

УДК 595.3–1.05:577.118

И.С. Наревич, Л.Т. Ковековдова\*

Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр,  
690091, г. Владивосток, пер. Шевченко, 4**МИКРОЭЛЕМЕНТЫ (As, Cd, Pb, Fe, Cu, Zn, Se, Hg)  
В ПРОМЫСЛОВЫХ РАКООБРАЗНЫХ ЯПОНСКОГО МОРЯ**

Определены уровни концентраций элементов в промысловых ракообразных *Chionoecetes opilio*, *Paralithodes camtschaticus*, *Pandalus borealis*, *P. hypsinotus*, *Sclerocrangon salebrosa* из Японского моря. Расположение элементов в мягких тканях ракообразных в порядке убывания концентраций имеет следующий вид:  $Zn > Fe > As > Cu > Se > Cd \sim Pb \sim Hg$ . Выделены особенности микроэлементного состава исследованных организмов. Отмечен повышенный уровень содержания меди в тканях ракообразных, что обусловлено ролью меди в процессах тканевого дыхания и формировании экзоскелета. Показано сходство микроэлементного состава мышечных тканей креветок и крабов. Выявлено превышение предельно допустимых уровней As в 17,5 % проанализированных особей *P. borealis*, в 33,3 % — *P. hypsinotus*, в 17,0 % — *C. opilio*, в 68,0 % — *P. camtschaticus*, в 35,5 % — *S. salebrosa*.

**Ключевые слова:** промысловые ракообразные, металлы, мышьяк, атомная абсорбция, предельно допустимый уровень.

Narevich I.S., Kovekovdova L.T. Microelements (As, Cd, Pb, Fe, Cu, Zn, Se, Hg) in commercial crustaceans in the Japan Sea // Izv. TINRO. — 2017. — Vol. 189. — P. 147–155.

Concentrations of As, Cd, Pb, Hg, Se, Fe, Cu, and Zn in tissues of the commercial crabs and shrimps *Chionoecetes opilio*, *Paralithodes camtschaticus*, *Pandalus borealis*, *Pandalus hypsinotus*, and *Sclerocrangon salebrosa* from Primorye waters are determined. The samples were collected by research vessels of Pacific Fish. Res. Center (TINRO) in 2012–2016. Content of metals and arsenic in the soft tissues (from claws and phalanges of crabs and abdomen of shrimps) was determined by atomic absorption analysis (flame and flameless methods), using Shimadzu AA-6800 spectrophotometer and mercury analyzer DMA-80 Milestone. As, Cd and Pb concentrations were measured by electrothermal method, with graphite cuvette as an atomizer; Fe, Cu and Zn concentrations were measured in the acetylene/air flame, with single-slot burner as an atomizer and background correction by a deuterium lamp. The standard solutions of the metals were used for calibration. Generally, the microelement composition in soft tissues of all shrimp and crab species is similar. For all species, concentrations of the elements in the soft tissues decrease in the order:  $Zn > Fe > As > Cu > Se > Cd \sim Pb \sim Hg$ . All samples are distinguished by heightened concentration of Cu. The following ranges of the toxic metals concentration are observed (mg per kg of wet weight): *Pandalus borealis* As — 1.6–8.5; Cd — 0.03–0.15; Pb — 0.01–0.02; *Pandalus hypsinotus* As — 2.78–14.6; Cd — 0.01–0.13; Pb — 0.00–0.01; *Sclerocrangon salebrosa* As — 5.4–17.3; Cd — 0.01–0.04; Pb — 0.01–0.03; *Chionoecetes opilio* As — 9.4–14.0; Cd — 0.01–0.05; Pb — 0.01–0.05;

\* Наревич Ирина Сергеевна, аспирантка, e-mail: Irishka.k.89@mail.ru; Ковековдова Лидия Тихоновна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: Kovekovdova@mail.ru.

Narevich Irina S., post graduate student, e-mail: Irishka.k.89@mail.ru; Kovekovdova Lidia T., Ph.D., leading researcher, e-mail: Kovekovdova@mail.ru.

