

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ И МОРСКАЯ РАДИОХЕМОЭКОЛОГИЯ

УДК [594-147.124:546](262.5)

DOI: [10.21072/eco.2024.09.3.05](https://doi.org/10.21072/eco.2024.09.3.05)

ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В РАКОВИНАХ МОЛЛЮСКОВ ЧЁРНОГО МОРЯ *

Дикарева Ю. Д., Капанова Л. Л., Капанов С. В., Рябушко В. И., Щуров С. В.

ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,

г. Севастополь, Российская Федерация,

e-mail: dikareva.julija@rambler.ru

Аннотация: Двустворчатые моллюски — мидия *Mytilus galloprovincialis* и гигантская устрица *Magallana (=Crassostrea) gigas* являются важными объектами марикультуры. К другим ценным промысловым моллюскам можно отнести анадара *Anadara kagoshimensis* и морского гребешка *Flexopecten glaber ponticus*, а также гастроподу *Rapana venosa*. В связи с разработкой пищевых добавок и экстрактов из раковин моллюсков необходимы сведения об их пищевой безопасности, в частности о содержании тяжёлых металлов (ТМ). В настоящее время данные о концентрации токсичных металлов в раковинах моллюсков, выращиваемых в морских хозяйствах Чёрного моря, отсутствуют. В данной работе с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой измерены концентрации Cd, Cu, As, Hg, Pb и Zn в раковинах пяти видов моллюсков, собранных в морском хозяйстве г. Севастополя (Чёрное море). В раковинах в наибольшей степени накапливаются Cu и Zn. Подтверждено специфическое концентрирование Cd гребешком, Cu и Zn — устрицей. Створки гребешка характеризуются высоким коэффициентом накопления Pb. Самые высокие концентрации Cu, Hg и As обнаружены в раковинах рапаны. Концентрация ТМ в раковинах анадары самая низкая, что делает продукты переработки её раковин (экстракты, порошки) безопасными для использования, в том числе в пищевой промышленности. Полученные результаты подчёркивают необходимость разработки стратегий утилизации створок моллюсков, соответствующих концепции «ноль отходов», чтобы минимизировать экологические риски и расширить возможности вторичного использования биомассы раковин.

Ключевые слова: кадмий, медь, мышьяк, ртуть, свинец, цинк, моллюски, раковины, аквакультура, Чёрное море

Введение

Аквакультура морских моллюсков — индустрия, обладающая большим потенциалом для производства пищевых и технических продуктов [Morris, Backeljau, Chapelle, 2019]. Двустворчатые моллюски — мидия *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 и устрица *Magallana (=Crassostrea) gigas* (Thunberg, 1793) являются важными объектами промысла в Чёрном море. Имеются и другие виды съедобных моллюсков, которые могут быть объектами аквакультуры: морской гребешок *Flexopecten glaber ponticus* (Bucquoy, Dautzenberg & Dollfus, 1889), анадара *Anadara kagoshimensis* (Tokunaga, 1906) и брюхоногий моллюск *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846).

Современные технологии переработки моллюсков предусматривают извлечение мягких тканей, а раковины, масса которых составляют до 60–80 % общей массы моллюсков, направляют в отходы, в то время как рациональное природопользование подразумевает максимальное

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ИнБЮМ по теме: «Комплексное исследование механизмов функционирования морских биотехнологических комплексов с целью получения биологически активных веществ из гидробионтов» (№ госрегистрации 124022400152-1).

использование при переработке добытого или выращенного сырья [Проскура, Паевская, Капустина, 2013]. В раковинах моллюсков концентрация ТМ может быть выше, чем в тканях [Демина и др., 2010; Брень, Домашлинец, 1998], поэтому скопление переработанных раковин способно создавать определённые экологические проблемы, например загрязнение акватории ТМ. В природных условиях раковины моллюсков разрушаются за период от 10 до 20 лет, а в подкисленной воде ТМ могут непрерывно поступать в окружающую среду [Powell, Kraeuter, Ashton-Alcox, 2006]. Снижение pH воды увеличивает скорость разложения створок [Powell, Kraeuter, Ashton-Alcox, 2006], что негативно влияет на метаболическую регуляцию и способность образовывать карбонат кальция у морских организмов [Hoegh-Guldberg et al., 2018]. Высокие концентрации ТМ в моллюсках могут вызывать нарушение их роста, развития и репродуктивной функции, что приводит к снижению численности этих гидробионтов [Stankovic et al., 2012; Azizi et al., 2018; Stewart et al., 2021].

Аккумуляция ТМ в раковинах моллюсков при биоминерализации происходит как активно, в ходе метаболизма, т. е. за счёт их поглощения внутрь органоминеральной матрицы раковин [Schöne, 2008; Foster et al., 2008], так и пассивно, когда ТМ адсорбируются на внешних поверхностях раковин [Демина, Галкин, Дара, 2012; Васильев, 2003]. Даже близкородственные виды из одного биотопа могут проявлять разные стратегии накопления. Такие факторы, как питание, возраст моллюсков и их размер, определяют накопление элементов в раковинах [Rainbow et al., 2000; Piwoni-Piórewicz et al., 2021]. Раковины моллюсков являются лучшим показателем временных и пространственных изменений и параметров окружающей среды по сравнению с мягкими тканями [Yap, Ismail, Tan, 2003; Pourang et al., 2014].

Во многих странах содержание ТМ нормируется лишь для мягких тканей съедобных моллюсков [TP TC 021/2011; Commission Regulation ... , 2001; Resolução – RDC № 42; Food Regulations, 1985; Heavy metals regulations, 2003; National shellfish ... , 2009; СанПиН 42-123-4089-86], хотя уже подтверждено использование раковин в качестве добавки к пище [Ekin, Şeşen, 2018; Патент 2816316]. Экстракты из раковин моллюсков обладают противовоспалительным, противомикробным, противораковым и иммуномодулирующим свойствами [Harris, Markl, 1999; Ahmad et al., 2018; Summer et al., 2020]. Порошок из раковин моллюсков добавляют в рацион домашнего скота и птицы, тем самым улучшая их здоровье и продуктивность [Tahamtani, Kittelsen, Vasdal, 2022]. Измельчённые створки используют для улучшения свойств почвы [Islam, Nishibori, 2021]. Однако объём отходов раковин велик, и на фоне глобального потепления и подкисления Мирового океана проблема их утилизации становится особенно актуальной [Figuerola et al., 2021].

