

УДК 628.394.17: 665.6(282.247.36)(262.54)(263.5)

УГЛЕВОДОРОДЫ В ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКАХ АЗОВСКОГО МОРЯ

© 2013 г. И. Г. Корпакова, Л. Ф. Павленко, А. А. Ларин, Н. С. Апохина,
Г. В. Скрышник

*Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,
Ростов-на-Дону, 344002
E-mail: riasfp@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.10.2013 г.

Приводятся данные по накоплению суммарного содержания углеводородов, в том числе индивидуальных полициклических ароматических углеводородов, в двустворчатых моллюсках Азовского моря. Данные получены во время экспедиций комплексного экологического мониторинга в различные сезоны 2004–2010 гг. Рассматриваются причины отсутствия корреляции между степенью накопления углеводородов в моллюсках и уровнем загрязнения среды их обитания в натурных и экспериментальных условиях, а также возможность использования двустворчатых моллюсков в качестве индикаторов загрязнения водных объектов.

Ключевые слова: Азовское море, моллюски, водная среда, донные отложения, углеводороды, полиарены.

ВВЕДЕНИЕ

Донные беспозвоночные являются важнейшим компонентом водных экосистем. Они участвуют в круговороте веществ в экосистеме моря, являясь мощным биологическим фильтром, одновременно создавая биогенную циркулирующую воду, что особенно важно для Азовского моря как эвтрофного водоема. Моллюски служат источником раковинного материала для формирования донных отложений, составляют значительную часть рациона донных рыб, а также имеют большое значение в пелагических трофических цепях, в личиночной стадии являясь кормом молоди ценной промысловой ихтиофауны. За счет высокой фильтрационной активности и обитания в донных осадках бентосные организмы обладают повышенной способностью к накоплению токсикантов. Ряд авторов отмечают положительную корреляцию между содержанием углеводородов (УВ) в бентосных организмах и местах их обитания – донных осадках. Поэтому довольно часто предлагается использовать различные виды бентосных организмов (в частности, двустворчатых моллюсков) в качестве индикаторов при мониторинге загрязнения морской среды (Миронов и др., 1988; Farrington et al., 1993; Ameijeires et al., 1994; Кавун, 1999; Moreira et al., 2004; Jones Stephen et al., 2004).

Установление количественных зависимостей между загрязнением среды обитания гидробионтов за счет поступления в море различных загрязняющих веществ и потерями водных биоресурсов является одной из наиболее актуальных задач рыбохозяйственной науки. Решение ее непосредственно зависит от того, насколько полно и точно получаемая информация о распространении и динамике состава поллютантов в основных элементах экосистемы отражает ее реальное состояние.

Согласно литературным данным, содержание УВ в двустворчатых моллюсках может варьировать от следовых количеств (1,0 мг/кг сырой массы) до аномально высоких величин – 6800 мг/кг. Такой же широкий разброс данных приведен и для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – их содержание может составлять от 0,01 до >100 мг/кг сырой массы (Миронов и др., 1988; Baker et al, 1990; Патин, 1997).

Сведения о степени накопления УВ, в том числе ПАУ, в бентосных организмах Азовского моря и данные по корреляции между уровнем накопления в моллюсках и уровнем загрязнения среды их обитания в литературе отсутствуют. В то же время при проведении эколого-рыбохозяйственного мониторинга такие сведения представляют не только научный, но и практический интерес.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Степень накопления УВ в двустворчатых моллюсках Азовского моря изучали в различные вегетационные периоды 2004–2010 гг. Мониторинговые наблюдения проводили на стандартной сетке, включающей 76 станций. На каждой станции делали два подъема донных отложений дночерпателем Петерсена с площадью захвата 0,1 м². Биоматериал отделяли от донных осадков промыванием через систему сит. Бентосные организмы ополаскивали дистиллированной водой, подвергали заморозке и хранили в морозильной камере при –18°C. Было проанализировано более 270 проб двустворчатых моллюсков, выполнено 1200 элементоопределений суммарного содержания УВ и индивидуальных ПАУ.

