



УДК 594.124 : 574.64 (262.5)

А. Ф. Козинцев, м. н. с.

Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского Национальной академии наук Украины,
Севастополь, Украина

**СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В МИДИИ (*MYTILUS GALLOPROVINCIALIS*)
ИЗ БУХТЫ КАЗАЧЬЯ ЧЁРНОГО МОРЯ**

Исследована сезонная динамика концентрации Cd, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn в мягких тканях и раковинах двустворчатых моллюсков *Mytilus galloprovincialis* Lam. из Казачьей бухты Чёрного моря. Показано, что для концентраций железа, никеля, кадмия и свинца в мягких тканях мидий достоверно существует периодичность изменений в течение года. Концентрации железа, никеля, кадмия и цинка достоверно увеличиваются, а концентрация свинца уменьшается с ростом температуры воды. Для раковин моллюсков получена периодичность изменения концентраций железа, кадмия и цинка. Концентрация химических элементов в мягких тканях мидий достоверно выше, чем в раковинах. Казачья бухта по санитарно-гигиеническим нормам концентрации исследованных тяжёлых металлов является перспективной акваторией для создания марихозайств по культивированию моллюсков.

Ключевые слова: мидия, тяжёлые металлы, сезонная динамика, Чёрное море

Массовые и долгоживущие виды гидробионтов удобно использовать для целей биологического мониторинга, характеризующего состояние водной среды [6, 13]. Одним из биоиндикаторов загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами является обитающая в верхней сублиторали Чёрного и Азовского морей мидия *Mytilus galloprovincialis* Lam. [3, 4, 7, 8].

В ряде работ приведены, в основном, значения концентраций токсических элементов без анализа их сезонного распределения в моллюсках [1, 5, 10 – 12, 14, 16 – 18, 23, 24 и др.]. Заповедные территории крымского побережья, в том числе и Казачья бухта, входящая в границы г. Севастополя, представляют значительный интерес для проведения исследований [14,

15, 20, 21]. В Казачьей бухте расположен Государственный океанариум МО и НАН Украины, а её акватория является перспективным местом для создания марихозайств по культивированию гидробионтов, в том числе двустворчатых моллюсков.

Ранее были проведены исследования зависимости содержания загрязняющих химических веществ в мидиях в этом районе от индивидуального возраста моллюсков [11, 20, 21]. Однако можно предположить, что у водных эктотермных животных, к которым относятся двустворчатые моллюски, накопление некоторых химических элементов зависит от сезонов года. Цель настоящей работы – исследовать концентрацию железа, кадмия, меди, никеля, свинца и цинка в мягких тканях и

раковинах мидии в сезонном аспекте.

Материал и методы. Материалом для исследований послужили двустворчатые моллюски *Mytilus galloprovincialis* Lam. из Казачьей бухты (44°35,26' N; 33°24,31' O) Чёрного моря. Пробы мидии отбирали в различные сезоны 1999 – 2000 гг. с глубины 2 – 4 м в экспериментальном хозяйстве, созданном на акватории Государственного океанариума Украины МО и НАН Украины. Культивируемые мидии в Казачьей бухте достигают промысловых размеров (при длине раковины 50 мм) за 16 – 24 мес. со времени оседания личинок на коллекторы. Поскольку нами ранее показано, что концентрация некоторых микроэлементов в тканях мидий зависит от их индивидуального возраста [11, 20, 21], то для анализа влияния сезонного фактора на содержание тяжёлых металлов в мягких тканях и раковинах мидий выбирали одновозрастных двухлетних моллюсков. Для каждого сезона анализы проводили в 4-5 повторностях. Индивидуальный возраст мидий определили по методу В.Н. Золотарёва [9, 24], который основан на подсчете годовых слоёв нарастания толщины раковины. Методика определения возраста мидий подробно описана ранее [11, 21]. Для проведения анализа концентраций химических элементов мягкие ткани моллюсков извлекали из раковины без использования металлических инструментов, чтобы не загрязнить пробу молекулами различных металлов. Ткани моллюсков высушивали при температуре 105°C до постоянного веса. Затем пробы тканей и створок мидий подвергали мокрой кислотной минерализации. Концентрации Cd, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn в пробах после минерализации определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-30 (Karl Zeis) [19, 22].

