

УДК 504.5:546.3(262.54)

ЭКОЛОГИЯ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЭКОСИСТЕМЕ АЗОВСКОГО МОРЯ

© 2018 г. И.В. Кораблина, М.В. Севостьянова, Т.О. Барабашин,
Ж.В. Геворкян, Н.И. Каталевский, А.И. Евсеева

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

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

В работе представлены усредненные результаты исследований содержания тяжелых металлов в воде, донных отложениях и промысловых рыбах Азовского моря за 30-летний период (с 1986 г.). Оценка содержания приведена в соответствии с российскими нормативами. Вычленены годы с наиболее высоким уровнем концентраций тяжелых металлов в основных элементах экосистемы. Показан уровень комплексного загрязнения воды и донных отложений Азовского моря с использованием интегральных характеристик: предельно допустимой концентрации и средней характерной концентрации. Рассмотрено соответствие накопления металлов в органах и тканях рыб концентрациям элементов в воде и донных осадках. Оценено возможное влияние высоких и низких концентраций металлов на организм гидробионтов. *Ключевые слова:* Азовское море, тяжелые металлы, мышьяк, концентрация, содержание, уровни накопления, донные осадки, рыба.

ВВЕДЕНИЕ

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологическому мониторингу, к тяжелым металлам относят более 40 элементов с атомной массой свыше 50 а. е. Тяжелые металлы представляют наиболее приоритетный интерес ввиду их высокой стабильности в водной среде, высокой токсичности для гидробионтов в относительно низких концентрациях, способности к трансформации, биоаккумуляции и биомagniфикации (Аналитические методики ..., 2014). Для тяжелых металлов характерно влияние на биохимические циклы гидробионтов, относительно легкая биодоступность и постоянное перераспределение среди компонентов гидроэкосистемы (Добровольский, 2004). Воздействие даже низких концентраций тяжелых металлов на организм гидробионта в условиях хронического загрязнения водных объектов является довольно опасным: уменьшается видовое разнообразие, нарушаются темпы и процессы биопродуцирования, происходит смена

доминантных видов биоценоза и т. д. (Патин, 1997). Особую угрозу несет поражение гидробионтов на ранних стадиях онтогенеза даже при ультранизких уровнях загрязнения экосистемы тяжелыми металлами.

По мнению практических исследователей, связанных с организацией наблюдения за состоянием и загрязнением окружающей среды (Иванов, Пономаренко, 2002; Леонова, 2005; Теплая, 2013), соединения различных тяжелых металлов далеко не равнозначны в качестве загрязняющих веществ. Поэтому происходит естественное сужение перечня определения тяжелых металлов в соответствии с критериями приоритетности, обусловленными направлением и спецификой работ. В ряду тяжелых металлов, подлежащих определению на фоновых станциях экологического мониторинга, осуществляемого ФГБНУ «АзНИИРХ» в Азовском море более 30 лет, поименованы железо, медь, цинк, марганец, хром, свинец, ртуть и кадмий в водной среде плюс алюминий, стронций, ванадий, барий, никель и мышьяк — в донных отложениях.

Рыба — сложный биологический объект, верхний уровень трофической структуры экосистемы водоема. Рыбы аккумулируют металлы в организме в течение всего жизненного цикла, отражая тем самым картину загрязнения водоема. При этом уровень накопления тяжелых металлов в различных органах и тканях рыб зависит, главным образом, от видовой принадлежности, возраста, физиологического состояния, типа питания, а также условий среды, в которой формируется доза воздействия (Зубкова, 2001). В соответствии с требованиями, предъявляемыми Объединенной комиссией ФАО/ВОЗ по пищевому кодексу, наиболее важен контроль содержания в рыбе кадмия, свинца, мышьяка и ртути.

Задача настоящего исследования — оценка содержания тяжелых металлов в воде, донных отложениях и промысловых рыбах Азовского моря за 30 лет наблюдений.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Работа основана на обобщении материалов, собранных в ходе экспедиционных наблюдений ФГБНУ «АзНИИРХ» в Азовском море в 1986–2017 гг. Пробы морской воды и поверхностного слоя донных осадков (0–2 см) отбирались трижды в год (в период с апреля по октябрь) на 34 станциях многолетней стандартной сетки наблюдений. Пробы воды сразу после отбора отфильтровывали через мембранный фильтр (0,45 мкм), фильтрат подкисляли концентрированной азотной кислотой из расчета 1 см³ кислоты на 100 см³ воды. Пробы донных отложений не консервировали. Все отобранные в ходе экспедиции пробы морской воды и донных отложений хранили до выполнения анализа не более 7 сут. в холодильной камере бытового холодильника.

Материалом биологических исследований послужили органы и ткани рыб, выловленных в Азовском море. У крупных особей анализировали отдельно печень, гонады и мышцы, у более мелких рыб — те же органы и ткани от 15 экз. Биологический ма-

териал отбирали у близквозрастных особей обоих полов с гонадами III–IV стадий зрелости, что позволило минимизировать гендерные, возрастные и сезонные вариации. Оценку накопления тяжелых металлов проводили у промысловых рыб, принадлежащих к разным звеньям пищевой цепи: хищников (судак, камбала-калкан, сельдь), бентофагов (бычки) и детритофагов (пиленгас, тарань, хамса, тюлька). Всего было отобрано и обработано более 6000 проб воды и донных отложений и ~3000 образцов органов и тканей рыб.

Определение тяжелых металлов в пробах морской воды, биологических образцах, а также кадмия в донных отложениях проводили методом атомной абсорбции в двух модификациях: с электротермической атомизацией и методом «холодного пара». В основе метода лежит измерение величины абсорбции атомного пара определяемого элемента в момент атомизации. Абсорбционность атомного пара металла связана градуировочной зависимостью с его концентрацией в анализируемой пробе. Валовое содержание элементов в донных осадках оценивали рентгенофлуоресцентным методом, основанным на выделении и регистрации вторичного флуоресцентного излучения, возникающего в образце под действием источника излучения (рентгеновской трубки). Использовали методики качественного химического анализа, аттестованные на региональном и федеральном уровнях (ФР.1.31.2005.01514, ФР.1.31.2006.02634, ФР.1.31.2007.03104, ФР.1.31.2007.04014, ФР.1.31.200521649, РД 15-226-91, РД 52.24.479-2008). Контроль качества результатов измерений проводили с использованием метода добавок (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры) и контроля стабильности результатов измерений (среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности). Предел воспроизводимости оценивали как относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях. Оценку

безопасности уровней накопления тяжелых металлов и мышьяка в органах и тканях рыб проводили по индивидуальным элементам в соответствии с санитарно-эпидемиологическими правилами и нормами (СанПиН 2.3.2.1078-01*) (таблица).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Загрязнение водной толщи.