В настоящее время отсутствуют сведения о концентрации токсичных ТМ в раковинах моллюсков, выращиваемых в морских хозяйствах Чёрного моря. Поэтому цель настоящей работы — определить концентрации токсичных элементов (Cd, Cu, As, Hg, Pb и Zn) и коэффициенты их накопления (K_n) в раковинах съедобных видов моллюсков, собранных в марихозяйстве г. Севастополя.

Материалы и методы

Район исследования. Для того, чтобы исключить влияние региональных неоднородностей распределения химических элементов в среде, моллюсков отбирали из одного биотопа — на ферме по разведению мидий и устриц в бухте Карантинной (г. Севастополь, Чёрное море) (рис. 1).

Объекты исследований. Для исследований использовали по 10 раковин каждого вида: мидии с размером раковин (54.1 ± 2.9) мм, анадары — (30.5 ± 1.0) мм, гребешка — (38.8 ± 5.1) мм, гигантской устрицы — (90.7 ± 10.3) мм, рапаны — с высотой раковины (84.7 ± 4.8) мм.

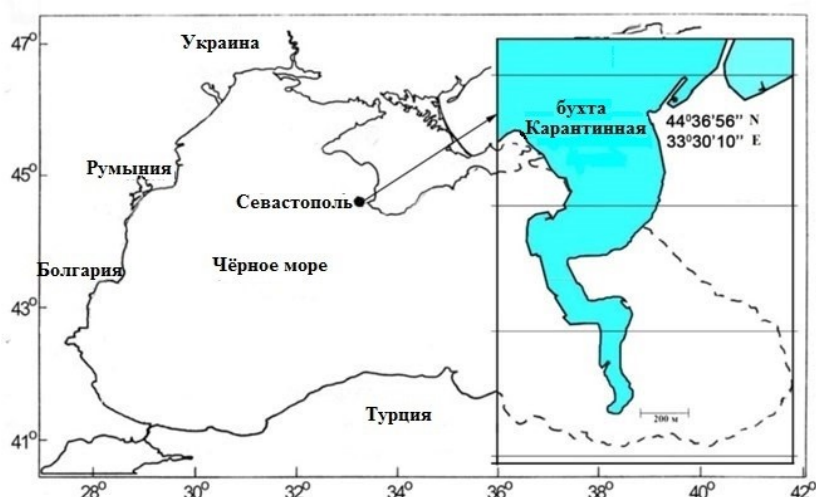


Рис. 1. Карта-схема расположения района исследования

Всех моллюсков собирали в октябре 2022 г. при температуре воды 21.4 °С и солёности 18.39 ‰. Двустворчатых моллюсков отбирали на морской ферме из садков с глубины 2–3 м. Возраст моллюсков составлял 2 года с момента оседания мидийного и устричного спата на коллектор. Гастропод собирали под коллекторами на глубине 18 м водолажным способом (температура воды 19 °С).

Подготовка проб. В лабораторию моллюсков доставляли в вёдрах с чистой морской водой, отобранной в месте обитания. После механической очистки раковин от обрастаний моллюсков ещё раз промывали в морской воде. С помощью скальпеля вскрывали створки двустворчатых моллюсков. Мягкие ткани рапаны также осторожно отделяли от раковины с помощью пластикового шпателя. Раковины высушивали при 105 °С. В каждой выборке, состоящей из 10 особей одного вида, определение ТМ производили индивидуально для каждого животного.

Количественный анализ. Количественный элементный анализ проводили в ЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Plasma Quant MS Elite (Analytik Jena, Германия). Метрологические характеристики средства измерений указаны в описании типа 63680-16. Измерения проводили, как описано в работе С. В. Капанова с соавторами [Kapranov et al., 2021], а также руководствуясь [ГОСТ Р 56219-2014]. По 20 мг измельчённых в керамической ступке раковин переносили в пробирки, изготовленные из ПТФЭ. В каждую пробу добавляли 4 мл азотной кислоты (ХЧ, 63–65 %), предварительно очищенной в системе кислотной очистки DST-1000 (США). Выбор массы навески и объёма кислоты был подобран таким образом, чтобы избежать влияния ионов Са и вспенивания материала створок при контакте с азотной кислотой. Закрытые пробирки оставляли на ночь, а затем выдерживали в автоклаве при температуре 120 °С и давлении 2 бар в течение 1.5 ч. После автоклавирования отбирали 1 мл содержимого пробирок и доводили до 10 мл деионизированной водой с удельным сопротивлением 18.2 Мом·см, полученной в деионизаторе «Д-301» (Россия). Из полученного раствора снова отбирали 1 мл и доводили до 10 мл деионизированной водой. Коэффициент разбавления — 1000 мл·г⁻¹ (в пересчёте на сухую массу).

Поток аргона в плазме составлял 9 л·мин⁻¹, глубина отбора пробы — 7 мм, ВЧ-мощность радиочастотного излучения — 1.25 кВт. Время пребывания для каждого элемента составляло 50 мс. Сканирования записывали в режиме скачкообразного изменения пиков. Дополнительное использование интерфейса реакции столкновения (CRI) в ИСП-МС-анализе позволило исключить многоатомные помехи и повысить линейность калибровочных кривых за счёт силы сигнала (чувствительности). В качестве скиммерного газа в CRI использовался газообразный водород (расход 40 мл·мин⁻¹).

Калибровочные кривые строили с помощью многоэлементного стандарта IV-ICPMS-71A-C для ИСП-спектроскопии (Inorganic Ventures, США, элементы: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Se, Sm, Sr, Th, Tl, Tm, U, V, Yb, Zn, 10 мкг·мл⁻¹), а также для Hg (II) по [ГСО 7879-2001] (1 г·дм⁻³). Стандарты разбавляли деионизированной водой таким образом, чтобы полученные концентрации попадали в калибровочный график: от 10 нг·л⁻¹ до 20 мкг·л⁻¹. Предел обнаружения элементов в пробах менее 10 мкг·кг⁻¹. Погрешность масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой PlasmaQuant MS Elite — согласно описанию типа (номер в ГРСИ РФ 63680-16).