В каждой пробе определяли концентрацию химических элементов в пяти повторностях, выраженную в мкг на 1 г сухой массы образца. Параллельно определялась сезонная средняя температура воды.

Результаты и обсуждение. Изменения концентрации химических элементов в мягких тканях и раковинах моллюсков, а также изменение температуры воды в зависимости от сезонов года представлены на рис. 1. На левой шкале всех графиков нанесены значения концентрации металлов, а на правой - температура морской воды. На оси абсцисс нанесены сезоны года. Для каждой кривой приведены коэффициенты детерминации R^2 , которые показывают достоверность соответствия экспериментальных данных квадратичной параболе. Ветви парабол на всех графиках направлены вниз. Вершины кривых для кадмия, цинка, никеля и меди совпадают с периодом весна-лето, а для железа - лето-осень. Эти сезоны характеризуются повышенной температурой морской воды. Следовательно, в теплое время года наблюдается тенденция к повышению концентрации кадмия, цинка, никеля и меди как в мягких тканях, так и в раковинах мидии. Вероятно, это связано с тем, что в тёплое время года у эктотермных животных активизируются все обменные процессы, в которых участвуют перечисленные выше элементы, когда более интенсивным становятся питание, дыхание, повышается темп роста мидий. Максимум концентрации свинца в мидиях наблюдается в период зима-весна, а осень и лето характеризуются минимальной концентрацией свинца. Это, вероятно, связано с тем, что в холодное время года скорость поступления свинца в мягкие ткани мидий, превышает ее выведение. Статистически достоверные значения коэффициентов детерминации получены для железа, никеля и свинца в мягких тканях, а для железа и кадмия - в раковинах. Это означает, что с высокой достоверностью существует сезонная периодичность изменения концентраций этих элементов в тканях мидий. На рис.1 также видно, что во все сезоны года концентрация