Проследить пути поступления тяжелых металлов в морскую среду довольно трудно, поскольку наряду с весьма многочисленными техногенными источниками существуют не менее многочисленные природные (Качество поверхностных вод, 2005). Их токсичность, помимо химической природы, определяется формой нахождения в водной среде, которая в свою очередь обусловлена многими физико-химическими факторами, такими как соленость, кислотность, рН, температура, содержание растворенного кислорода, гуминовых и фульвокислот и т. д. (Перевозников, Богданова, 1999). Наибольший интерес вызывают металлы, которые широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичности для гидробионтов (Соколов и др., 2000). ФГБНУ «АзНИИРХ» более 30 лет проводит мониторинг состояния среды обитания гидробионтов Азовского моря. За истекший период на качестве вод отразились все этапы экономического состояния прибрежных территорий. Азовское море несло значительную антропогенную нагрузку в период интенсивного промышленного производства, немного «отдохнуло» при смене экономической формации (когда «старая» промышленность пришла в упадок, а «новая» еще не заработала) и вновь активно эксплуатируется в современный период экономического подъема. Усредненные за весь период наблюдений данные условно можно разделить на три периода, каждый из которых наглядно

Допустимые уровни накопления тяжелых металлов и мышьяка в органах и тканях морских рыб, мг/кг сырой массы (СанПиН 2.3.2.1078-01)

Элемент	Объект исследования		
	мышцы	печень	гонады
Свинец	1,0	1,0	1,0
Кадмий	0,2	0,7	1,0
Ртуть	0,5	0,5	0,2
Мышьяк	5,0	не нормируется	1,0

отражает различную степень загрязненности вод Азовского моря тяжелыми металлами.

В период с 1986 по 1992 гг. концентрация меди в водной толще моря была высокой — в среднем 4,9–31,0 мкг/л. Практически повсеместно и во все сезоны отмечались случаи превышения предельно допустимой концентрации в среднем в 1,2–6,2 раза (Нормативы качества ..., 2011). Максимальная концентрация меди зафиксирована весной 1989 г. в восточной части Таганрогского залива — 240 мкг/л (48 (!) ПДК). В среднем за 7 лет наблюдений превышение ПДК меди составило 2,7 раза.

В этот же период сложилась сложная ситуация с загрязнением водоема ртутью. Ее концентрация была крайне высокой во все сезоны и практически на всей акватории моря — в среднем 0,17–0,69 мкг/л. Особо выделяются 1986–1988 гг., когда превышение ПДК ртути составляло в среднем 5,4 раза против 2,2 раза в 1989–1992 гг.

В 1991 г. впервые проводился контроль за содержанием железа и марганца в воде моря. Для обоих металлов было зафиксировано значительное число случаев превышения ПДК, особенно в летний и осенний период. В среднем концентрация железа в воде моря превысила норматив в 3,7 раза, марганца — более чем в 2,0 раза. Полученные данные однозначно указали на необходимость введения этих металлов в программу мониторинговых исследований.

* Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.

Уже в следующий период исследований (1993–2005 гг.) концентрация железа на всей акватории водоема в среднем варьировала на уровне 23–568 мкг/л. Наиболее высокие концентрации (в среднем ~ 10–11 ПДК) отмечались во все сезоны 1993 и 1998 гг. на акватории Таганрогского залива, северного и восточного районов моря. В отличие от железа концентрации марганца в воде моря как в данный период, так и в последующие годы наблюдений не были столь высокими и в среднем находились в диапазоне 1,5–38,0 мкг/л.

В период с 1993 по 2005 гг. ситуация с загрязнением водоема медью радикально изменилась: среднегодовые концентрации составляли 1,0–7,9 мкг/л, наибольшее число случаев превышения ПДК зафиксировано во все сезоны 2005 г. в Таганрогском заливе (в среднем в 1,6 раза).

Наряду с относительно невысоким уровнем загрязнения моря медью, марганцем и железом говорить об улучшении ситуации со ртутью было еще рано. За 13 лет наблюдений (1993–2005 гг.) среднегодовая концентрация ртути в воде Азовского моря не достигла норматива лишь в 1997 г. (0,09 мкг/л), в остальные годы диапазон концентраций в среднем варьировал от 0,16 до 0,52 мкг/л. Наиболее высокие концентрации ртути зафиксированы на всей акватории моря во все сезоны 1993, 1994 и 1998 гг.: в среднем 4,2 ПДК против 1,9 ПДК в остальные годы (что тоже много).

В современный период (2006–2017 гг.) концентрации всех тяжелых металлов, контролируемых в водной толще Азовского моря, достигли минимальных по отношению к предшествующим годам наблюдений значений. Случаи превышения ПДК тех или иных элементов стали фактически единичными и не сказываются на среднегодовых величинах. Среднегодовой диапазон концентраций марганца понизился по отношению к периоду наблюдений 1986–2005 гг. в 16 (!) раз, ртути — в 8,6 раза, железа — в 4,0 раза, свинца — в 2,7 раза, кадмия — в 2,2 раза, цинка — в 1,7 раза. Таким образом,

более значимое снижение концентраций зафиксировано именно для тех элементов, концентрации которых в воде Азовского моря были наиболее высокими в течение длительного периода. Для хрома, свинца, кадмия и цинка, снижение концентраций которых составило от 1,7 до 4,0 раза в течение всего периода наблюдений (1986–2017 гг.), было характерно минимальное число случаев превышения ПДК (либо их отсутствие), что, естественно, отразилось на низких среднегодовых показателях (рис. 1).

