

УДК 551.464.618(262.5+262.54)

В.И. Рябушко¹, А.Ф. Козинцев², А.М. Тоичкин³

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ПРИБРЕЖЬЕ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА (ЧЕРНОЕ И АЗОВСКОЕ МОРЯ)

Металлоид мышьяк при повышенных концентрациях представляет опасность из-за способности вызывать острые и хронические токсические воздействия на организмы, в связи с чем его необходимо рассматривать как важный загрязнитель. Цель работы – исследование распределения мышьяка в воде, донных осадках и мягких тканях мидии *Mytilus galloprovincialis* в прибрежных акваториях Крымского полуострова в Черном и Азовском морях. Отбор проб воды, донных осадков и моллюсков проведены в 2016–2018 гг. в период рейсов НИС «Профессор Водяницкий». Анализ концентрации мышьяка в минерализате раствора проводили методом инверсионной вольтамперометрии с использованием анализатора АВА-3. Средние значения концентраций мышьяка можно расположить в порядке убывания по районам исследований: Ялтинский залив > взморье г. Севастополя > м. Тарханкут, Каламитский залив, Ласпинская бухта > акватории г. Алушта и Карадагского заповедника, Феодосийский залив, Керченский пролив, Азовское море, прибрежные воды северо-западного побережья Кавказа > Каркинитский залив. На взморье г. Севастополя и в Ялтинском заливе в воде зафиксировано превышение ПДК мышьяка в 2,0–3,5 раза. В донных осадках максимальное содержание мышьяка отмечено в районах южного берега Крыма от Ласпинской бухты до акватории Карадагского заповедника, превышающее допустимый уровень концентрации (ДК) мышьяка в 2–4 раза. Минимальная концентрация мышьяка зафиксирована в мидии из Каламитского залива и взморья г. Севастополя, максимальная – в Каркинитском заливе и у м. Тарханкут. Концентрация мышьяка в моллюсках почти на порядок ниже ПДК, установленных для пищевых продуктов. По этому показателю мидии, выращиваемые в акваториях Крымского побережья, пригодны в пищу. Широкая вариабельность содержания мышьяка в среде не приводит к значительному накоплению токсиканта в мягких тканях мидии.

Ключевые слова: мышьяк, донные отложения, мидия *Mytilus galloprovincialis*, внутренние моря, акватория

Введение. Металлоид мышьяк при повышенных концентрациях представляет опасность из-за способности вызывать острые и хронические токсические воздействия на организмы, в связи с чем его необходимо рассматривать как важный загрязнитель [Smedley, Kinniburgh, 2002; Akter et al., 2005]. Международное агентство по изучению рака Всемирной организации здравоохранения классифицирует соединения мышьяка как канцерогенные для человека [International ..., 2012]. Изучение распределения As в компонентах экосистем морского побережья, где расположены города, промышленные, судоремонтные и сельскохозяйственные предприятия, является важным направлением мониторинговых исследований. Прибрежные районы Крымского полуострова являются зоной интенсивного природопользования, поэтому комплексные исследования распределения As в воде, донных осадках и видах-биоиндикаторах могут дать представление об антропогенном воздействии на морские акватории Крыма. Двустворчатые моллюски мидии уже более 40 лет являются общепризнанными объектами для мониторинговых исследований загрязнения морской среды поллютантами в соответствии с

Международной программой «International Mussel Watch», которая не потеряла актуальность до наших дней [Goldberg, 1975; Христофорова, 1989; Rainbow, Phillips, 1993; Beliaeff et al., 1997; Goldberg, Bertine, 2000; Farrington et al., 2016; Рябушко и др., 2017а,б; Beyer et al., 2017; Azizi et al., 2018]. Используя данные о концентрации As в среде и моллюсках-биоиндикаторах, можно дать оценку состояния исследуемых акваторий по этому токсичному элементу.

Цель работы – исследование пространственного распределения мышьяка в воде, донных осадках и мягких тканях мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam., широко распространенного двустворчатого моллюска в прибрежных акваториях Крымского полуострова в Черном и Азовском морях.

Материалы и методы исследований. Отбор проб моллюсков и донных осадков проведен в 2016–2018 гг. в период рейсов НИС «Профессор Водяницкий» дночерпателями «ОКЕАН-50» и «Бокс-корер», воды – кассетой батометров «Rozetta» на 256 станциях (рис. 1). Количество станций отбора проб: воды – 107, донных осадков – 128, моллюсков *Mytilus galloprovincialis* – 21 на глубинах от 20 до 106 м. Ткани мидии удаляли из ракови-

¹ Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, Отдел аквакультуры и морской фармакологии, докт. биол. н., гл. науч. с.; e-mail: rabushko2006@yandex.ru

² Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, Отдел аквакультуры и морской фармакологии, канд. биол. н., науч. с.; e-mail: armog33@mail.ru

³ Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН, Отдел аквакультуры и морской фармакологии, вед. инженер; e-mail: toichkin80@mail.ru



