекопитающих [16, 17, 18, 22, 24, 25, 26, 27, 28].

Камбаловые (семейство Pleuronectidae) относятся к наиболее часто встречающимся представителям донной ихтиофауны, заселяющим весь шельф и материковый склон морей. Основной особенностью биологии камбал является их образ жизни: они лежат на грунте или плавают в придонном слое, оставаясь при этом в пределах своего ареала и совершая лишь сезонные миграции в более глубокие районы [8]. Таким образом, они могут выступать биоиндикаторами локального загрязнения.

Палтусовидные камбалы (род *Hippoglossoides*) относятся к группе камбал со смешанным типом питания: в составе пищи встречаются как типично бентосные животные (креветки, двустворчатые моллюски и др.), так и планктонные (гиперииды, сагитты и др.). Также пищей камбал нередко становится молодь сельди, корюшки и других видов мелких рыб. Состав пищи сильно связан с ареалом. В более тёплых частях дальневосточных морей (Японское море, южная часть Татарского

пролива) встречается в основном южная (япономорская) палтусовидная камбала (*Hippoglossoides dubius* Schmidt, 1904), в более холодных (Охотское и Берингово моря) — северная палтусовидная камбала (*Hippoglossoides robustus* Gill & Townsend, 1897). У юго-востока Сахалина и в Японском море в питании преобладают исключительно моллюски; в юго-восточной части Берингова моря палтусовидная камбала в нижних отделах шельфа и на свале потребляет в основном иглокожих и чилимов, а на мелководье — планктон [6, 8]. Оба вида относятся к одному роду, сходны по экологическим и биологическим характеристикам и могут быть использованы в качестве биоиндикаторов. Различия в накоплении СОЗ в камбалах из разных ареалов могут быть обусловлены антропогенной нагрузкой на район обитания или биоаккумуляцией организмов, входящих в рацион.

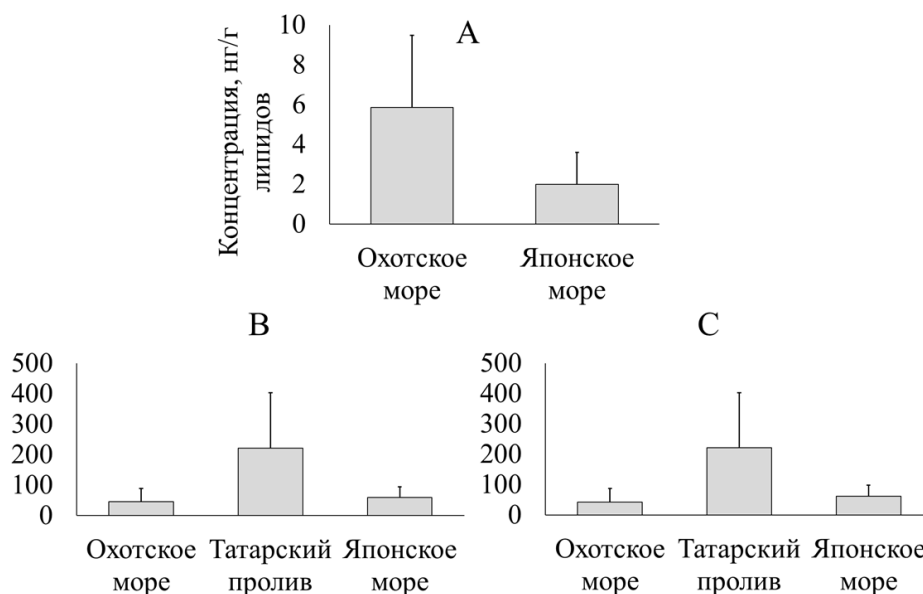
В восточной части Охотского моря в камбалах обнаружены наибольшие концентрации ДДТ и умеренные — ГХЦГ. Это может быть вызвано расположением на полуострове Камчатка «могильника» ядохимикатов и пестицидов, в котором захоронены альдрин, дильдрин, гексахлорбензол и другие ХОП [3, 5]. ДДД был наиболее встречаемым метаболитом ДДТ; ГХЦГ был представлен самым стойким  $\beta$ -изомером. Это говорит о длительной циркуляции обоих токсикантов в экосистеме и о распаде исходных соединений до более устойчивых форм. Нарушение герметичности захороненных резервуаров и испарение токсикантов с последующим атмосферным переносом являются, возможно, основными причинами загрязнения среды и биоты в этом районе, так как сельское хозяйство на западной стороне п-ова Камчатка развито слабо. В настоящее время на территории Камчатского края отсутствуют мусороперерабатывающие заводы; мусор захоранивают на специальных полигонах [3, 9], откуда возможны утечки. Известно, что ПХБ, благодаря своей химической стабильности, изоляционным свойствам и термоустойчивости, были востребованы в различных отраслях промышленности при производстве термоизоляции, резины, пластмассы, а также красителей, пигментов и безуглеродной копировальной бумаги [19]. Поступление полихлорированных бифенилов в прикамчатские воды Охотского моря может быть связано как с активным судоходством, так и со стоками с мусорных полигонов, несущими остаточные количества ПХБ в экосистему.

