



УДК 594.124:574.64(262.5)

**КОНЦЕНТРАЦИЯ МЫШЬЯКА
В ТКАНЯХ КУЛЬТИВИРУЕМОЙ МИДИИ *MYTILUS GALLOPROVINCIALIS* LAM.,
ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ (КРЫМ, ЧЁРНОЕ МОРЕ)**

© 2017 г. **В. И. Рябушко**, д-р биол. наук, гл. н. с., **А. Ф. Козинцев**, канд. биол. наук, н. с.,
А. М. Тоичкин, вед. инж.

Институт морских биологических исследований им. А. О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия
E-mail: rabushko2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2017 г. Принята к публикации 01.08.2017 г.

Мышьяк является одним из токсикантов, для которых разработаны нормативы предельно допустимых концентраций в морских организмах, используемых в пищевых целях. Поэтому необходимы сведения о содержании мышьяка в тканях культивируемых гидробионтов, а также в воде и грунте акваторий расположения морских хозяйств. В качестве модельного объекта выбрана ферма, находящаяся в Карантинной бухте (г. Севастополь, Крым, Чёрное море). Содержание мышьяка в пробах определяли с помощью метода инверсионной вольтамперометрии. Среднегодовая концентрация мышьяка в воде акватории марихозяйства Карантинной бухты оказалась в 1,2 раза ниже рыбохозяйственных нормативов, в донных осадках — в 1,5 раза ниже норм по «голландским листам». Концентрация мышьяка в мидии почти на порядок ниже предельно допустимых концентраций для пищевых продуктов, в частности моллюсков.

Ключевые слова: мышьяк, мидия *Mytilus galloprovincialis*, вода, грунт, Чёрное море

Выращивание морских организмов является в настоящее время одним из важнейших направлений хозяйственной деятельности человека. Однако для её осуществления необходима оценка степени загрязнённости среды опасными для здоровья человека и морских организмов химическими элементами. Одним из таких загрязнителей является широко распространённый в природе микроэлемент мышьяк (As). Загрязнению окружающей среды мышьяком способствуют как природные, так и антропогенные источники. Так, около 60 % атмосферного мышьяка поступает в среду от горнодобывающих предприятий как точечные выбросы, которые транспортируются и диспергируются в виде аэрозольных частиц [13].

Накапливаясь в организме в больших количествах, мышьяк является сильнейшим ядом [11, 15, 16]. Соединения мышьяка классифицируются Международным агентством по изучению рака Всемирной организации здравоохранения как канцерогенные для человека (канцероген группы I) [16]. Долговременное воздействие неорганического мышьяка негативно влияет на здоровье людей, вызывая рак кожи, мочевого пузыря, лёгких, почек, печени и предстательной железы [11, 15]. Известно, что морские пищевые продукты (рыба, ракообразные, морские водоросли и др.) имеют более высокие концентрации мышьяка, чем продукты наземного происхождения. Так, около 90 % потреблённого в США мышьяка поступает в организм человека с пищей из морепродуктов. Однако в них содержатся в основном нетоксичные органические соединения мышьяка [12].

Для морских организмов, в частности двусторчатых моллюсков, которых используют в пищевых целях, разработаны нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) токсикантов, в том числе

мышьяка. По данным Технического регламента Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011), ПДК мышьяка в продовольственном сырье для моллюсков составляет $5,0 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ сырой массы [10]. Изучение содержания токсикантов, в т. ч. мышьяка, в гидробионтах имеет большое значение не только в связи с использованием моллюсков как объектов мариккультуры, но и для целей биоиндикации загрязнений морской среды поллютантами [1–3, 5, 6, 13, 18]. В настоящей работе представлены результаты изучения содержания мышьяка в мягких тканях культивируемой на Чёрном море мидии, а также в воде и донных осадках в акватории расположения морского хозяйства по выращиванию двустворчатых моллюсков.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований послужили мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam., собранные на морском хозяйстве по выращиванию двустворчатых моллюсков, расположенном на выходе из Карантинной бухты (г. Севастополь). Известно, что черноморские мидии достигают промысловых размеров (50 мм и более) через 12–18 месяцев после оседания спата на коллектор. Поэтому возраст исследуемых моллюсков находился в пределах от 1,0 до 1,5 года при длине раковины 58–78 мм. Сбор проб мидий двух цветовых морф (чёрные и коричневые) проводили ежемесячно в 2015 г. с глубины 5 м. Одновременно с исследованием содержания мышьяка в моллюсках определяли его концентрацию в морской воде и донных отложениях. Воду отбирали с поверхностного слоя, а также с горизонтов 5 и 16 м. Донные осадки на глубине 18 м отбирали грунтовыми трубками и делили на верхний, средний и нижний слои толщиной около 40 мм.