Рис. 1 Станции отбора проб

Fig. 1. Sampling stations

ны и высушивали при температуре 105°C. Массу мягких тканей мидии измеряли до и после высушивания. Массу сырых тканей определяли взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0,01 г, сухих тканей – с точностью до 0,001 г. Подготовку проб для определения концентрации мышьяка в них осуществляли методом сухого сжигания образцов в муфельной печи согласно [ГОСТ 26929-94]. Анализ концентрации As в минерализате раствора проводили методом инверсионной вольтамперометрии с использованием анализатора АВА-3 [Методика ..., 2017]. Определение массовой концентрации ионов мышьяка в пробах проведено с использованием метода добавок градуировочных растворов As, полученных из стандартного образца концентрацией 1,0 мг/л. Погрешность определения As в воде составляет 40%, в грунте – 10%, в мягких тканях – 15% при доверительной вероятности $P=0,95$. Пределы воспроизводимости R (%) при $P=0,95$ равны для воды – 35%, в грунте – 25%, в мягких тканях – 26%. Концентрацию мышьяка в моллюсках выражали в мкг на 1 г сухой массы. Для сравнения полученных данных с нормой предельно допустимых концентраций (ПДК) [Технический регламент ..., 2011] концентрацию As рассчитывали в мкг на 1 г сырой массы, используя коэффициент перехода от сырой массы к сухой, который для мягких тканей мидий, в среднем, равен 5,3 [Козинцев, 2006].

Результаты исследований и их обсуждение.
Мышьяк в морских водах. Черное море в целом не является водоемом рыбохозяйственного назначения, но для оценки качества прибрежных вод можно использовать данные по нормативам ПДК и безопасных уровней вредных веществ, растворенных в воде, влияющих на гидробионты [Приказ ..., 2018]. ПДК мышьяка в морской воде по этим нормативам составляет 10 мкг/л.

Следует отметить, что концентрации As в прибрежных водах Крыма имеют большой разброс значений и зачастую не повторяются в разных рейсах

в одних и тех же точках отбора проб. По содержанию As в воде Крымское побережье от Каркинитского залива до Азовского моря можно разделить на три группы акваторий (рис. 2).

Самые низкие концентрации As отмечены в Каркинитском заливе: от 1,1 до 2,9 мкг/л при среднем значении $1,6 \pm 0,3$ мкг/л. Столь низкие показатели содержания As в воде обусловлены, вероятно, резким снижением хозяйственной активности в этом регионе после перекрытия Северокрымского канала. В акватории м. Тарханкут концентрации As в воде варьировали от 3,2 до 18,3 мкг/л, в среднем – $10,0 \pm 3,0$ мкг/л. В Каламитском заливе и Ласпинской бухте концентрации As имели близкие или немного превышающие ПДК значения: от 1,7 до 23,4 мкг/л, в среднем – $9,0 \pm 3,0$ мкг/л.

Наибольшее влияние на содержание As в морской воде оказывают прибрежные города. На взморье г. Севастополя его концентрации варьировали от 2,6 до 38,8 мкг/л, составляя, в среднем, $16,4 \pm 9,9$ мкг/л. Сходные значения были получены нами ранее при изучении гидрохимических характеристик воды морской фермы по выращиванию моллюсков в Карантинной бухте близ г. Севастополя, где содержание As варьировало в диапазоне от 4,3 до 16,7 мкг/л [Рябушко и др., 2017a]. В Ялтинском заливе соответствующие показатели изменялись от 7,7 до 97,0 мкг/л, в среднем – $36,4 \pm 12,7$ мкг/л. Максимально высокое содержание As обнаружено в районе расположения глубоководного выпуска хозяйственно-бытовых и сточных вод г. Ялты (превышение ПДК почти в 10 раз).

Для акваторий Карадагского заповедника, Феодосийского залива, Керченского пролива, северо-западного побережья Кавказа и Азовского моря концентрации As имеют близкие значения: от $4,7 \pm 1,8$ до $8,1 \pm 2,2$ мкг/л, практически не превышающие ПДК. В целом прибрежные воды Крымского полуострова можно расположить в порядке убывания в них средних значений концентраций As: Ялтинский залив, взмо-

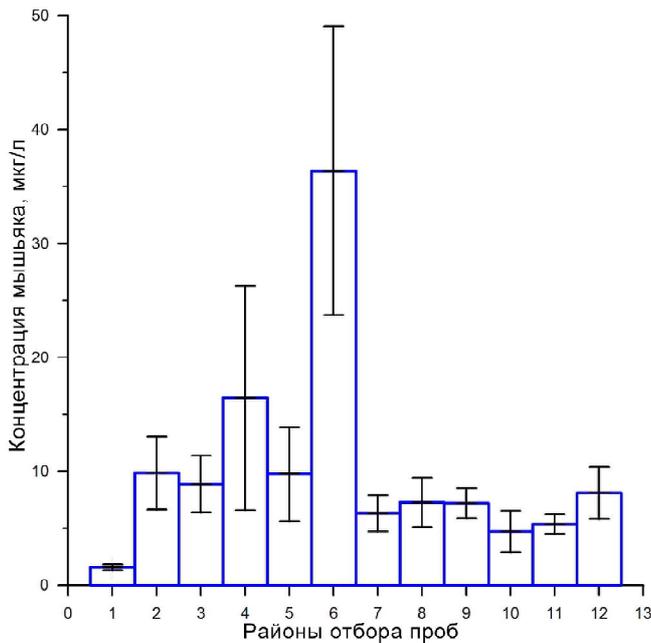


Рис. 2. Концентрация мышьяка в воде: 1 – Каркинитский залив, 2 – м. Тарханкут, 3 – Каламитский залив, 4 – взморье г. Севастополя, 5 – Ласпинская бухта, 6 – Ялтинский залив, 7 – акватория г. Алушта, 8 – акватория Карадагского заповедника, 9 – Феодосийский залив, 10 – Керченский пролив, 11 – Азовское море, 12 – северо-западное побережье Кавказа. На гистограммах приведены доверительные интервалы, содержащие ошибку среднего