*Paralithodes camtschaticus* As — 3.0–8.8; Cd — 0.0008–0.10; Pb — 0.001–0.009. Cases of exceeding the maximum permissible level of As are detected for all species: in 68.0 % of samples for *Paralithodes camtschaticus*, in 35.0 % of samples for *Sclerocrangon salebroso*, in 33.3 % of samples for *Pandalus hypsinotus*, in 17.5 % of samples for *Pandalis borealis*, and in 17.0 % of samples for *Chionoecetes opilio*.

**Key words:** crab, shrimp, toxic metal, arsenic, atomic absorption, maximum permissible level.

## Введение

Морские промысловые ракообразные — крабы и креветки — давно используются человеком в пищу и служат сырьем для изготовления продуктов питания и медицинских препаратов. Рекомендованный вылов *Chionoecetes opilio*, *Paralithodes camtschaticus*, *Pandalus borealis*, *P. hypsinotus*, *Sclerocrangon salebroso* в 2016–2017 гг. в подзоне Приморье по прогнозам ТИНРО-центра составляет 8,626 тыс. т. В лаборатории прикладной экологии и токсикологии и аналитическом научно-испытательном центре ТИНРО-центра с 2012 г. по настоящее время проводится мониторинг содержания токсичных элементов в промысловых гидробионтах дальневосточных морей.

К настоящему времени накоплен огромный материал о химическом составе морских организмов. Академик А.П. Виноградов (2001) считал возможным присутствие всех химических элементов и их изотопов, встречающихся в земной коре, и вопрос лишь в том, в каких количествах они обычно находятся в организмах. Он предложил концепцию, согласно которой количественный химический элементарный состав вещества является периодической функцией атомного номера. А.П. Виноградов (2001) отмечал также, что химический элементарный состав морских организмов меняется в течение геологического времени. Цикл изменения связан с перемещением ареала обитания. Одно из главных утверждений состоит в том, что генетический аппарат вида является ведущим в концентрировании элементов. Химический состав окружающей среды формирует и химический состав организмов, закрепляя его в генетическом аппарате (Виноградов, 2001).

К основным факторам, влияющим на формирование элементного состава организмов, относят биологическую значимость, функции элементов в организмах гидробионтов и качество среды их обитания. Сведения о содержании токсичных элементов в органах ракообразных весьма малочисленны. Тем не менее есть данные о высоких концентрациях As в креветках и крабах (Borak, Hosgood, 2007).

В настоящее время остаются актуальными исследования содержания элементов в органах промысловых ракообразных и влияния среды их обитания на уровни концентраций этих элементов.

Количественная оценка содержания элементов в морских ракообразных в сравнительном аспекте важна как для практических целей, так и для выяснения причин, определяющих формирование микроэлементного состава организмов.

Цель работы — оценить уровни концентрации As, Cd, Pb, Hg, Se, Fe, Cu, Zn у промысловых ракообразных *C. opilio*, *P. camtschaticus*, *P. borealis*, *P. hypsinotus*, *S. salebroso*, обитающих в подзоне Приморье.

## Материалы и методы

Промысловые ракообразные были отобраны в акватории российской зоны Японского моря. Отлов креветок и крабов методом траления был проведен сотрудниками НИС «Бухоро» ТИНРО-центра в весенний период 2012–2016 гг. (рис. 1, табл. 1). Анализу на содержание металлов и мышьяка подвергались мягкие ткани из клешни и фаланги крабов и мягкие ткани из брюшка креветок. Подготовку мягких тканей ракообразных к атомно-абсорбционному определению элементов проводили методом кислотной минерализации с  $\text{HNO}_3$ , согласно ГОСТу 26929–94. Измерение концентраций элементов производили на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы «Shimadzu» AA-6800. Fe, Mn, Cu, Zn определяли в пламени; As, Cd, Pb, Se — в графитовой кювете.