Мягкие ткани мидий высушивали при $105 \text{ }^\circ\text{C}$ и подвергали минерализации кислотным сжиганием и сжиганием в муфельной печи [4]. Пробы воды объёмом 20 мл выпаривали на водяной бане с добавлением реактивов и выдерживали в течение 1 ч в муфельной печи при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Пробы грунта массой 1 г подвергали кислотной минерализации в течение 12–14 ч. Полученную вытяжку объёмом 2 мл выпаривали, с добавлением реактивов, при температуре $100\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$, а также выдерживали в муфельной печи при температуре $430 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 ч.

Содержание мышьяка в пробах определяли с помощью вольтамперометрического анализатора АВА-3 методом инверсионной вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала на индикаторном золотом электроде [7]. Определение массовой концентрации ионов мышьяка в пробах проводили с использованием метода добавок градуировочных растворов As, полученных из стандартного образца, концентрацией $1,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Погрешность определения As в воде составляла 40 %, в грунте — 10 %, в мягких тканях — 15 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Пределы воспроизводимости $R\%$ (при $P = 0,95$) равны для воды 35 %, для грунта — 25 %, для мягких тканей — 26 %.

Расчёт коэффициента накопления мышьяка (K_n) в мягких тканях мидий проводили по формуле:

$$K_n = C_{As(t)} / C_{As(w)},$$

где $C_{As(t)}$ — концентрация мышьяка в тканях мидий, $\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ сухой массы; $C_{As(w)}$ — концентрация мышьяка в воде, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Всего было проанализировано 126 экземпляров мидий и по 36 проб воды и грунта. Концентрацию мышьяка в донных отложениях и мягких тканях мидий выражали в $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ сухой массы, воды — $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Полученные данные представлены на графиках в виде средних значений и доверительных интервалов, содержащих ошибку среднего.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В течение 2015 г. концентрация As в воде акватории морского хозяйства изменялась в диапазоне от $0,0043$ до $0,0167 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ (рис. 1). В период с мая по сентябрь она была выше в поверхностных слоях,

а в другие месяцы — в нижних, что, вероятно, свидетельствует о разных внешних источниках поступления мышьяка в акваторию марихозяйства с течениями. ПДК мышьяка в морской воде составляет $0,01 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [9]. Превышение ПДК As отмечено в поверхностном слое воды в мае на $0,007 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, а в июле — сентябре — до $0,003 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ в нижних горизонтах (5 и 16 м). Возможно, что мышьяк в этот период поступил в акваторию вместе с приповерхностными морскими течениями. Среднегодовая концентрация As в воде акватории марихозяйства составила $0,0081 \pm 0,0004 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, что в 1,2 раза ниже рыбохозяйственных нормативов. В целом в исследованном районе содержание As в воде находилось выше фоновых значений для Чёрного моря, где минимальное значение концентрации мышьяка равно $0,0001 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, а максимальное — $0,0025 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. При этом среднее значение концентрации As в прибрежной акватории Чёрного моря составляло $0,0013 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, а в центральной части моря — $0,00135 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [8].