Южная часть Охотского моря является самым чистым из исследованных районов и характеризуется наименьшим содержанием ДДТ, ГХЦГ и ПХБ в организмах. Юг Охотского моря расположен далеко от всех наземных источников загрязнения. Кроме того, район характеризуется активной гидродинамикой и обменом вод с Тихим океаном через Курильские проливы, что может способствовать перераспределению СОЗ в водах. Концентрации всех СОЗ, обнаруженных в камбалах из южной части Охотского моря, — наименьшие в сравнении с таковыми из Японского моря, Татарского пролива и восточной части Охотского моря. Таким образом, гипотеза о том, что уровни поллютантов в мышцах камбал с юга Охотского моря являются фоновыми для дальневосточных морей России [17], доказана.

В мышцах камбал из залива Невельского практически отсутствовал ДДТ:  $n,n'$ -ДДД обнаружен лишь в одной пробе, а  $n,n'$ -ДДЕ — в двух. Это позволяет полагать, что район не подвергается серьёзному загрязнению данным пестицидом. В то же время в мышцах камбал из Татарского пролива выявлен самый высокий уровень содержания ГХЦГ (рис. 5), представленного только  $\beta$ -изомером, что говорит о длительной циркуляции этого токсиканта в экосистеме.

Залив Невельского находится вдали от крупных сельскохозяйственных предприятий как со стороны о-ва Сахалин, так и со стороны материка. В соответствии с постановлением Правительства Сахалинской области от 22.09.2008, на территории острова существуют полигоны размещения пришедших в негодность или запрещённых пестицидов, хранение которых осуществлялось (на момент вступления постановления в силу) с нарушениями, способными привести к серьёзному загрязнению окружающей среды [4, 7]. Скорее всего, источником загрязнения Татарского пролива стали именно они, что обусловило попадание ГХЦГ в экосистему пролива. На это указывает и обнаружение  $\beta$ -изомера ГХЦГ, считающегося наиболее устойчивым. Другим источником загрязнения ГХЦГ могут быть течения, выносящие воды Японского моря через пролив Невельского в Охотское море.