В целом за период наблюдений 1986–2005 гг. наиболее высокие концентрации контролируемых тяжелых металлов обнаруживали в водной толще Таганрогского залива, а не собственно в море. Начиная с 2006 г. ситуация стала меняться в сторону снижения концентраций металлов в Таганрогском заливе и одновременного их увеличения собственно в море (особенно в восточном, западном и северном районах). К 2016 г. загрязненность вод Таганрогского залива и собственно моря тяжелыми металлами практически сравнялась; концентрации марганца, свинца, кадмия и хрома независимо от места и сезона наблюдений ни разу не превысили ПДК. Наряду с этим в 2017 г. после периода устойчивого понижения среднегодовые концентрации кадмия, железа и хрома вновь поднялись до показателей 2014 г., цинка — 2012 г., ртути — 2006 г., свинца — 2000 г., а марганца — 1998 г. В целом в настоящее время уровень загрязнения вод Азовского моря рядом тяжелых металлов существенно понизился, тем не менее оставаясь по отдельным элементам достаточно высоким.

Сложность правильной оценки загрязнения вод моря тяжелыми металлами состоит в том, что этот показатель является комплексным, т. е. помимо индивидуального влияния каждого из металлов на экосистему водоема необходимо рассматривать их совместное воздействие. В связи с тем что абсолютные концентрации контролируемых в воде Азовского моря тяжелых металлов существенно различаются (на два–три порядка), для оценки их суммарного воздействия

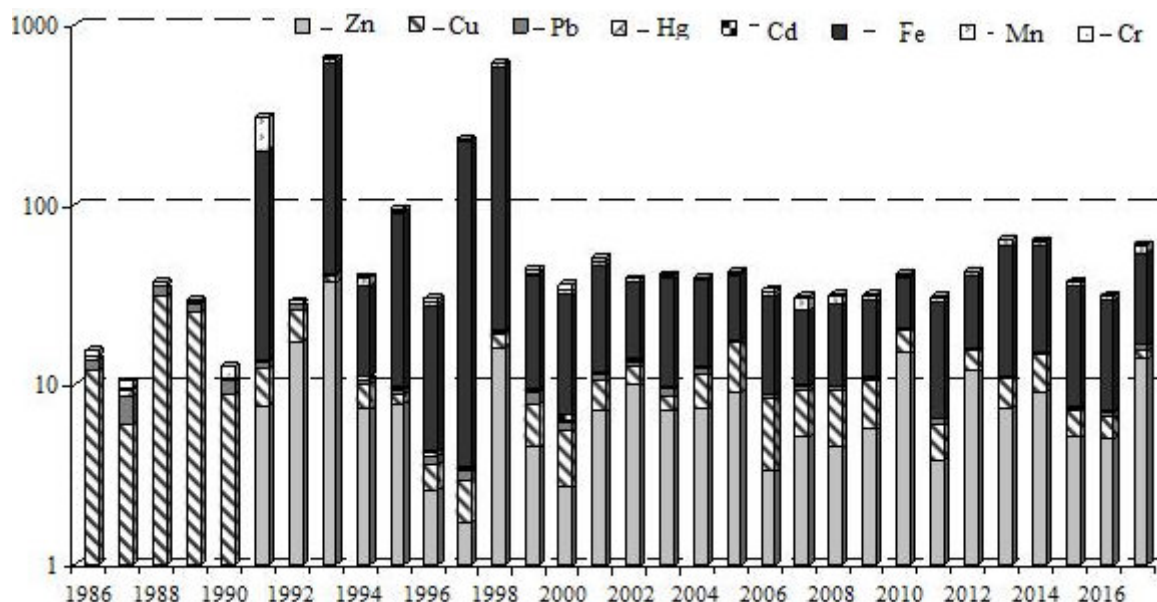


Рис. 1. Среднегодовые концентрации (lg) тяжелых металлов в воде Азовского моря за 1986–2017 гг., мкг/л ($p = 0,95$).

была использована интегральная величина — кратность концентраций металлов относительно их ПДК. При данном подходе нивелируется также класс опасности металла, так как рассматриваются не абсолютные концентрации, а их доля в общей сумме (Кленкин и др., 2007).

На большей части акватории моря в период наблюдений с 1986 по 1989 г., в 1991, 1993 и 1998 гг. кратность суммы ПДК тяжелых металлов была высокой: от 1,1 до 2,2 ПДК; в 1990, 1992, 1994, 1995, 1997 и 2005 гг. она составила 0,51–0,85 ПДК; в 1996, 1999–2004, 2006–2010 и 2012–2017 гг. — 0,20–0,48 ПДК. Минимальный уровень комплексного загрязнения вод Азовского моря тяжелыми металлами пришелся на 2011 г. — 0,16 ПДК. Таким образом, в каждом случае диапазоны кратности суммы ПДК тяжелых металлов различались между собой в 2,1–2,4 раза, а комплексная нагрузка от воздействия тяжелых металлов на водоем от начала периода наблюдений к 2017 г. понизилась более чем в 10 раз.

Согласно усредненным за весь период наблюдений данным, наиболее высокий уровень комплексного загрязнения тяжелыми металлами в весенний период характерен для

южного района моря по траверзу Керченского предпролива, в летний период — для восточного района моря по траверзу Ахтарского лимана, осенью — для северного района моря по траверзу Белосарайской косы (рис. 2).

Загрязнение донных отложений. Что касается донных отложений, то в тот же период накопление в них тяжелых металлов носило более ровный характер, чем в воде. В отличие от токсикантов, имеющих органическую природу и, следовательно, подверженных биodeградации, явного проявления самоочищения донных отложений моря от большинства тяжелых металлов и мышьяка не наблюдается. Разброс среднегодовых показателей между минимумом и максимумом более чем за четверть века наблюдений составил для большинства контролируемых металлов и мышьяка 1,2–1,7 раза, для кадмия и железа — 2,9 раза, для хрома — 4,2 раза, наиболее значительным он был для ртути — 6,7 раза. Тем не менее, наиболее высокие концентрации железа, марганца, хрома, бария, кадмия, мышьяка и никеля зафиксированы в период с 1991 по 1998 гг., ванадия, алюминия, стронция, цинка, хрома, свинца и ртути — в период с 2013 по 2016 гг. (рис. 3).

