

РАКОПОДІБНІ ЯК БІОМАРКЕРИ ЗАБРУДНЕННЯ ЧОРНОГО МОРЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ

А.В. Андрусишин^{1,3}, В.П. Загоруй³, І.М. Андрусишина²

1,3 – Мала Академія наук України, Київ, Україна

2 – ДУ «Інститут медицини праці АМН України», Київ, Україна

3 – Спеціалізована середня школа №197 ім.Д.Луценка

e-mail: irina_andrei@voliacable.com

Донна фауна (зообентос) супраліторалі Чорного моря надзвичайно багата і різноманітна. Особливо численні - молюски та ракоподібні. Останні виконують важливу роль в очищенні прибережної зони моря, тому були обрані як тест-об'єкт. Дослідження проведене на ракоподібних і, в якості порівняння, на морській воді, водоростях і молюсках Чорного моря, дозволило виявити нерівномірне накопичення важких металів, у водних гідробіонтів, обумовлене їх місцем у трофічному ланцюзі.

*Отримані дані показують, що види десятиногих (*Callinectes sapideus*) і рівноногих ракоподібних (*Sphaeroma serratum*) здатні накопичувати важкі метали інтенсивніше за інших таксономічних груп морських гідробіонтів, що може бути результатом їх адаптації до існування в забруднених умовах середовища. Чутливість же ракоподібних типу *Sphaeroma serratum* до важких металів дає можливість використання їх у ролі біоіндикаторів забруднення прикордонних районів землі і моря узбережжя Криму.*

Ключові слова: важкі метали, біомаркери, ракоподібні супраліторалі.

Забруднення навколишнього середовища важкими металами антропогенного походження в останні роки стало серйозною загрозою для всіх живих організмів, включаючи людину. Ця загроза посилюється здатністю важких металів накопичуватися у всіх ланках екологічної піраміди [1-3]. Так, зона супраліторалі Чорного моря, тобто зона моря з глибиною дії хвиль 40-50 м, являє собою унікальну можливість для біомоніторингу важких металів та біоіндикації [4-5].

У Чорному морі мешкає близько 2500 видів тварин: 500 видів одноклітинних, 160 видів хребетних - риб і ссавців, 500 видів ракоподібних, 200 видів молюсків, а також різні безхребетні. Фауна Чорного моря менш різноманітна, ніж, наприклад, Середземного моря. Остання налічує більше 9000 видів. Найбільш заселена донна фауна Чорного моря, де зустрічаються численні молюски та ракоподібні. Раніше можна було зустріти голкошкірих і коралів, які, на жаль, практично зникли через поширення рапанів, які останнім часом з кораблями потрапили з Японського моря [5-7].

Відомо, що водні організми концентрують мікроелементи, і, тим самим, забезпечують нормальний синтез ензимів, гормонів та вітамінів. Однак, при концентраціях, що перевищують їх нормальний вміст у організмі, втрачається межа між фізіологічним та токсичним впливом. У науковій літературі накопичено велику кількість даних про розповсюдження важких металів у різних компонентах водних екосистем. Активно розвивається направлення біомоніторингу у прісноводних та морських екосистемах на різних таксономічних групах фауни та флори (планктон, молюски, риби) [2,4].

Відомо, що субсередземноморський тип клімату південного узбережжя Криму сприяв тому, що ракоподібні тут представлені у великій кількості і біомасі. Найбільш поширеними і чисельними є *Isopoda* (рівноногі), *Amphipoda* (бокоплави) та *Decapoda* (десятиногі). Ці класи вищих ракоподібних відіграють важливу роль в руйнуванні органічних речовин і функціонуванні прибережної зони моря, тому можуть бути використані в якості тест-об'єкта для проведення моніторингу забруднення моря важкими металами та визначення найбільш інформативного виду для подальшого використання у якості біоіндикатора.