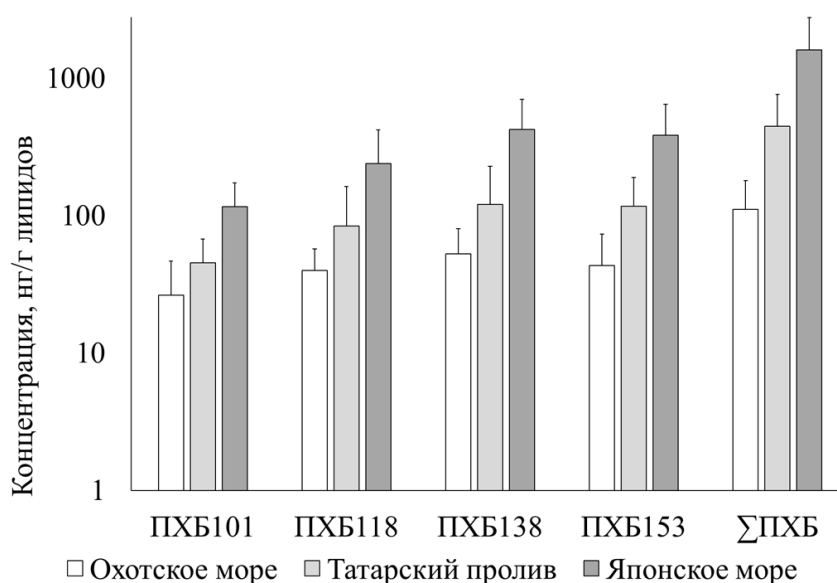


**Рис. 5.** Концентрации α-ГХЦГ (А), β-ГХЦГ (В) и ΣГХЦГ (С) в мышцах камбал из исследованных районов (планки погрешности — величина стандартного отклонения)

**Fig. 5.** Concentrations of α-HCH (A), β-HCH (B), and ΣHCH (C) in the muscles of the flounders from the areas studied (error bars represent standard deviation value)

Уровни содержания ПХБ в рыбах из зал. Невельского в несколько раз выше, чем из Охотского моря, но заметно уступают показателям в япономорских камбалах (рис. 6). Высокие концентрации полихлорированных бифенилов могут быть связаны с активным судоходством и влиянием свалок бытовых отходов на о-ве Сахалин (по данным на 2007 г., на территории региона существовало 54 санкционированных свалки и 37 несанкционированных [4]). Татарский пролив — важный в экономическом отношении район, где ведётся активный промысел и осуществляются разнообразные грузоперевозки. Влияние тёплых течений Японского моря и холодных течений Охотского, а также ограниченность водообмена с открытым морем и тем более с океаном, обусловленная «зажатостью» водного тела пролива между материком и островом, способствуют накоплению поллютантов в этом районе. Таким образом, основным источником ПХБ в водах Татарского пролива может являться активная деятельность рыболовецких и транспортных судов.

В камбалах Японского моря из метаболитов ДДТ обнаружены ДДД и ДДЕ, из изомеров ГХЦГ — α-, β- и γ-изомеры. Приморский край является развитым в сельскохозяйственном отношении регионом, где в середине XX века широко использовались пестициды, в том числе хлорорганические. Устойчивые в химическом и микробиологическом отношении, эти соединения могли частично или полностью сохраниться в почвах, и сейчас их выносит в акваторию Японского моря посредством поверхностного смыва и речного стока. Кроме того, на территории края существуют места захоронения пестицидов, которые также могут быть источником поступления токсикантов в среду. Согласно Стокгольмской конвенции, развивающиеся страны Азии могут использовать ДДТ (как средство защиты населения от переносчиков малярии) и ГХЦГ (как лечебное средство от вшей и чесотки) [21]. Японское море омывает берега Северной и Южной Кореи; через Корейский пролив оно связано с Восточно-Китайским морем, омывающим берега Китая и западные берега Корейского полуострова. Пестициды могут попадать в морские экосистемы посредством атмосферного переноса, речных стоков и течений из Восточно-Китайского моря, несущих остатки пестицидов с сельскохозяйственных площадей, а также промышленных стоков. Наиболее существенным источником ДДТ и ГХЦГ может быть Китай — один из крупнейших производителей и потребителей пестицидов в мире [12]. В мышцах камбал ДДТ представлен в основном своими метаболитами — ДДД и ДДЕ, что говорит о давности загрязнения и о распаде исходного соединения.