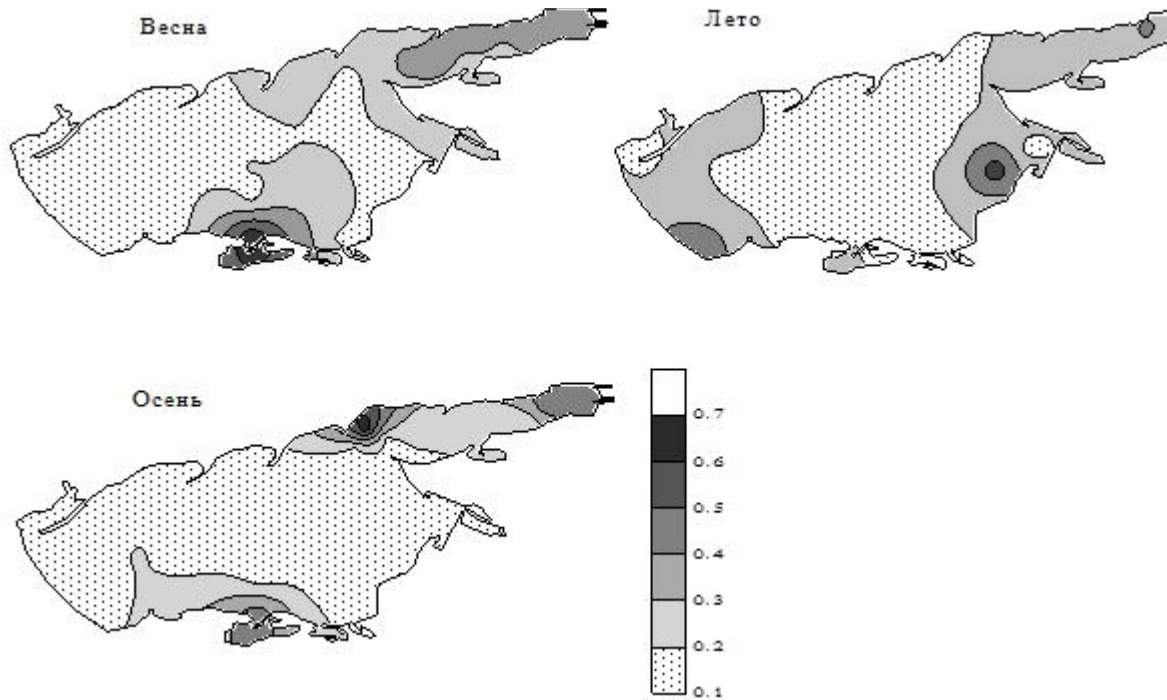


Рис. 2. Пространственное распределение относительного содержания тяжелых металлов в воде Азовского моря в различные сезоны 1986–2017 гг., кратность предельно допустимых концентраций.

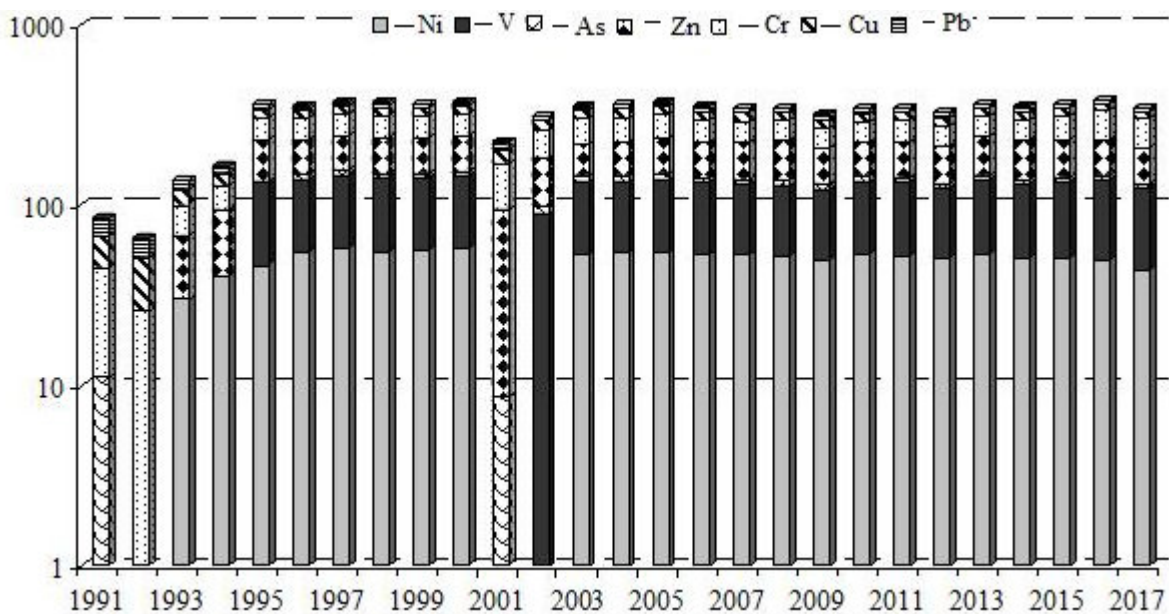


Рис. 3. Среднегодовые концентрации (lg) некоторых тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря, 1991–2017 гг., мг/кг сухой массы ($\rho = 0,95$).

Известно, что донные отложения различного гранулометрического состава имеют разную степень сорбции тяжелых металлов (Кленкин и др., 2004). В этой связи, подобно критерию ПДК для воды, для каждого

из типов донных осадков были рассчитаны средние характерные концентрации (СХК) отдельных элементов. Расчет величин СХК проводится по данным мониторинга не менее чем за 10-летний период (Кленкин и др.,

2007) с корректировкой каждые пять лет. Поскольку на сегодняшний день ПДК тяжелых металлов для донных отложений все еще отсутствуют, для оценки уровня их накопления и использовался показатель кратности СХК, представляющий собой отношение обнаруженных абсолютных концентраций металлов к содержанию, характерному для конкретного элемента в различных типах донных отложений Азовского моря.

