
ИЗУЧЕНИЕ БИОРАЗНООБРАЗИЯ И
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

УДК 594.124 : 574.64 (262.5)

**СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА В АКВАТОРИИ КАРАДАГСКОГО ПРИРОДНОГО
ЗАПОВЕДНИКА (ЧЁРНОЕ МОРЕ)***

Рябушко В.И., Козинцев А.Ф., Тоичкин А.М.

ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН»,
г. Севастополь, Российская Федерация,
e-mail: rabushko2006@yandex.ru

Выбросы загрязняющих веществ, способных оказывать токсическое воздействие на животных и растения, являются одним из основных факторов влияния человека на морские прибрежные экосистемы. Мышьяк широко присутствует в окружающей среде и имеет острые и хронические токсические свойства по отношению к гидробионтам и человеку. Загрязнение акваторий As может быть обнаружено в районах, изначально не связанными с активной деятельностью человека. Поэтому цель данной работы – исследование распределения мышьяка в воде, донных осадках и мягких тканях двустворчатого моллюска *Mytilus galloprovincialis* в прибрежной акватории Карадагского природного заповедника (полуостров Крым, Чёрное море). Отбор проб воды, осадков и моллюсков проведены в 2017 г. в 96 рейсе, а также моллюсков в 1999 г в 53 рейсе НИС «Профессор Водяницкий». Концентрация As в воде акватории заповедника изменялась в диапазоне от 6,78 до 16,6 мкг·л⁻¹, что меньше или ненамного превышало норматив ПДК в воде для рыбохозяйственных водоёмов. Концентрации As в донных осадках варьировали от 25,5 до 106,0 мкг·г⁻¹_{сух.} Концентрации мышьяка в мидиях из Карадагского заповедника значительно ниже предельно допустимых концентраций, установленных для пищевых продуктов.

Ключевые слова: мышьяк, вода, донные отложения, мидия *Mytilus galloprovincialis*, Карадагский заповедник, Чёрное море.

Введение

Мышьяк – распространённый в природе микроэлемент, и, в зависимости от концентрации, может проявлять токсичность по отношению к животным и растениям. Степень влияния As на живые организмы зависит как от интенсивного краткосрочного воздействия, так и от хронического многолетнего, что делает исследуемый микроэлемент важным загрязнителем природной морской среды (Smedley, Kinniburgh, 2002; Akter et al., 2005). Исследование концентрации токсикантов в морских гидробионтах имеет значение не только для изучения загрязнения морской среды, но и оценки возможного использования прибрежных акваторий для марикультуры. Для того, чтобы охарактеризовать прибрежные морские акватории по уровню загрязнения каким-либо элементом, необходимо иметь данные о его концентрации в морской воде, донных осадках и гидробионтах-биоиндикаторах.

В Чёрном море мидия является одним из самых распространённых двустворчатых моллюсков. Она является биофильтром, преобразующим потоки загрязняющих веществ, в том числе и As, и соответственно, биоиндикатором антропогенного воздействия на морскую среду. Двустворчатые моллюски имеют ряд преимуществ, как биоиндикаторы,

* Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ИнБЮМ № АААА-А18-118021350003-6.

перед другими морскими организмами. Мидии ведут прикрепленный образ жизни, имеют фильтрационный тип питания, высокую толерантность к загрязняющим веществам, широкий ареал обитания, легкодоступны при отборе проб. С помощью организмов-индикаторов, таких как мидия, которые накапливают химические элементы в своих тканях в зависимости от концентрации этих поллютантов в водной среде, можно получить интегральную характеристику уровня загрязнения прибрежных акваторий (Goldberg, 1975; Rainbow, Phillips, 1993; Beliaeff et al., 1997; Goldberg, Bertine, 2000; Farrington et al., 2016; Beyer et al., 2017; Azizi et al., 2018).

Цель работы – исследование распределения мышьяка в воде, донных осадках и мягких тканях двустворчатого моллюска *Mytilus galloprovincialis* в прибрежной акватории Карадагского природного заповедника (полуостров Крым, Чёрное море).

Материалы и методы

Материалом для исследований выбран двустворчатый моллюск *Mytilus galloprovincialis* Lam., обитающий в районе Карадагского природного заповедника. Пробы мидий собраны в 1999 г. в 53 рейсе НИС «Профессор Водяницкий», на глубине 45 м (рис. 1, станция № 5). Объём полученного материала составил 40 экз. Повторная экспедиция в этот район состоялась в 2017 г. в 96 рейсе НИС «Профессор Водяницкий» (рис. 1, станции № 1–4). Пробы донных осадков и моллюсков отобраны дночерпателями «ОКЕАН-50» и «Бокс-корер», пробы воды – кассетой батометров «Rozetta». Количество проб в 96 рейсе: воды – 14, грунта – 12, моллюсков – 20 на глубинах от 35 до 54 м. Данный район относительно благополучен по загрязнению, т. к. на территории заповедника отсутствуют какие-либо предприятия и отмечена малая плотность населения.



