Известия ТИНРО

2007 **Том 150**

УДК 577.118:594(265.54)

Д.П. Кику, Л.Т. Ковековдова

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УСТРИЦАХ ГИГАНТСКИХ (*CRASSOSTREA GIGAS*) ИЗ ЗАЛ. ПЕТРА ВЕЛИКОГО (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)

Методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии определено содержание Zn, Fe, Cu, Mn, As, Cd, Se, Ni, Co, Pb в устрицах гигантских *Crassostrea gigas* и донных отложениях из отдельных районов зал. Петра Великого Японского моря. Установлено, что уровни концентраций мышьяка, кадмия и кобальта в моллюсках не всегда зависят от их содержания в донных отложениях. Выяснены особенности формирования микроэлементного состава устриц гигантских и подтверждено специфическое концентрирование ими меди и цинка. Санитарно-гигиеническая оценка устриц из зал. Петра Великого показала, что концентрации кадмия, мышьяка, свинца в съедобных тканях моллюсков не превышают предельно допустимого уровня.

Kiku D.P., Kovekovdova L.T. Trace elements in the oyster *Crassostrea gigas* from Peter the Great Bay (Japan Sea) // Izv. TINRO. — 2007. — Vol. 150. — P. 400–407.

Trace elements contents in organs of *Crassostrea gigas* and bottom sediments of Peter the Great Bay are measured using atomic-absorption spectrophotometer. Their concentrations in the oysters were: Zn: 875–2400 μg/g; Fe: 80–750 μg/g; Cu: 75–212 μg/g; Mn: 25–136 μg/g; As: 3–16 μg/g; Cd: 1–15 μg/g; Se: 0.12–10.00 μg/g; Ni: 0.11–2.14 μg/g; Co: 0.07–0.92 μg/g; Pb: 0.07–0.97 μg/g. Dependence of the metals concentrations on environments (background concentrations in bottom sediments) was not revealed. The concentrations distribution in certain tissues was considered. The highest content of zinc and copper was found in soft tissues of the oyster. Generally, the concentrations of zinc and copper in *Crassostrea gigas* from Peter the Great Bay are typical for this species in the World Ocean. Toxic elements concentrations in edible tissues of the oyster were below the maximum permissible levels.

Состав микроэлементов в устрицах выделяет их среди других промысловых и культивируемых двустворчатых моллюсков как объект с чрезвычайно полезными для человека свойствами. Устрицы широко используются для биомониторинга загрязнения прибрежных вод металлами (Goldberg, 1986; Христофорова, 1989; O'Connor, 1996). Гигантская устрица *Crassostrea gigas* — один из самых крупных промысловых и культивируемых двустворчатых моллюсков в зал. Петра Великого (Атлас двустворчатых моллюсков ..., 2000). На этой акватории поселения устриц встречаются в заливах Уссурийском, Амурском, Находка, Посьета.

Антропогенная нагрузка на эти акватории распределяется неравномерно. Амурский залив относится к наиболее загрязненным заливам второго порядка. На восточном побережье Амурского залива расположен г. Владивосток, на западном побережье, вплоть до п-ова Песчаного, на экологическое состояние этой акватории оказывает влияние р. Раздольная. На протяжении последних 10 лет (1995–2005) объем сточных вод, поступающих в залив, составил около 70 млн

$м^3$, из них более 80 % неочищенных или недостаточно очищенных. Ежегодно со сточными водами поступает около 45000 т загрязняющих веществ (Нигматулина, 2005). По многолетним наблюдениям, наиболее загрязненными являются кутовая и прилегающая к г. Владивосток части залива. В донных отложениях Амурского залива обнаружено превышение концентрации кадмия, меди, железа, цинка по сравнению с условно фоновыми концентрациями элементов зал. Петра Великого (Ковековдова, Симоконь, 2004).

На экологическое состояние зал. Находка влияют терригенный сток и непосредственный сброс неочищенных вод с промышленных предприятий и многочисленных судов. Шельф и его донные отложения подвержены механическому воздействию при дноуглубительных работах и загрязнены кадмием (до 1118 раз больше фона), кобальтом (до 63 раз), свинцом (до 16 раз), цинком (до 54 раз), никелем (до 20 раз), медью и железом (до 10 раз). В зал. Находка уже действуют марикультурные хозяйства, в частности в бухте Козьмина, и, возможно, их количество будет возрастать (Наумов, 2005).