List of samples

| Вид                     | Судно        | Время отбора | Координаты           | Кол-во особей |
|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|---------------|
| <i>P. borealis</i>      | НИС «Бухоро» | 25.05.2012   | 42°21' N/131°17' E   | 12            |
|                         |              | 01.04.2014   | 47°16' N/139°41' E   | 15            |
|                         |              | 23.04.2015   | 42°56' N/134°24' E   | 13            |
| <i>P. hypsinotus</i>    | НИС «Бухоро» | 15.05.2012   | 42°30' N/132°48,7' E | 12            |
|                         |              | 24.03.2014   | 42°42' N/143°13' E   | 14            |
|                         |              | 16.05.2016   | 42°23,5' N/131°19' E | 16            |
| <i>S. salebrosa</i>     | НИС «Бухоро» | 29.05.2012   | 42°30' N/132°48,7' E | 10            |
|                         |              | 25.05.2013   | 42°23' N/132°48,7' E | 12            |
|                         |              | 11.05.2016   | 42°50' N/132°14,0' E | 15            |
| <i>C. opilio</i>        | НИС «Бухоро» | 27.04.2014   | 42°39' N/133°39' E   | 17            |
|                         |              | 30.04.2016   | 42°55' N/134°23,2' E | 15            |
| <i>P. camtschaticus</i> | НИС «Бухоро» | 14.04.2014   | 47°16' N/139°09' E   | 14            |
|                         |              | 02.05.2016   | 42°57' N/132°08' E   | 15            |

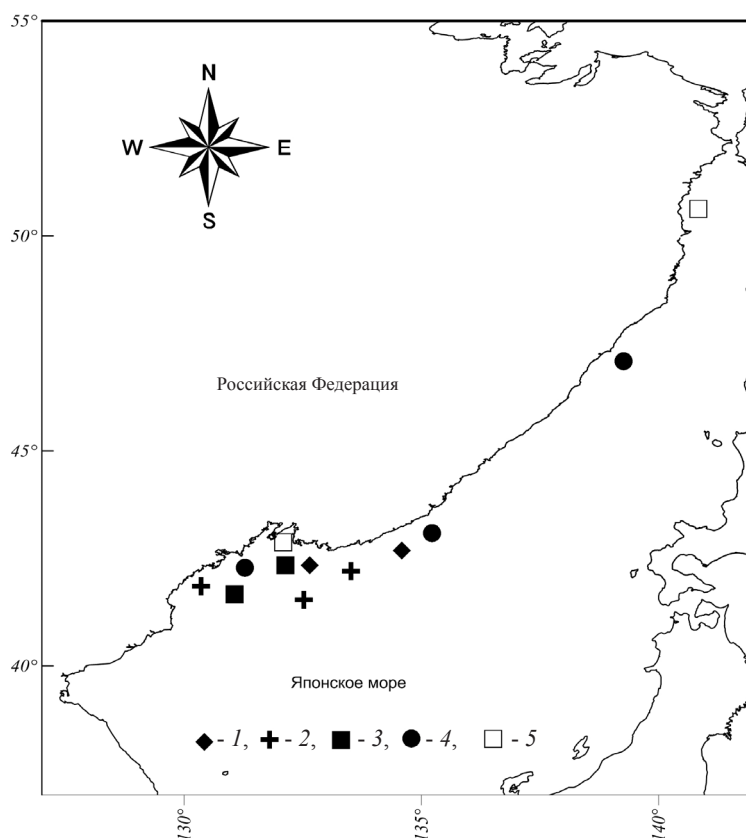


Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб ракообразных: 1 — *S. salebrosa*; 2 — *P. borealis*; 3 — *C. opilio*; 4 — *P. hypsinotus*; 5 — *P. camtschaticus*

Fig. 1. Sampling locations: 1 — *S. salebrosa*; 2 — *P. borealis*; 3 — *C. opilio*; 4 — *P. hypsinotus*; 5 — *P. camtschaticus*

Концентрации Hg в исследуемых образцах определяли беспламенным атомно-абсорбционным методом на прямом анализаторе ртути DMA-80 фирмы «Milestone» и на микроанализаторе фирмы «Hiranuma» Hg-1.

В качестве стандартных образцов использовали государственные стандартные образцы растворов металлов — ГСОПМ. Все полученные результаты были обработаны статистически с использованием программы Statistica 6.0.