Матеріали та методи досліджень

Спеціальне дослідження було проведене в період з 2010 р. по 2011 р. в бухтах поблизу міст Евпаторія, Севастополь, Судак та Феодосія (рис.1.). Для біоіндикації забруднення важкими металами було виловлено вручну сім видів ракоподібних паралельно з відбором проб води, а також деяких видів водоростей та моллюсків. Зібрані гідробіонти відчищали від забруднення та витримували у морській воді 2 години, фіксували у спеціальному розчині для збереження під час транспортування [7]. Вміст хімічних елементів (Плюмбум, Кадмій, Купрум, Ферум, Цинк, Манган, Арсен, Нікол і Хром) у відібраних пробах визначався за допомогою методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) на приладі Optima 2100 DV фірми Perkin-Elmer (США). Для багатоелементного визначення хімічних елементів у біосубстратах морських організмів використовували кислотну мінералізацію проб у мікрохвильовій печі MWS-2 (Германія) згідно методу [8-9]. Статистичну обробку отриманих результатів виконано за загальноприйнятим методом [10].



Рис.1. Місця збору водних гідробіонтів (помічені чорним кольором).

Результати та їх обговорення

Добре відомо, що у морі все різноманіття рослин і тварин тісно взаємозв'язано між собою і складає єдину екологічну систему. Жодний ланцюг не може бути вилучений без суттєвої шкоди для чисельності інших видів. «Здоров'я» кожного з видів визначається за цими показниками, тому що у морі існує єдиний харчовий ланцюг [4, 5]. Для аналізу закономірностей накопичення важких металів у трофічному ланцюгу провели порівняння їх концентрації у воді, водоростях, моллюсках та ракоподібних. Отримані результати аналізу подано у таблицях 1-4. Закономірності розподілу та особливості накопичення важких металів залежали від приналежності виду, характеру харчування гідробіонтів. Як відомо, головним джерелом надходження важких металів для всіх безхребетних, що досліджувалися є вода [2, 5]. Виявлено, що вміст деяких важких металів у воді Чорного моря значно перевищував нормативні значення: для Арсену – у 6,5 разів, Кадмію – у 10,6 разів, Хрому – у 34 рази, Купруму - у 16,8 разів, і незначне підвищення концентрації Цинку (у 1,2 рази).

Таблиця 1. Вміст важких металів у водах Чорного моря

Хімічний елемент	Вміст у воді, мг/л	Норматив, мг/л
As (Арсен)	0,065 ± 0,027	0,01
Cd (Кадмій)	0,053 ± 0,014	0,005
Cr (Хром)	0,17 ± 0,012	0,005
Cu (Купрум)	0,084 ± 0,022	0,005
Fe (Ферум)	0,016 ± 0,003	0,05
Mn (Манган)	0,01 ± 0,001	0,1
Ni (Нікол)	0,007 ± 0,003	0,01
Pb (Плюмбум)	0,022 ± 0,004	0,01
Zn (Цинк)	0,06 ± 0,01	0,05

Відомо, що головна частина важких металів виноситься у Світовий океан річками, збагаченими відходами виробництва, переважно у розчинній формі [2, 4-5]. Водорості гасять хвилі, стримують вимивання дна течіями, виділяють у воду речовини, які сприяють осадженню мулі. В місцях, де є багато водоростей, море завжди прозоре, і проміні сонця проникають на велику глибину. Це одна з умов успішного самоочищення морської води. Отже доцільним було вивчити вміст важких металів у водоростях – головному джерелі харчування для деяких морських гідробіонтів [2,11,12]. Результати АЕС-ІЗП аналізу накопичення важких металів у 3-х видах водоростей показано у таблиці 2. Виявлено високий вміст важких металів у зеленій водорості (ульва), порівняно з червоною: Арсену більше у 2250 разів, Кадмію- у 30 разів та Феруму - у 3,24 рази. У бурій водорості (кладофора) вищим за вміст у цераміумі були наступні метали: Хром- у 1,10 разів, Купрум - у 1,31, Нікол - у 12,5 разів, Манган - у 1,43 рази, Плюмбум - у 1,17 разів. У цераміумі самим високим був вміст Цинку.