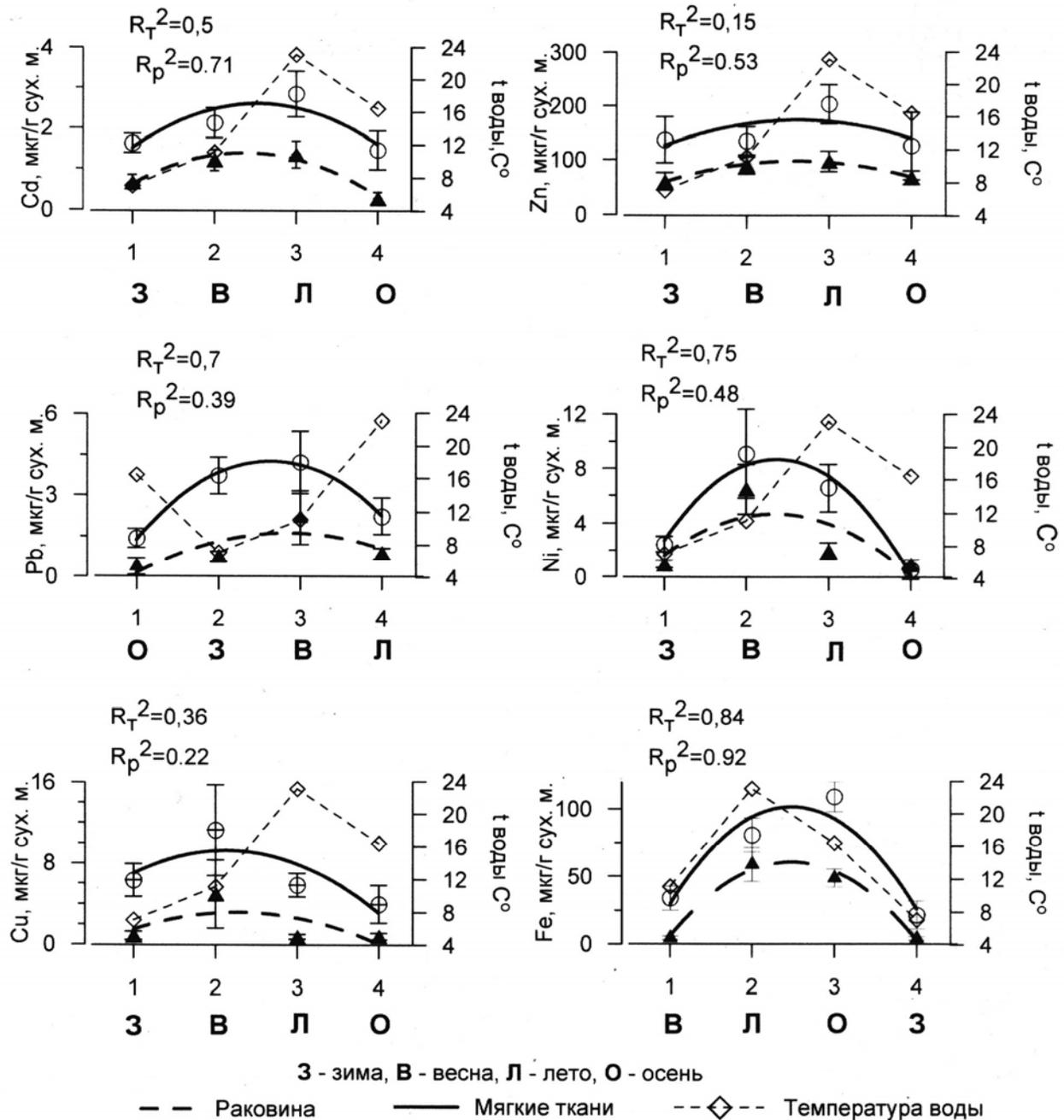


Рис. 1 Концентрация химических элементов в мягких тканях и раковинах мидий *Mytilus galloprovincialis*, а также среднее значение температуры воды в зависимости от сезона года
 Fig. 1 Dependence of chemical elements concentrations in the soft tissues and shells of mussels *Mytilus galloprovincialis* and average value of water temperature for year seasons

проанализированных химических элементов в мягких тканях мидий 1.5–3 раза больше, чем в раковинах.

Более детальное, попарное сравнение средних значений концентраций тяжёлых металлов по сезонам проводили методом Стьюдента с уровнем значимости $\alpha = 0,05$ (табл. 1). В первой колонке расположены пары сравни-

ваемых сезонов, во всех последующих приведены результаты сравнения пар сезонов для каждого элемента. Если предположить, что концентрации этих химических элементов в воде бухты в течение года изменяются незначительно, то выявленные отличия будут обусловлены сезонными изменениями накопления тяжёлых металлов в теле моллюсков.

Табл. 1 Сравнение сезонных изменений концентрации химических элементов в мягких тканях и раковинах двухлетних мидий *Mytilus galloprovincialis* из Казачьей бухты
Table 1 Seasonal variations of elements content in soft tissues and shells of two-years-old mussels *Mytilus galloprovincialis* from Kazachjya Bay

| Сезоны | Химические элементы | | | | | |
|--------------------|---------------------|----|----|----|----|----|
| | Cd | Ni | Zn | Pb | Cu | Fe |
| Мягкие ткани мидий | | | | | | |
| Зима-весна | + | + | - | - | - | - |
| Зима-лето | + | + | + | + | - | + |
| Зима-осень | - | - | - | + | - | + |
| Весна-лето | + | - | + | + | + | + |
| Весна-осень | + | + | - | + | + | + |
| Лето-осень | + | + | - | - | - | + |
| Раковина мидий | | | | | | |
| Зима-весна | + | + | + | + | + | - |
| Зима-лето | + | + | + | + | - | - |
| Зима-осень | + | - | - | - | - | - |
| Весна-лето | - | + | - | - | + | - |
| Весна-осень | + | + | - | + | + | - |
| Лето-осень | + | + | + | + | - | - |

- отличия отсутствуют; + отличия имеются.

Из табл. 1 видно, что в мягких тканях мидий сезоны зима – лето достоверно отличаются по концентрации кадмия, никеля, цинка, свинца, железа; сезоны зима – весна – по концентрации кадмия и никеля; зима – осень – по свинцу и железу; весна – лето – достоверные отличия по всем элементам, кроме никеля; весна – осень отличаются по концентрации всех элементов, кроме цинка; лето – осень – по кадмию, никелю и железу. В сезоны зима – осень отсутствуют достоверные отличия для концентраций кадмия и никеля, зима – весна и лето – осень – для свинца, зима – весна – для железа. Пары сезонов, в которых не наблюдается отличий, характеризуются небольшим градиентом температур (рис. 1). Совместный

анализ данных рис. 1 и табл. 1 подтверждает существование периодичности изменения концентраций железа, никеля, кадмия и свинца в мягких тканях мидий. В раковинах периодичность подтверждена для железа, кадмия и цинка.