Fig. 2. Arsenic concentration in sea water: 1 – Karkinit Bay, 2 – Cape Tarhankut, 3 – Kalamita Bay, 4 – Seaside of Sevastopol, 5 – Laspi Bay, 6 – Yalta Gulf, 7 – Seaside of Alushta, 8 – Seaside of Karadag nature reserve, 9 – Feodosiya Gulf, 10 – Kerch Strait, 11 – Sea of Azov, 12 – Northwestern seaside of Caucasus. The histograms show confidence intervals including the error of mean

рье г. Севастополя > м. Тарханкут, Каламитский залив, Ласпинская бухта, акватории г. Алушта и Карадагского заповедника, Феодосийский залив, Керченский пролив, Азовское море, прибрежные воды северо-западного побережья Кавказа > Каркинитский залив. Таким образом, антропогенное влияние, вероятно, является наиболее существенным фактором в распределении As в прибрежных водах Крыма.

Если сравнить наши данные со средними значениями концентрации мышьяка в прибрежной (1,3 мкг/л) и центральной частях (1,4 мкг/л) Черного моря [Митропольский и др., 1982; Митропольский и др., 2006], то видно, что в водах Крыма содержание As (около 10 мкг/л) в несколько раз выше. Высокие концентрации металлоида в прибрежье в большей степени связаны, возможно, с антропогенным влиянием и локальными вариациями содержания элемента в водной среде, чем с повышением общего пула As в море. Причина локальных вариаций может быть также связана с характером течений в прибрежной части моря, например, с апвеллингом, то есть подъемом глубинных вод к поверхности. Кроме того, сгонно-нагонные явления, наряду с апвеллингом, создают разнообразные течения, изменяя тем самым степень загрязненности вод в

прибрежных районах моря. Таким образом, концентрация As в воде остается на относительно безопасном уровне для организмов, лишь в некоторых акваториях побережья локально превышая ПДК.

Мышьяк в донных отложениях. Более консервативным показателем длительного воздействия токсикантов на окружающую среду является их содержание в донных осадках. По международным нормам, так называемым «голландским листам», допустимый уровень концентрации (ДК) мышьяка в донных отложениях водоемов составляет 29 мкг/г_{сух} [Neue ..., 1995]. По концентрации мышьяка в донных отложениях все акватории побережья Крыма можно разделить на три группы (рис. 3).

Первая группа – от Каркинитского залива до взморья г. Севастополя, где концентрации As статистически достоверно не различаются, заведомо ниже ДК и имеют близкие значения (от $18,91 \pm 2,21$ до $21,79 \pm 3,58$ мкг/г_{сух}). Для второй группы – южного берега Крыма от Ласпинской бухты до акватории Карадагского заповедника – концентрации мышьяка в 2–4 раза превышают ДК (от $39,57 \pm 7,68$ до $96,04 \pm 8,77$ мкг/г_{сух}). Феодосийский залив, Керченский пролив и Азовское море составляют третью

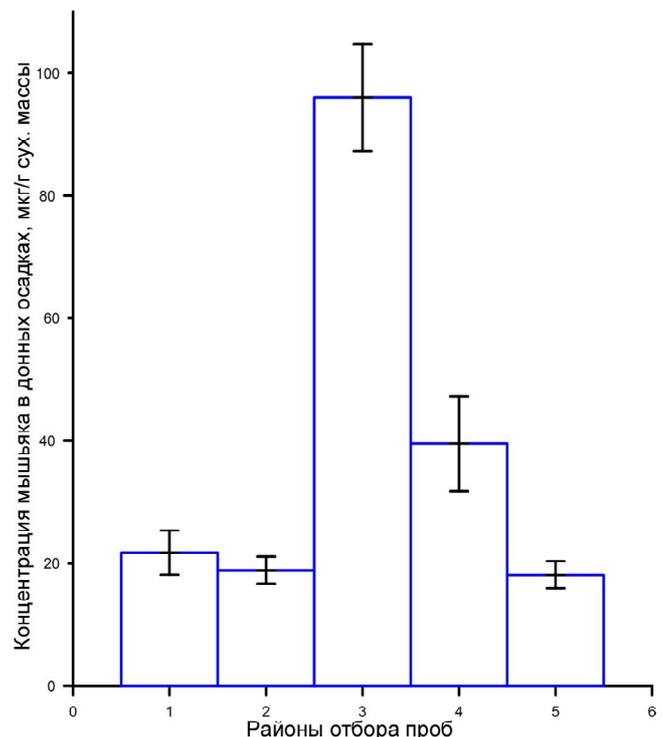


Рис. 3. Концентрация мышьяка в донных отложениях: 1 – Каркинитский залив, м. Тарханкут; 2 – Каламитский залив, взморье г. Севастополя; 3 – Ласпинская бухта; 4 – Ялтинский залив, акватории г. Алушта и Карадагского заповедника; 5 – Феодосийский залив, Керченский пролив, Азовское море. На гистограммах приведены доверительные интервалы, содержащие ошибку среднего

Fig. 3. Arsenic concentration in bottom sediments: 1 – Karkinit Bay, Cape Tarhankut, 2 – Kalamita Bay, Seaside of Sevastopol, 3 – Laspi Bay; 4 – Yalta Gulf, Seaside of Alushta, Seaside of Karadag nature reserve; 5 – Feodosiya Gulf, Kerch Strait, the Sea of Azov. The histograms show confidence intervals including the error of mean

группу, в которой концентрации As имеют уровни, сходные с первой группой ($18,16 \pm 2,22$ мкг/г_{сух}). Следует отметить, что в большинстве случаев отбор проб донных осадков на станциях, где были зафиксированы превышения допустимого уровня концентрации As, осуществляли с глубины более 40 м.