Рис. 1. Станции отбора проб в акватории Карадагского природного заповедника

Для анализа размерной структуры мидийных поселений у отобранных моллюсков измеряли длину створок с помощью штангенциркуля по наибольшему расстоянию от макушки до противоположного края раковины с точностью до 0,1 мм. Массу целой мидии, сырых мягких тканей и раковин определяли взвешиванием на аналитических

весах с точностью до 0,01 г. Индивидуальный возраст мидии определяли методом, разработанным В.Н. Золотаревым (Золотарев, 1974, 1989; Шурова, Золотарев, 1988), который основан на подсчете сезонных слоев роста в раковинах при их распиле. Для этого раковины мидии разрезали алмазной пилой по линии от макушки к заднему краю, чтобы на срезе были охвачены все последовательные линии нарастания слоёв. Срез шлифовали и подсчитывали слои роста при помощи бинокля МБС-10. Метод В.Н. Золотарёва даёт возможность определить возраст мидии с точностью до полугода.

Подготовку проб для определения концентрации As в пробах осуществляли методом сухого сжигания образцов в муфельной печи (ГОСТ 26929-94). Ткани мидии высушивали при температуре 105°C. Образцы использовали для анализа содержания As в мидии в зависимости от длины раковин и индивидуального возраста моллюсков. Анализ концентрации As в пробах моллюсков за 1999 г. проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-30, (Славин, 1971; Хавезов, Цалев, 1983). Концентрацию As в минерализате раствора проб, отобранных в 2017 г., определяли методом инверсионной вольтамперометрии с использованием анализатора АВА-3 (Методика ..., 2017). Определение массовой концентрации ионов As проведены с использованием метода добавок градуировочных растворов As, полученных из стандартного образца, концентрацией 1,0 мг·л⁻¹. Погрешность определения As в воде составляла 40 %, грунте – 10 %, мягких тканях – 15 % при доверительной вероятности P = 0,95. Пределы воспроизводимости R% при P = 0,95, m = 2 равны для воды – 35%, грунта – 25%, мягких тканей – 26%.

Для сравнения полученных данных с нормой предельно допустимых концентраций (ПДК) (Технический регламент ..., № 880) концентрацию As рассчитывали в мкг на 1 г сырой массы, используя коэффициент перехода от сырой массы к сухой, который для мягких тканей мидий, в среднем, равен 5,3 (Козинцев, 2006).

Результаты и обсуждение

Содержание мышьяка в морской воде. При оценке состояния окружающей среды можно использовать нормативы ПДК и безопасных уровней вредных веществ, растворённых в воде, влияющих на гидробионты (Приказ ... № 552). Согласно указанным нормативам ПДК As в воде для рыбохозяйственных водоёмов составляет 0,01 мг·л⁻¹ или 10 мкг·л⁻¹. Концентрация As в акватории Карадагского заповедника на глубинах 35–54 м изменялась в диапазоне от 6,78 до 16,6 мкг·л⁻¹. В среднем, содержание As в воде составляет 11,35 ± 2,18 мкг·л⁻¹ и незначительно превышает указанный норматив.

Если сравнить полученные нами величины концентрации As с аналогичными данными из других акваторий Чёрного моря, то следует отметить, что в воде Карантинной бухты (г. Севастополь) концентрация As изменялось в течение года в диапазоне от 4,3 до 16,7 мкг·л⁻¹ (Рябушко и др., 2017а). Таким образом, в прибрежных водах южного Крыма содержание As имеет сходные значения. По данным предшествующих исследователей существуют незначительные отличия в концентрации As в воде из разных районов Чёрного моря. Так, согласно данным (Митропольский и др. 1982; Митропольский и др., 2006) в прибрежных водах Крыма среднее значение концентрации As равно 1,3 мкг·л⁻¹, а в центральных районах моря – 1,4 мкг·л⁻¹. Однако следует отметить, что в прибрежье уровни концентрации как As, так и других элементов, могут в значительной мере изменяться как в пространстве, так и во времени. Причиной таких изменений могут быть вызваны различными факторами среды, такими как апвеллинг, течения, сгонно-нагонными явлениями и локальными антропогенными загрязнениями.