Экспериментальные исследования проводили на двустворчатых моллюсках *Mytilus galloprovincialis*. Моллюски длиной 3–4 см были выращены на коллекторах в условно чистом районе вблизи м. Большой Утриш. В каждом аквариуме экспонировали по 14 мидий, помещенных на твердый субстрат. В аквариумах проводили непрерывную аэрацию воды, содержание кислорода в воде микрокосмов находилось на уровне 7,0–7,2 мг/л. В аквариальной поддерживался стабильный температурный режим (21–22°C). В двух сериях экспериментов с различной экспозицией (краткосрочная – 5 сут. и более длительная – 21 сут.) использовали донные отложения различной степени загрязненности: 0,03 (контроль); 0,5, 0,6, 1,0, 2,5 и 5,0 г/кг сухой массы нефтепродуктов. При этом гранулометрический состав используемых в эксперименте осадков относился к одному типу и был представлен ракушей, песком и илом в соотношении 40:40:20. В краткосрочном эксперименте использовали донные отложения, содержащие главным образом тяжелые фракции глубоко трансформированных углеводородов в концентрациях 0,5 и 1,0 г/кг сухой массы. При более длительной экспозиции (21 сут.) высокий уровень загрязнения (до 5 г/кг) моделировали внесением в донные отложения свежего мазута.

Количественное определение суммарного содержания углеводородов в двустворчатых моллюсках Азовского моря проводили с использованием разработанной АзНИИРХ методики, зарегистрированной в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, под шифром ФР 1.31.2009.06562. Методика включает две стадии очистки экстракта на оксиде алюминия и силикагеле, импрегнированных гидроксидом натрия, и определение количества УВ люминесцентным методом. Методика позволяет анализировать пробы с высоким содержанием липи-

дов и минимизировать влияние биогенных углеводородов, содержащихся в липидных фракциях гидробионтов.

Определение индивидуальных ПАУ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращенно-фазовом варианте: неподвижная фаза – октадецилсилан, подвижная фаза – смесь ацетонитрила и воды, подаваемая в колонку в градиентном режиме (ФР.1.31.2011.10982).

Содержание нефтепродуктов в воде и донных отложениях оценивали по сумме основных нефтяных компонентов (углеводородов и смолистых веществ) в соответствии с ФР.1.31.2005.01511 и ФР.1.31.2005.01512.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В общей биомассе гидробионтов, отобранных на всей акватории Азовского моря, доминировали виды *Mytilaster lineatus*, *Mytilus galloprovincialis*, *Cerastoderma glaucum*. В различных видах моллюсков, которых анализировали в виде интегральных проб (мягкая ткань + створки), содержание УВ менялось в широких пределах от <3 до 33 мг/кг сырой массы. Максимальные концентрации УВ, которые в *M. lineatus* достигали 24, в *M. galloprovincialis* – 19, в *C. glaucum* – 33 мг/кг сырой массы, обнаружены в пробах, отобранных в летние периоды 2006–2008 гг. в центральном и юго-восточном районах моря. По литературным данным, общее содержание УВ в моллюсках из незагрязненных морских районов может составлять 1–3 мг/кг сырой массы (Щекатурина, 1992).

Сезонная динамика накопления УВ в гидробионтах характеризовалась более высокими значениями в весенний, наиболее холодный, период (рис. 1), когда происходит увеличение содержания липидов в организме моллюсков, что в свою очередь приводит к накоплению гидрофобных загрязнителей, к которым относятся УВ всех классов. При этом со снижением температуры воды уменьшается и интенсивность биологической и химической деградации УВ.

Помимо интегральных проб отдельно анализировали мягкую ткань и створки раковин двустворчатых моллюсков. Соотношение накопления УВ в мягкой тка-