Таблиця 2. Вміст важких металів у водоростях супраліторалі Чорного моря

Хімічний елемент	Водорості (мкг/г)		
	Ульва жорстка (<i>Ulva rigida</i>) Зелена	Цераміум реснитчатий (<i>Ceramium ciliatum</i>) (Червона)	Кладофора (<i>Cladostephus verticillatus</i>) Бура
As (Арсен)	0,45 ± 0,04	0,02 ± 0,01	0,18 ± 0,01
Cd (Кадмій)	0,03 ± 0,006	0,001 ± 0,0002	0,001 ± 0,0001
Cr (Хром)	0,045 ± 0,013	0,19 ± 0,01	0,21 ± 0,04
Cu (Купрум)	0,06 ± 0,001	0,13 ± 0,004	0,17 ± 0,01
Fe (Ферум)	33,01 ± 0,58	10,19 ± 0,22	2,39 ± 0,04
Mn (Манган)	0,51 ± 0,17	0,51 ± 0,02	0,73 ± 0,02
Ni (Нікол)	0,003 ± 0,002	0,002 ± 0,001	0,025 ± 0,001
Pb (Плюмбум)	0,10 ± 0,01	0,24 ± 0,03	0,28 ± 0,01
Zn (Цинк)	0,16 ± 0,08	0,55 ± 0,04	0,40 ± 0,04

Тобто накопичення важких металів у рослинах є додатковим джерелом надходження у організм гідробіонтів супраліторалі Чорного моря.

У нашому дослідженні для порівняння навантаження гідробіонтів важкими металами були використані два види моллюсків – брюхоногі та двустворкові (таблиця 3). Відомо, що двустворкові моллюски мають фільтруючий спосіб харчування. Самою відомою серед них є мідія. Мушля мідії зазвичай довжиною 5-8 см, її колір варіює від темно-синього до майже чорного. Зустрічаються вони у тихих бухтах та скелястих узбережжях Чорного моря. Мідій за правом вважають «легенями» Чорного моря. Одна особина за добу здатна пропустити через себе декілька літрів

води. Ці молюски не тільки здатні утилізувати бруд, але й фільтрувати воду [6,11-12]. В нашому дослідженні порівняно з брюхоногим молюском – скафаркою - мідії добре накопичували такі метали, як Арсен (вищий у 32 рази), Кадмій (у 5 разів), Ферум (у 2,05 рази), Манган (у 4,74 рази), Нікол (у 11,39 рази) та Цинк (у 3,25 рази). Таким чином, мідії за характером харчування акумулюють важкі метали, тобто є біоіндикаторами забруднення морської води, що відповідає чисельним даним літератури [2,6,12].

Таблиця 3. Вміст важких металів у організмі молюсків супраліторалі Чорного моря

Хімічний елемент	Молюски (мкг/г)		
	Двостворкові-мідії (Mytilus galloprovincialis)	Брюхоногі- рапан (Rapano venosa)	Брюхоногі-скафарка (Scapharca inaequivalis)
As (Арсен)	0,34±0,02	12,68±0,001	0,01 ±0,001
Cd (Кадмій)	0,01±0,003	3,43±0,60	0,002 ±0,001
Cr (Хром)	0,03±0,002	0,01±0,002	0,031± 0,005
Cu (Купрум)	0,04±0,01	16,75±2,33	0,28 ± 0,01
Fe (Ферум)	1,66±0,13	3,32±1,32	0,81± 0,27
Mn (Манган)	0,19±0,09	0,51±0,017	0,04 ±0,01
Ni (Нікол)	0,17±0,001	0,08±0,02	0,015± 0,002
Pb (Плюмбум)	0,19±0,09	0,74±0,25	0,4 ±0,014
Zn (Цинк)	3,64±0,24	9,18±2,46	1,12± 0,01

Відомо, що останніми роками популяція чорноморської мідії скоротилася. Загибель біофільтрів Чорного моря відбувається внаслідок розповсюдження рапана. Цей молюск-емігрант не дуже перебірливий у харчуванні. Винищивши значну кількість мідій, він переключився на мілких молюсків. Тому важливим було дати порівняльну оцінку накопичення важких металів у рапана. Було встановлено значно вищий вміст Арсену (у 37,3 рази), Кадмію (у 343 рази), Купруму (59,82 рази), Феруму (у 2 рази), Плюмбуму (у 3,89 рази) та Цинку (у 2,52 рази) у тілі цього молюска порівняно з концентрацією металів у тілі інших брюхоногих молюсків. Останнє свідчить про те, що цей молюск у трофічному ланцюгу супраліторалі Чорного моря є хижакком.