Статистический анализ. Результаты измерений представлены в виде среднего значения плюс-минус стандартное отклонение, рассчитанное в программе MS Excel 2007. Статистическую обработку данных проводили в программе PAST 4.14. Нормальность распределения оценивали по критерию Шапиро — Уилка, однородность дисперсии — по критерию Левина. Для определения достоверности отличий между выборками применяли: в случае нормального однородного распределения — дисперсионный анализ по Фишеру, в случае неоднородного распределения — дисперсионный анализ по Уэлчу.

Результаты и обсуждение

Концентрации ТМ в створках у всех исследованных видов достоверно различаются (табл. 1). Концентрации Cu, Zn и Pb статистически значимо различались у всех исследуемых видов.

Таблица 1

Содержание тяжёлых металлов (мг·кг⁻¹ сух.) в раковинах моллюсков из Чёрного моря

Элемент	<i>Anadara kagoshimensis</i>	<i>Flexopecten glaber ponticus</i>	<i>Magallana gigas</i>	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	<i>Rapana venosa</i>
Cu	74.98 ± 36.88*	89.44 ± 52.42*	170.32 ± 73.34*	77.10 ± 20.96*	189.71 ± 76.87*
Zn	8.85 ± 8.26*	4.61 ± 3.27*	21.09 ± 16.07*	30.04 ± 15.36*	6.81 ± 2.64*
As	1.58 ± 0.22 ^{C,M,R}	1.15 ± 0.15 ^R	2.28 ± 0.55 ^A	3.72 ± 4.54 ^R	24.13 ± 18.81 ^{A,F,M}
Pb	0.77 ± 0.21*	1.64 ± 1.48*	1.02 ± 0.54*	0.88 ± 0.33*	0.74 ± 0.48*
Cd	0.19 ± 0.11*	14.12 ± 6.73*	0.88 ± 0.85*	0.58 ± 0.35 ^{A,C}	0.34 ± 0.32 ^A
Hg	0.01 ± 0.01*	0.03 ± 0.02 ^A	0.12 ± 0.05 ^{A,M}	0.03 ± 0.02 ^{A,C}	0.19 ± 0.10 ^A

Примечания: * — достоверные различия между всеми моллюсками; A — различия с анадарой; F — различия с гребешком; C — различия с устрицей; M — различия с мидией; R — различия с рапаной; (n = 10).

Поскольку концентрации ТМ в створках не нормируются, содержание ТМ в створках моллюсков сравним с санитарно-гигиеническими нормами для мягких тканей (мг·кг⁻¹ сух. массы), действующими в РФ [ТР ТС 021/2011], учитывая, что коэффициент усушки тканей в среднем составляет 80 % (рис. 2).

В раковинах моллюсков концентрации Cu и Zn имеют самые высокие значения. Концентрации этих элементов уменьшаются в следующем ряду: для Cu — *R. venosa* > *M. gigas* > *F. glaber ponticus* > *M. galloprovincialis* > *A. kagoshimensis*; для Zn — *M. galloprovincialis* > *M. gigas* > *A. kagoshimensis* > *R. venosa* > *F. glaber ponticus*.

Установлено, что в раковинах съедобных моллюсков из Чёрного моря концентрация Cu выше, чем концентрации других ТМ. Согласно [ТР ТС 021/2011] и [СанПиН 42-123-4089-86] (для Cu — во всех моллюсках) концентрации ТМ в створках превышают ПДК ТМ для мягких тканей (в пересчёте на сухую массу).