Группировка данных по загрязненности донных отложений тяжелыми металлами и мышьяком в соответствии с их типом позволила выявить элементы, СХК которых чаще других превышает единицу на 20% и более, определить сезонные максимумы как для каждого из элементов, так и в комплексном варианте. Анализ массива данных показал, что существуют элементы, для которых случаи превышения среднесезонного содержания являются скорее исключением, чем правилом (никель, барий, ванадий, медь, железо), и напротив, элементы, концентрации которых постоянно и в значительной степени превышают СХК. Так, в различные сезоны 1991–2017 гг. концентрации свинца в донных осадках Азовского моря превышали СХК в 1,3–3,5 раза в 55% проанализированных проб, мышьяка — в 45% проб, цинка и хрома — в 13% проб, марганца и кадмия — в 11% проб. Независимо от сезона наблюдений с большей или меньшей интенсивностью наиболее высокий уровень загрязнения донных осадков Азовского моря комплексом тяжелых металлов и мышьяка зафиксирован в восточной и центральной частях Таганрогского залива (рис. 4). В целом можно считать, что от начала наблюдений к 2017 г. комплексное загрязнение тяжелыми металлами и мышьяком донных осадков Азовского моря понизилось в среднем в 2,6 раза.

Накопление тяжелых металлов и мышьяка в гидробионтах. В течение длительного периода проводится контроль за уровнем накопления тяжелых металлов и мышьяка в органах и тканях ценного промыслового вида Азовского моря судака *Sander*

luciperca. К сожалению, в современный период наблюдается практически полная деградация дикого стада судака, вылов полноценного производителя становится все большей проблемой. Естественно, антропогенное загрязнение водоема не основная причина сложившейся ситуации, тем более в настоящее время необходимо уберечь и сохранить то, что осталось, всесторонне изучив все аспекты проблемы.

С 1991 по 2016 гг. концентрация мышьяка в органах и тканях судака менялась в диапазоне от 0,1 до 9,7 мг/кг сырой массы; наиболее высокие концентрации зафиксированы в печени рыб, выловленных в 1992 и 1997 гг. В мышцах и печени самцов, выловленных в осенний период 1991 и 2004 гг. в Азово-Кубанском районе моря, концентрации кадмия превышали допустимый уровень примерно в 2 и 4 раза соответственно. В весенний период 1992 г. в том же районе моря концентрации свинца превышали ДУ в печени самок в 3,7 раза, в гонадах самцов — примерно в 2,0 раза; а осенью 1991 г. в печени самцов — примерно в 2,0 раза. В рассматриваемый период был зафиксирован единичный случай превышения ДУ концентраций ртути в 1,7 раза осенью 1991 г. В период с 1986 по 2005 гг. концентрация ртути на большей части акватории моря систематически и существенно превышала ПДК, что, по-видимому, и определило аккумуляции этого элемента в органах и тканях судака практически на одном уровне — примерно 0,3 мг/кг (положительная корреляция достоверно установлена) (Богдан, Немова, 2003). ВОЗ рассматривает ртуть в качестве одного из десяти основных химических веществ, представляющих значительную проблему. Являясь типичным кумулятивным ядом, ртуть оказывает токсическое воздействие на нервную, пищеварительную и иммунную системы гидробионтов. Рыбы способны накапливать органические соединения ртути в концентрациях, значительно превышающих ее содержание в воде и низшем звене трофической цепи. Места преимущественного накопления ртути — мышцы и печень (Федоненко, Есипова, 2004).

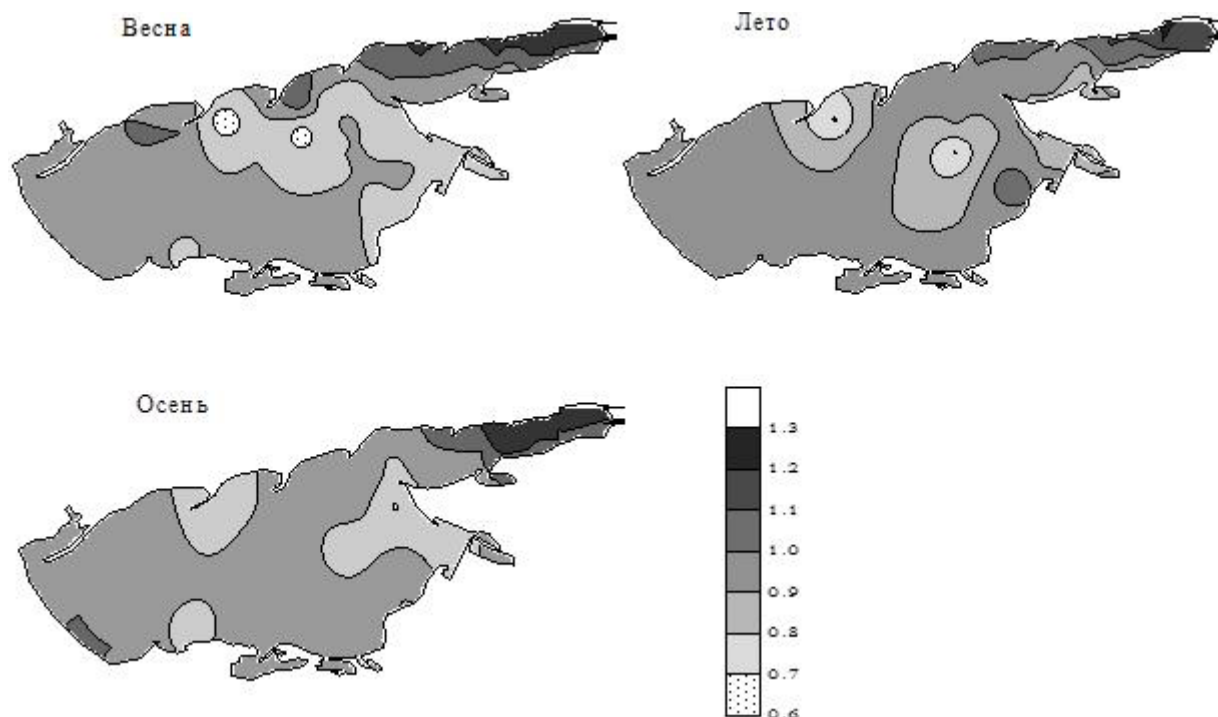


Рис. 4. Пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря в различные сезоны 1991–2017 гг., сумма кратностей средних характерных концентраций.