**Рис. 6.** Концентрации высокохлорированных конгенов ПХБ и  $\Sigma$ ПХБ в мышцах камбал из дальневосточных морей России (планки погрешности — величина стандартного отклонения)

**Fig. 6.** Concentrations of highly chlorinated PCBs and  $\Sigma$ PCB in the muscles of the flounders from the Far Eastern seas of Russia (error bars represent standard deviation value)

Весьма важными являются данные о концентрации ПХБ в мышцах рыб из Японского моря. Выявленные уровни содержания ПХБ на порядок величин превышают таковые в камбалах из Охотского моря и Татарского пролива (рис. 6). Бухта Рифовая находится в черте посёлка Ливадия, где расположено много баз отдыха и так называемых диких пляжей. Ежегодно на побережье бухты прибывает огромное количество туристов как с Дальнего Востока, так и с других регионов России. Многие люди останавливаются на диких пляжах, где не производится уборка и не осуществляется вывоз мусора и отходов жизнедеятельности. Кроме того, сравнительно недалеко от посёлка находится г. Находка, где функционируют нефтеналивной и угольный порты, воздействие которых может сказываться на прибрежных экосистемах. При этом Японское море — район активной навигации и промыслового рыболовства, что также может обуславливать поступление ПХБ в среду и организмы.

Сравнение средних концентраций ХОП в исследованных нами камбалах с данными для различных акваторий Мирового океана показало, что уровни ДДТ во всех районах Дальнего Востока России значительно ниже, чем в Атлантическом океане (141  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов), Балтийском (579  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов в Гданьской бухте; 732  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов в устье р. Висла) и Жёлтом (122  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) морях [10, 15, 29], но на порядок выше, чем в Беринговом море (5  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) [14]. Средние уровни  $\alpha$ - и  $\gamma$ -ГХЦГ в рыбах сопоставимы с концентрациями, приводимыми в отмеченных публикациях (от 1 до 6  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов). Концентрации  $\beta$ -ГХЦГ в данных, с которыми проводили сравнение [10, 14], не указаны. В работе [29] количество  $\beta$ -изомера было ниже пределов обнаружения ( $< 0,002 \text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  сырой массы); в исследовании [15] уровни токсиканта не указаны (так как он был выявлен в 24 % проб). Тем не менее  $\beta$ -ГХЦГ был доминирующим изомером в камбалах из всех районов дальневосточных морей; его содержание превышало сумму концентраций ГХЦГ в мышцах камбал из Жёлтого моря (13  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) [10].

Уровни ПХБ в рыбах Охотского моря не превышали концентраций, обнаруженных в камбалах Атлантического океана (518  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) и Балтийского моря (259  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов в Гданьской бухте; 373  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов в устье р. Висла) [15, 29], но значительно превосходили таковые в камбалах из Жёлтого (8  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) и Берингова (15  $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$  липидов) морей [10, 14]. Суммарный уровень ПХБ в камбалах Татарского пролива находился между показателями для рыб

из Гданьской бухты и из устья р. Висла (Балтийское море). В Японском море максимальные уровни ПХБ в рыбах были значительно выше, чем в Балтийском, Беринговом, Жёлтом морях и Атлантическом океане. Столь высокая разница средних концентраций СОЗ в камбалах между районами говорит о серьёзном антропогенном прессе на экосистему бух. Рифовая и региона в целом.

### Выводы:

1. Исследована аккумуляция хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в мышцах камбал из Татарского пролива, Японского и Охотского морей Дальнего Востока России. Средние концентрации  $\Sigma$ ДДТ,  $\Sigma$ ГХЦГ,  $\Sigma$ ХОП ( $\Sigma$ ДДТ+ $\Sigma$ ГХЦГ) и  $\Sigma$ ПХБ в мышцах изученных камбал составили: в восточной части Охотского моря —  $(62 \pm 89)$ ,  $(50 \pm 52)$ ,  $(100 \pm 125)$  и  $(92 \pm 45)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов; в южной части Охотского моря —  $(20 \pm 17)$ ,  $(36 \pm 37)$ ,  $(54 \pm 41)$  и  $(99 \pm 43)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов; в Японском море —  $(40 \pm 29)$ ,  $(62 \pm 36)$ ,  $(102 \pm 50)$  и  $(1616 \pm 1177)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов соответственно. В Татарском проливе средние уровни  $\beta$ -ГХЦГ,  $\Sigma$ ХОП ( $\Sigma$ ДДТ +  $\beta$ -ГХЦГ) и  $\Sigma$ ПХБ составили  $(221 \pm 182)$ ,  $(224 \pm 180)$  и  $(455 \pm 317)$  нг·г<sup>-1</sup> липидов соответственно.