По нашим данным, концентрация As в донных отложениях Крымского шельфа от Каркинитского залива до Азовского моря варьирует в пределах от 10,5 до 117,3 мкг/г_{сух}. Для рыхлых грунтов Крымского побережья ранее установлены границы изменения содержания As – 0,02 – 130 мкг/г_{сух} [Игнатова и др., 2005; Романов и др., 2007; Котельянец, Коновалов, 2008; 2012; Овсяный и др., 2009; Котельянец и др., 2017; Рябушко и др., 2017а; Тихонова и др., 2018]. В целом по Черному морю содержание As в верхнем слое донных отложений варьирует от 2,3 до 145 мкг/г_{сух} [Митропольский и др., 1982].

Прибрежные донные отложения Крымского полуострова по средним значениям концентраций As в них можно расположить в порядке убывания по районам исследований: Ласпинская бухта > Ялтинский залив > Каркинитский залив, м. Тарханкут, Каламитский залив, взморье г. Севастополя, акватория Карадагского заповедника, Феодосийский залив, Керченский пролив, Азовское море. Высокие концентрации As в грунте Ласпинской бухты могут быть обусловлены разгрузкой субмаринных пресных вод на южном берегу Крыма, либо выносом природного As вместе со струйными газовыделениями, которые присутствуют в этом регионе [Артемов и др., 2018]. Но это только предположение, требующее аналитического подтверждения.

As в мягких тканях мидий. Для морских организмов, в том числе двусторчатых моллюсков, используемых в пищевых целях, разработаны нормативы ПДК токсикантов, в частности As. По данным Технического регламента Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011), ПДК мышьяка в продовольственном сырье для моллюсков составляет 5 мкг/г сырой массы [Технический регламент ..., 2011].

Диапазон изменения концентраций As в мидиях, собранных на шельфе Крымского полуострова, составляет от 0,66 до 8,20 мкг/г_{сух} или в пересчете на сырую массу – от 0,132 до 1,64 мкг/г_{сыр}, что значительно меньше ПДК. В среднем, уровень концентрации As в мягких тканях мидий составляет $2,59 \pm 0,83$ мкг/г_{сух}. Минимальное значение средних концентраций As зафиксировано в мидии из Каламитского залива и взморья г. Севастополя ($1,84 \pm 0,28$ мкг/г_{сух}), максимальное – в Каркинитском заливе и у м. Тарханкут ($3,58 \pm 0,39$ мкг/г_{сух}) (рис. 4). Концентрации As в мидии из марихозяйства, расположенного в Карантинной бухте (г. Севастополь), составляет в среднем $2,89 \pm 0,12$ мкг/г_{сух}, что почти в 9 раз ниже ПДК для морепродуктов [Рябушко и др., 2017а]. Концентрации As в мягких тканях мидий, отобранных в районе г. Геленджик, составляют $6,03 \pm 1,15$ мкг/г_{сух} [Романов и др., 2007]. Турецкие ученые установили, что концентрации As

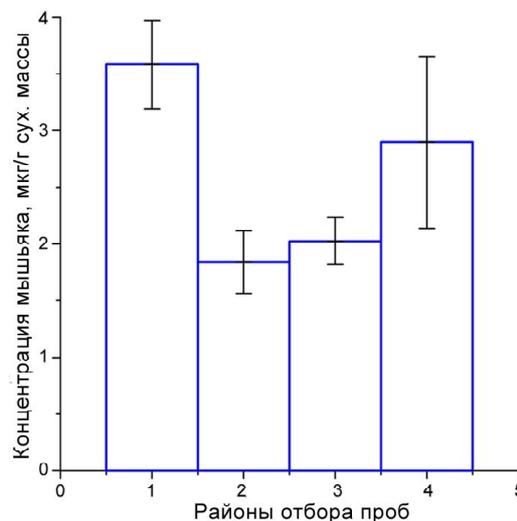


Рис. 4. Концентрация мышьяка в мягких тканях мидий: 1 – Каркинитский залив, м. Тарханкут; 2 – Каламитский залив, взморье г. Севастополя; 3 – акватория г. Алушта, м. Опук и Карадагского заповедника; 4 – Керченский пролив. На гистограммах приведены доверительные интервалы, содержащие ошибку среднего

Fig. 4. Arsenic concentration in the soft tissues of mussels: 1 – Karkinit Bay, Cape Tarhankut, 2 – Kalamita Bay, Seaside of Sevastopol, 3 – Seaside of Alushta, Cape Opuk, Seaside of Karadag nature reserve, 4 – Kerch Strait. The histograms show confidence intervals including the error of mean

в мягких тканях мидий изменяются от 2,64 до 3,57 мкг/г_{сух} [Тере, Süer, 2016].