В связи со сложившейся экологической ситуацией в отдельных районах зал. Петра Великого в задачи исследований входило определение содержания Zn, Fe, Cu, Mn, As, Cd, Se, Ni, Co, Pb в мягких тканях гигантских устриц из заливов Амурский и Находка, выяснение изменения уровней содержания элементов в зависимости от района обитания моллюсков, исследование особенностей формирования их микроэлементного состава.

Устрицы были отобраны в августе 2004 г. в Амурском заливе и в августе 2006 г. в зал. Находка. Размерно-массовые характеристики исследованных моллюсков представлены в табл. 1, карта-схема станций отбора моллюсков — на рис. 1. Август и сентябрь — наиболее подходящее время не только для сбора товарной продукции устричных хозяйств, но и для устричного мониторинга, поскольку оно характеризуется стабильными концентрациями элементов в моллюсках (Христофорова и др., 1994).

Таблица 1

Размерно-массовые характеристики устриц гигантских из различных районов зал. Петра Великого

Table 1

Characterization of the researched mollusks

Район (номер станции)	Кол-во, экз.	Длина, см	Масса, г
Амурский залив			
О. Скребцова (1)	11	3–13	1–13
ТЭЦ-1, Первая речка (2)	10	10–13	15–20
О. Рейнеке (3)	12	10–15	6–39
Мыс Песчаный (4)	10	11–17	17–53
Бухта Песчаная (5)	12	8–11	4–10
Зал. Находка			
Бухта Козьмина (6)	15	10–24	15–70

Одновременно был проведен отбор донных отложений. Моллюски и грунт отбирали водолазным способом.

Подготовка предварительно высушенных мягких тканей устриц к атомно-абсорбционному определению элементов проводилась по стандартной методике (ГОСТ 26929–94).

В донных отложениях определяли кислоторастворимые формы элементов в соответствии с нормативными документами (РД 52.10.556–95).

Измерение концентраций железа, цинка, марганца, меди проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы “Nippon Jarrell Ahs” модель АА-855. В качестве атомизатора использовалась однощелевая горелка, в качестве горючей смеси — ацетилен/воздух, корректором фона служила дейтериевая лампа. Чув-

ствительность определения составила: для железа — 2,0 мкг/мл; для цинка — 0,20; для меди — 0,01; для марганца — 0,05 мкг/мл.

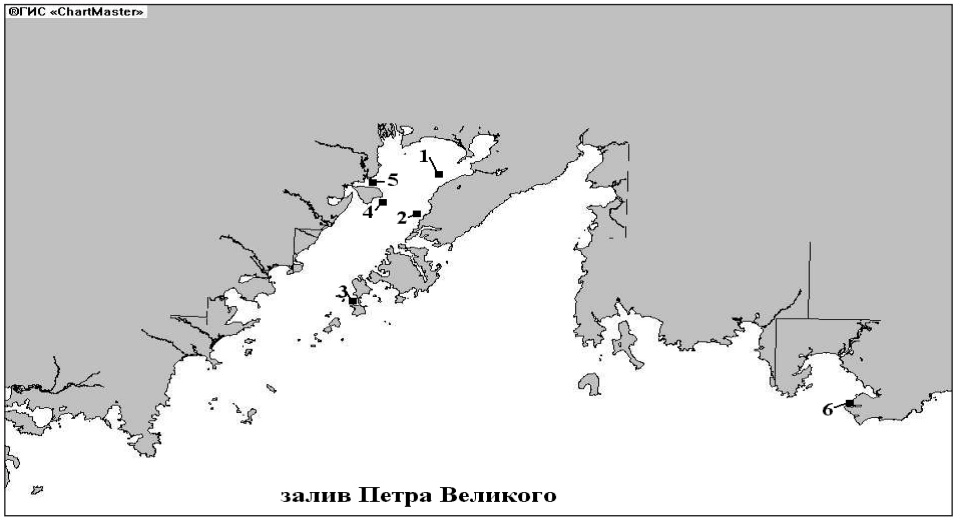


Рис. 1. Карта-схема районов отбора устриц в зал. Петра Великого: *1–6* — номера районов