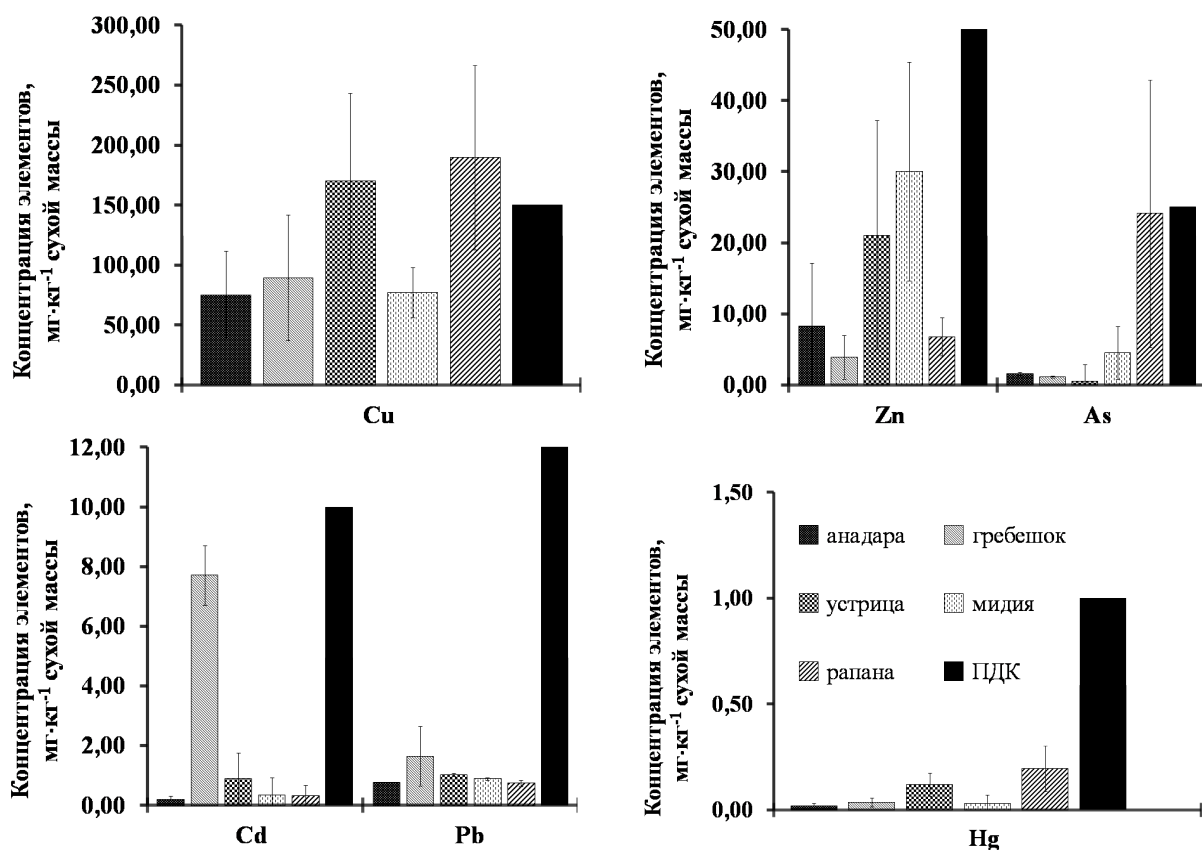


Рис. 2. Концентрация тяжёлых металлов ($\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ сухой массы) в створках моллюсков из Чёрного моря и ПДК ТМ в пищевых продуктах [ТР ТС 021/2011]

Створки гребешка содержат более высокие концентрации кадмия (14.12 ± 6.73 , $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$) по сравнению с другими видами (табл. 1). Однако эти концентрации не превышают ПДК для пищевых продуктов (рис. 2). Также известно, что специфическим концентратором Cd являются мягкие ткани гребешка [Lukyanova, Belcheva, Chelomin, 1993].

Концентрация ТМ зависит от вида моллюска и от биотопа [Демина, Галкин, Дара, 2012]. Результаты наших исследований показывают, что концентрации ТМ в раковинах *Mytilus galloprovincialis* (табл. 1) отличаются от данных, представленных в табл. 2. Концентрация Cu, Cd и Hg в раковинах *Mytilus galloprovincialis* значительно выше ((77.10 ± 20.96) , (0.58 ± 0.35) и (0.03 ± 0.02) $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ сух.), чем в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация тяжёлых металлов в раковинах двустворчатых моллюсков из разных морей

Элемент	<i>Mytilus edulis</i> , Белое море [Демина, Галкин, Дара, 2012] *	<i>Mytilus galloprovincialis</i> , Чёрное море [Демина, Галкин, Дара, 2012] *
Cu	1.24 ± 0.65	2.15 ± 1.52
Zn	3.4 ± 2.1	23.6 ± 11.2
As	2.91 ± 2.05	1.75 ± 0.51
Pb	0.021 ± 0.007	1.76 ± 0.04
Cd	0.012 ± 0.006	0.024 ± 0.008
Hg	0.016 ± 0.004	0.007 ± 0.002

* Примечание: у авторов [Демина, Галкин, Дара, 2012] ошибочно указано, что *Mytilus edulis* обитает в Чёрном море, а *Mytilus galloprovincialis* — в Белом море.

Элементный состав раковин связан не только с условиями окружающей среды, но и контролируется самим организмом [Piwoni-Piórewicz et al., 2021], что обусловлено отличиями в органической матрице в процессах биоминерализации скелетного вещества у разных видов [Васильев, 2003]. Медь и кобальт в значительной степени ассимилируются биотой [Поспелова и др., 2022]. Высокие концентрации Cu, As и Hg отмечены в раковинах рапаны, что, вероятно, связано с особенностями её обитания в прибрежной зоне и питанием. *R. venosa* — хищник, питающийся в основном моллюсками-фильтраторами (мидии и устрицы) [Пиркова, Ладыгина, Щуров, 2023]. Происходит передача ТМ по трофической цепи. Тяжёлые металлы также способны адсорбироваться на внешних поверхностях раковин [Демина, Галкин, Дара, 2012]. На морском дне, среде обитания рапаны, легкодоступные формы металлов во взвешенном веществе и донных отложениях, способные переходить в раствор в процессе изменения физико-химических свойств воды (рН, окислительно-восстановительный потенциал), являются основным источником ТМ, которые адсорбируются на внешних поверхностях раковин моллюска [Чернова, Христофорова, 2008].

Следует отметить, что в настоящий момент нет единого мнения о связи элементного состава грунтов с аккумулярованием ТМ в моллюсках [Макаренко, Коваль, 2014; Дудакова, Светов, 2017]. Концентрация Cu в раковинах мидий достоверно ниже, чем в створках устриц и рапаны. Однако известно, что устрица — аккумулятор меди и цинка. Обитая в условиях аквакультуры, мидии накапливают значительно более низкие концентрации меди не только в мягких тканях, но и в створках [Чернова, Христофорова, 2008].

Двустворчатые моллюски-фильтраторы извлекают Zn из морской воды [Eisler et al., 1978; Yap et al., 2008; Yap et al., 2011]. Zn выполняет защитную функцию против повреждений, вызванных Cd^{2+} и Cu^{2+} , снижая поглощение Cd и одновременно увеличивая поглощение Cu [Romeo et al., 2003]. Концентрация Zn в раковинах мидий и устриц значимо не различается (табл. 1), хотя известна способность устриц накапливать цинк в мягких тканях [Силкин и др., 2017].

Концентрации Zn, As, Cd, Hg и Pb в раковинах анадары не превышают ПДК в мягких тканях (рис. 2), что позволяет использовать экстракты из створок или измельчённые створки в качестве пищевой добавки. Для этих же целей раковины рапаны с высоким содержанием As или раковины гребешка, накапливающие Cd, можно использовать, добавляя к измельчённым створкам анадары, чтобы уменьшить долю токсичных ТМ. Многоцелевое использование раковин может способствовать дальнейшему развитию аквакультуры со значительным снижением воздействия на окружающую среду.