До 1/4 от общего количества ртути находится в мышечной ткани рыб в виде метильных соединений. В гидробионтах степень концентрации этого элемента возрастает в ряду фитофаги→бентофаги→хищники (Фрумин, Жаворонкова, 2003), а также с увеличением возраста рыб.

В целом период 1991–1996 гг. характеризуется устойчивым существенным понижением уровней накопления мышьяка, свинца, кадмия и ртути в органах и тканях судака. В последующие годы (по 2016 включительно) концентрации этих элементов практически не менялись, оставаясь примерно на одном, довольно низком уровне (рис. 5), а данная тенденция полностью соответствует распределению контролируемых тяжелых металлов в водной толще Азовского моря.

В тот же период содержание свинца в органах и тканях пиленгаса *Liza haematocheilus* в среднем составляло 0,05–0,1 мг/кг, более высокие концентрации (~ 0,25 мг/кг сырой массы) обнаружены только в мышцах рыб, выловленных

в 2007 г. в Азово-Кубанском районе моря. За весь период наблюдений был зафиксирован единичный случай превышения ДУ концентраций кадмия в 13 (!) раз в мышцах самок, выловленных в осенний период 2004 г. в Соловьевском гирле. Растворимые соединения кадмия крайне токсичны для гидробионтов, они обладают местно-раздражающим действием. При остром отравлении хлористым кадмием возникает гиперплазия и распад респираторного эпителия жабр, эпидермиса кожи, некробиоз кишечника и проксимальных канальцев почек, гемопоэтической ткани. Хроническая интоксикация кадмием выражается замедлением роста и деформацией позвоночника рыб. Установлен синергизм кадмия и меди, кадмия и цинка. В целом в течение всего времени наблюдений статистически достоверной закономерности в увеличении либо понижении уровней накопления свинца и кадмия в органах и тканях пиленгаса не отмечено (рис. 5); концентрации мышьяка и ртути не превышали 1,00 и 0,11 мг/кг соответственно, что примерно в пять раз ниже гигиенического норматива.

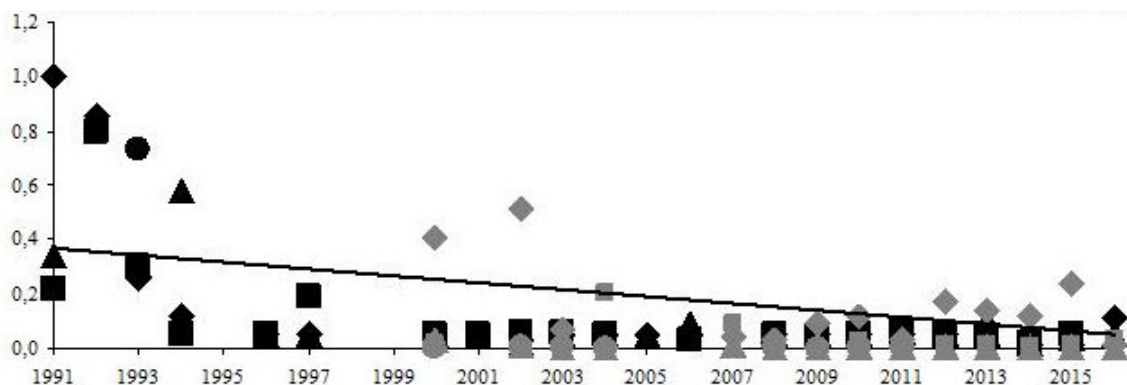


Рис. 5. Средние концентрации свинца в органах и тканях судака ((♦) — печень, (■) — гонады, (▲) — мышцы, (●) — жабры) и кадмия в органах и тканях пиленгаса ((♦) — печень, (■) — гонады, (▲) — мышцы, (●) — жабры), выловленных в Азовском море в 1991–2016 гг., мг/кг сырой массы, ($\rho = 0,95$).

В период наблюдений 1993–2015 гг. содержание мышьяка в органах и тканях камбалы-калкана *Scophthalmus maeoticus* менялось в диапазоне от 0,31 до 12,00 мг/кг сырой массы с максимумом в 2005 г. в печени рыб. Концентрации не критичные, но достаточные для токсического воздействия. Рыбы могут быть угнетены и малоподвижны, при длительном хроническом влиянии наступает истощение и анемия (Заботкина, Лапирова, 2003). Патоморфологические изменения характеризуются дистрофией респираторного эпителия, водяночно-жировой дистрофией и некробиозом печеночных клеток и эпителия канальцев почек. За весь период наблюдений зафиксировано два случая превышения ДУ концентраций свинца — в 1,3 и ~ 2,0 раза в мышцах самцов и самок соответственно, выловленных в весенний период 1993 и 1994 гг. в Азово-Кубанском районе моря. Следует отметить, что в этот период концентрации свинца в воде Азовского моря также были повышенными (в ~ 1,5 раза выше средне-многолетних показателей). Уровни накопления кадмия и ртути в органах и тканях камбалы-калкана в 1993–2000 гг. были низкими и не превышали 0,16 мг/кг и 0,10 мг/кг сырой массы соответственно, а в современный период (2010–2017 гг.) еще больше понизились и обычно фиксируются на уровне предела обнаружения. Для свинца и мышьяка подобная тенденция не прослеживается, уровни их на-

копления в органах и тканях камбалы-калкана полностью отражают динамику среднегодовых концентраций в воде и донных осадках Азовского моря.

Оценка уровней накопления тяжелых металлов в органах и тканях сельди *Alosa immaculata* проводится в ФГБНУ «АзНИИРХ» с 2000 г. В течение всего периода наблюдений концентрации ртути и кадмия были низкими и не превышали 0,10 и 0,07 мг/кг сырой массы соответственно. Весной 2008 г. зафиксирован единичный случай превышения ДУ свинца примерно в два раза в печени самок, выловленных в Азово-Кубанском районе моря. Более высокие концентрации свинца (на уровне 0,8 ДУ) отмечались в органах и тканях сельди, выловленной в Керченском предпроливье в 2006 г., в остальные годы наблюдений концентрации в среднем не превысили 0,2 мг/кг вне зависимости от анализируемого органа (ткани).