Fig. 1. Plan of the sampling station: *1–6* — numbers of stations

Концентрации кадмия, кобальта, никеля, свинца, мышьяка, селена определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Shimadzu", модель 6800, где атомизатором служила графитовая кювета. Коррекция фона проводилась с использованием дейтериевой лампы. Чувствительность определения составила: для кадмия — 0,0002 мкг/мл, для свинца — 0,004, для мышьяка — 0,020, для селена — 0,010, для кобальта — 0,020, для никеля — 0,020 мкг/мл.

В качестве стандартов применяли стандартные образцы растворов элементов, предназначенные для контроля правильности результатов анализа атомно-абсорбционным методом.

Атомно-абсорбционный анализ позволил выявить диапазоны концентраций элементов в устрицах (табл. 2).

Анализ средних концентраций элементов в моллюсках из отдельных районов зал. Петра Великого показал, что максимальные концентрации цинка, меди, селена встречаются в устрицах со станции 2 (ТЭЦ-1); мышьяка, кадмия, кобальта — со станции 3 (о. Рейнеке); марганца, никеля — со станции 5 (бухта Песчаная); железа, свинца — со станции 6 (бухта Козьмина). Минимальные концентрации исследованных элементов характерны для моллюсков со станций 1 (о. Скребцова) и 4 (мыс Песчаный) (рис. 2–5).

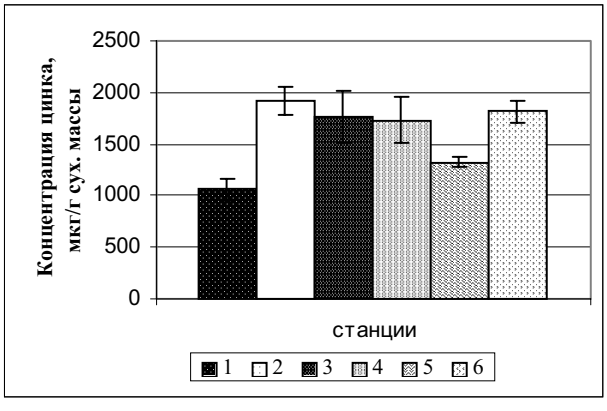


Рис. 2. Средние концентрации Zn в устрицах гигантских из отдельных районов зал. Петра Великого

Fig. 2. Average concentrations Zn in oysters in Peter the Great Bay

Повышенные концентрации Zn, Cu и Se в устрицах на станции 2 (ТЭЦ-1) (рис. 2–4) обусловлены влиянием теплоэлектростанции, расположенной на берегу Амурского залива, а также стоками г. Владивосток. Известно, что загрязнение этими элементами компонентов окружающей среды происходит в результате сжигания топлива и поступления отходов промышленных предприятий (Сает и др., 1990).

Высокие концентрации As, Cd и Co (см. рис. 4, 5), обнаруженные в моллюсках со станции 3 (о. Рейнеке), возможно, связаны со сложившейся экологической ситуацией на этой акватории, где в последние годы увеличились судоходство и рекреационные нагрузки. Повышенные концентрации Mn, Ni (см. рис. 3, 5) в устрицах, отобранных на станции 5 (бухта Песчаная), обусловлены тем, что эта бухта находится под влиянием стока р. Раздольной. Средний многолетний расход р. Раздольной составляет 75 $м^3/с$, а годовой суммарный сток — около 2,5 $км^3$ (Степанова, Бобрик, 1978). По результатам комплексной оценки в 2003 г. эта река отнесена к "очень грязным": содержание ПДК марганца в ней превышалось от 2 до 8 раз (Ежегодный доклад ..., 2004). Высокие концентрации Pb и Fe в моллюсках со станции 6 (бухта Козьмина), возможно, связаны с повышенной концентрацией этих элементов в среде, так как здесь находятся суда, отслужившие свой срок, которые могут являться источником поступления элементов в воды бухты.