2. Ксенобиотики не должны иметь фоновые концентрации в окружающей среде, однако при существующем глобальном фоне СОЗ уровни этих соединений в камбалах южной части Охотского моря (прикурильские воды), которая характеризуется отсутствием прямых источников загрязнения и активной гидродинамикой, могут быть приняты как фоновые.

3. Наибольшему антропогенному прессу подвержено Японское море, где концентрации ПХБ значительно превышают таковые как в дальневосточных морях России, так и в сравниваемых регионах мира в целом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 18-14-00120).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Амирова З. К., Сперанская О. А. *Новые стойкие органические суперэкоотоксиканты и их влияние на здоровье человека* / под ред. О. Ю. Цитцер. Москва : Эко-Согласие, 2016. 170 с. [Amirova Z. K., Speranskaya O. A. *Novye stoikiye organicheskie superekotoksikanty i ikh vliyanie na zdorov'e cheloveka* / O. Yu. Tsittser (Ed.). Moscow : Eko-Soglasie, 2016, 170 p. (in Russ.)]
2. Ворожбит О. Ю., Даниловских И. А., Кузьмичева Н. Ю., Титова Н. Ю., Шашло Н. В. *Рыбная промышленность Дальнего Востока России: современное состояние, проблемы и перспективы конкурентоспособности* / под общ. науч. ред. О. Ю. Ворожбит. Владивосток : Изд-во ВГУЭС, 2016. 156 с. [Vorozhbit O. Yu., Danilovskikh I. A., Kuzmicheva N. Yu., Titova N. Yu., Shashlo N. V. *Rybnaya promyshlennost' Dal'nego Vostoka Rossii: sovremennoe sostoyanie, problemy i perspektivy konkurentosposobnosti* / O. Yu. Vorozhbit (Ed.). Vladivostok : Izd-vo VGUES, 2016, 156 p. (in Russ.)]
3. *Доклад о состоянии окружающей среды в Камчатском крае в 2018 году*. Петропавловск-Камчатский : Министерство природных ресурсов и экологии Камчатского края, 2019. 395 с. [Doklad o sostoyanii okruzhayushchei sredy v Kamchatskom krae v 2018 godu. Petropavlovsk-Kamchatskii : Ministerstvo prirodnikh resursov i ekologii Kamchatskogo kraja, 2019, 395 p. (in Russ.)]
4. Зубцова И. Л. Размещение отходов на территории Сахалинской области // *Вологодские чтения*. 2008. № S. С. 109–118. [Zubtsova I. L. Razmeshchenie otkhodov na territorii Sakhalinskoi oblasti. *Vologdinskie chteniya*, 2008, no. S, pp. 109–118. (in Russ.)]
5. *Информационный отчет по объекту «Мониторинг Козельского полигона захоронения ядохимикатов и пестицидов»*. Елизово : ООО «Недра», 2018. 49 с. [Informatsionnyi otchet po ob'ektu "Monitoring Kozel'skogo poligona zakhoroneniya yadokhimikatov i pestitsidov". Elizovo : ООО "Nedra", 2018, 49 p. (in Russ.)]
6. Напазаков В. В., Чучукало В. И. Питание и пищевые отношения камбал в западной части Берингова моря в летне-осенний период // *Известия ТИНРО*. 2002. Т. 130. С. 595–617. [Napazakov V. V., Chuchukalo V. I. Pitaniye i pishhevyye otnosheniya kambal v zapadnoy chasti Beringova morya v letne-osenniy period // *Izvestiya TINRO*. 2002. T. 130. S. 595–617.]