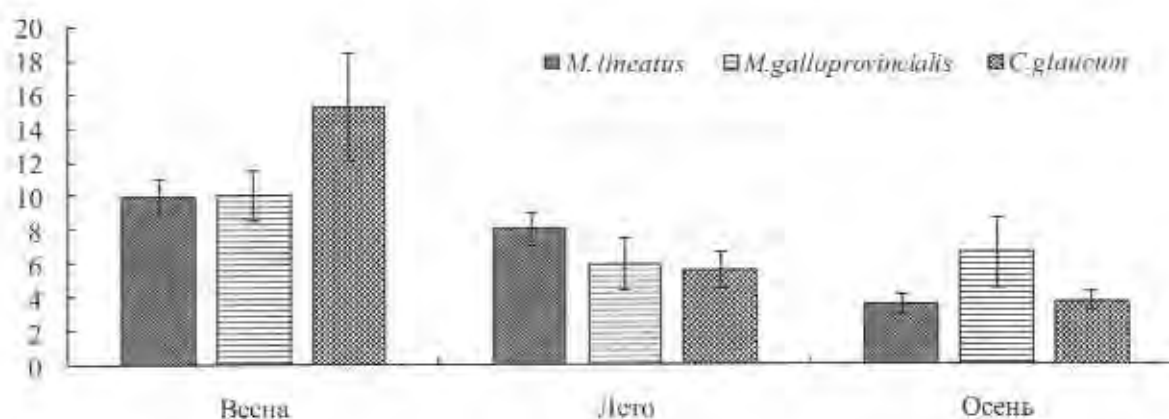


Рис. 1. Концентрации углеводородов (мг/кг) в интегральных пробах моллюсков в 2004–2010 гг.

Fig. 1. Hydrocarbon concentrations (mg/kg) in the total samples of bivalves over 2004–2010.

ни и створках *C. glaucum* и *M. galloprovincialis* в среднем характеризовалось более высоким содержанием УВ в мягкой ткани (в 1,5–3,0 раза), чем в створках раковин.

Содержание УВ в пробах мягкой ткани *C. glaucum*, так же как и в интегральных пробах моллюсков других видов, было выше в весенний период наблюдений. При этом среднее содержание УВ в створках раковин в зависимости от сезона менялось незначительно. Сезонная динамика накопления УВ в мягких тканях *M. galloprovincialis* также характеризовалась статистически достоверным снижением концентраций к летне-осеннему периоду. В створках раковин *M. galloprovincialis* содержание УВ не зависело от сезона наблюдения и не превышало 14 мг/кг сырой массы.

В составе ПАУ, выделенных из двустворчатых моллюсков Азовского моря, были идентифицированы флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, дибенз(а,и)антрацен, бенз(г,и)перилен.

Суммарные концентрации ПАУ менялись в диапазоне от <0,01 до 9,7 мкг/г сырой массы. Среди идентифицированных ПАУ в более высоких концентрациях, как правило, обнаруживались фенантрен и флуорантен. Массовые доли каждого из них в общем содержании ПАУ составляли более 30%. По частоте встречаемости в исследуемых моллюсках преобладали хризен, флуорантен, фенантрен, которые были обнаружены в более 80% проанализированных проб (рис. 2).

Двустворчатые моллюски за счет высокой фильтрационной активности обладают повышенной способностью накапливать находящиеся в водной среде ток-