По среднегодовым концентрациям тяжёлых металлов в мягких тканях и раковинах мидии можно построить ряды химических элементов по их убыванию (табл. 2). Концентрации микроэлементов в мидии по степени убывания расположились в следующие ряды: для мягких тканей - $Zn > Fe > Cu > Ni > Pb > Cd$, для раковин - $Zn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cd$.

Табл. 2 Среднегодовые значения концентрации тяжёлых металлов в сухой массе мягких тканей и раковинах двухлетних мидий *Mytilus galloprovincialis* из Казачьей бухты Чёрного моря (\pm - ошибка среднего)
 Table 2 Mean values of heavy metals ions concentration in dry tissues and shells of two-years-old mussels *Mytilus galloprovincialis* from Kazachjya Bay (\pm - deviation)

| Химический элемент, мкг/г _{сух} | | | | | |
|--|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| Cd | Cu | Fe | Ni | Pb | Zn |
| Мягкие ткани | | | | | |
| 2,04 \pm 0.34 | 7,00 \pm 1.84 | 93.40 \pm 14.0 | 5.70 \pm 1.7 | 3.20 \pm 0.29 | 151.50 \pm 25.0 |
| Раковина | | | | | |
| 0.90 \pm 0.25 | 1.89 \pm 1.23 | 54.60 \pm 8.3 | 2.66 \pm 1.28 | 1.07 \pm 0.43 | 80.00 \pm 10.5 |

Нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) тяжёлых металлов в пищевых продуктах и продовольственном сырье приведены в законодательных актах по гигиеническому нормированию ряда стран, принятых на основе международных рекомендаций

ВОЗ, ФАО, ЮНЕП и т.д. ПДК тяжёлых металлов в моллюсках, по данным Санитарных правил и норм [2], составляют: для меди – 30.0, цинка – 200.0, свинца – 10.0, кадмия – 2.0 мг на килограмм сырой массы (табл. 3). Содержание никеля и железа в продуктах не нормируется.

Табл. 3 Отношение концентрации тяжелых металлов в мягких тканях двухлетних мидий *Mytilus galloprovincialis* из Казачьей бухты Чёрного моря к нормативным показателям ПДК
 Table 3 Heavy metals ions soft tissue concentrations and MCL ratio in 2 years old mussels *Mytilus galloprovincialis* from Kazachjya Bay, the Black Sea

| Химический элемент | Концентрация, мг/кг _{сыр} | | Уровень ПДК, мг/кг _{сыр} | Отношение концентрации к ПДК | |
|--------------------|------------------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------|
| | Средняя за год | Максимальная | | Средняя за год | Максимальная |
| Cd | 0.40 | 0.45 | 2.00 | 0.20 | 0.23 |
| Cu | 1.40 | 2.10 | 30.00 | 0.05 | 0.07 |
| Pb | 0.70 | 0.74 | 10.00 | 0.07 | 0.07 |
| Zn | 29.70 | 37.84 | 200.00 | 0.15 | 0.19 |

Сухая масса мягких тканей мидий в разные сезоны года составляет в среднем 16 – 20 % их сырой массы. Для сравнения полученных концентраций химических элементов в мягких тканях моллюсков с ПДК использовали коэффициенты перехода от сухой к сырой массе мягких тканей мидий, равные 5.2 – 5.9 в зависимости от времени года. При сравнении концентрации тяжёлых металлов в мягких тканях двухлетних мидий из Казачьей бухты относительно санитарных норм мы установили, что содержание кадмия в моллюсках в 5, меди – в 24, свинца – в 19, цинка – в 6 раз меньше ПДК (табл. 3).

Выводы. Показано, что концентрации железа, никеля, кадмия, цинка и свинца в мяг-

ких тканях мидий достоверно зависят от сезонов года. При этом концентрации железа, никеля, кадмия, и цинка достоверно увеличиваются, а концентрация свинца уменьшается с ростом температуры воды. Ход кривой концентрации железа в теле мидий практически совпадает с ходом температурной кривой. Для раковин моллюсков сезонность изменения получена для концентраций только железа, кадмия и цинка. Концентрации всех химических элементов в мягких тканях мидий в 1,5 – 3 раза выше, чем в раковинах. Казачья бухта по санитарно-гигиеническим нормам концентрации исследованных тяжёлых металлов является перспективной акваторией для создания марихозяйств по культивированию моллюсков.