Таким образом, концентрации As в мидиях Черного моря, в том числе и у обитателей Крымского побережья, не превышают ПДК As в моллюсках, отнесенных к пищевой продукции. Исходя из этих данных, можно утверждать, что мидии, культивируемые у берегов Крыма, пригодны в пищу по концентрации такого токсичного элемента, как мышьяк. Тем не менее, в некоторых районах, в том числе в акваториях крупных городов, концентрации As в морской воде и донных осадках могут достигать высоких значений из-за интенсивной антропогенной нагрузки. Поэтому в этих регионах, особенно в Ласпинской бухте и Ялтинском заливе, необходим дальнейший мониторинг загрязнения биоты и среды токсикантами, в том числе и мышьяком.

Выводы:

– в водах Крымского полуострова концентрации мышьяка имеют значительную вариабельность. В Каркинитском заливе его содержание в 3–10 раз ниже ПДК. На взморье г. Севастополя и в Ялтинском заливе в воде в среднем зафиксировано превышение ПДК As в 2–3,5 раза, достигающее в местах расположения глубоководного выпуска хозяйственно-бытовых вод в Ялтинском заливе почти пяти раз. Вероятно, высокие концентрации As в морской воде связаны с антропогенным влиянием крупных городов, в то время как акватории, находящиеся за пределами воздействия населенных пунктов, имеют значительно более низкое его содержание;

– в донных осадках максимальное количество мышьяка отмечено в районах южного берега Крыма от Ласпинской бухты до акватории Карадагского заповедника (в 2–4 раза выше допустимых концентраций). От Каркинитского залива до взморья г. Севастополя, в Феодосийском заливе, Керченском проливе и Азовском море концентрации As в осадках заведомо ниже ДК и имеют близкие значения. В большинстве случаев отбор проб грунта на станциях, где были зафиксированы превышения допустимого уровня, производился на глубинах более 40 м, исключение составила только Ласпинская бухта. Хотя концентрации As в морских донных осадках в большинстве районов не

превышают ДК, необходимо более детально обследовать отдельные акватории южного берега Крыма (Ласпинская бухта, район г. Ялта);

– концентрация мышьяка в моллюсках почти на порядок ниже ПДК, установленных для пищевых продуктов. По этому показателю мидии, выращиваемые в акваториях Крымского побережья, пригодны в пищу. Широкая вариабельность содержания As в среде не приводит к значительному накоплению токсиканта в мягких тканях мидии. Акватории с низкой концентрацией мышьяка в среде являются наиболее пригодными для создания марихозяйств по выращиванию моллюсков.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ИнБЮМ № АААА-А18-118021350003-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артемов Ю.Г., Евтушенко Д.Б., Мосейченко И.Н. Локализация струйных газовых выходов из дна бухты Ласпи // Системы контроля окружающей среды. 2018. Вып. 11(31). С. 69–73. DOI: 10.33075/2220-5861-2018-1-69-73.
- ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: Сб. ГОСТов. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 16 с.
- Игнатъева О.Г., Орехова Н.А., Романов А.С., Котельянец Е.А. Физико-химические характеристики донных отложений бухты Казачьей (Черное море) как показатели ее экологического состояния // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология, химия. 2005. Т. 18(58). № 2. С. 43–48.
- Козинцев А.Ф. Сезонная динамика содержания тяжелых металлов в мидии (*Mytilus galloprovincialis*) из бухты Казачья Черного моря // Морской экологический журнал. 2006. Т. 5. № 4. С. 41–47.
- Котельянец Е.А., Гуров К.И., Тихонова Е.А., Соловьева О.В. Некоторые геохимические показатели донных отложений прибрежной акватории под влиянием антропогенного фактора (на примере бухты Казачья, г. Севастополь) // Вестн. Удмурт. ун-та. Биология. Науки о Земле. 2017. Т. 27. Вып. 1. С. 5–13.
- Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Феодосийского залива // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. Вып. 17. С. 171–175.
- Котельянец Е.А., Коновалов С.К. Тяжелые металлы в донных отложениях Керченского пролива // Морской гидрофизический журнал. 2012. № 4. С. 50–60.
- Методика измерений массовой концентрации ионов мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. М 03-АРВЦ-2017, № 223.0006/RA.RU.311866/2017 от 30.01.2017.
- Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. К.: Наукова думка, 1982. 114 с.
- Митропольский О.Ю., Наседкин С.И., Осокина Н.П. Экогеохімія Чорного моря. К.: Академперіодика, 2006. 279 с. (на украинском языке)
- Овсяный Е.И., Котельянец Е.А., Орехова Н.А. Мышьяк и тяжелые металлы в донных отложениях Балаклавской бухты (Черное море) // Морской гидрофизический журнал. 2009. № 4. С. 67–80.
- Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года № 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Документ с изменениями, внесенными приказом Минсельхоза России от 12 октября 2018 года № 454. 2018.
- Романов А.С., Орехова Н.А., Игнатъева О.Г., Коновалов С.К., Овсяный Е.И. Влияние физико-химических характеристик донных осадков на распределение микроэлементов на примере бухт Севастополя (Черное море) // Экология моря. 2007. Вып. 73. С. 85–90.
- Рябушко В.И., Козинцев А.Ф., Тоичкин А.М. Концентрация мышьяка в тканях культивируемой мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam., воде и донных осадках (Крым, Черное море) // Морской биол. журнал. 2017а. Т. 2. № 3. С. 68–74. DOI: 10.21072/mbj.2017.02.3.06.
- Рябушко В.И., Козинцев А.Ф., Тоичкин А.М. Концентрация мышьяка в мидии *Mytilus galloprovincialis* Lam. 1819 из бухт Крымского полуострова (Черное море) // Вода: химия и экология. 2017б. № 10(112). С. 30–36.
- Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011). Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880. 2011. 276 с.
- Тихонова Е.А., Котельянец Е.А., Волков Н.Г. Характеристика загрязнения донных отложений прибрежной акватории Севастополя на примере Стрелецкой бухты (Черное море) // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2018. № 1. С. 74–80. DOI: 10.22449/2413-5577-2018-1-74-80.
- Христофорова Н.К. Биоиндикация и биомониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
- Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, vol. 184, p. 97–149. DOI: 10.1007/0-387-27565-7_3.
- Azizi G., Akodad M., Baghour M., Layachi M., Moumen A. The use of *Mytilus* spp. mussels as bioindicators of heavy metal pollution in the coastal environment. A review. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2018, vol. 9(4), p. 1170–1181. DOI: 10.26872/jmes.2018.9.4.129.
- Beliaeff B., O'Connor T.P., Daskalakis D.K., Smith P.J. U.S. Mussel Watch data from 1986 to 1994: temporal trend detection at large spatial scales. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, vol. 31(5), p. 1411–1415. DOI: 10.1021/es9606586.
- Beyer J., Green N.W., Brooks S., Allan I.J., Ruus A., Gomes T., Bråte I.L.N., Schøyen M. Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: A review. *Mar. Environ. Res.*, 2017, vol. 130, p. 338–365. DOI: 10.1016/j.marenvres.2017.07.024.
- Farrington J.W., Tripp B.W., Tanabe Sh., Subramanian A., Sericano J.L., Wade T.L., Knap A.H., Edward D. Goldberg's proposal of «the Mussel Watch»: Reflections after 40 years. *Mar. Pollut. Bull.*, 2016, vol. 110(1), p. 501–510. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.074.