Биоаккумуляцию химических элементов в раковинах можно оценить с помощью коэффициента накопления (K_n , л·кг⁻¹), который характеризует концентрационную функцию организмов и рассчитывается как $K_n = C_i \text{ орган.} / C_i \text{ вода}$, где $C_i \text{ орган.}$ — содержание i -го химического элемента в органе или целом организме (мг·кг⁻¹), а $C_i \text{ вода}$ — содержание i -го химического элемента в воде, т. е. отношение концентрации ТМ в раковинах моллюсков к средней концентрации ТМ в Чёрном море [Поликарпов, 1961; Демина, Галкин, Дара, 2012]. Средние концентрации микроэлементов в Чёрном море (мг·л⁻¹) составляют: Cu — 0.008, Pb — 0.006, As — 0.009, Zn — 0.002, Hg — 0.001 [Скопинцев, 1975; Митропольский, Наседкин, Осокина, 2006].

Устрицы и рапаны имеют самые высокие коэффициенты накопления меди (рис. 3). Тяжёлые металлы с высокими K_n находятся в морской воде в наиболее биодоступной форме двухвалентных катионов [German, Von Damm, 2004], способных к изоморфному замещению ионов Ca в решётке кальцита или арагонита. В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению количества более токсичной ионной формы Cu в прибрежных водах, что связано с повышением температуры воды и её подкислением [Millero et al., 2009; Cui et al., 2024; Zitoun et al., 2019]. Раковины устриц, анадары и гребешка накапливают As в меньшей степени, чем раковины рапаны.

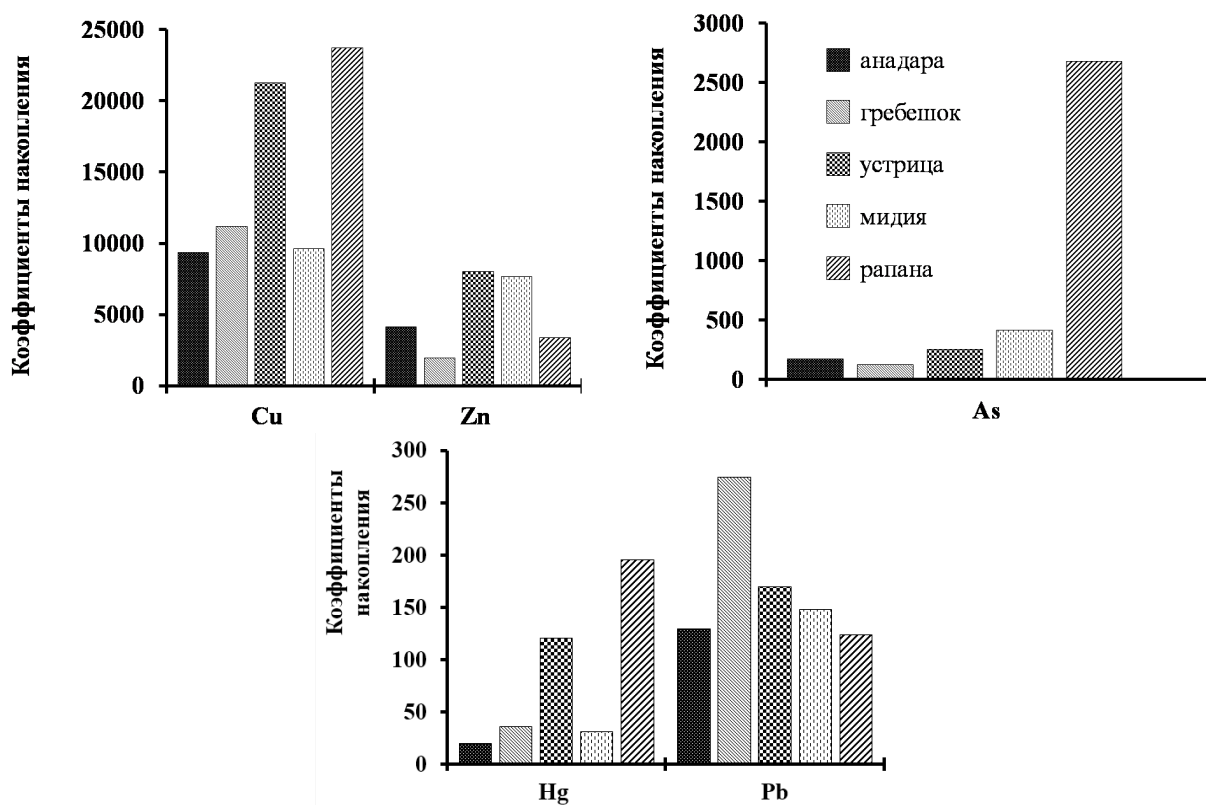


Рис. 3. Коэффициенты накопления (K_n) Cu, Zn, As, Hg и Pb в раковинах моллюсков

Коэффициент накопления ТМ в раковинах различается у разных видов моллюсков. У промысловых моллюсков выявлены самые высокие коэффициенты накопления Cu, Zn и As, а самые низкие — Hg и Pb. Самое высокое значение K_n Pb отмечено в раковинах гребешка. Раковины анадары в наименьшей степени накапливают Cu, Zn, As. Коэффициент накопления Pb у анадары самый низкий, что делает продукты переработки её раковин наиболее безопасными для употребления в пищу [Патент 2816316].

Заключение

В данной работе изучены концентрации Cd, Cu, As, Hg, Pb и Zn в раковинах моллюсков Чёрного моря: *R. venosa*, *A. kagoshimensis*, *F. glaber ponticus*, *M. gigas* и *M. galloprovincialis*. Как и в мягких тканях, в раковинах устриц концентрация Cu и Zn выше, чем у других видов. В раковинах морских гребешков концентрация Cd выше, чем у других видов исследуемых моллюсков. В раковинах рапаны найдены более высокие концентрации As по сравнению с другими видами. Раковины анадары наиболее безопасны по содержанию наиболее токсичных элементов — As, Cd, Pb, Hg. Концентрационная функция раковин моллюсков по отношению к ТМ весьма существенная, о чём свидетельствуют высокие значения коэффициентов накопления ТМ, растворённых в воде. Сведения о концентрации химических элементов в раковинах моллюсков могут быть использованы для оценки экологических рисков, вызванных их скоплением. Поэтому, кроме утилизации раковин моллюсков, необходим поиск вариантов их промышленного применения, например получение экстрактов или композиций из измельчённых створок. Предприятиям, занимающимся аквакультурой моллюсков, следует придерживаться концепции zero waste или «ноль отходов». Вторичное использование раковин в различных сферах позволит снизить нагрузку на природную среду.