## Результаты и их обсуждение

Известно, что на формирование микроэлементного состава водных организмов оказывает влияние состав среды, состав потребляемой пищи и их биологические особенности. Промысловые ракообразные *C. opilio*, *P. camtschaticus*, *P. borealis*, *P. hypsinotus*, *S. salebrosa* относятся к бентосным организмам, а это означает, что среда их обитания способна накапливать значительные количества загрязняющих веществ, поступающих в водоёмы. В настоящее время расширяется спектр и объем вылова промысловых видов крабов и креветок, микроэлементный состав которых практически не изучен. Результаты атомно-абсорбционного анализа элементов в мышечной ткани ракообразных представлены в табл. 2–6.

Таблица 2

Диапазоны концентраций элементов в мышечной ткани креветки *P. borealis*, мг/кг сырой массы  
Table 2

Ranges of the elements concentration in soft tissues of *P. borealis*, mg/kg WW

| Год отбора | As                     | Cd                       | Cu                    | Fe                     | Se                    | Pb                       | Zn                       | Hg                       |
|------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2012       | <u>5,5–10,0</u><br>7,9 | <u>0,01–0,03</u><br>0,01 | <u>2,6–6,6</u><br>4,2 | <u>2,7–7,6</u><br>3,9  | <u>0,1–0,4</u><br>0,2 | <u>0,03–0,07</u><br>0,05 | <u>8,9–12,1</u><br>3,9   | <u>0,03–0,05</u><br>0,04 |
| 2014       | <u>2,0–5,8</u><br>3,1  | <u>0,03–0,10</u><br>0,06 | <u>6,5–7,8</u><br>7,2 | <u>4,3–10,2</u><br>7,0 | <u>0,1–0,3</u><br>0,2 | <u>0,01–0,03</u><br>0,02 | <u>19,8–27,8</u><br>23,5 | <u>0,02–0,04</u><br>0,03 |
| 2015       | <u>1,6–8,5</u><br>4,8  | <u>0,03–0,15</u><br>0,08 | <u>3,1–5,0</u><br>3,8 | <u>2,3–6,6</u><br>4,4  | <u>0,1–0,4</u><br>0,2 | <u>0,01–0,02</u><br>0,05 | <u>17,3–21,3</u><br>19,2 | <u>0,02–0,03</u><br>0,02 |
| ПДУ        | 5,0                    | 2,0                      | –                     | –                      | –                     | 10,0                     | –                        | 0,2                      |

Таблица 3

Диапазоны концентраций элементов в мышечной ткани креветки *P. hypsinotus*, мг/кг сырой массы  
Table 3

Ranges of the elements concentration in soft tissues of *P. hypsinotus*, mg/kg WW

| Год отбора | As                         | Cd                       | Cu                    | Fe                     | Se                    | Pb                       | Zn                       | Hg                       |
|------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2012       | <u>6,60–16,20</u><br>10,10 | <u>0,01–0,03</u><br>0,01 | <u>1,6–5,7</u><br>4,1 | <u>1,0–6,5</u><br>3,7  | <u>0,1–0,3</u><br>0,2 | <u>0,01–0,04</u><br>0,03 | <u>6,2–12,1</u><br>10,4  | <u>0,02–0,04</u><br>0,03 |
| 2014       | <u>7,90–13,00</u><br>10,10 | <u>0,01–0,06</u><br>0,03 | <u>5,2–8,3</u><br>6,5 | <u>4,9–12,4</u><br>8,9 | <u>0,1–0,3</u><br>0,2 | <u>0,01–0,03</u><br>0,01 | <u>21,8–28,9</u><br>25,3 | <u>0,03–0,05</u><br>0,04 |
| 2016       | <u>2,78–14,60</u><br>6,04  | <u>0,01–0,13</u><br>0,05 | <u>1,9–5,6</u><br>3,9 | <u>2,1–7,4</u><br>3,6  | <u>0,1–0,3</u><br>0,2 | <u>0,00–0,01</u><br>0,06 | <u>15,7–68,9</u><br>28,1 | <u>0,02–0,05</u><br>0,03 |
| ПДУ        | 5,0                        | 2,0                      | –                     | –                      | –                     | 10,0                     | –                        | 0,2                      |

Таблица 4

Диапазоны концентраций элементов в мышечной ткани креветки *S. salebrosa*, мг/кг сырой массы  
Table 4