Goldberg E.D. The mussel watch – a first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, 1975, vol. 6, iss. 7, p. 111. DOI: 10.1016/0025-326X(75)90271-4.

Goldberg E.D., Bertine K.K. Beyond the Mussel Watch – new directions for monitoring marine pollution. *Sci. Total Environ.*, 2000, vol. 247(2–3), p. 165–174. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00488-X.

International Agency for Research on Cancer. Arsenic, metals, fibres, and dusts. Volume 100C – a review of human carcinogens. *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, IARC: Lyon, 2012, 501 p.

Neue Niederlandische Liste. *Atlanten Spektrum*, 1995, 3/95, 200 p.
Rainbow P.S., Phillips D.J.H. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Mar. Pollut. Bull.*, 1993, vol. 26(11), p. 593–601. DOI: 10.1016/0025-326X(93)90497-8

Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, iss. 5, p. 517–568. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.

Tepe Y., Süer N. The levels of heavy metals in the Mediterranean mussel (*Mytilus Galloprovincialis* Lamarck 1819); Example of Giresum coast of the Black Sea, Turkey. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 2016, vol. 45(2), p. 283–289.

Поступила в редакцию 12.07.2019

После доработки 20.11.2019

Принята к публикации 06.03.2020

V.I. Ryabushko¹, A.F. Kozintsev², A.M. Toichkin³

SPATIAL DISTRIBUTION OF ARSENIC IN THE COASTAL AREAS
OF THE CRIMEAN PENINSULA
(THE BLACK SEA AND THE SEA OF AZOV)

Higher concentrations of arsenic are dangerous because they are able to cause acute and chronic toxic effects on organisms, and therefore it must be considered as an important pollutant. The aim of this work is to monitor the distribution of arsenic in seawater, bottom sediments and soft tissues of mussels *Mytilus galloprovincialis* in the coastal areas of the Crimean Peninsula in the Black and Azov seas. The sampling of seawater, bottom sediments, and mollusks was carried out during 2016–2018 expeditions of the R/V *Professor Vodyanitsky*. The concentration of arsenic in mineralized solutions was determined by inversion voltammetry using the AVA-3 analyzer. Coastal areas of the Crimean Peninsula could be arranged in the following order in terms of descending mean concentrations of arsenic in seawater: Yalta Gulf>Sevastopol area>Cape Tarhankut, Gulf of Kalamita, Laspi Bay>coastal areas of Alushta and Karadag Nature Reserve, Feodosia Gulf, the Kerch Strait, the Sea of Azov, north-western coast of the Caucasus>Karkinit Bay. In the coastal waters of Sevastopol and in the Yalta Gulf, the concentrations of arsenic exceed its maximum permissible concentration (MPC) by 2.0–3.5 times. The highest content of arsenic in bottom sediments is observed near the southern coast of Crimea from the Laspi Bay to the Karadag Nature Reserve, exceeding the permissible levels by 2–4 times. The lowest concentration of arsenic is recorded in mussels from the coastal areas of Sevastopol and the Gulf of Kalamita, and the highest one is in those collected in the Karkinita Bay and near Cape Tarhankut. It was almost an order of magnitude lower in mollusks than the maximum permissible concentration established for food products. With respect to this value, mussels grown in the Crimean coastal waters could be considered suitable for food use. The wide variability of arsenic concentration in the environment does not lead to significant accumulation of this toxicant in soft tissues of the mussels.