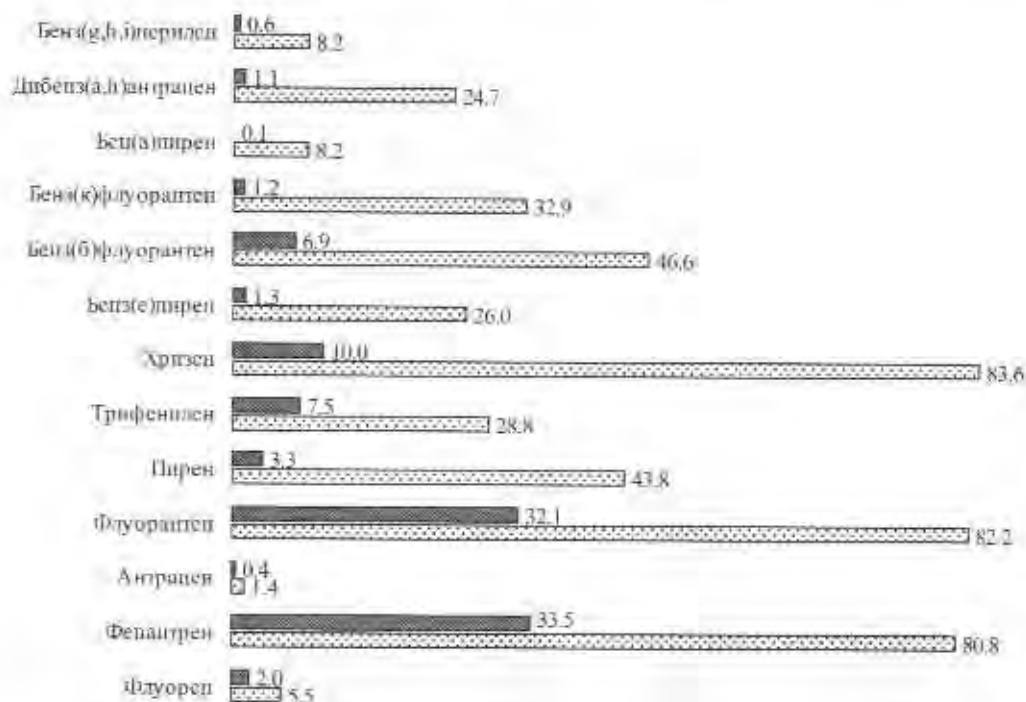


Рис. 2. Частота встречаемости (□, %) и массовые доли (■, %) полициклических ароматических углеводородов в двустворчатых моллюсках Азовского моря в 2004–2010 гг.

Fig. 2. Frequency occurrence (□, %) and weight ratio (■, %) of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bivalves of the Azov Sea, 2004–2010.

сиканты. В связи с отсутствием или по крайней мере слабым развитием углеводородгидроксилазной детоксицирующей системы моллюски легко аккумулируют, но сравнительно медленно выводят УВ из организма. Такая особенность, по мнению некоторых авторов, позволяет рассматривать их в качестве потенциальных индикаторов для контроля загрязнения водных экосистем (Миронов и др., 1988; Farrington et al., 1993; Moreira et al., 2004). Однако в немногочисленных работах, посвященных изучению данной проблемы, делаются противоречивые выводы о корреляции между уровнем накопления УВ в моллюсках и содержанием УВ в среде их обитания.

Зависимость накопления углеводородов в моллюсках от содержания нефтепродуктов в придонном слое воды и донных отложениях в месте их отбора оценивали по коэффициентам корреляции Пирсона, выборки составили 40–50 измерений, полученные коэффициенты варьировали в пределах от 0,05 до 0,5 (рис. 3).

Поскольку двустворчатые моллюски обитают на разных субстратах, был проведен расчет корреляционной зависимости с учетом гранулометрического состава донных отложений. При дифференциации полученных данных с учетом типа грунта коэффициенты корреляции также остались на низком уровне. Наибольшие статистически достоверные коэффициенты корреляции (–0,51 и 0,45) получены для проб мягкой ткани *C. glaucum*, отобранных на алевритопелитовых илах и песчано-ракушечных донных отложениях.

В природных условиях на накопление и выведение УВ моллюсками могут влиять многочисленные факторы – фаза репродуктивного цикла, особенность питания, выражающаяся в образовании псевдофекалий; процессы биоконцентрирования вторичного загрязнения, температура, перемещение донных осадков и т. д. Слабая корреляционная связь между накоплением УВ в моллюсках и содержанием УВ в донных отложениях может быть также обусловлена и незначительной десорбцией УВ в придонный слой воды, фильтруемый бентосными организмами. Для выясне-

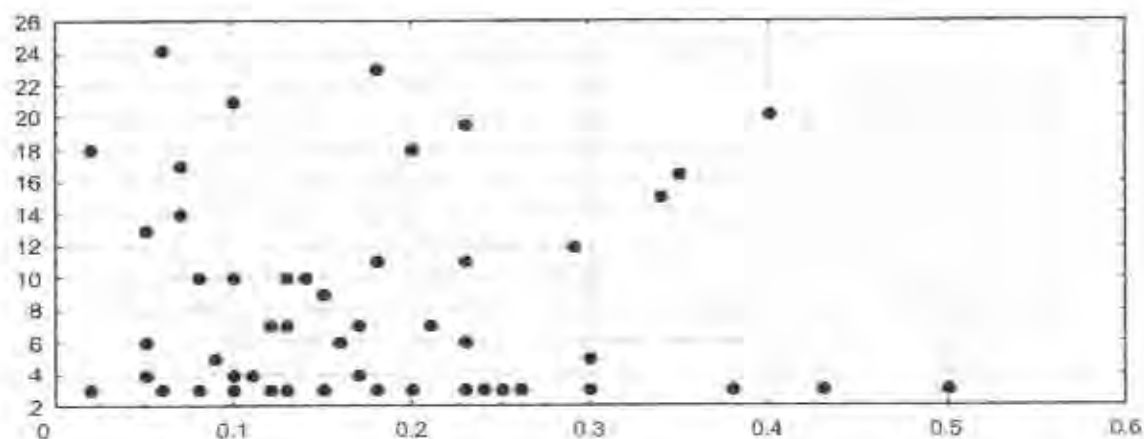


Рис. 3. Соотношение содержания углеводородов в тканях *M. lineatus* (по оси ординат, мг/кг) и нефтепродуктов в донных отложениях (по оси абсцисс, г/кг сухой массы) по данным 2004–2009 гг.