Бытует мнение, что бычки *Gobiidae*, как маломигрирующий вид, могут быть своеобразным индикатором уровня загрязнения водоема. Однако, согласно данным ФГБНУ «АзНИИРХ», в период с 1990 по 2011 гг., когда уровень загрязнения моря тяжелыми металлами был повышенным, концентрация ртути в мышцах и печени бычков не превысила 0,1 мг/кг, кадмия — 0,13 мг/кг, свинца — 0,6 мг/кг, мышьяка — 2,8 мг/кг сырой массы. И, напротив, начиная с 2012 г. в

мышцах и печени бычков практически ежегодно фиксируются более высокие концентрации этих элементов. На текущий момент наиболее высокие за весь период наблюдений концентрации ртути, мышьяка, свинца и кадмия зафиксированы в печени бычков, выловленных летом 2016 г. в Азово-Кубанском районе моря.

Содержание мышьяка в органах и тканях тарани *Rutilus rutilus* в течение всего периода наблюдений менялось в интервале от 0,19 до 24,00 мг/кг сырой массы с максимумом в печени самцов, выловленных весной 1997 г. в Азово-Кубанском районе; содержание ртути и кадмия колебалось около 0,10 и 0,14 мг/кг соответственно. У самок и самцов тарани, выловленных весной 1992 г. в Таганрогском заливе по траверзу Ейского лимана и в прилиманских акваториях Ахтарского и Большого Карпиевского лиманов, концентрация свинца в печени и гонадах превышала ДУ в 1,3–3,3 раза. В печени самок тарани, выловленных в весенний период 2008 г. в Ясенском заливе, концентрация свинца превышала ДУ в 4,2 раза. Свинец проникает в организм гидробионтов главным образом через органы дыхания и пищеварения. Неорганические его соединения нарушают обмен веществ, органические же при биометилировании образуют крайне токсичный тетраметилсвинец. При отравлении рыбы свинцом характерно потемнение хвостового стебля и искривление тела, его растворимые соединения отрицательно воздействуют на кровеносную, пищеварительную и выделительную системы рыб.

В период с 1993 по 2004 гг. оценивали уровни накопления тяжелых металлов в органах и тканях леща *Abramis brama*. В проанализированных биологических образцах содержание мышьяка менялось в диапазоне от 0,31 до 12,00 мг/кг, кадмия — от 0,01 до 0,13 мг/кг с максимумом в печени рыб, выловленных в осенний период 2004 г. в Курчанском лимане. Концентрации свинца и ртути в течение всего периода наблюдений не превышали соответственно 0,62 и 0,10 мг/кг сырой массы.

Согласно полученным за длительный период исследований данным, по величине уровня накопления тяжелых металлов и мышьяка органы и ткани крупных видов рыб Азовского моря располагаются в следующем порядке: печень → гонады → мышцы. От начала периода наблюдений к 2017 г. концентрации мышьяка, свинца и кадмия во всех типах анализируемого биоматериала постепенно понижались, а ртути — практически не менялись.

На сегодняшний день тюлька *Clupeonella cultriventris* и хамса *Engraulis encrasicolus* стали практически основной промысловой рыбой Азовского моря. В течение всего периода наблюдений концентрация ртути в мышцах тюльки и хамсы не превышала 0,1 мг/кг, концентрация кадмия изменялась в диапазоне от 0,005 до 0,073 мг/кг, мышьяка — от 0,16 до 2,90 мг/кг сырой массы, что значительно ниже норматива. Единственный случай превышения ДУ концентраций свинца в 2,2 раза зафиксирован в мышцах хамсы, выловленной весной 1994 г. в восточном районе моря по траверзу косы Ачуево (вероятно, в тот период хамса еще относилась к кормовой рыбе). Наиболее высокие концентрации тяжелых металлов и мышьяка зафиксированы в тюлке, выловленной летом 1995 г. в центральном районе собственно моря.

В период 2000–2010 гг. периодически оценивали содержание тяжелых металлов в ряде промысловых и кормовых видов рыб, нагуливающих жир в распресненных водах р. Кубань акваториях Курчанского и Ахтарского лиманов рыб (карась, рыбец, сазан, щука, чехонь, сом, толстолобик, барабулька, ставрида). Концентрация свинца в органах и тканях данной категории рыб не превышала 0,96 мг/кг, кадмия — 0,13 мг/кг, ртути — 0,11 мг/кг, мышьяка — 13 мг/кг сырой массы. Наиболее высокое содержание тяжелых металлов и мышьяка зафиксировано в печени толстолобика и сазана, выловленных осенью 2004 г. в Курчанском лимане.

Русский осетр *Acipenser gueldenstaedtii* относится к особо ценным промысловым видам рыб. Мониторинг тяжелых

металлов в мышцах, печени и гонадах осетра проводился ФГБНУ «АзНИИРХ» в течение длительного времени (1990–2006 гг.). Концентрации кадмия и ртути в течение всего периода наблюдений были низкими и не превысили 0,031 и 0,047 мг/кг соответственно; концентрации мышьяка варьировали в диапазоне от 0,12 до 28,00 мг/кг сырой массы. Зафиксировано два случая превышения ДУ свинца в 1,6 раза в печени осетра у самки, выловленной в Курчанском лимане летом 1994 г., и в 1,4 раза у самца, выловленного весной 1997 г. в Темрюкском заливе. Севрюга *Acipenser stellatus*, как и осетр, также относится к ценным промысловым видам рыб. Накопление тяжелых металлов в органах и тканях севрюги изучали в 1994–2003 гг. Содержание мышьяка в мышцах, печени и гонадах севрюги изменялось в диапазоне от 0,24 до 16,00 мг/кг; концентрации свинца, ртути и кадмия не превысили 0,35, 0,13 и 0,08 мг/кг сырой массы соответственно, что ниже ДУ. Наиболее высокие уровни накопления тяжелых металлов и мышьяка зафиксированы в печени и икре севрюги, выловленной в весенний период 2000 г. в Курчанском лимане. В последующие годы исследования были вынужденно прекращены из-за отсутствия биологического материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 30 лет наблюдений экосистема Азовского моря претерпела различные по длительности и интенсивности периоды увеличения и снижения антропогенной нагрузки. В отдельные годы, когда уровень промышленного производства был достаточно высоким (1986–1991 гг.), в водах моря отмечалось значительное число случаев превышения ПДК меди, ртути, железа и марганца; концентрации свинца, кадмия и ртути превышали ДУ в органах и тканях пиленгаса, сельди, тарани, камбалы-калканы, хамсы, осетра и судака.