У таблиці 4 наведено результати досліджень по вмісту важких металів у трьох загонах ракоподібних. Порівняльний аналіз показав, що серед десятиногих ракоподібних високий вміст важких металів характерний для *Callinectes sapidea* (Блакитний краб), а серед рівноногих ракоподібних для - *Sphaeroma serratum*. Відмічено високий вміст таких важких металів у тілі блакитного краба, як Кадмій (у 18 разів), Хром (у 1,13 рази), Купрум (у 1,26 рази), Ферум (у 6,58 рази), Плюмбум (у 9,54 рази), порівняно з вмістом металів у тілі мраморного краба. Однак, у мраморного краба високий вміст був характерним для Арсену, Ніколу та Цинку, а у камінної креветки спостерігалось накопичення Арсену та Хрому. Пояснити факт вибіркового накопичення важких металів у тілі десятиногих можна не тільки характером харчування, але й тривалістю їх життя.

Враховуючи, що останніми роками популяція десятиногих ракоподібних значно зменшилася внаслідок забруднення моря та інтенсивного вилову виду [2,13-16], перспективним на наш погляд для біоіндикації і біомаркування можуть бути види, що не мають промислового використання, наприклад рівноногі ракоподібні [14]. Серед них, в першу чергу, вид *Sphaeroma Serratum*, що на відміну від інших ракоподібних, повільно пересуваються по землі, або у воді і не можуть швидко змінювати місце проживання, навіть у випадках серйозного забруднення навколишнього середовища. Отримані дані показують, що вид ракоподібних *Sphaeroma Serratum* акумулює важкі метали (Арсен, Кадмій, Хром, Купрум, Ферум, Плюмбум та Цинк) інтенсивніше за інших ракоподібних (відповідно у 1,41, 2,83, 19,68, 6,52, 2,57, 2,33, 3,59 рази, порівняно з видом *Idotea*), що може бути результатом адаптації виду до існування в забруднених умовах середовища.

Таблиця 4. Вміст важких металів у організмах вищих ракоподібних Чорного моря

Хімічний елемент (мкг/г)	Десятиногі ракоподібні (<i>Decapoda</i>)				Бокоплави (<i>Amphipoda</i>)	Рівноногі ракоподібні (<i>Isopoda</i>)		
	Блакитний краб (<i>Callinectes sapideus</i>)	Мраморний краб (<i>Pachigrapsus marmoratus</i>)	Камінна креветка (<i>Palaeomon elegans</i>)	Орхестія (<i>Orchestia canimana</i>)		Сферарома (<i>Sphaeroma serratum</i>)	Ідотея (<i>Idotea</i>)	Лігія (<i>Ligia italica</i>)
As (Арсен)	0,51±0,07	1,05±0,02	0,51±0,001	0,43±0,15	0,72±0,13	0,51±0,16	0,36±0,10	
Cd (Кадмій)	0,18±0,03	0,16±0,012	0,01±0,001	0,25±0,02	0,51±0,001	0,18±0,07	0,56±0,03	
Cr (Хром)	0,031±0,001	0,015±0,001	0,03±0,002	0,15±0,07	0,61±0,11	0,031±0,01	0,18±0,05	
Cu (Купрум)	3,52±0,64	2,80±0,14	0,20±0,01	7,26±0,64	22,89±0,64	3,52±1,51	7,07±0,64	
Fe (Ферум)	17,50±3,47	2,66±0,66	0,54±0,04	9,90±0,65	44,90±10,15	17,46±1,29	21,22±1,97	
Mn (Манган)	11,69±2,39	3,54±1,39	0,52±0,005	9,57±0,55	10,35±0,18	11,70±5,66	50,99±4,52	
Ni (Нікол)	0,011±0,002	0,06±0,002	0,01±0,001	0,009±0,001	0,018±0,003	0,011±0,005	0,01±0,004	
Pb (Плюмбум)	3,53±0,55	0,37±0,03	0,03±0,001	3,78±0,10	8,23±0,024	3,53±1,30	5,62±0,24	
Zn (Цинк)	10,7±41,5	10,48±0,55	0,68±0,074	30,76±1,62	38,53±0,50	10,74±3,62	41,36±5,16	