Fig. 3. Hydrocarbon concentrations in the tissues of *M. lineatus* (axis of the ordinates, mg/kg) and their ratio to the content of petroleum products in bottom sediments (axis of abscissas, g/kg dry weight), data of 2004–2010.

ния причин отсутствия корреляции, отмеченной в натурных условиях, проведены эксперименты, в которых некоторые из перечисленных факторов были исключены.

В течение эксперимента изменение концентраций УВ в донных отложениях не имело четкой направленности. В воде в отличие от донных осадков на протяжении всей экспозиции в обоих экспериментах отмечено постепенное уменьшение концентраций УВ. При этом в эксперименте с наиболее загрязненными донными отложениями отмечено и более резкое снижение концентраций УВ в воде. В контрольном аквариуме концентрация УВ в воде за время эксперимента практически не изменилась. Уменьшение концентраций УВ в воде экспериментальных аквариумов может быть связано с очищающей ролью мидий, действием нефтеокисляющих бактерий, процессами автоокисления, а также с осаждением взвешенных мелкодисперсных частиц, которые вследствие высокой сорбционной способности содержат большие количества УВ. Увеличение концентраций УВ в створках моллюсков обусловлено физической адсорбцией осажденных мелкодисперсных частиц створками раковин *M. galloprovincialis* в течение эксперимента. В краткосрочном эксперименте максимальное накопление УВ в мягкой ткани мидий было отмечено на 3-й сут. эксперимента. При более длительной экспозиции в опытах с донными отложениями, содержащими более низкие концентрации УВ (0,03 и 0,60 г/кг), максимальное содержание УВ в мидиях отмечено на 7-е сут. и в течение дальнейшей экспозиции изменялось незначительно. В аквариумах с более высоким содержанием УВ накопление их в моллюсках имело волнообразный характер (рис. 4).

Особенность накопления УВ в мягкой ткани моллюсков связана с тем, что, захватывая минеральные и органические частицы, находящиеся во взвешенном состоянии или перешедшие в осадок, моллюски током воды транспортируют их в мантийную полость, где и происходит их сортировка преимущественно по размерности частиц, а не по пищевой ценности (Воскресенский, 1948, цит. по: Хрусталеv, 1999).

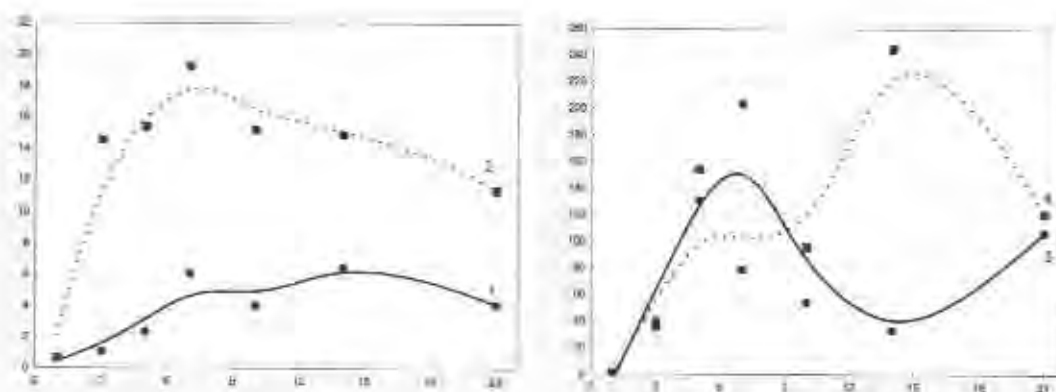


Рис. 4. Накопление углеводородов в мягкой ткани *M. galloprovincialis* (по оси ординат, мг/кг) в зависимости от времени содержания (по оси абсцисс, сут) в аквариумах с донными отложениями различной степени загрязненности: 1 – контроль (0,03 г/кг); 2 – 0,6 г/кг; 3 – 2,5 г/кг; 4 – 5,0 г/кг сухой массы.