Key words: arsenic, bottom sediments, mussel *Mytilus galloprovincialis*, inland seas, water area

Acknowledgements. The work was performed as a part of the state assignment of the FRC IBSS RAS No. AAAA-A18-118021350003-6.

REFERENCES

Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, vol. 184, p. 97–149. DOI:10.1007/0-387-27565-7_3.

Artemov Yu.G., Evtushenko D.B., Mosejchenko I.N. Lokalizaciya strujnyh gazovyh vyhodov iz dna buhty Laspi [Localization of gas bubble streams from the bottom of the Laspi Bay]. *Sistemy kontrolya okruzhayushchej sredy*, 2018, vol. 11(31), p. 69–73. (In Russian)

Azizi G., Akodad M., Baghour M., Layachi M., Moumen A. The use of *Mytilus* spp. mussels as bioindicators of heavy metal pollution in the coastal environment. A review. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2018, vol. 9(4), p. 1170–1181. DOI: 10.26872/jmes.

Beliaeff B., O'Connor T.P., Daskalakis D.K., Smith P.J. U.S. Mussel Watch data from 1986 to 1994: temporal trend detection at large spatial scales. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, vol. 31(5), p. 1411–1415. DOI: 10.1021/es9606586.

¹ The A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Department of Aquaculture and Marine Pharmacology, Chief Scientific Researcher, D.Sc. in Biology; e-mail: rabushko2006@yandex.ru

² The A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Department of Aquaculture and Marine Pharmacology, Scientific Researcher, PhD. in Biology; e-mail: armor33@mail.ru

³ The A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Department of Aquaculture and Marine Pharmacology, Leading Engineer; e-mail: toichkin80@mail.ru