Известно, что уровень содержания металлов в моллюсках, обитающих в биотопах с различной степенью загрязненности, имеет существенные количественные различия (Христофорова и др., 1994; Шулькин, 2004). Доказана достоверная связь между содержанием металлов в моллюсках и донных отложениях, в то время как связь между концентрациями элементов в воде и моллюсках недостоверна (Shulkin et al., 2003).

Изменение концентраций элементов в донных отложениях из мест сбора устриц представлено на рис. 6–9. Нами проведено сравнение уровней содержания элементов в устрицах и уровней концентраций элементов в донных отложениях из мест их обитания. Высокие содержания цинка и селена в устрицах (см. рис. 2, 4) отражали повышенные концентрации этих элементов в донных отложениях со станции 2 (ТЭЦ-1); максимальные концентрации марганца и никеля в моллюсках (см. рис 3, 5) соответствовали повышенному уровню этих элементов в донных отложениях со станции 5 (бухта Песчаная).

Таблица 2

Диапазоны концентраций элементов в устрицах гигантских из отдельных районов зал. Петра Великого, мкг/г сух. массы

Table 2

Ranges trace metals concentrations in tissue mollusks *Crassostrea gigas* of Peter the Great Bay, μg/g dry weight

Район (номер станции)	Zn	Fe	Cu	Mn	As	Cd	Se	Ni	Co	Pb
Амурский залив										
О. Скребцова (1)	875–1262	80–350	75–127	57–106	6,7–17,7	1,0–5,0	0,81–6,27	0,11–1,23	0,32–0,81	0,21–0,98
ТЭЦ-1, Первая речка (2)	1712–2050	350–612	140–213	25–112	7,7–13,2	2,5–4,0	2,23–4,36	0,31–0,77	0,19–0,64	0,12–0,59
О. Рейнеке (3)	1475–2400	180–352	87–275	32–136	10,6–22,3	3,7–9,2	0,43–1,52	0,40–2,14	0,14–0,92	0,17–0,50
Мыс Песчаный (4)	1300–2062	250–450	131–205	32–85	6,9–13,3	2,5–4,5	0,22–1,24	0,11–1,14	0,08–0,36	0,07–0,45
Бухта Песчаная (5)	1250–1400	215–500	105–187	75–103	6,5–16,2	3,7–15,0	0,71–1,16	1,38–1,87	0,15–0,21	0,09–0,19
Зал. Находка										
Бухта Козьмина (6)	1575–2014	400–750	81–212	56–110	3,2–14,5	2,0–4,2	0,12–10,90	0,34–1,25	0,07–0,13	0,38–0,81

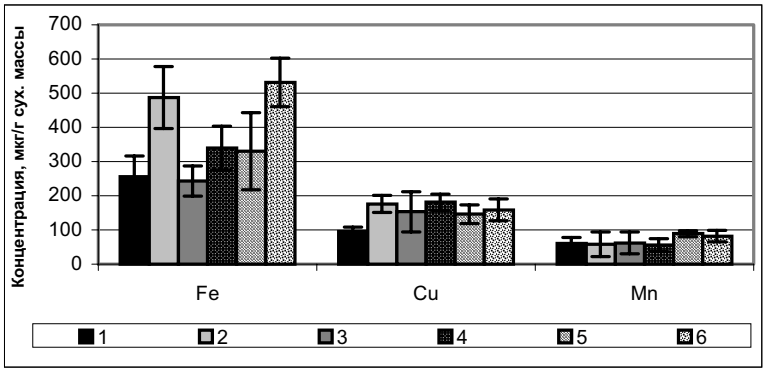


Рис. 3. Средние концентрации Fe, Cu, Mn в устрицах гигантских из отдельных районов зал. Петра Великого: *1–6* — станции

Fig. 3. Average concentrations Fe, Cu, Mn in oysters in Peter the Great Bay: *1–6* — stations