Ranges of the elements concentration in soft tissues of *S. salebrosa*, mg/kg WW

| Год отбора | As                        | Cd                       | Cu                    | Fe                     | Se                    | Pb                        | Zn                      | Hg                       |
|------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 2012       | <u>5,50–16,40</u><br>8,96 | <u>0,03–0,01</u><br>0,04 | <u>1,3–4,2</u><br>3,1 | <u>2,9–7,6</u><br>5,5  | <u>0,1–0,3</u><br>0,2 | <u>0,00–0,02</u><br>0,01  | <u>9,2–11,8</u><br>10,6 | <u>0,02–0,04</u><br>0,03 |
| 2013       | <u>1,40–7,00</u><br>2,20  | <u>0,01–0,06</u><br>0,03 | <u>0,7–2,8</u><br>1,8 | <u>5,7–17,7</u><br>9,1 | <u>0,1–0,4</u><br>0,2 | <u>0,01–0,02</u><br>0,015 | <u>8,8–10,6</u><br>10,1 | <u>0,03–0,05</u><br>0,04 |
| 2016       | <u>5,40–17,30</u><br>4,50 | <u>0,01–0,04</u><br>0,02 | <u>1,8–6,8</u><br>4,2 | <u>3,0–9,1</u><br>5,9  | <u>0,1–0,4</u><br>0,2 | <u>0,01–0,03</u><br>0,02  | <u>9,1–18,6</u><br>13,8 | <u>0,02–0,05</u><br>0,03 |
| ПДУ        | 5,0                       | 2,0                      | –                     | –                      | –                     | 10,0                      | –                       | 0,2                      |

Расположение элементов в мягких тканях ракообразных в порядке убывания концентраций представлено в следующих рядах:

*P. borealis*: Zn > Fe ~ As > Cu > Se > Pb ~ Cd > Hg;

*P. hypsinotus*: Zn > As > Fe ~ Cu > Se > Cd ~ Pb ~ Hg;

*S. salebrosa*: Zn > Fe > As > Cu > Se > Cd ~ Hg > Pb;

Таблица 5

Диапазоны концентраций элементов в мышечной ткани краба *C. opilio*, мг/кг сырой массы

Table 5

Ranges of the elements concentration in soft tissues of *C. opilio*, mg/kg WW

| Год отбора | Орган   | As                      | Cd                       | Cu                    | Fe                    | Se                    | Pb                       | Zn                       | Hg                       |
|------------|---------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2014       | Клешни  | <u>4,0–9,9</u><br>6,9   | <u>0,02–0,03</u><br>0,03 | <u>4,3–7,0</u><br>5,7 | <u>3,6–7,5</u><br>5,5 | <u>0,1–0,2</u><br>0,2 | <u>0,02–0,03</u><br>0,03 | <u>38,1–46,5</u><br>42,3 | <u>0,04–0,30</u><br>0,20 |
|            | Фаланги | <u>4,1–5,5</u><br>4,3   | <u>0,01–0,01</u><br>0,01 | <u>3,6–3,8</u><br>3,7 | <u>3,6–8,7</u><br>5,7 | <u>0,2–0,8</u><br>0,5 | <u>0,02–0,03</u><br>0,02 | <u>24,9–26,2</u><br>25,5 | <u>0,01–0,02</u><br>0,06 |
| 2016       | Клешни  | <u>9,0–15,3</u><br>7,0  | <u>0,02–0,05</u><br>0,04 | <u>3,2–6,0</u><br>5,0 | <u>2,5–6,0</u><br>4,8 | <u>0,1–0,3</u><br>0,2 | <u>0,01–0,03</u><br>0,02 | <u>47,9–71,2</u><br>57,6 | <u>0,02–0,04</u><br>0,03 |
|            | Фаланги | <u>9,4–14,0</u><br>10,1 | <u>0,01–0,05</u><br>0,03 | <u>3,1–6,7</u><br>4,9 | <u>4,8–7,6</u><br>5,7 | <u>0,1–0,4</u><br>0,2 | <u>0,01–0,05</u><br>0,03 | <u>23,1–38,4</u><br>31,1 | <u>0,03–0,05</u><br>0,04 |
| ПДУ        |         | 5,0                     | 2,0                      | –                     | –                     | –                     | 10,0                     | –                        | 0,2                      |