Список литературы

1. Брень Н. В., Домашлинец В. Г. Беспозвоночные как мониторы полиметаллического загрязнения донных отложений // Гидробиологический журнал. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 80–93.
2. Васильев А. Н. Скелетная биогеохимия моллюсков. – Харьков : Экограф, 2003. – 282 с.
3. ГОСТ Р 56219-2014. Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Кодекс : электрон. фонд правовых и норматив.-техн. док. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200115431> (дата обращения: 05.08.2024).
4. ГСО 7879-2001. Стандартный образец состава раствора ионов ртути (II) (НК-ЭК) // ОЕИ Аналитика : информ.-аналит. ресурс ... «Metrology Cloud». – URL: https://oei-analitika.ru/kurilka/so_type_info.php?so_type_id=392106 (дата обращения: 05.08.2024).
5. Демина Л. Л., Галкин С. В., Дара О. М. Особенности накопления металлов в раковинах двустворчатых моллюсков глубоководных гидротермальных областей океана // Геохимия. – 2012. – № 2. – С. 147–163.
6. Демина Л. Л., Гордеев В. В., Галкин С. В., Кравчишина М. Д., Алексанкина С. П. Биогеохимия некоторых тяжёлых металлов и металлоидов на разрезе эстуарий реки Обь – Карское море // Океанология. – 2010. – Т. 50, № 5. – С. 771–784.
7. Дудакова Д. С., Светов С. А. Исследование микроэлементного состава раковин пресноводных моллюсков Ладожского озера с помощью LA-ICP-MS метода // Вода: химия и экология. – 2017. – № 11/12. – С. 146–153.
8. Макаренко Т. В., Коваль Ю. В. Тяжелые металлы в мягких тканях и раковинах пресноводных моллюсков разных классов // Актуальные проблемы сохранения биоразнообразия России и сопредельных стран : Материалы Всерос. науч. конф. с междунар. участием, 28–30 апр. 2014 г. / Северо-Осетин. гос. ун-т им. К. Л. Хетагурова. – Владикавказ : СОГУ, 2014. – С. 129–132.
9. Митропольський О. Ю., Наседкин [тобто Наседкін] Є. І., Осокін Н. П. Екогеохімія Чорного моря. – Київ : Академперіодика, 2006. – 278 с.
10. Патент 2816316 Российская Федерация, МПК A23L 17/50 (2016.01). Способ получения пищевой минерально-протеиновой добавки, очищенной от липидных примесей, из двустворчатых моллюсков рода *Anadara* : № 2023104831 : заявл. 01.03.2023 : опубл. 28.03.2024, Бюл. № 10 / Капанова Л. Л., Рябушко В. И., Дикарева Ю. Д., Капанов С. В. ; патентообладатель(и) ФГБУН ФИЦ «Ин-т биологии юж. морей имени А. О. Ковалевского РАН» (ФИЦ ИнБИОМ).
11. Пиркова А. В., Ладыгина Л. В., Щуров С. В. Интенсивность питания самок и самцов рапаны *Rapana venosa* (Valenciennes, 1846) (Gastropoda, Muricidae) в Чёрном море // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2023. – № 61. – С. 134–150. – <https://doi.org/10.17223/19988591/61/6>
12. Поликарпов Г. Г. Материалы по коэффициентам накопления P^{32} , S^{35} , Sr^{90} , Y^{91} , Cs^{137} , Ce^{144} в морских организмах // Труды Севастопольской биологической станции. – Москва, 1961. – Т. 14. – С. 314–328. – URL: <https://repository.marine-research.ru/items/bda4a5b1-e45e-4937-988b-f346211d8dfd> (дата обращения: 05.08.2024).
13. Поспелова Н. В., Егоров В. Н., Проскурнин В. Ю., Приймак А. С. Взвешенное вещество как биогеохимический барьер для тяжёлых металлов в районах размещения морских ферм (Севастополь, Чёрное море) // Морской биологический журнал. – 2022. – Т. 7, № 4. – С. 55–69. – URL: <https://marine-biology.ru/mbj/article/view/365/524> (дата обращения: 05.08.2024).

14. Проскура Д. Ю., Паевская Е. В., Капустина Ю. Г. Извлечение и переработка биологически ценного сырья из двустворчатых моллюсков // Научные труды Дальрыбвтуза. – 2013. – Т. 30. – С. 152–159.
15. СанПиН 42-123-4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах : утв. 31 марта 1986 г., № 4089-86 // Гарант. – URL: <https://base.garant.ru/71169738/172a6d689833ce3e42dc0a8a7b3cddf9/> (дата обращения: 05.08.2024).
16. Силкин Ю. А., Силкина Е. Н., Силкин М. Ю., Столбов А. Я., Силкина А. Ю. Особенности накопления тяжелых металлов в мягких тканях средиземноморской мидии и гигантской устрицы, выращенных в прибрежной зоне Юго-Восточного Крыма // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2017. – № 4. – С. 99–109. – <https://doi.org/10.35567/1999-4508-2017-4-8>
17. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1975. – 336 с.
18. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции : утв. 9 декабря 2011 г., № 880 // Кодекс : электрон. фонд правовых и норматив.-техн. док. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/902320560> (дата обращения: 05.08.2024).
19. Чернова Е. Н., Христофорова Н. К. Сравнительная оценка микроэлементного состава мидий Японского и Белого морей // Проблемы региональной экологии. – 2008. – № 1. – С. 64–68.
20. Ahmad T. B., Liu L., Kotiw M., Benkendorff K. Review of anti-inflammatory, immune-modulatory and wound healing properties of molluscs // Journal of Ethnopharmacology. – 2018. – Vol. 210. – P. 156–178. – <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.08.008>
21. 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 // Journal of Materials and Environmental Science. – 2018. – Vol. 9, iss. 4. – P. 1170–1181. – <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.4.129>
22. Commission Regulation (EC) № 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs // Publication office of the European Union. – URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/52b2484d-39e0-4aa9-ba19-4b13a887bb1c> (accessed: 05.08.2024).
23. Cui L., Cheng C., Li X., Gao X., Lv X., Wang Y., Zhang H., Lei K. Comprehensive assessment of copper's effect on marine organisms under ocean acidification and warming in the 21st century // Science of the Total Environment. – 2024. – Vol. 927. – Art. 172145. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172145>
24. Eisler R., Barry M. M., Lapan R. L., Telek G., Davey E. W., Soper A. E. Metal survey of the marine clam *Pitar morrhuana* collected near a Rhode Island (USA) electroplating plant // Marine Biology. – 1978. – Vol. 45. – P. 311–317. – <https://doi.org/10.1007/BF00391817>
25. Ekin İ., Şeşen R. Molluscs: their usage as nutrition, medicine, aphrodisiac, cosmetic, jewelry, cowry, pearl, accessory and so on from the history to today // Middle East Journal of Science. – 2018. – Vol. 4, iss. 1. – P. 45–51. – <https://doi.org/10.23884/mejs.2018.4.1.06>
26. Figuerola B., Hancock A. M., Bax N., Cummings V. J., Downey R., Griffiths H. J., Smith J., Stark J. S. A review and meta-analysis of potential impacts of ocean acidification on marine calcifiers from the Southern Ocean // Frontiers in Marine Science. – 2021. – Vol. 8. – Art. 584445. – <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.584445>
27. Foster L. C., Finch A. A., Allison N., Andersson C., Clarke L. J. Mg in aragonitic bivalve shells: Seasonal variations and mode of incorporation in *Arctica islandica* // Chemical Geology. – 2008. – Vol. 254, iss. 1/2. – P. 113–119. – <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.007>