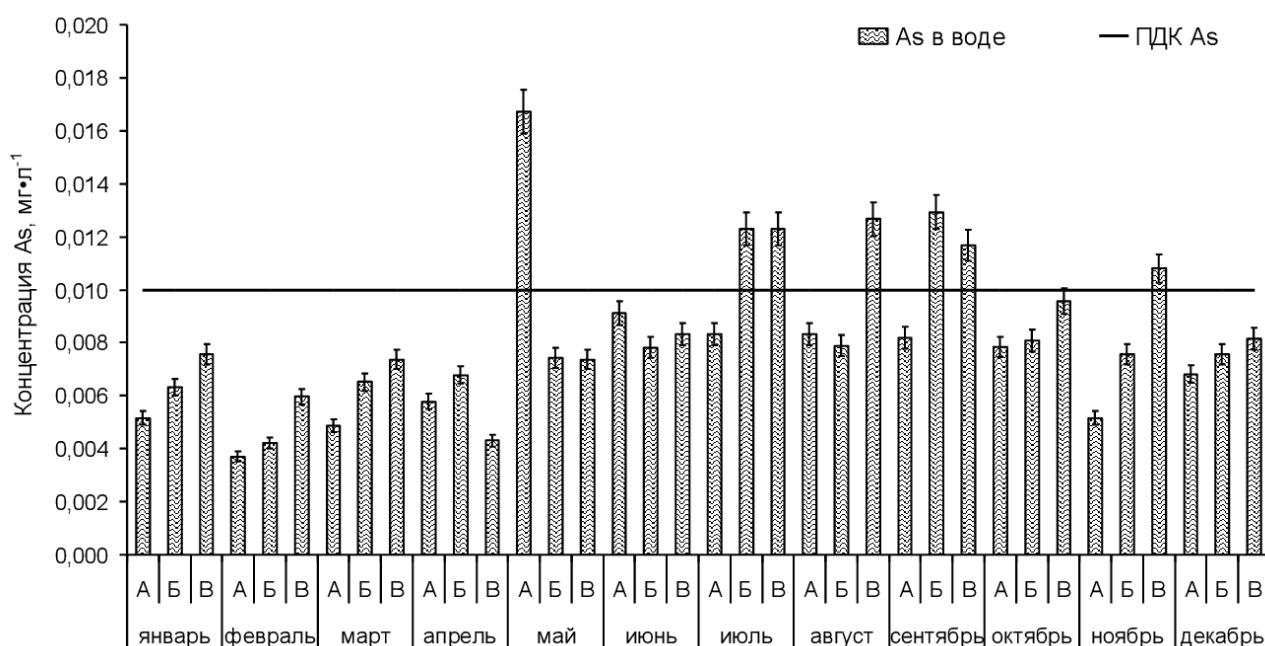


Рис. 1. Концентрация мышьяка в акватории морской фермы. Глубина: А – поверхность, Б – 5 м, В – 16 м
Fig. 1. Concentration of arsenic in the water area of the marine farm at three levels in different months. A: surface, B: 5 m, V: 16 m

В настоящее время в России отсутствуют законодательно закреплённые нормативы концентраций загрязняющих веществ в донных отложениях морских акваторий. Однако оценивать загрязнённость отложений возможно на основе соответствия уровней содержания токсикантов нормам «голландских листов» [17]. По этим критериям, допустимая концентрация (ДК) мышьяка в донных осадках составляет $29,0 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ сухой массы. Среднегодовая концентрация As в донных осадках акватории марихозяйства Карантинной бухты в 2015 г. достигала $19,13 \pm 1,27 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 2), что в 1,5 раза ниже ДК по «голландским листам». В целом концентрация As в донных осадках изменялась в диапазоне от $12,00$ до $51,37 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$. Только в июне концентрация As превысила ДК по всей глубине осадков: на $5,0 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ — в поверхностном слое, на $22,0 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ — в среднем и на $7,0 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ — в нижнем слое осадка.

В течение года концентрация мышьяка в мягких тканях мидий варьировала в диапазоне от $1,66$ до $4,38 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ для чёрной морфы и от $1,77$ до $5,07 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ — для коричневой (рис. 3). При этом концентрация As в мягких тканях коричневой мидии была на 6–12 % больше, чем у мидии чёрной морфы. Среднегодовая концентрация мышьяка в моллюсках составила $2,89 \pm 0,12 \text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$, что почти в 9 раз ниже ПДК для пищевых продуктов, в частности моллюсков [10]. Концентрация As в мягких тканях