Висновки

Отже, накопичення важких металів є ілюстрацією стратегії виживання мілких ракоподібних, а їх чутливість, особливо виду *Sphaeroma serratum*, до важких металів дає можливість використовувати їх в якості біоіндикаторів забруднення прикордонних районів землі і моря узбережжя Криму.

Окрім того, виявлена висока концентрація більшості досліджених важких металів вказує на те, що екологічна ситуація в прибережних водах Чорного моря може становити значну загрозу для біорізноманіття, аквакультури і здоров'я населення.

РАКООБРАЗНЫЕ КАК БИОМАРКЕРЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЧЕРНОГО МОРЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А. В. Андрусин^{1,2}, В. П. Загоруй³, И. Н. Андрусина²

1,3 – Малая Академия наук Украины, Киев, Украина

2 – ГУ «Институт медицины труда АМН Украины», Киев, Украина

3 – Специализированная средняя школа №197 им.Д.Луценка. Киев, Украина

e-mail: irina_andrei@voliacable.com

Донная фауна (зообентос) субприлиторали Черного моря чрезвычайно обильна и разнообразна. Особенно многочисленны моллюски и ракообразные. Последние играют важную роль в очистке прибрежной зоны моря, поэтому были выбраны в качестве тест-объекта. Исследование, проведенное на ракообразных и, в качестве сравнения, на морской воде, водорослях и моллюсках Черного моря, позволило выявить неравномерное накопление тяжелых металлов у водных гидробионтов, обусловленное их местом в трофической цепи.

*Полученные данные показывают, что виды десятиногих (*Callinectes sapideus*) и равноногих ракообразных (*Sphaeroma Serratum*) способны накапливать тяжелые металлы интенсивнее других таксономических групп морских гидробионтов, что может быть результатом их адаптации к существованию в загрязненных условиях среды обитания. Чувствительность же ракообразных типа *Sphaeroma serratum* к тяжелым металлам дает возможность использования последних в качестве биоиндикаторов загрязнения приграничных районов земли и моря побережья Крыма.*

Ключевые слова: тяжелые металлы, биомаркеры, ракообразные супрелиторали.

CRUSTACEANS AS BIOMARKERS OF POLLUTION IN THE BLACK SEA WITH HEAVY METALS EXPOSURE TO HEAVY METALS

A. Andrusishin^{2,3}, V. Zagoryi³ I. Andrusishina¹

1 – Institute for Occupational Health of the AMS of Ukraine

2 – Small Academy of Science Student in Kiyv

3 – Specialized secondary school № 197 im.D.Lutsenka

e-mail: irina_andrei@voliacable.com

Benthic fauna (zoo benthos) of subpralitoral Black Sea is extremely abundant and diverse. Especially were numerous mollusks and crustaceans. Last play an important role in cleaning up coastal zone, and therefore were chosen as test object. The study conducted on crustaceans and as a comparison to sea water, seaweed and mollusks of the Black Sea revealed an uneven accumulation of heavy metals in aquatic water due to their location in the food chain.

*The data obtained show that the species of Decapoda (*Callinectes sapideus*) and Isopoda (*Sphaeroma Serratum*) are able to accumulate heavy metals intensively other taxonomic groups of marine aquatic organisms that may be the result of their adaptation to living in polluted conditions of the environment. The sensitivity of crustaceans such as *Sphaeroma serratum* to heavy metals makes it*

possible to use the latter as bioindicators of pollution in border areas of land and sea coast of the Crimea.

Key words: heavy metals, biomarkers, crustaceas supralittoral.