- i pishchevye otnosheniya kambal v zapadnoi chasti Beringova morya v letne-osennii period. *Izvestiya TINRO*, 2002, vol. 130, pp. 595–617. (in Russ.)]
7. Постановление Правительства Сахалинской области. *О долгосрочной областной целевой программе «Отходы производства и потребления сахалинской области (2009–2015)»*. [Postanovlenie Pravitel'stva Sakhalinskoi oblasti. *O dolgosrochnoi oblastnoi tselevoi programme "Otkhody proizvodstva i potrebleniya Sakhalinskoi oblasti (2009–2015)"*]. [Electronic resource]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/819065590> (accessed: 20.07.2019). (in Russ.)]
  8. Фадеев Н. С. *Справочник по биологии и промыслу рыб северной части Тихого океана*. Владивосток : ТИНРО-центр, 2005. 366 с. [Fadeev N. S. *Spravochnik po biologii i promyslu ryb severnoi chasti Tikhogo okeana*. Vladivostok : TINRO-tsentr, 2005, 366 p. (in Russ.)]
  9. Христофорова Н. К. *Дальний Восток России: природные условия, ресурсы, экологические проблемы*. Москва : Магистр, 2018. 830 с. [Khristoforova N. K. *Dal'nii Vostok Rossii: prirodnye usloviya, resursy, ekologicheskie problemy*. Moscow : Magistr, 2018, 830 p. (in Russ.)]
  10. Byun G. H., Moon H. B., Choi J. H., Hwang J., Kang C. K. Biomagnification of persistent chlorinated and brominated contaminants in food web components of the Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, vol. 73, iss. 1, pp. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.05.017>
  11. Drouillard K. G. Biomagnification. In: *Encyclopedia of Ecology* : 2<sup>nd</sup> edition. Vol. 1 / B. Fath (Ed.). [London] : Elsevier, 2008, pp. 353–358. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63768-0.00377-2>
  12. Grung M., Lin Y., Zhang H., Steen A. O., Huang J., Zhang G., Larssen T. Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China – A review. *Environment International*, 2015, vol. 81, pp. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.04.013>
  13. Guerra R., Pasteris A., Righi S., Ok G. Historical record of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the continental shelf of the Korea Strait. *Chemosphere*, 2019, vol. 237, pp. 124438. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124438>
  14. Hartwell S. I., Apeti A. D., Pait A. S., Radenbaugh T., Britton R. Benthic habitat contaminant status and sediment toxicity in Bristol Bay, Alaska. *Regional Studies in Marine Science*, 2018, vol. 24, pp. 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2018.09.009>
  15. Kopko O., Dabrowska H. Variability of biological indices, biomarkers, and organochlorine contaminants in flounder (*Platichthys flesus*) in the Gulf of Gdańsk, southern Baltic Sea. *Chemosphere*, 2018, vol. 194, pp. 701–713. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.039>
  16. Lukyanova O. N., Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D., Khristoforova N. K. Bioaccumulation of HCHs and DDTs in organs of Pacific salmon (genus *Oncorhynchus*) from the Sea of Okhotsk and the Bering Sea. *Chemosphere*, 2016, vol. 157, pp. 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.039>
  17. Lukyanova O. N., Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Bering flounder (*Hippoglossoides robustus*) from the Sea of Okhotsk. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, vol. 137, pp. 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.017>
  18. Lukyanova O. N., Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D., Khristoforova N. K. Pacific salmon as a vector in the transfer of persistent organic pollutants in the Ocean. *Journal of Ichthyology*, 2015, vol. 55, no. 3, pp. 425–429. <https://doi.org/10.1134/s0032945215030078>
  19. Reddy A. V. B., Moniruzzaman M., Aminabhavi T. M. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol. 358, pp. 1186–1207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.205>
  20. Trinh M. M., Kuo C. H., Chang M. B. Characterization of PCDD/Fs and dl-PCBs emission from combustion of PCB-containing oil in a fluidized-bed incinerator. *Chemosphere*, 2019, vol. 225, pp. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.013>
  21. Tripathi V., Edrisi S. A., Chaurasia R., Pandey K. K., Dinesh D., Srivastava R., Srivastava P., Abhilash P. C. Restoring HCHs polluted land as one of the priority activities during the UN-International Decade on Ecosystem Restoration (2021–2030): A call for global action. *Science Total Environment*, 2019, vol. 689, pp. 1304–1315. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.444>
  22. Tsygankov V. Yu. Organochlorine pesticides in marine ecosystems of the Far Eastern seas of Russia (2000–2017). *Water Research*, 2019, vol. 161, pp. 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.103>

23. Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D. Sample preparation method for the determination of organochlorine pesticides in aquatic organisms by gas chromatography. *Achievements in the Life Sciences*, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.als.2015.05.010>
24. Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D., Lukyanova O. N. Bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) in the northern fulmar (*Fulmarus glacialis*) from the Sea of Okhotsk. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, vol. 110, iss. 1, pp. 82–85. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.084>
25. Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D., Lukyanova O. N. Bioaccumulation of persistent organochlorine pesticides (OCPs) by gray whale and Pacific walrus from the western part of the Bering Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, vol. 99, iss. 1–2, pp. 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.020>
26. Tsygankov V. Yu., Boyarova M. D., Lukyanova O. N., Khristoforova N. K. Bioindicators of organochlorine pesticides in the Sea of Okhotsk and the western Bering Sea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, vol. 73, no. 2, pp. 176–184. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0380-2>
27. Tsygankov V. Yu., Lukyanova O. N., Boyarova M. D. Organochlorine pesticide accumulation in seabirds and marine mammals from the Northwest Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, vol. 128, pp. 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.027>
28. Tsygankov V. Yu., Lukyanova O. N., Khristoforova N. K. The Sea of Okhotsk and the Bering Sea as the region of natural aquaculture: Organochlorine pesticides in Pacific salmon. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, vol. 113, iss. 1–2, pp. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.060>
29. Waszak I., Dabrowska H., Komar-Szymczak K. Comparison of common persistent organic pollutants (POPs) in flounder (*Platichthys flesus*) from the Vistula (Poland) and Douro (Portugal) River estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, vol. 81, iss. 1, pp. 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.044>

**ORGANOCHLORINE COMPOUNDS  
IN FLOUNDERS OF GENUS *HIPPOGLOSSOIDES* GOTTSCHÉ, 1835  
FROM THE FAR EASTERN SEAS OF RUSSIA**

**M. M. Donets<sup>1</sup>, V. Yu. Tsygankov<sup>1,2</sup>, M. D. Boyarova<sup>1</sup>,  
A. N. Gumovsky<sup>1</sup>, Yu. P. Gumovskaya<sup>1</sup>, and N. K. Khristoforova<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>School of Biomedicine, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

<sup>2</sup>School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

<sup>3</sup>Pacific Institute of Geography FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

E-mail: [maksim.donecz@mail.ru](mailto:maksim.donecz@mail.ru)

Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) are global superecotoxicants belonging to a group of persistent organic pollutants (POPs). Fish and seafood are an important source of high-grade protein and polyunsaturated fatty acids, especially for residents of coastal areas. Up to 90% of all pollutants enter the human body through food. Final depot of POPs in environment is marine ecosystems; therefore, POPs can accumulate in various objects of marine fisheries. The paper presents information on the concentrations of OCPs [HCH isomers ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -), as well as DDT and its metabolites (DDD and DDE)], and polychlorinated biphenyls (PCBs) in muscles of flounders of genus *Hippoglossoides* Gottsche, 1835 from the Far Eastern seas of Russia (the Sea of Okhotsk, the Tatar Strait, and the Sea of Japan). Lipids were extracted from fish tissue samples with a mixture of hexane and acetone, followed by destruction of fatty components by concentrated sulfuric acid. OCPs and PCBs were separated by column chromatography with polar and non-polar solvents. Xenobiotics were quantified by gas chromatography – mass spectrometry. To assess quality of this methodology, a standard addition method was used. The average reproducibility of analyte concentrations varied 94.6 to 103.7 %, and it indicates reliability of the data obtained as well as effectiveness of methods applied. Average concentrations of  $\Sigma$ DDT,  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ OCP ( $\Sigma$ DDT +  $\Sigma$ HCH), and  $\Sigma$ PCB were: (62  $\pm$  89), (50  $\pm$  52), (100  $\pm$  125), and (92  $\pm$  45) ng·g<sup>-1</sup> of lipids in the samples from the eastern part of the Sea of Okhotsk; (20  $\pm$  17), (36  $\pm$  37), (54  $\pm$  41), and (99  $\pm$  43) ng·g<sup>-1</sup> of lipids from the southern part of the Sea of Okhotsk; (40  $\pm$  29), (62  $\pm$  36), (102  $\pm$  50), and (1616  $\pm$  1177) ng·g<sup>-1</sup> of lipids from the Sea of Japan, respectively. In the samples from the Tatar Strait, the average levels of  $\Sigma$ HCH,  $\Sigma$ OCP, and  $\Sigma$ PCB were (221  $\pm$  182), (224  $\pm$  180),



and  $(455 \pm 317)$  ng·g<sup>-1</sup> of lipids, respectively. DDT was detected in three samples. In the flounders from the eastern part of the Sea of Okhotsk, the highest concentrations of DDT and average concentrations of HCH were recorded, which may be due to the location of a “repository” of pesticides on the Kamchatka Peninsula, where OCPs are buried. The entrance of PCBs into the waters of the southern part of the Sea of Okhotsk can be associated both with intensive shipping and effluents from landfills that carry residual amounts of PCBs into the ecosystem. The southern part of the Sea of Okhotsk is the cleanest of the areas studied and is characterized by the lowest content of DDT, HCH, and PCB in organisms. DDT was practically absent in the flounders from the Nevelsky Bay (the Tatar Strait). At the same time, they showed the highest level of HCH, represented only by  $\beta$ -isomer, which indicates a prolonged circulation of the toxicant in the ecosystem. According to the decree of the Government of the Sakhalin Region, on the territory of Sakhalin there are landfills for out-of-use or banned pesticides; storage of them was performed (at the time of the decree entering the force) with violations that could lead to serious environmental pollution. Most likely, they became the source of pollution of the Tatar Strait. Another source of HCH pollution is currents that carry the waters of the Sea of Japan through the Nevelsky Bay into the Sea of Okhotsk. High levels of PCBs in the waters of the bay may result from intensive shipping and possible impact of household waste dumps on the Sakhalin Island. Flounders from the Sea of Japan are characterized by the highest POPs pollution. The entrance of OCPs into the sea may be due to surface runoffs, river flows, storage leaks of pesticides banned for use, and atmospheric transport from Asian countries where the use of some OCPs is still permitted. The determined levels of PCBs are an order of magnitude higher than those in the flounders from the Sea of Okhotsk and the Tatar Strait, which may be due to active shipping in Sea of Japan waters, influence of operating oil and coal ports in the city of Nakhodka, as well as local pollution of the coastal zone (so called wild beaches). Thus, we have studied the accumulation of organochlorine pesticides (HCH and DDT) and polychlorinated biphenyls in the muscles of flounders from the Far Eastern seas of Russia. With the existing global background of POPs formed on the planet, the levels of these compounds in the flounders of the southern part of the Sea of Okhotsk can be taken as background ones. The Sea of Japan is subject to the greatest anthropogenic pressure, and PCB concentrations are significantly higher in this area than in the Far Eastern seas of Russia and in the compared regions of the world as a whole.

**Keywords:** DDT, HCH, PCB, flounder, genus *Hippoglossoides*, Far Eastern seas of Russia