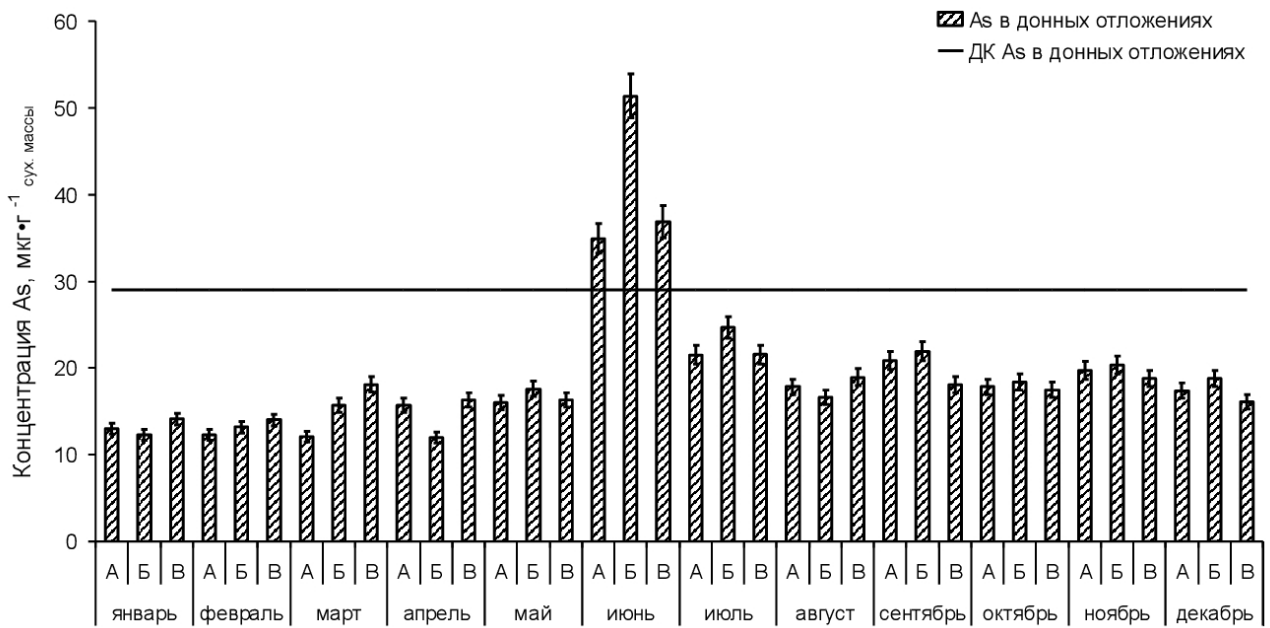


Рис. 2. Концентрация мышьяка в донных осадках акватории морской фермы. Слои донных осадков: А — верхний, Б — средний, В — нижний. ДК — допустимая концентрация

Fig. 2. The concentration of arsenic in the bottom sediments of the marine farm. Layers of bottom sediments: upper (A), medium (B), lower (B). ДК is the permissible concentration

мидий была выше весной и осенью, что, вероятно, связано с репродуктивным циклом моллюсков [5].