Содержание мышьяка в донных отложениях. Концентрация As в донных отложениях находится более в стабильном состоянии, чем в воде. Поэтому уровень

концентрации As в донных осадках является достаточно надежным показателем продолжительности воздействия данного загрязнителя на живые организмы в исследуемых районах.

Согласно международным нормативам, так называемым «голландским листам», допустимый уровень концентрации As (ДК) в донных отложениях морских водоёмов равен $29 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Neue ..., 1995). Хотя донные станции в акватории заповедника располагались относительно недалеко друг от друга на глубинах 35–54 м, концентрации As в осадках имели большой размах варьирования – от 25,5 до $106,0 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$. Вероятно, объяснить такую разницу можно неоднородностью рельефа морского дна и влиянием химического состава горных пород, составляющих основу геоморфологических образований, как на суше, так и в прибрежных акваториях. В среднем, содержание As в осадках составляет $65,8 \pm 44,7 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$. В близлежащем Феодосийском заливе минимальная концентрация As составила $5,6 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$, а максимальная – $86 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ вблизи акватории порта (Котельянец, Коновалов, 2008). В осадках Керченского пролива уровень концентрации As составлял менее $20 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Котельянец, Коновалов, 2012).

В целом, концентрация As в верхнем слое донных отложений Чёрного моря находится в диапазоне от 2,3 до $145 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Митропольский и др., 1982). Для побережья Крымского полуострова распределение концентрации As в донных осадках отличается значительной мозаичностью.

Содержание мышьяка в мидии. Для стран Таможенного союза разработаны гигиенические требования безопасности к пищевой продукции, в том числе для двустворчатых моллюсков, в частности по содержанию мышьяка в морских организмах. По данным Технического регламента Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011) ПДК As для моллюсков составляет $5 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Технический регламент ..., 2011 г. № 880).

Выборка мидий из акватории Карадагского заповедника в 1999 г. состояла из возрастных групп от 0,25 до 3,0 лет (рис. 1, станция №5). Диапазон изменений концентраций As в тканях составлял от 0,1 до $0,7 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (рис. 2). В среднем, уровень концентрации As в мягких тканях мидий равен $0,26 \pm 0,10 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$. Концентрации As в мягких тканях разновозрастных групп моллюсков в выборке 1999 г. не имели статистически значимых различий.

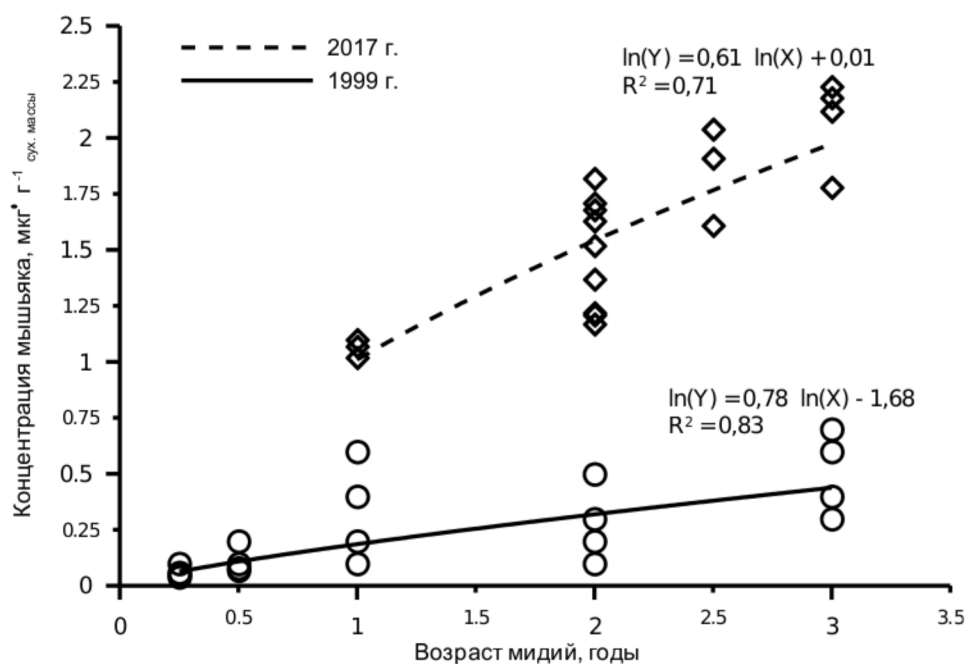


Рис. 2. Концентрация мышьяка в мягких тканях мидий *Mytilus galloprovincialis* из акватории Карадагского заповедника. X – возраст; Y – концентрация As ($p \leq 0,95$; $n = 20$)

При аналогичном отборе проб в 2017 г. выборка мидий состояла из возрастных групп от 1,5 до 3,0 лет (рис. 1, станции №1–4). Концентрация As варьировала от 1,17 до 2,23 $\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (рис. 2). Из рисунка видно, что с увеличением возраста моллюсков в тканях мидии накапливается мышьяк. В среднем, уровень концентрации As в мидий составлял $1,60 \pm 0,19 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$. В 2017 г. концентрация As в тканях мидий выше содержания As в 1999 г. в 6 раз. Возможно, что за почти 20-летний период возрос уровень антропогенной нагрузки на прилежащие к Карадагскому заповеднику акватории. Тем не менее, содержание As в мидии в указанный период значительно меньше ПДК, равной $5 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$.