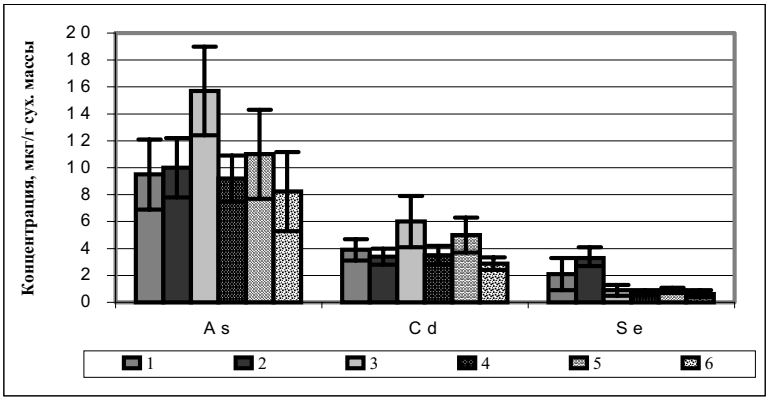


Рис. 4. Средние концентрации As, Cd, Se в устрицах гигантских из отдельных районов зал. Петра Великого: *1–6* — станции

Fig. 4. Average concentrations As, Cd, Se in oysters in Peter the Great Bay: *1–6* — stations

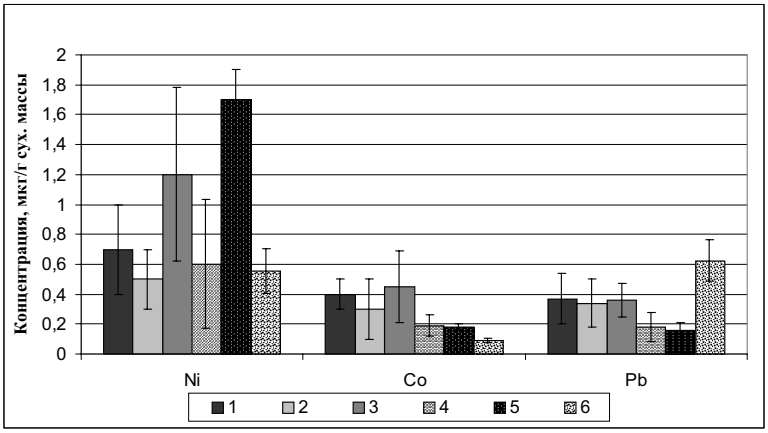


Рис. 5. Средние концентрации Ni, Co, Pb в устрицах гигантских из отдельных районов зал. Петра Великого: *1–6* — станции

Fig. 5. Average concentrations Ni, Co, Pb in oysters in Peter the Great Bay: *1–6* — stations

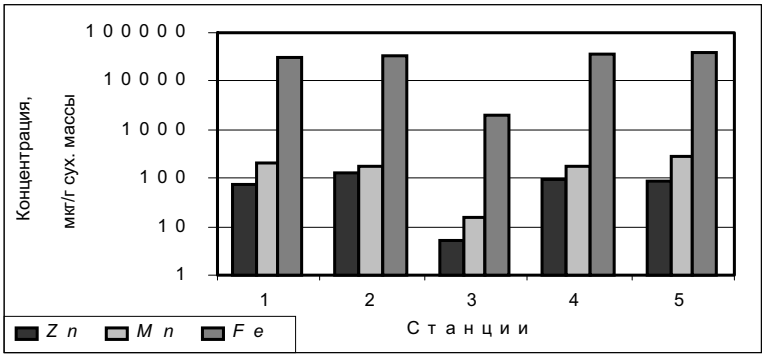


Рис. 6. Концентрации Zn, Mn и Fe в донных отложениях Амурского залива

Fig. 6. Average concentrations Zn, Mn and Fe in bottom sediments in the Amursky Bay