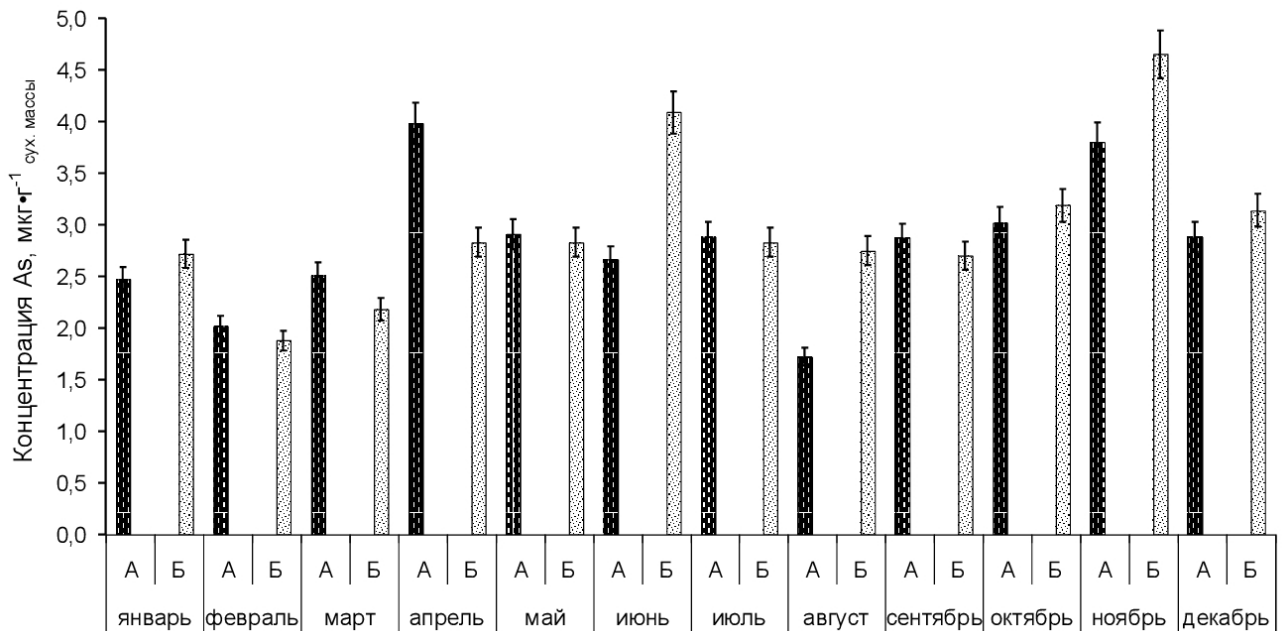


Рис. 3. Концентрация мышьяка в мягких тканях культивируемой мидии *M. galloprovincialis*. А — чёрная морфа, Б — коричневая морфа

Fig. 3. Concentration of arsenic in soft tissues of the cultivated mussel *M. galloprovincialis*. A: black morph; B: brown morph

Для комплексной оценки состояния окружающей среды необходимо иметь представление о содержании токсикантов в гидробионтах, воде и грунте. Важным показателем биоаккумуляции является

коэффициент накопления элементов в организме. Коэффициент накопления As мидией из расчёта на сухую массу тела моллюска в зависимости от сезона года варьировал от 180 до 710 (рис. 4). Это показывает, что моллюски имеют довольно высокую способность к биоаккумуляции мышьяка. Тем не менее для мягких тканей мидии не отмечено превышение ПДК по As в течение годового цикла. Коэффициент накопления имел тенденцию к уменьшению после нереста мидии в период от июня до сентября, т. е. удельное содержание микроэлемента в мягких тканях мидий зависело от стадии зрелости моллюска.

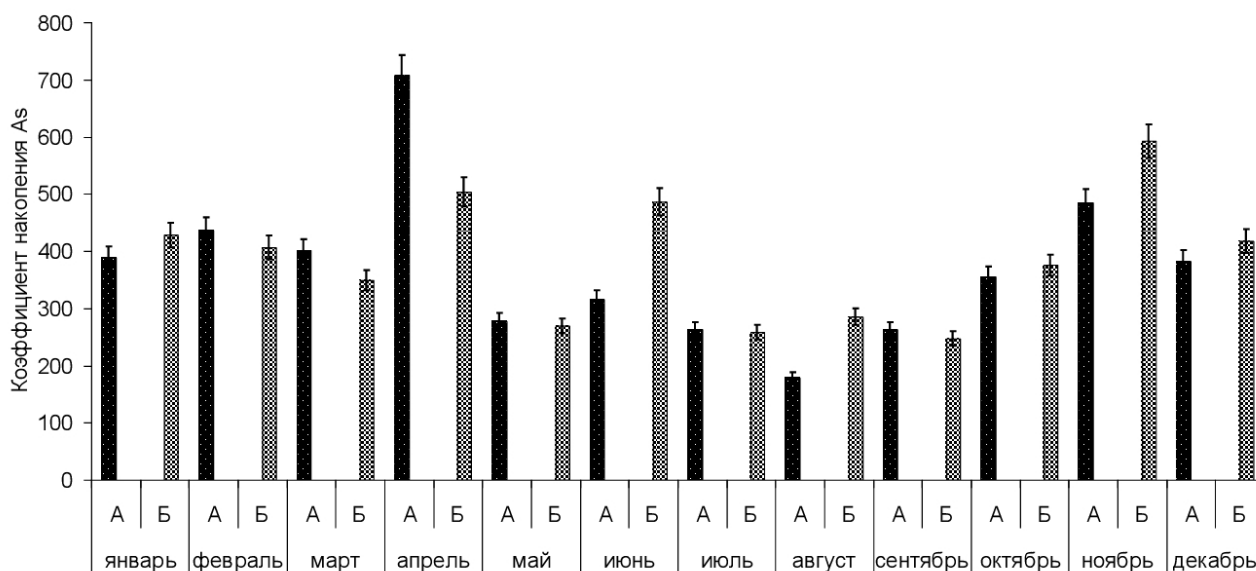


Рис. 4. Коэффициенты накопления мышьяка в мягких тканях культивируемой мидии *M. galloprovincialis*. А — чёрная морфа, Б — коричневая морфа