Сравним полученные нами значения As в мягких тканях мидий с аналогичными данными из других районов Чёрного моря. Так, концентрации As в мидии из марихозайства, расположенного в Карантинной бухте, составляет в среднем $2,89 \pm 0,12 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Рябушко и др., 2017а). Для мидии из различных бухт г. Севастополя диапазон концентраций As в мягких тканях варьировал от 0,33 до $8,89 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Рябушко и др., 2017б). Турецкие ученые установили, что концентрации As в мягких тканях мидий изменяются от 2,64 до $3,57 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}_{\text{сух.}}$ (Тере, Süer, 2016). Таким образом, у мидий из акватории Карадагского заповедника концентрации As значительно ниже ПДК.

Выводы

Содержание мышьяка в акватории Карадагского природного заповедника меньше или ненамного превышает норматив ПДК As в воде для рыбохозяйственных водоёмов. В целом, существенного загрязнения водной среды этим токсикантом зафиксировать трудно, поскольку содержание As в воде имеет значительную вариабельность из-за апвеллингов, течений, сгонно-нагонных явлений и локального антропогенного влияния.

В донных осадках максимальное содержание As отмечено на глубине 54 м. Значения, зафиксированные на этой станции, в 3 раза превышают допустимые концентрации, установленные международными нормами. Однако на меньшей глубине концентрации As значительно ниже. Поэтому из полученных данных затруднительно сделать вывод об уровне загрязнения этим токсикантом донных осадков заповедника.

Сравнение данных по содержанию As в мягких тканях мидий, полученных в 1999 г., показывает значительное увеличение концентрации As в 2017 г. Тем не менее, концентрации мышьяка в мидиях из Карадагского заповедника значительно ниже ПДК, установленных для пищевых продуктов.

Список литературы

1. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов.
2. Золотарев В.Н. Определение возраста и темпов роста мидий Граяна (*Crynomytilus grayanus* (Dunker)) // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 216, № 5. – С. 1195–1197.
3. Золотарев В.Н. Склерохронология морских двустворчатых моллюсков. – К.: Наук. думка, 1989. – 112 с.
4. Козинцев А.Ф. Сезонная динамика содержания тяжёлых металлов в мидии (*Mytilus Galloprovincialis*) из бухты Казачья Чёрного моря. Морской экол. журнал. – 2006. – № 4. – Т. V. – С. 41–47
5. Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. – Вып. 17. – С. 171–175.
6. Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофиз. журнал. – 2012. – № 4. – С. 50–60.