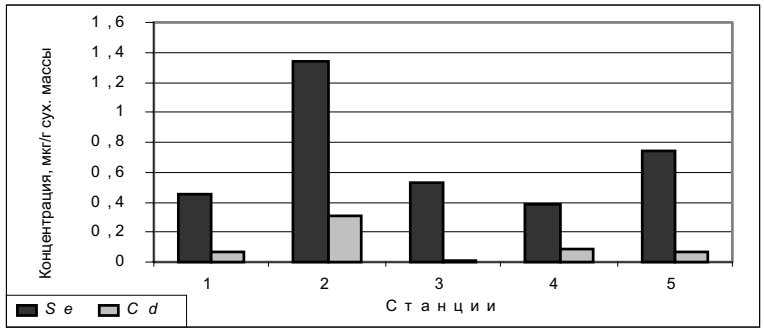


Рис. 7. Концентрации Se и Cd в донных отложениях Амурского залива

Fig. 7. Average concentrations Se, and Cd in bottom sediments in the Amursky Bay

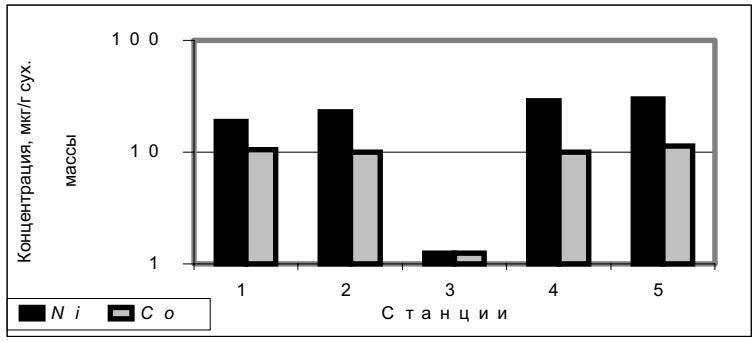


Рис. 8. Концентрации Ni и Co в донных отложениях Амурского залива

Fig. 8. Average concentrations Ni and Co in bottom sediments in the Amursky Bay

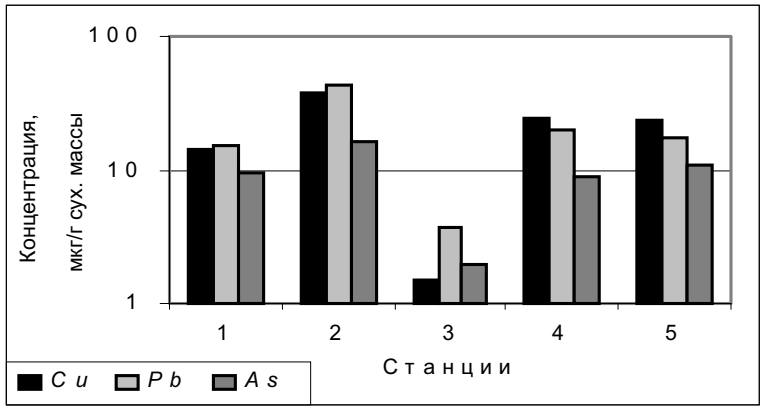


Рис. 9. Изменение концентраций Cu, Pb и As в донных отложениях Амурского залива

Fig. 9. Average concentrations Cu, Pb and As in bottom sediments in the Amursky Bay

Концентрация цинка, меди, свинца и кадмия в тканях устриц, обитающих в пределах зал. Петра Великого, изменяется в 4–100 раз в зависимости от степени загрязнения биотопов (Шулькин, 2004). Не наблюдалось зависимости содержания мышьяка, кадмия и кобальта в устрицах и донных отложениях со станции 3 (о. Рейнеке) (см. рис. 7, 8, 9), что, возможно, связано с периодическим поступлением данных элементов в эту акваторию и их накоплением долгоживущими устрицами. Доказано, что при мониторинге загрязнения акваторий цинком, кадмием и серебром устрицы могут быть полезнее по сравнению с мидиями вследствие большей эффективности ассимиляции и медленного выведения из организма этих металлов (Reinfelder et al., 1997).

Устрицы давно известны как медно-цинковые концентраторы (Виноградов, 1937; Brooks, Rumsby, 1965; и др.), в норме они содержат сотни и тысячи микрограммов цинка и десятки микрограммов меди в 1 г ткани. В загрязненных водах концентрации цинка в устрицах могут достигать 35000–40000, а меди — 6000 мкг/г сух. массы (Howard, Nickless, 1977; Wong et al., 1981). В прибрежных водах Тасмании концентрации цинка и меди в моллюсках *Strombus pugilis* дос-