Fig. 4. Arsenic accumulation coefficients in soft tissues of the cultivated mussels *M. galloprovincialis*. A: black morph; B: brown morph

Выводы. В водах Карантинной бухты (г. Севастополь, Крым) с мая по сентябрь 2015 г. отмечено превышение ПДК по мышьяку на 18–70 %. В донных осадках в июне наблюдали двукратное превышение ПДК. В остальные месяцы уровень ПДК по As находился в пределах нормы. Содержание мышьяка в мягких тканях мидии, выращиваемой в данной акватории, не превышало допустимые значения, определённые Техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011).

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИМБИ по теме «Разработка научных основ решения гидробиологических и биотехнологических проблем интегрированного управления прибрежными зонами» (гос. рег. № 115081110011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Бурдин К. С., Крупина М. В., Савельев И. Б. Моллюски рода *Mytilus* как возможные показатели содержания тяжелых металлов в морской воде // *Океанология*. 1979. Т. 19, вып. 6. С. 1038–1044. [Burdin K. S., Krupina M. V., Savel'ev I. B. Mollusks of the genus *Mytilus* as possible indicators of the concentration of heavy and transition metals in the marine environment. *Okeanologiya*, 1979, vol. 19, iss. 6, pp. 1038–1044. (in Russ.)].
- Вязникова К. А., Ковековдова Л. Т. Содержание металлов и мышьяка (Mn, Zn, Cu, Cd, As, Pb) в культивируемом приморском гребешке (*Mizuhopecten yessoensis*) и влияние марикультуры

- турного хозяйства в зал. Петра Великого на содержание тяжелых металлов в донных отложениях // *Вестник Астраханского государственного технического университета. Сер.: Рыбное хозяйство*. 2016. № 6. С. 109–114. [Vyaznikova K. A., Kovekovdova L. T. Content of metals and arsenic in cultured scallop (*Mizuhopecten yessoensis*) and the impact of aquaculture facilities in the Gulf of Peter the Great on the content of heavy metals in bottom sediments. *Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser.: Rybnoe khozyaistvo*, 2016, no. 6, pp. 109–114. (in Russ.)].
3. Ковековдова Л. Т., Кику Д. П., Касьяненко И. С. Мониторинг содержания металлов и мышьяка в промысловых рыбах и морской воде дальневосточных морей // *Рыбное хозяйство*. 2015. № 2. С. 18–25. [Kovekovdova L. T., Kiku D. P., Kas'yanenko I. S. Monitoring of metals and arsenic content in commercial fish and sea water of Far East. *Rybnoe khozyaistvo*, 2015, no. 2, pp. 18–25. (in Russ.)].
 4. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. [GOST 26929-94. *Syr'e i produkty pishchevye. Podgotovka prob. Mineralizatsiya dlya opredeleniya soderzhaniya toksichnykh elementov*. (in Russ.)].
 5. Козинцев А. Ф. Сезонная динамика содержания тяжелых металлов в мидии (*Mytilus galloprovincialis*) из бухты Казачья Чёрного моря // *Морской экологический журнал*. 2006. Т. 5, № 4. С. 41–47. [Kozintsev A. F. Season dynamics of the heavy metals contents in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Kazach'ya Bay (the Black Sea). *Morskoj ekologicheskij zhurnal*, 2006, vol. 5, no. 4, pp. 41–47. (in Russ.)].
 6. Козинцев А. Ф., Рябушко В. И. Накопление тяжелых металлов в мидиях, культивируемых в бухте Казачья Чёрного моря // *Морські біотехнічні системи : зб. наук. ст.* Севастополь, 2002. Вип. 2. С. 222–230. [Kozintsev A. F., Ryabushko V. I. To content of heavy metals in cultured musels from Kazach'ya Bay (the Black Sea). *Mors'ki biotekhnichni sistemi : zb. nauk.* st. Sevastopol, 2002, iss. 2, pp. 222–230. (in Russ.)].
 7. *Методика измерений массовой концентрации ионов мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии*. М 03-АРВЦ-2017, № 223.0006/RA.RU.311866/2017 от 30.01.2017. [Metodika izmerenii massovoi kontsentratsii ionov mysh'yaka metodom inversionnoi vol'tamperometrii. М 03-ARVC-2017, № 223.0006/RA.RU.311866/2017 ot 30.01.2017. (in Russ.)].
 8. Митропольський О. Ю., Наседкін Є. І., Осокіна Н. П. *Екогеохімія Чорного моря*. Київ: Академперіодика, 2006. 279 с. [Mitropol's'kii O. Yu., Nasedkin E. I., Osokina N. P. *Ekogeokhimiya Chornogo mora*. Kiev: Akadempriodika, 2006, 279 p. (in Russ.)].
 9. *Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение*. Утверждён приказом Госкомрыболовства России от 28.04.99, № 96. [Perechen' rybokhozyaistvennykh normativov: predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) i orientirovochno bezopasnye urovni vozdeystviya (OBUV) vrednykh veshchestv dlya vody vodnykh ob'ektov, imeyushchikh rybokhozyaistvennoe znachenie. Utverzhden prikazom Goskomrybolovstva Rossii ot 28.04.99, no. 96. (in Russ.)].
 10. *Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011)*. Утвержден 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 dekabrya 2011 g., no. 880. (in Russ.)].
 11. 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, pp. 97–149. doi: [10.1007/0-387-27565-7_3](https://doi.org/10.1007/0-387-27565-7_3).
 12. Borak J., Hosgood H. D. Seafood arsenic:

- implications for human risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2007, vol. 47, no. 2, pp. 204–212. doi: [10.1016/j.yrtph.2006.09.005](https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2006.09.005).
13. Bryan G.W., Langston W.J., Hummerstone L.G., Burt G.R. A Guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators. Occasional Publications. *Marine Biological Association of the United Kingdom*, 1985, vol. 4, 92 p.
14. Csavina J., Field J., Taylor M.P., Gao S., Landázuri A., Betterton E.A., Sáez A.E. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment*, 2012, vol. 433, pp. 58–73. doi: [10.1016/j.scitotenv.2012.06.013](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013).
15. FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *Evaluation of certain contaminants in food: 72nd report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*. Geneva: WHO Press, 2011, 106 p. (WHO Technical Report Series ; no. 959).
16. International Agency for Research on Cancer. *Arsenic, metals, fibres, and dusts. Volume 100C – a review of human carcinogens*. Lyon, France, 2012, 501 p.
17. *Neue Niederländische Liste*. Atlanten Spektrum 3/95.
18. Phillips D.J.H. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – a review. *Environmental Pollution*, 1977, vol. 13, pp. 281–317.

**CONCENTRATION OF ARSENIC
IN THE TISSUES OF CULTIVATED MUSSEL *MYTILUS GALLOPROVINCIALIS* LAM.,
WATER AND BOTTOM SEDIMENTS (CRIMEA, BLACK SEA)**

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

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

E-mail: rabushko2006@yandex.ru

Arsenic is one of the toxicants for which standards for maximum permissible concentrations in edible marine organisms have been developed. In view of this, monitoring of the content of arsenic in cultivated mussels, as well as in water and soil in the aquatic area of the marine farms for the cultivation of bivalve mollusks is important. The content of arsenic in the samples was determined using the method of inversion voltammetry. The average annual concentration of arsenic in the water area of the marine farm in the Karantinnaya Bay was found to be 1.2 times lower than those stipulated by the fishery standards, and in bottom sediments it was 1.5 times lower than those indicated in the “Dutch Lists” standards. The concentration of arsenic in the mussels is almost an order of magnitude lower than its maximum permissible concentrations in food and, in particular, in molluscs.

Keywords: arsenic, mussel *Mytilus galloprovincialis*, water, sediments, Black Sea