References:

1. Kundiev Ju. I., Trahtenberg I.M. Himicheskaja bezopasnost' v Ukraine [Chemical safety in Ukraine]. Kyiv, Avisena, 2007, 72 p.
2. Povedenie rtuti i drugih tzhzhelyh metallov v ekosistemah [The behavior of mercury and other heavy metals in ecosystems]. Analiticheskij obzor, Novosibirsk, *Izd. GPNTB SShh AN SSSR*, 1989, vol. 2, 154 p.
3. Trahtenberg I. M., Kolesnikov V. S., Lukovenko V. P. Tzhzhelye metally vo vneshnej srede: Sovremennye gigienicheskie i toksikologicheskie aspekty [Heavy metals in the environment: Modern hygienic and toxicological aspects]. *Nauka i tehnika*, 1994, 285 p.
4. Romanenko V. D. Osnovy gidrobiologii [Fundamentals of Hydrobiology], Kyiv, Geneza, 2004, 664 p.
5. Prakticheskaja jekologija regionov Chernogo morja [Practical Ecology the Black Sea regions]. Kyiv, *Naukova dumka*, 1990, 251 p.
6. Bezmaternyh D. M. Molljuski kak akumuljativnye indikatory zagraznenija presnyh vod tzhzhelymi metallami. Problemy biogeohimii i geohimicheskoy ekologii [Molluscs as the accumulative indicators of the fresh water pollution with heavy metals]. *Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology*, 2008, no. 1(5), pp. 112-117.
7. Kobjakova Z.I., Dolgopol'skaja M.A. Opredelitel' fauny Chernogo i Azovskogo morej. Svobodnozhivushhie bespozvonochnye. Rakoobraznye [The determinant of fauna of the Black and Azov Seas. Free-living invertebrates. Shellfish]. Kyiv, *Naukova dumka*, 1969, vol.2, pp. 270-306.
8. DSTU ISO 11885–1996. Vyznachennya 33 elementiv metodom atomno-emisiynoyi spektrometriyi z induktivno-zv"yazanoyu plazmoyu u vodi [State Standard 11885–1996 Determination of 33 elements by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma in water]. Kyiv, *Derzhspozhyvstandart Ukrayiny*, 2007, 14 p.
9. Metodicheskie ukazaniya 4.1.1482-03 «Opredelenie himicheskikh jelementov v biologicheskikh sredah i preparatah metodami atomno-jemissionnoj spektrometrii s induktivno-svjazannoju plazmoy i mass-spektrometrii s induktivno-svjazannoju plazmoy» [Methodical instructions 4.1.1482-03 "Determination of chemical elements in biological samples and preparations by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry with inductively coupled plasma"]. Moscow, Minzdrav Rossii, 2003, 16 p.
10. Antomonov M. Y. Mathematical processing and analysis of biomedical data, Kyiv, VMD, 2006, 558 p. (in Russian)
11. Patin S. A., Morozov N. P. Microelements in marine's organisms and ecosystems. Moscow, Min. prom., 1981, 153 p. (in Russian)
12. Romanova E. M., Indrjakova O. A., Kurapova A. P. Dvustvorchatye molljuski kak biomonitory zagraznenija vodnyh jekosistem tzhzhelymi metallami [Bivalve molluscs as biomonitors of contamination of aquatic ecosystems with heavy metals]. *Vesnik TvGU*, 2008, no. 7, pp. 163-168
13. Shadrin N .V., Grincov V.A. Hypersaline lake - a new biotope for scuds. *Mors'kij ekologichnij visnik – Journal of Marine Environmental*, 2003, no. 3, 80 p.
14. Belashov E., Shadrin N. Supralittoral crustaceans as bioindicators of quality of the environment. *Metal ions in biology and medicine*, 1998, vol. 5, pp. 317-322.
15. Thomas H. P. Harvey, Nicholas J. Sophisticated particle-feeding in a large Early Cambrian crustacean. *Nature*, 2008, vol.452, pp. 868-871. doi: 10.1038/nature06724.
16. Yan Bergström, Hou Xian-Guang. Arthropod origin. *Bulletin of Geosciences*, 2003, vol. 78, no. 4, pp. 323-334.