Таблица 6

Диапазоны концентраций элементов в мышечной ткани краба *P. camtschaticus*, мг/кг сырой массы

Table 6

Ranges of the elements concentration in soft tissue of *P. camtschaticus*, mg/kg WW

| Год отбора | Орган   | As                    | Cd                          | Cu                    | Fe                    | Se                    | Pb                           | Zn                       | Hg                       |
|------------|---------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 2014       | Клешни  | <u>2,2–7,2</u><br>3,7 | <u>0,020–0,040</u><br>0,030 | <u>2,0–5,8</u><br>3,3 | <u>5,8–7,4</u><br>6,9 | <u>2,9–4,2</u><br>3,6 | <u>0,040–0,050</u><br>0,040  | <u>46,5–51,7</u><br>49,1 | <u>0,01–0,02</u><br>0,06 |
| 2016       | Фаланги | <u>3,3–5,8</u><br>5,2 | <u>0,003–0,014</u><br>0,008 | <u>2,1–8,4</u><br>4,2 | <u>4,0–9,6</u><br>6,5 | <u>2,1–8,4</u><br>4,2 | <u>0,001–0,014</u><br>0,420  | <u>48,8–76,1</u><br>64,1 | <u>0,02–0,04</u><br>0,03 |
|            | Клешни  | <u>3,0–8,8</u><br>6,4 | <u>0,008–0,100</u><br>0,010 | <u>2,8–4,2</u><br>3,6 | <u>5,3–7,9</u><br>6,0 | <u>1,4–3,3</u><br>2,5 | <u>0,001–0,009</u><br>0,0054 | <u>74,4–84,4</u><br>90,8 | <u>0,03–0,05</u><br>0,04 |
| ПДУ        |         | 5,0                   | 2,0                         | –                     | –                     | –                     | 10,0                         | –                        | 0,2                      |

*C. opilio*: Zn > As > Fe > Cu > Se > Hg > Cd ~ Pb;

*P. camtschaticus*: Zn > Fe > As > Cu > Se > Pb > Hg > Cd.

Zn в мягких тканях рассматриваемых ракообразных по уровню концентрации занимает первое место. Число цинксодержащих ферментов в организмах очень велико, и они встречаются во всех классах ферментов, важнейшим среди них является карбоангидраза, катализирующая обратный процесс гидратации CO<sub>2</sub>. Возможно, ее количество, а следовательно, и количество Zn очень важно для бентосных организмов, обитающих в среде с пониженным содержанием кислорода.

Уровни содержания Fe и As в тканях исследуемых организмов близки. Формирование микроэлементного состава морских организмов обусловлено физиологической потребностью в элементах, предопределённой окислительно-восстановительными условиями среды в ходе эволюции биосферы. Fe, несмотря на существенные различия в биологии видов морских организмов и условий их обитания, находится в наибольших количествах в водорослях и морских травах, в моллюсках, рыбах и, как показали наши исследования, в ракообразных (Ковековдова, 2011). Такое соотношение элементов сложилось в ходе эволюции биосферы и обусловлено как геохимическими условиями среды, так и биологической ролью элемента.

По уровню концентраций As занимает 2–3-е места в мышечных тканях ракообразных, в отличие от других промысловых гидробионтов — рыб и моллюсков.

As содержится в морской воде в количестве 1–4 мкг/л (Francesconi and Edmonds, 1998; Ковековдова и др., 2015).

Глубоководные отложения могут содержать высокие концентрации мышьяка (Andreae, 1978; Francesconi, Edmonds, 1994), но в таких отложениях мышьяк в целом рассматривается как недоступный для водных организмов (Francesconi and Edmonds, 1998). Следовательно, As накапливается в ракообразных в основном из воды и пищи.

В морских животных преобладающей формой мышьяка является арсенобентаин, три-метилированное пятивалентное соединение мышьяка, выявленное в 1977 г. (Edmonds et al., 1977). Это соединение в настоящее время найдено почти повсеместно в морской среде и в морепродуктах, потребляемых людьми (Edmonds, Francesconi, 1988; Hanaoka et al., 1988; Cullen, Reimer, 1989), и практически составляет большую часть всех соединений мышьяка в содержащих воду тканях животных.