В настоящее время загрязнение вод моря тяжелыми металлами понизилось более чем в 10 раз, донных осадков — более чем в

5 раз. Уровни накопления тяжелых металлов и мышьяка в органах и тканях различных видов промысловых рыб снизились до тех концентраций, когда их воздействие на физиологический статус стало незначительным, и в настоящее время они находятся в пределах видовой нормы аккумуляции. Из всех проанализированных видов рыб Азовского моря наиболее значимое понижение уровня накопления тяжелых металлов и мышьяка в мышцах отмечено у судака, хамсы и тюльки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитические методики для контроля качества пищевых продуктов и продовольственного сырья. Показатели безопасности. Ч. 1. М.: Перо, 2014. 232 с.

Богдан В.В., Немова Н.Н. Изменение метаболизма рыб при накоплении ртути // Тез. докл. Междунар. молодеж. конф. «Экологические проблемы бассейнов крупных рек». Тольятти, 2003. С. 33.

Добровольский В.В. Роль гуминовых кислот в формировании массопотоков тяжелых металлов // Почвоведение. 2004. № 1. С. 32–39.

Заботкина Е.А., Лапирова Т.Б. Влияние тяжелых металлов на иммунофизиологический статус рыб // Успехи современной биологии. 2003. Т. 123. № 4. С. 401–408.

Зубкова Н.Н. Закономерности накопления микроэлементов и металлов в органах и тканях карповых рыб // Академику Л.С. Бергу — 125 лет. Сб. науч. статей. Бендеры: Экол. об-во «БИОТИСА», 2001. С. 69–73.

Иванов Г.И., Пономаренко Т.В. Тяжелые металлы в экосистеме Баренцева моря // Тез. докл. Междунар. конф. «Современные проблемы океанологии шельфовых морей России». Ростов н/Д, 2002. С. 84–88.

Качество поверхностных вод Российской Федерации. 2003 г. СПб.: Гидрометеопиздат, 2005. 425 с.

Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Корраблина И. В. и др. Корреляция содержания тяжелых металлов в различных компонентах

экосистемы Азовского моря // Труды международного биотехнологического центра МГУ. М.: Спорт и культура, 2004. С. 114.

Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. 324 с.

Леонова Г.А. Оценка современного экологического состояния озер Алтайского края по биогеохимическим критериям // Электрон. журн. «Исследовано в России». 2005. С. 954–972.

Методика выполнения измерений массовой доли кадмия в пробах донных отложений и почв методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией. ФР 1.31.2007.03104. Ростов-на-Дону: Вираз, 2006. 11 с.

Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах гидробионтов методом беспламенной атомной абсорбции. ФР 1.31.2015.21649. Там же. 2014. 14 с.

Методика выполнения измерений массовых долей алюминия, бария, ванадия, железа, кобальта, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка и серы (общей) в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом рентгенофлуоресцентного анализа. ФР 1.31.2006.02634. Там же. 2006. 12 с.

Методика выполнения измерений массовых долей кадмия, меди, свинца и цинка в пробах гидробионтов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией. ФР 1.31.2007.04014. Там же. 2006. 12 с.

Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, серебра, стронция, сурьмы, таллия, хрома и цинка в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод и массовых концентраций бериллия и лития в пробах природных (пресных) и очи-

щенных сточных вод методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией. ФР 1.31.2005.01514. Там же. 2005. 17 с.

Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации общей ртути в донных отложениях методом беспламенной атомной абсорбции. РД 15-226-91. Ростов н/Д: АзНИИРХ, 1990. 10 с.

Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации ртути в водах методом атомной абсорбции в холодном паре. РД 52.24.479-2008. Ростов н/Д: Росгидромет; ГУ ГХИ, 2008. 25 с.

Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: ВНИРО, 2011. 257 с.

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

Перевозников М.А., Богданова Е.А. Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. СПб.: ГОСНИОРХ, 1999. 228 с.

Соколов Л.И., Пегасов В.А., Шатуновский М.И. и др. Рыбы и мегаполис: состояние и проблемы // Матер. науч.-практ. конф. «Животные в городе». М., 2000. С. 61.

Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // Астрахан. вестн. экол. образования. 2013. № 1 (23). С. 182–192.

Федоненко Е.В., Есипова Н.Б. Некоторые аспекты физиолого-экологической оценки рыб с различным типом питания // Матер. Междунар. конф. «Современные проблемы физиологии и биохимии водных организмов». Петрозаводск, 2004. С. 137.

Фруммин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионтов // Экол. химия. 2003. № 2. С. 93–96.

HEAVY METALS IN THE ECOSYSTEM OF THE AZOV SEA

© 2018 г. I.V. Korablina, M.V. Sevostyanova, T. O. Barabashin,
J.V. Gevorgyan, N.I. Katalevsky, A.I. Evseeva

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

Average data are presented on the content of heavy metals in the water, sediments and commercial fishes of the Azov Sea over a 30-year period. The assessment is done in accordance with the Russian regulations. Particular attention is given to the years distinguished by highest concentrations of heavy metals in the main elements of the ecosystem. Comprehensive pollution of water and bottom sediments of the Azov Sea assessed by the use of such integral characteristics as maximum permissible concentrations and the average characteristic concentrations has been considered. Accumulation of metals in organs and tissues of fish has been correlated with the concentrations of elements in water and bottom sediments. The potential effect of high and low concentrations of metals on aquatic organisms has been assessed. The probable effects of heavy metals on the organism of fish are described.

Keywords: Azov Sea, heavy metals, arsenic, concentration, substance, the levels of accumulation, sediment, fish.