Благодарности. Автор выражает признательность к.ф.-м. н. В. К. Шинкаренко за представленную возможность провести измерения содержания тяжёлых металлов в пробах, д.б.н. В. И. Ря-

бушко – за консультации при обработке экспериментальных результатов и подготовке рукописи статьи к печати, к.б.н. Д. С. Парчевской – за помощь при математической обработке материала.

1. *Безносков В. Н., Плеханова И. О., Прохоров В. Г., Плеханов С. Е.* О накоплении тяжёлых металлов черноморскими мидиями и устрицами // Использование и охрана ресурсов флоры и фауны СССР. – М., 1987. – С. 54 – 57.
2. *Беляев М. П., Гнеушев М. И., Глотов Я. К., Шаповалов О. И.* Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. – М., 1993. – 78 с.
3. *Бурдин К. С., Крупина М. В., Савельев И. Б.* Моллюски рода *Mytilus* как возможные показатели содержания тяжёлых и переходных металлов в морской воде // Океанология, 1979. – 19, вып. 6. – С. 1038 – 1044.
4. *Головенко В. Е., Полудина В. П.* Черноморская мидия как индикатор загрязнения окружающей среды // Проблемы охраны здоровья населения и защиты окружающей среды от химических вредных факторов: Тез. докл. I Всесоюз. съезда океанологов. – Ростов-н/Д., 1986. – С. 173 – 174.
5. *Дехта В. А., Катаевский Н. И.* Содержание химических элементов в раковинах и изменчивость их формы у мидии *Mytilus galloprovincialis* прибрежной зоны Чёрного моря // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. науч. трудов (1996 – 1997 гг.). – Ростов-н/Д., 1998. – С. 312 – 319.
6. *Дятлов С. Е.* Биотехнология воспроизводства качества среды и биоресурсов // Современное состояние экосистем Чёрного и Азовского морей: Междунар. конф. (13 - 16 сент. 2005 г.). – Донузлав, 2005. – С. 241 – 249.
7. *Дятлов С. Е.* Роль и место биотестирования в комплексном мониторинге загрязнения морской среды // Экология моря. – 2000. – Вып. 51. – С. 83 – 87.
8. *Егоров В. Н.* Нормирование потоков антропогенного загрязнения черноморских регионов по биогеохимическим критериям // Экология моря. – 2001. – Вып. 57. – С. 75 – 84.
9. *Золотарев В. Н.* Склерохронология морских двустворчатых моллюсков. – Киев: Наук думка, 1989. – 112 с.
10. *Ильин Ю. П., Рябинин А. И., Шibaева С. А., Клименко И. П.* Результаты гидрохимического мониторинга Азовского и Чёрного морей в 2000 - 2004 гг. // Современное состояние экосистем Чёрного и Азовского морей: Междунар. конф. (13 - 16 сент. 2005 г.). – Донузлав, 2005. – С. 143.
11. *Козинцев А. Ф., Рябушко В. И.* Накопление тяжёлых металлов в мидиях, культивируемых в бухте Казачья Чёрного моря // Морські біотехнічні системи. – Севастополь, 2002. – Вип. 2. – С. 222 – 230.
12. *Красновид И. И., Озюменко Б. А.* Экологическое состояние внутренних морских вод г. Севастополя // Сборник науч. работ специалистов санитарно-эпидемиологической службы Севастополя. – Севастополь: СГЭС. – 2002. – С. 26 – 33.
13. *Лоева И. Д., Игнатенко П. Н.* Состояние экосистемы Чёрного и Азовского морей по результатам многолетнего комплексного мониторинга. // Современное состояние экосистем Чёрного и Азовского морей: Междунар. конф. (13 - 16 сент. 2005 г.). – Донузлав, 2005. – С. 147 – 148.
14. *Малахова Л. В., Костова С. К., Плотницина О. В.* Химическое загрязнение компонентов экосистемы Казачьей бухты (Чёрное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2003. – Вып. 9. – С. 112 – 116.
15. *Молчанов Е. Ф., Куропатов Л. А., Маслов И. И.* К изучению мидиевых поселений в заповедных акваториях южного берега Крыма (Сообщение 2. Содержание тяжёлых металлов) // Бюлл. Гос. Никит. бот. сада. – 1991. – Вып. 73. – С. 15 – 20.
16. *Некрасов С. Н.* Содержание тяжёлых металлов в моллюске *Mytilus galloprovincialis* Азовского моря // Промысловые двустворчатые моллюски-мидии и их роль в экосистемах. – Л., 1979. – С. 90 – 91.
17. *Павлова Е. С.* Некоторые особенности формирования микроэлементного состава моллюсков в условиях аквакультуры // Гидробиол. журн. – 1988. – 24, № 2. – С. 64 – 69.
18. *Пашкова И. М., Глушанкова М. А.* Содержание тяжёлых металлов в мягких тканях и раковинах особей трех варитетов азово-черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* // Цитология. – 1993. – 35, № 6/7. – С. 64 – 67.
19. *Прайс Б.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 335 с.
20. *Рябушко В. И., Козинцев А. Ф.* Использование возрастного маркера раковин при изучении на-