тигали аномально высоких значений — соответственно 21000, 450 мкг/г мягких тканей (Thrower, Eustace, 1973; Lobel et al., 1982). В зал. Петра Великого средняя концентрация цинка в устрицах составила 1892 мкг/г сух. массы (Христофорова, Чернова, 1989). Диапазон концентраций цинка в целом теле устриц из зал. Посьета в течение года находился в интервале от 553 до 1643 мкг/г сух. массы (Христофорова и др., 1994), а в устрицах из прибрежных тропических лагун зал. Сепетиба (Бразилия) — от 307 до 1319 мкг/г сух. массы (Do Amaral et al., 2005). Диапазон концентрации цинка в устрицах из Амурского залива составил 875–1262 мкг/г сух. массы. Таким образом, уровни концентрации цинка в моллюсках из Амурского залива сопоставимы с уровнями, характерными для устриц из незагрязненных акваторий.

Содержания меди в теле устриц из загрязненных и незагрязненных районов Мирового океана составляли 11,9 и 4,3 мкг/г сыр. массы (Waldichuk, 1974; Watling, 1976). Средняя концентрация меди в устрицах из зал. Петра Великого — 166 мкг/г сух. массы, из акватории о. Рейнеке — 100 мкг/г сух. массы (Христофорова, Чернова, 1989; Ковековдова, 1993). Диапазон концентрации меди в устрицах из Уссурийского залива составлял 79–135 мкг/г сух. массы (Ковековдова, Симоконь, 2004). В устрицах из Амурского залива верхнее значение диапазона концентрации меди (75–212 мкг/г сух. массы) было выше, чем концентрации этого элемента в моллюсках из Уссурийского залива.

Убывающие ряды концентраций металлов в мягких тканях устрицы гигантской, донных отложениях и морской воде выглядят следующим образом:

Zn > Fe > Cu > Mn > As > Cd > Se > Ni > Co > Pb — устрицы;

Fe > Zn > Mn > Pb > Cr > Cu > Ni > As > Co > Se > Cd — донные отложения;

Fe > Zn > As > Cu > Mn > Cr > Cd > Co > Pb — морская вода (Химия океана, 1979).

Не наблюдалось соответствия расположения цинка, железа, марганца и меди в рядах элементов для морской воды и донных отложений по сравнению с их положением в порядке элементов в тканях устриц.

Таким образом, элементный состав организмов не всегда отражает минеральный состав среды, он зависит также от специфических особенностей организма.

Высокие концентрации цинка и меди, обнаруженные в устрице, подтверждают тот факт, что она является “медно-цинковым” моллюском.

Федеральный закон “О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения” от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ и “Положение о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании”, утвержденное Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 июля 2002 г. № 554 устанавливают требования к качеству и безопасности пищевых продуктов. Согласно санитарным правилами (СанПиН 2.3.2. 1078–01) предельно допустимые уровни (ПДУ) токсичных элементов в моллюсках составляют: для свинца — 10; для кадмия — 2; для мышьяка — 5 мкг/г сыр. массы. Отмечено превышение предельно допустимого уровня кадмия в единичном моллюске из Амурского залива. Санитарно-гигиеническая оценка устриц из зал. Петра Великого показала, что концентрации кадмия, мышьяка и свинца (в пересчете на сырую массу) не превышают нормируемых величин.

Литература

Атлас двустворчатых моллюсков дальневосточных морей России. — Владивосток: ТИНРО-центр, 2000. — 168 с.

Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. Ч. 2: Тр. Биогехим. лаб. АН СССР. — 1937. — Т. 4. — 225 с.

ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содежания токсичных элементов: Сб. ГОСТов. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. — 20 с.

Ежегодный доклад о состоянии окружающей среды на территории Приморского края в 2003 г. — Владивосток: ПУГМС, 2004. — 39 с.

Ковековдова Л.Т. Тяжелые металлы в промысловых беспозвоночных залива Петра Великого в связи с условиями существования: Дис. ... канд. биол. наук. — Владивосток, 1993.

Ковековдова Л.Т., Симоконь М.В. Тенденции изменения химико-экологической ситуации в прибрежных акваториях Приморья. Токсичные элементы в донных отложениях и гидробионтах // Изв. ТИНРО. — 2004. — Т. 137. — С. 310–320.