7. Методика измерений массовой концентрации ионов мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. – М 03-АРВЦ-2017, № 223.0006/RA.RU.311866/2017 от 30.01.2017.
8. Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. – К.: Наукова думка, 1982. – 114 с.
9. Митропольський О.Ю., Наседкін Є.І., Осокіна Н.П. Екогеохімія Чорного моря. – К.: Академперіодика, 2006. – 279 с.
10. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации. От 13 декабря 2016 года N 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 12 октября 2018 года). Документ с изменениями, внесенными: приказом Минсельхоза России от 12 октября 2018 года N 454 (Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 28.02.2019, N 0001201902280022).
11. Рябушко В.И., Козинцев А.Ф., Тоичкин А.М. Концентрация мышьяка в тканях культивируемой мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam., воде и донных осадках (Крым, Черное море) // Морской биол. журнал. – 2017а. – Т. 2. – № 3. – С. 68–74. DOI: 10.21072/mbj.2017.02.3.06.
12. Рябушко В.И., Козинцев А.Ф., Тоичкин А.М. Концентрация мышьяка в мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam. 1819 из бухт Крымского полуострова (Черное море) // Вода: химия и экология. – 2017б. – № 10(112). – С. 30–36.
13. Славин В. Атомно-абсорбционная спектроскопия. – Л.: Химия, 1971. – 296 с.
14. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011). Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880.
15. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
16. Шурова Н.М., Золотарев В.Н. Сезонные слои роста в раковинах мидии Черного моря // Биол. моря. – 1988. – № 1. – С. 18–22.
17. Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. – 2005. – Vol. 184. – P. 97–149. DOI: 10.1007/0-387-27565-7_3.
18. Azizi G., Akodad M., Baghour M., Layachi M., Moumen A. The use of *Mytilus* spp. mussels as bioindicators of heavy metal pollution in the coastal environment. A review // J. Mater. Environ. Sci. – 2018. – 9(4). – P. 1170–1181. DOI: 10.26872/jmes.2018.9.4.129.
19. Beliaeff B., O'Connor T.P., Daskalakis D.K., Smith P.J. U.S. Mussel Watch data from 1986 to 1994: temporal trend detection at large spatial scales // Environ. Sci. Technol. 1997. – 31(5). – P. 1411–1415. DOI: 10.1021/es9606586.
20. Beyer J., Green N.W., Brooks S., Allan I.J., Ruus A., Gomes T., Bråte I.L.N., Schøyen M. Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: A review // Mar. Environ. Res. – 2017. – 130. – P. 338–365. DOI: 10.1016/j.marenvres.2017.07.024
21. Farrington J.W., Tripp B.W., Tanabe Sh., Subramanian A., Sericano J.L., Wade T.L., Knap A.H., Edward D. Goldberg's proposal of “the Mussel Watch”: Reflections after 40 years // Mar. Pollut. Bull. – 2016. – 110(1). – P. 501–510. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.074>.
22. Goldberg E.D. The mussel watch – a first step in global marine monitoring // Mar. Pollut. Bull. – 1975. – Vol. 6. Iss. 7. – P. 111. doi.org/10.1016/0025-326X(75)90271-4.
23. Goldberg E.D., Bertine K.K. Beyond the Mussel Watch – new directions for monitoring marine pollution // Sci. Total Environ. – 2000. – 247(2-3). – P. 165–174.
24. Neue Niederlandische Liste // Altlasten Spektrum. – 1995. 3/95. – 200 p.

25. *Rainbow P.S., Phillips D.J.H.* Cosmopolitan biomonitors of trace metals // *Mar. Pollut. Bull.* – 1993. – 26(11). – P. 593–601. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90497-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90497-8)
26. *Smedley P. L., Kinniburgh, D. G.* A Review of the Source, Behavior and Distribution of Arsenic in Natural Waters // *Applied Geochemistry*. – 2002. – Vol. 17, No. 5. – P. 517–568. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
27. *Yalçın Tepe, Nilgün Süer.* The levels of heavy metals in the Mediterranean mussel (*Mytillus Galloprovincialis* Lamarck 1819); Example of Giresun coast of the Black Sea, Turkey // *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*. – 2016. – Vol. 45(2). – P. 283–289.

ARSENIC CONCENTRATIONS IN THE KARADAG NATURE RESERVE AREA (BLACK SEA)

Ryabushko V.I., Kozintsev A.F., Toichkin A.M.

*A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS,
Sevastopol, Russian Federation,
e-mail: rabushko2006@yandex.ru*

Emissions of pollutants capable of toxifying animals and plants are one of the main factors of the anthropogenic impact on marine coastal ecosystems. Arsenic is widely present in the environment and has acute and chronic toxic effects on aquatic organisms and humans. Arsenic pollution of water can be detected in areas intrinsically unaffected by human activity. In view of this, the aim of this work is to study the concentration of arsenic in water, bottom sediments, and soft tissues of the bivalve *Mytillus galloprovincialis* in the coastal waters of Karadag Nature Reserve (Crimea, Black Sea). The samples of mollusks were taken in 1999 in cruise number 53 of R/V *Professor Vodyanitsky*, and the samples of water, sediments and mollusks were taken in 2017 in cruise number 96 of the same research vessel. The concentration of As in seawater of this nature reserve ranged from 6.78 to 16.6 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, which is smaller or slightly higher than the maximum permissible concentration (MPC) in water for fisheries. The arsenic concentrations in bottom sediments varied from 25.5 to 106.0 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ dry weight. The concentration of arsenic in mussels from the Karadag Nature Reserve area is significantly lower than the MPC established for food products.

Key words: arsenic, water, sediments, mussel *Mytilus galloprovincialis*, Karadag Natural Reserve, Black Sea.

Рябушко Виталий Иванович	доктор биологических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН», e-mail: rabushko2006@yandex.ru
Козинцев Александр Фёдорович	кандидат биологических наук, научный сотрудник отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН», e-mail: armor33@mail.ru
Тоичкин Александр Маевич	ведущий инженер отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН», e-mail: toichkin80@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.