28. Food Regulations, 1985 : P. U. (A) 437/85 : [Malaysia] // Food and Agriculture Organization of the United Nations. – URL: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/mal27305.pdf> (accessed: 05.08.2024).
29. German C. R., Von Damm K. L. Hydrothermal processes // Treatise on Geochemistry / eds H. D. Holland and K. K. Turekian. – Amsterdam [et al.] : Elsevier Pergamon, 2004. – Vol. 6. – P. 182–216.
30. Harris J. R., Markl J. Keyhole limpet hemocyanin (KLH): a biomedical review // Micron. – 1999. – Vol. 30, iss. 6. – P. 597–623. – [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(99\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(99)00036-0)
31. Heavy metals regulations : Legal Notice № 66 of 2003 // Food and Agriculture Organization of the United Nations. – URL: <https://faolex.fao.org/docs/pdf/eri42405.pdf> (accessed: 05.08.2024).
32. Hoegh-Guldberg O., Jacob D., Taylor M., Bindi M., Brown S., Camilloni I., Diedhiou A., Djalante R., Ebi K. L., Engelbrecht F., Zhou G., Guiot J., Hijioka Y., Mehrotra S., Payne A., Seneviratne S. I., Thomas A., Warren R. Impacts of 1.5 °C global warming on natural and human systems // Global Warming of 1.5 °C : an IPCC special report / Intergov. Panel on Climate Change. – Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2018. – Chap. 3 – P. 175–311. – URL: <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/chapter-3/> (accessed: 05.08.2024).
33. Islam M. A., Nishibori M. Use of extruded eggshell as a calcium source substituting limestone or oyster shell in the diet of laying hens // Veterinary Medicine and Science. – 2021. – Vol. 7, iss. 5. – P. 1948–1958. – <https://doi.org/10.1002/vms3.544>
34. Kapranov S. V., Karavantseva N. V., Bobko N. I., Ryabushko V. I., Kapranova L. L. Element contents in three commercially important edible mollusks harvested off the southwestern coast of Crimea (Black Sea) and assessment of human health risks from their consumption // Foods. – 2021. – Vol. 10, iss. 10. – Art. 2313. – URL: <https://www.mdpi.com/2304-8158/10/10/2313>. – Publ.: 29.09.2021.
35. Lukyanova O. N., Belcheva N. N., Chelomin V. P. Cadmium bioaccumulation in the scallop *Mizuhopecten yessoensis* from an unpolluted environment // Ecotoxicology of Metals in Invertebrates / ed. by R. Dallinger, Rainbow P. S. – Boca Raton [et al.] : Lewis publ., 1993. – P. 25–35.
36. Millero F. J., Woosley R., DiTrollo B., Waters J. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater // Oceanography. – 2009. – Vol. 22, no. 4. – P. 72–85. – <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.98>
37. Morris J. P., Backeljau T., Chapelle G. Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product // Reviews in Aquaculture. – 2019. – Vol. 11, iss.1. – P. 42–57. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/raq.12225>
38. National shellfish sanitation program (NSSP) : Guide for the control of molluscan shellfish : 2009 revision // U. S. Food and Drug Administration. – URL: <http://wayback.archive-it.org/7993/20180126093326/https://www.fda.gov/downloads/Food/GuidanceRegulation/FederalStateFoodPrograms/UCM350004.pdf> (accessed: 05.08.2024).
39. Piwoni-Piórewicz A., Strekopytov S., Humphreys-Williams E., Kukliński P. The patterns of elemental concentration (Ca, Na, Sr, Mg, Mn, Ba, Cu, Pb, V, Y, U and Cd) in shells of invertebrates representing different CaCO₃ polymorphs: a case study from the brackish Gulf of Gdansk (the Baltic Sea) // Biogeosciences. – 2021. – Vol. 18, iss. 2. – P. 707–728. – <https://doi.org/10.5194/bg-18-707-2021>
40. Pourang N., Richardson C. A., Chenery S. R. N., Nasrollahzadeh H. Assessment of trace elements in the shell layers and soft tissues of the pearl oyster *Pinctada radiata* using multivariate analyses: A potential proxy for temporal and spatial variations of trace elements // Environmental Monitoring and Assessment. – 2014. – Vol. 186, iss. 4. – P. 2465–2485. – <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3553-0>