- копления токсичных веществ у двустворчатых моллюсков // Морские моллюски: вопросы таксономии, экологии и филогении. Автореф. докл. 5-го (14) совещания по изучению моллюсков. Россия, Санкт-Петербург, 27 - 30 ноября 2000 г. – С.-Петербург, 2000. – С. 71 - 73.
21. Рябушко В. И., Козинцев А. Ф., Макарчук Т. Л., Шинкаренко В. К. Содержание тяжёлых металлов в мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam. из бухты Казачья Чёрного моря // Морські біотехнічні системи.– Севастополь. - 2002. - Вип. 2. - С. 215 - 221.
22. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
23. Хрусталеv Ю. П., Морозов В. М., Черноусов С. Я. Особенности накопления железа, марганца, меди, ванадия в телах и раковинах черноморской мидии // Океанология. – 1987. – 27, вып. 6. – С. 934 - 938.
24. Шурова Н. М., Золотарев В. Н. Сезонные слои роста в раковинах мидии Чёрного моря // Биология моря. – 1988. – Вып. 1. – С. 18 – 22.

Поступила 10 февраля 2006 г.

После переработки 17 ноября 2006 г.

Сезонна динаміка наявності важких металів в мідях (*Mytilus galloprovincialis*) з Козацької бухти Чорного моря. О. Ф. Козінцев. Досліджена сезонна динаміка концентрації Cd, Cu, Fe, Ni, Pb та Zn у м'яких тканинах та черепашках двостулкових моллюсків *Mytilus galloprovincialis* Lam. з Козацької бухти Чорного моря. Виявлено, що для концентрації заліза, нікелю, кадмію і свинцю у м'яких тканинах мідій достовірно існує періодичність змін протягом року. Концентрація заліза, нікелю, кадмію та цинку певно збільшується, а концентрація свинцю зменшується зі зростанням температури води. Для черепашок моллюсків одержана періодичність змін концентрації заліза, кадмію та цинку. Концентрація хімічних елементів у м'яких тканинах мідій достовірно вища, ніж у черепашках. Козацька бухта за санітарно-епідеміологічними нормами концентрації досліджених металів є перспективною акваторією для марігосподарств по вирощуванню моллюсків.

Ключеві слова: мідія, важкі метали, сезонна динаміка, Чорне море

Season dynamics of the heavy metals contents in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Kazachya Bay (the Black Sea). A. F. Kozintsev. The season dynamics in Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn concentration in flesh and shells of bivalve mollusks *Mytilus galloprovincialis* Lam. from the Kazachya bay in the Black Sea have been studied. A real periodicity in changes of Fe, Ni, Cd and Pb in the mussels' soft tissues during a year is shown. Fe, Ni, Cd and Zn concentrations increase according to water temperature growth, but Pb concentrations decrease. Periodicity in changes for Fe, Cd and Zn concentrations has been determined for mollusks shells. The chemical elements concentration in mussels' soft tissues was higher than in shells. According to the sanitary-hygienic regulations on the studied heavy metals concentration, the Kazachya bay is a perspective aquatorium for the mariculture-farm on mollusks cultivation.

Key words: mussel, heavy metals, season dynamics, Black Sea