Fig. 4. Accumulation of hydrocarbons by soft tissues of *M. galloprovincialis* (axis of the ordinates, mg/kg) in aquariums with bottom sediments polluted by different concentrations of hydrocarbons: 1 – control (0,03 g/kg); 2 – 0,6 g/kg; 3 – 2,5 g/kg; 4 – 5,0 g/kg dry weight.

Высокое накопление УВ в моллюсках, помещенных в аквариумы с наиболее загрязненными донными отложениями (2,5 и 5,0 г/кг сухого грунта), может быть обусловлено попаданием пелитовой части ила с адсорбированными нефтяными компонентами в пищеварительный тракт моллюсков.

Сложный характер динамики накопления УВ в моллюсках может быть связан с тем, что в стрессовых ситуациях (в данном случае – высокое загрязнение) на фоне низкой фильтративной активности происходит периодическая мобилизация адаптационных сил организма. Это приводит к кратковременному ускорению физиологических процессов очистки организма и сбросу в виде фекалий и псевдофекалий попавших в организм аккумулированных токсикантов. По данным, полученным во время натурных наблюдений и экспериментов в лабораторных условиях, этот фактор, вероятно, может являться одной из причин отсутствия корреляции между степенью накопления УВ в тканях моллюсков и содержанием нефтепродуктов в донных отложениях.

Экспериментальные исследования по определению степени накопления УВ в мидиях, находящихся в контакте с донными отложениями различной степени загрязненности, и изучение изменений биохимических параметров в тканях мидий показали, что под влиянием загрязненных нефтью грунтов (в концентрациях 0,5 и 1,0 г/кг) наблюдаются достоверные изменения физиологических показателей: содержание общего водорастворимого белка, активность трансаминаз, активность ферментов, регулирующих направленность аминокислотного обмена (Чередников и др., 2006). При этом наиболее значимую роль в изменении биохимических показателей моллюсков имеют ПАУ. Независимо от длительности эксперимента (в отличие от сложной динамики накопления УВ в мидиях) накопление ПАУ было постоянным в течение всей экспозиции (рис. 5).

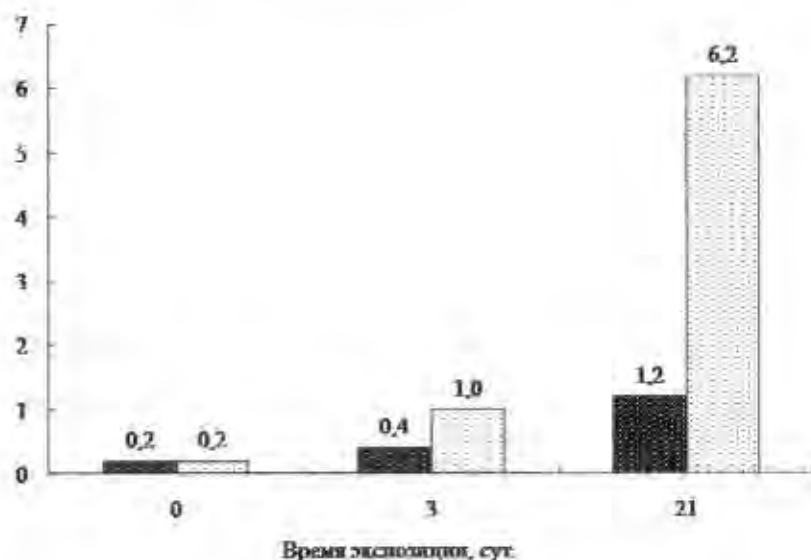


Рис. 5. Накопление полициклических ароматических углеводородов (по оси ординат, Σ , мкг/кг) в мягкой ткани *M. galloprovincialis* в аквариумах с донными отложениями различной степени загрязненности: (■) – 0,6; (□) – 5,0 г/кг сухой массы.

Fig. 5. Accumulation of polyaarenes (axis of the ordinates Σ , $\mu\text{g/kg}$) by soft tissues of *M. galloprovincialis* in aquariums with bottom sediments polluted by different concentrations of hydrocarbons: (■) – 0.6; (□) – 5.0 g/kg dry weight.