41. Powell E. N., Kraeuter J. N., Ashton-Alcox K. A. How long does oyster shell last on an oyster reef? // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2006. – Vol. 69, iss. 3/4. – P. 531–542. – <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.05.014>
42. Rainbow P. S., Wolowicz M., Fialkowski W., Smith B. D., Sokolowski A. Biomonitoring of trace metals in the Gulf of Gdansk, using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*) // Water Research. – 2000. – Vol. 34, iss. 6. – P. 1823–1829. – [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00345-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00345-0)
43. Resolução – RDC № 42, de 29 de Agosto de 2013 / Min. da Saúde [do Brasil], Agência Nac. de Vigilância Sanitária // Biblioteca Virtual em Saúde. – URL: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html (accessed: 05.08.2024).
44. Romeo M., Hoarau P., Garello G., Gnassia-Barelli M., Girard J. P. Mussel transplantation and biomarkers as useful tools for assessing water quality in the NW Mediterranean // Environmental Pollution. – 2003. – Vol. 122, iss. 3. – P. 369–378. – [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00303-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00303-2)
45. Schöne B. R. The curse of physiology – Challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells // Geo-Marine Letters. – 2008. – Vol. 28. – P. 269–285. – <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0114-6>
46. Stankovic S., Jovic M., Stankovic A. R., Katsikas L. Heavy metals in seafood mussels. Risks for human health // Environmental Chemistry for a Sustainable World / eds by E. Lichtfouse [et al.]. – Dordrecht [et al.] : Springer, 2012. – Vol. 1. – P. 311–373. – https://doi.org/10.1007/978-94-007-2442-6_9
47. Stewart B. D., Jenkins S. R., Boig C., Sinfield C., Kennington K., Brand A. R., Lart W., Kröger R. Metal pollution as a potential threat to shell strength and survival in marine bivalves // Science of the Total Environment. – 2021. – Vol. 755, pt. 1. – Art. 143019. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143019>
48. Summer K., Browne J., Liu L., Benkendorff K. Molluscan compounds provide drug leads for the treatment and prevention of respiratory disease // Marine Drugs. – 2020. – Vol. 18, iss. 11. – Art. 570. – <https://doi.org/10.3390/md18110570>
49. Tahamtani F. M., Kittelsen K., Vasdal G. Environmental enrichment in commercial flocks of aviary housed laying hens: Relationship with plumage condition and fearfulness // Poultry Science. – 2022. – Vol. 101, iss. 4. – Art. 101754. – <https://doi.org/10.1016/j.psj.2022.101754>
50. Yap C. K., Hatta Y., Edward F. B., Tan S. G. Comparison of heavy metal concentrations (Cd, Cu, Fe, Ni and Zn) in the shells and different soft tissues of *Anadara granosa* collected from Jeram, Kuala Juru and Kuala Kurau, Peninsular Malaysia // Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science. – 2008. – Vol. 31, iss. 2. – P. 205–215.
51. Yap C. K., Ismail A., Tan S. G. Effects of total soft tissue and shell thickness on the accumulation of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in green-lipped mussel *Perna viridis* // Russian Journal of Marine Biology. – 2003. – Vol. 29, iss. 5. – P. 323–327. – <https://doi.org/10.1023/A:1026313712052>
52. Yap C. K., Muhamad Azlan A. G., Cheng W. H., Tan S. G. Accumulation and depuration of Cu and Zn in the blood cockle *Anadara granosa* (Linnaeus) under laboratory conditions // Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science. – 2011. – Vol. 34, iss. 1. – P. 75–82.
53. Zitoun R., Clearwater S. J., Hassler C., Thompson K. J., Albert A., Sander S. G. Copper toxicity to blue mussel embryos (*Mytilus galloprovincialis*): The effect of natural dissolved organic matter on copper toxicity in estuarine waters // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 653. – P. 300–314. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.263>

HEAVY METALS IN MOLLUSK SHELLS OF THE BLACK SEA

Dikareva J. D., Kapranova L. L., Kapranov S. V., Ryabushko V. I., Shchurov S. V.

A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russian Federation,

e-mail: dikareva.julija@rambler.ru

Abstract: The bivalve mussels *Mytilus galloprovincialis*, the giant oyster *Magallana* (=Crassostrea) *gigas*, and the gastropod *Rapana venosa* are important fisheries in the Black Sea. Other bivalve species, such as the ark shell *Anadara kagoshimensis* and the scallop *Flexopecten glaber ponticus*, are increasing in abundance and are potential aquaculture targets. Given the development of food additives and extracts from commercially important shellfish species, there is a need for information on their food safety, particularly in relation to heavy metal (HM) content. Currently, there are no data on the concentration of toxic metals in the shells of mollusks grown in marine farms of the Black Sea. However, their use as a potential food source has already been confirmed. In the present study, an inductively coupled plasma mass spectrometer was employed for the first time to analyse the concentration of cadmium, copper, arsenic, mercury, lead and zinc in the shells of five mollusk species from the Black Sea, including those grown in marine farms. The results demonstrated that copper and zinc accumulated to the highest extent in the shells of all species. Furthermore, the specific concentration of cadmium in the scallop shells and the concentration of copper and zinc in the oyster shells were confirmed. The shells of *Rapana* were found to be a potential source of secondary contamination of the environment with Cu, Hg and As, while scallop shells are characterized by a high Pb accumulation rate. The concentration of HMs in *Anadara* shells is the lowest, which makes their processed shells safe for food use. These results highlight the need to develop shellfish shell recycling strategies that are consistent with the Zero Waste concept in order to minimize environmental risks and increase the potential for recycling shell biomass.

Keywords: cadmium, copper, arsenic, mercury, lead, zinc, mollusks, shells, aquaculture, Black Sea

Сведения об авторах

Дикарева Юлия Дмитриевна	младший научный сотрудник отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, dikareva.julija@rambler.ru
Капранова Лариса Леонидовна	кандидат биологических наук, научный сотрудник отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, lar_sal1980@mail.ru
Капранов Сергей Викторович	кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, sergey.v.kapranov@yandex.ru
Рябушко Виталий Иванович	доктор биологических наук, главный научный сотрудник, руководитель отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, rabushko2006@yandex.ru
Щуров Сергей Вячеславович	научный сотрудник отдела аквакультуры и морской фармакологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, skrimea@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.