- Beyer J., Green N.W., Brooks S., Allan I.J., Ruus A., Gomes T., Bråte I.L.N., Schøyen M. Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: A review. *Mar. Environ. Res.*, 2017, vol. 130, p. 338–365. DOI: 10.1016/j.marenvres.2017.07.024.
- Farrington J.W., Tripp B.W., Tanabe Sh., Subramanian A., Sericano J.L., Wade T.L., Knap A.H., Edward D. Goldberg's proposal of «the Mussel Watch»: Reflections after 40 years. *Mar. Pollut. Bull.*, 2016, vol. 110(1), p. 501–510. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.074.
- Goldberg E.D. The mussel watch – a first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, 1975, vol. 6, iss. 7, p. 111. DOI: 10.1016/0025-326X(75)90271-4.
- Goldberg E.D., Bertine K.K. Beyond the Mussel Watch – new directions for monitoring marine pollution. *Sci. Total Environ.*, 2000, vol. 247(2–3), p. 165–174. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00488-X.
- GOST 26929-94. Syr'yo i produkty pischevye. Podgotovka prob. Mineralizacija dlya opredeleniya sodержaniya toksichnyh elementov [State Standard 26929-94. Raw materials and food products. Sample preparation. Mineralization to determine the content of toxic elements]. Collection of GOSTs, Moscow, IPK Standards Publishing, 2002. 16 p. (In Russian)
- Ignat'eva O.G., Orekhova N.A., Romanov A.S., Kotel'yanec E.A. Fiziko-himicheskie karakteristiki donnyh otlozhenij buhty Kazach'ej (Chernoe more) kak pokazateli eyo ekologicheskogo sostoyaniya [Physical-chemical characteristics of bottom sediments of the Kazachya Bay (the Black Sea) as indicators of its ecological state]. *Uch. zap. Tavricheskogo nac. un-ta im. V.I. Vernadskogo, Ser. Biologiya, himiya*, 2005, vol. 18(58), no. 2, p. 43–48. (In Russian)
- International Agency for Research on Cancer. Arsenic, metals, fibres, and dusts. Volume 100C – a review of human carcinogens. In *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. IARC: Lyon, 2012, 501 p.
- Khristorova N.K. Bioindikatsiya i biomonitoring zagryazneniya morskikh vod tyazhelymi metallami [Bioindication and biomonitoring of sea water pollution with heavy metals]. Leningrad, Nauka Publ., 1989, 192 p. (In Russian)
- Kotel'yanets E.A., Gurov K.I., Tihonova E.A., Solov'yova O.V. Nekotorye geohimicheskie pokazateli donnyh otlozhenij pribrezhnoj akvatorii pod vliyaniem antropogennogo faktora (na primere buhty Kazach'ya, g. Sevastopol') [Some geochemical indicators of sea bottom sediments in coastal waters under the influence of anthropogenic factor (using Kazachya Bay, Sevastopol, as an example)]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta, Biologiya, Nauki o Zemle*, 2017, vol. 27, iss. 1, p. 5–13. (In Russian)
- Kotel'yanec E.A., Kononov S.K. The distribution of heavy metals in bottom sediments of the Feodosiya Bay. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoj i shel'fovoj zon i kompleksnoe ispol'zovanie resursov shel'fa* [Environmental safety of coastal and shelf zones and the complex use of shelf resources], Sevastopol', EHKOSI-Gidrofizika Publ., 2008, iss. 17, p. 171–175. (In Russian)
- Kotel'yanec E.A., Kononov S.K. Tyazhyolye metally v donnyh otlozheniyah Kerchenskogo proliva [Heavy metals in bottom sediments of the Kerch Strait]. *Morskoy gidrofizicheskij zhurnal*, 2012, no. 4, p. 50–60. (In Russian)
- Kozintsev A.F. Sezonnaya dinamika sodержaniya tyazhyolykh metallov v midii (*Mytilus galloprovincialis*) iz buhty Kazach'ya Chernogo moray [Seasonal dynamics of the content of heavy metals in the mussel from the Kazachya Bay of the Black Sea]. *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2006, vol. 5, no. 4, p. 41–47. (In Russian)
- Metodika izmerenij massovoj koncentracii ionov mysh'yaka metodom inversionnoj vol'tamperometrii [Technique of measuring the mass concentration of arsenic ions by inversion voltammetry]. M 03-ARVC-2017. № 223.0006/RA.RU.311866/2017 ot 30.01.2017. (In Russian)
- Mitropol'skij A. Yu., Bezborodov A.A., Ovsyanyj E.I. Geohimiya Chernogo moray [Geochemistry of the Black Sea]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1982, 114 p. (In Russian)
- Mitropol's'kij O.Ju., Nasedkin E.I., Osokina N.P. Ekogeohimiya Chornogo morja [Ecogeochemistry of the Black Sea]. Kiev, Akademperiodika Publ., 2006, 279 p. (In Ukrainian)
- Neue Niederlandische Liste. *Altlasten Spektrum*, 1995, 3/95, 200 p.
- Ovsyanyj E.I., Kotel'yanec E.A., Orekhova N.A. Mysh'yak i tyazhelye metally v donnyh otlozheniyah Balaklavskoj buhty (Chernoe more) [Arsenic and heavy metals in bottom sediments of the Balaklava Bay (the Black Sea)]. *Morskoy gidrofizicheskij zhurnal*, 2009, no. 4, p. 67–80. (In Russian)
- Prikaz Ministerstva sel'skogo hozjajstva Rossijskoj Federacii ot 13 dekabrya 2016 goda № 552. *Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnyh ob'ektov rybohozjajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyh koncentracij vrednyh veshchestv v vodah vodnyh ob'ektov rybohozjajstvennogo znacheniya*. Dokument s izmeneniyami, vnesennymi prikazom Minsel'hoza Rossii ot 12 oktyabrya 2018 goda № 454 [Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016, no. 552. On approval of water quality standards for water bodies of fishery importance, including standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery importance. Document as amended by the order of the Ministry of Agriculture of Russia of October 12, 2018, no. 454]. (In Russian)
- Rainbow P.S., Phillips D.J.H. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Mar. Pollut. Bull.*, 1993, vol. 26(11), p. 593–601. DOI: 10.1016/0025-326X(93)90497-8.
- Romanov A.S., Orekhova N.A., Ignatyeva O.G., Kononov S.K., Ovsyany E.I. Vliyanie fiziko-himicheskikh karakteristik donnyh osadkov na raspredelenie mikroelementov na primere buht Sevastopolya (Chernoe more) [Influence of physico-chemical characteristics of the bottom sediments on the trace elements' distribution by the example of Sevastopol bays (Black Sea)]. *Ekologiya morya*, 2007, iss. 73, p. 85–90. (In Russian)
- Ryabushko V.I., Kozintsev A.F., Toichkin A.M. Koncentraciya mysh'yaka v tkanyah kul'tivirovannoj midii *Mytilus galloprovincialis* Lam., vode i donnyh osadkah (Krym, Chernoe more) [Arsenic concentration in tissues of cultivated mussel *Mytilus galloprovincialis* Lam., water and bottom sediments (Crimea, the Black Sea)]. *Morskoy biol. zhurnal*, 2017a, vol. 2, no. 3, p. 68–74. (In Russian)
- Ryabushko V.I., Kozintsev A.F., Toichkin A.M. Koncentraciya mysh'yaka v midii *Mytilus galloprovincialis* Lam. 1819 iz buht Krymskogo poluoostrova (Chyornoe more) [Arsenic concentration in mussel 1819 from the bays of the Crimean Peninsula (the Black Sea)]. *Voda: himiya i ekologiya*, 2017b, no. 10(112), p. 30–36. (In Russian)
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, iss. 5, p. 517–568. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.
- Tekhnicheskij reglament Tamozhennogo soyuza «O bezopasnosti pischevoj produkcii» (TR TS 021/2011). Utverzhden Resheniem Komissii Tamozhennogo soyuza ot 9 dekabrya 2011 g., № 880 [Technical regulation of the Customs Union «On the safety of food products» (TR CU 021/2011). Approved by the Decision of the Customs Union Commission of December 9, 2011, neo. 880]. (In Russian)
- Tepe Y., Süer N. The levels of heavy metals in the Mediterranean mussel (*Mytilus Galloprovincialis* Lamarck 1819); Example of Giresun coast of the Black Sea, Turkey. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 2016, vol. 45(2), p. 283–289.
- Tihonova E.A., Kotel'yanec E.A., Volkov N.G. Harakteristika zagryazneniya donnyh otlozhenij pribrezhnoj akvatorii Sevastopolya na primere Streleckoj buhty (Chernoe more) [The description of pollution of bottom sediments of the coastal waters of Sevastopol (case study of the Streletskaya Bay, the Black Sea)]. *Ekologicheskaya bezopasnost' pribrezhnoj i shel'fovoj zon morya*, 2018, no. 1, p. 74–80. (In Russian)

Received 12.07.2019
 Revised 20.11.2019
 Accepted 06.03.2020