Поэтому использование двустворчатых моллюсков в качестве индикаторов при мониторинге нефтяного загрязнения водных объектов только по накоплению токсикантов может привести к ошибочным выводам. Вероятно, более результативным будет интегрированный подход, основанный на одновременном определении аккумулированных токсикантов и биохимических параметров исследуемых гидробионтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воскресенский К. А. Пояс биофильтраторов как биогидрологическая система моря // Тр. ГОИН. 1948. Вып. 6(18). С. 55–120.

Кавун В. Я. Микроэлементный состав мягких тканей двустворчатых моллюсков *Macoma lukini* и *M. calcarata* из бухты Кратерной (остров Ушишир, Курильские острова) // Биология моря. 1999. Т. 25. № 5. С. 409–412.

Миронов О. Г., Миловидова Н. Ю., Щекатурина Т. Л. Биологические аспекты нефтяного загрязнения морской среды. Киев: Наук. думка, 1988. 248 с.

Патин С. А. Экономические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. М.: ВНИРО, 1997. 349 с.

ФР.1.31.2005.01511. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод. Ростов-на-Дону: Вираз, 2005. 14 с.

ФР.1.31.2005.01512. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. Ростов-на-Дону: Вираз, 2005. 14 с.

ФР.1.31.2009.06562. Методика выполнения измерений массовой доли нефтяных углеводородов в пробах гидробионтов пресных и морских водных объектах. Люминесцентный метод. Ростов-на-Дону: Вираз, 2009. 13 с.

ФР.1.31.2011.10982. Методика измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах гидробионтов пресных и морских водных объектов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2011. 15 с.

Хрусталева Ю. П. Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. Апатиты: Изд-во КолНЦ РАН, 1999. 247 с.

Чередников С. Ю., Цыбульский И. Е., Виноградов А. Ю. и др. Изменение физиолого-биохимических показателей мидий (*Mytilus galloprovincialis*) под воздействием нефтяного загрязнения донных отложений // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна. Ростов-на-Дону: Медиа-пресс, 2006. С. 429–440.

Щекатурина Т. Л. Углеводороды автохтонного и аллохтонного происхождения их преобразование в морских организмах. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ростов-на-Дону: ГХИ, 1992. 34 с.

Ameijeires A. H., Gandara J. S., Hernandez J. L., Lozano J. S. Classification of the coastal waters of Galicia (NW Spain) on the basis of total aliphatic hydrocarbon concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) // Mar. Pollut. Bull. 1994. V. 28. № 6. P. 396–398.

Baker J. M., Clark R. B., Kingston P. F., Jenkins R. H. Natural recovery of cold water marine environments after an oil spill // A paper presented at the Thirteenth Annual Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar. Edmonton, 1990. 111 p.

Farrington J. W., Tripp B. W. International mussel watch // *Oceanus*. 1993, V. 36, № 2. P. 62–66.

Jones S., White L., Hennigar P. et al. Spatial and temporal trends of chemical contaminants in tissues of the blue mussel, *Mytilus edulis* L., in the Gulf of Maine: 1993–2001 // *Proc. Internat. Conf. on Molluscan Shellfish Safety*. Galway, 2006. P. 373–385.

Moreira S. M., Moreira-Santos M., Ribeiro R., Guilhermino L. The «Coral Bulker» fuel oil spill on the north coast of Portugal: Spatial and temporal biomarker responses in *Mytilus galloprovincialis* // *Ecotoxicology*. 2004. V. 13, № 7. P. 619–630.

HYDROCARBONS IN THE BIVALVES OF THE AZOV SEA

©2013y. I. G. Korpakova, L. F. Pavlenko, A. A. Larin, N. S. Anokhina, G. V. Skrypnik

Azov Fisheries Research Institute, Rostov-on-Don, 344002

Data are given on the accumulation of hydrocarbons and polyarenes by the bivalves of the Azov Sea, the materials were collected during ecological surveys conducted over 2004–2010. The correlation between the accumulation rate of hydrocarbons in the bivalves and the environmental pollution has not been revealed either in natural or experimental conditions, and the reasons of such an absence are considered. The application of bivalves as indicators of water ecosystem pollution is proposed.

Keywords: Azov sea, bivalves, water environment, bottom sediments, hydrocarbons, polyarenes.