Наумов Ю.А. Проблемы морской геологии и экологии в научных трудах Ю.А. Наумова: Сб. статей, докл. и тез. докл. на науч. конф. — Находка: И-т технологии и бизнеса, 2005. — 136 с.

Нигматулина Л.В. Воздействие сточных вод контролируемых выпусков на экологическое состояние Амурского залива: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Владивосток, 2005. — 22 с.

РД 52.10.556-95. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. — М.: Федер. служба России по гидрометеорологии и мониторингу окр. среды, 1996. — 49 с.

Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1990. — 335 с.

СанПиН 2.3.2.1078-01: Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. — М.: Госкомэпиднадзор России, 2002. — 156 с.

Степанова А.И., Бобрик К.П. Жидкий и твердый сток рек бассейна залива Петра Великого: Отчет о НИР / ДВГУ. — Владивосток, 1978. — 95 с.

Химия океана. — М.: Наука, 1979. — Т. 1. — 518 с.

Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. — Л.: Наука, 1989. — 192 с.

Христофорова Н.К., Чернова Е.Н. Микроэлементный состав гигантской устрицы из залива Посьета Японского моря // Биол. моря. — 1989. — С. 54–60.

Христофорова Н.К., Шулькин В.М., Кавун В.Я., Чернова Е.Н. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. — Владивосток: Дальнаука, 1994. — 296 с.

Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. — Владивосток: Дальнаука, 2004. — 279 с.

Brooks R.R., Rumsby M.G. The biogeochemistry of trace element uptake by some New Zealand bivalves // Limnol. Oceanogr. — 1965. — Vol. 10. — P. 521–527.

Do Amaral M.C.R., Rebelo M.F., Torres J.P.M., Wolfgang C.P. Bioaccumulation and depuration of Zn and Cd in mangrove oysters (Crassostrea rhizophorae, Guilding, 1828) transplanted to and from a contaminated tropical coastal lagoon // Marine Environmental Research. — 2005. — Vol. 59, iss. 4. — P. 277–285.

Goldberg E.D. The mussel watch concept // Environ. Monit. — 1986. — Vol. 7. — P. 91–103.

Howard A.Y., Nickless G. Heavy metal complexation in polluted mollusks. 2. Oysters (Ostrea edulis and Crassostrea gigas) cultured in deep bay, Hong Kong // Environ. Res. — 1977. — Vol. 25. — P. 302–309.

Lobel P.B., Mogie P., Wright D.A., Wu B.L. Metal accumulation in four mollusks // Mar. Pollut. Bull. — 1982. — Vol. 13. — P. 170–174.

O'Connor T.P. Trends in Chemical concentration in mussels and oysters collected along the US Coast from 1986 to 1993 // Mar. Environ. Res. — 1996. — Vol. 41(2). — P. 183–200.

Reinfelder J.R., Wang W.X., Luoma S.N., Fisher N.S. Assimilation efficiencies and turnover rates of trace elements in marine bivalves: a comparison of oysters, clams and mussels // Mar. Biol. — 1997. — Vol. 129. — P. 443–452.

Shulkin V.M., Kavun V.Ya., Presly B.J. Metal concentrations in mussel Crenomytilus grayanus and oyster Crassostrea gigas in relation to contamination of ambient sediment // Environ. Intern. — 2003. — Vol. 29. — P. 493–502.

Thrower S.J., Eustace I.J. Heavy metal accumulation in oysters grown in Tasmanian waters // J. Food Technol. Aust. — 1973. — Vol. 25. — P. 546–559.

Waldichuk M. Some biological concerns in heavy metals pollution // Pollution and physiology of marine organisms. — N.Y.; San-Francisco; L..: Acad. Press., 1974. — P. 1–58.

Watling H.R., Watling R.J. Trace metals in Choromytilus meridionalis // Mar. Pollut. Bull. — 1976. — Vol. 7, № 5. — P. 91–94.

Wong M.H., Chen C.R., Lau W.M., Cheung Y.H. Heavy metal contamination of the pacific oyster (Crassostrea gigas) cultured in deep bay, Hong Kong // Environ. Res. — 1981. — Vol. 25. — P. 302–309.