На четвертом месте по уровню содержания в мягких тканях крабов и креветок находится Cu. Она играет важную роль в процессах тканевого дыхания, входит в состав дыхательного пигмента крови — гемоцианина, который способен обратимо связывать кислород. Содержание Cu в мышечной ткани ракообразных обусловлено тем, что они являются обитателями бентоса и придонного слоя воды, живут в условиях пониженного содержания кислорода, и гемоцианин (аналог гемоглобина), в состав которого входит Cu, переносит кислород к органам ракообразных в условиях дефицита кислорода. Данные Мохapatра с соавторами (Mohapatra et al., 2009) указывают также на то, что крабы могут поглощать некоторое количество меди из экзоскелета в ткани тела. Повторное поглощение меди из экзоскелета тканями тела происходит в жизненном цикле ракообразных: у голубого краба *Callinectes sapidus* (Engel, 1987), амфипод (Weeks et al., 1992), травяной креветки *Palaemonetes pugio* (Keteles, Fleeger, 2001). Исследования голубого краба *Callinectes sapidus* (Engel, 1987), лобстера *Homarus gammarus* (Hagerman, 1983), травяной креветки *Palaemonetes pugio* (Keteles, Fleeger, 2001) и краба-скрипача *Uca pugnax* (Bergey, Weis, 2007) показали, что концентрация меди в тканях этих организмов изменяется только до линьки. Экзоскелет ракообразных формируется из клеток гиподермы и гемолимфы, белки, сходные с гемоцианином, играют важную роль в образовании нового экзоскелета (Terwilliger, 1999), при этом происходит повторное поглощение меди, содержащейся после линьки (Keteles, Fleeger, 2001).

Таким образом, потребность ракообразных в этом элементе обуславливает повышенный уровень содержания меди в тканях.

Диапазоны содержания Se в креветках и крабах изменяются в узких пределах и сопоставимы с известными малочисленными данными концентраций селена в ракообразных из других районов Тихого океана (Burger et al., 2002). Известно, что в клетках органов рыб селен находится в виде селенсодержащих аминокислот — селеноцистеина и селенметионина (Baldwin et al., 1996). Основные формы нахождения селена в тканях ракообразных не исследованы. Следует отметить, что содержание Se в мышечных тканях камчатского краба *P. camtschaticus* было выше, чем у креветок и краба *C. opilio*.

Неэссенциальные элементы Cd, Pb, Hg, наиболее токсичные из металлов, находятся в конце ряда.

Микроэлементный состав мышечных тканей рассмотренных ракообразных имеет сходство, показанное на основании средних концентраций элементов (рис. 2).

Оценка качества крабов и креветок с точки зрения содержания в них биологически активных и токсичных элементов является необходимой, так как они употребляются человеком в пищу.

Безопасность пищевых продуктов гарантируется установлением и соблюдением регламентированного уровня содержания (отсутствие или ограничение предельно допустимых уровней ПДУ) загрязнителей химической и биологической природы, а также природных веществ, характерных для данного продукта и представляющих опасность для здоровья. Согласно нормативным документам ПДУ токсичных элементов для ракообразных составляют: Pb — 10,0 мг/кг; As — 5,0; Cd — 0,2; Hg — 0,2 мг/кг (СанПиН 2.3.2.1078-01; ТРТС 021/2011 г. № 880).

Определение токсичных элементов в пяти видах ракообразных из отдельных районов подзоны Приморье (табл. 2–6) позволило отметить, что содержание Pb, Cd, Hg в мягких тканях ракообразных не превышало ПДУ концентраций этих элементов.

Отмечено превышение ПДУ мышьяка в мягких тканях креветок и крабов. Превышение ПДУ As отмечалось в 17,5 % проанализированных особей *P. borealis*, в 33,3 % особей *P. hypsinotus*, в 17,0 % особей *C. opilio*, в 68,0 % особей *P. camtschaticus*, 35,5 % *S. salebrosa*.



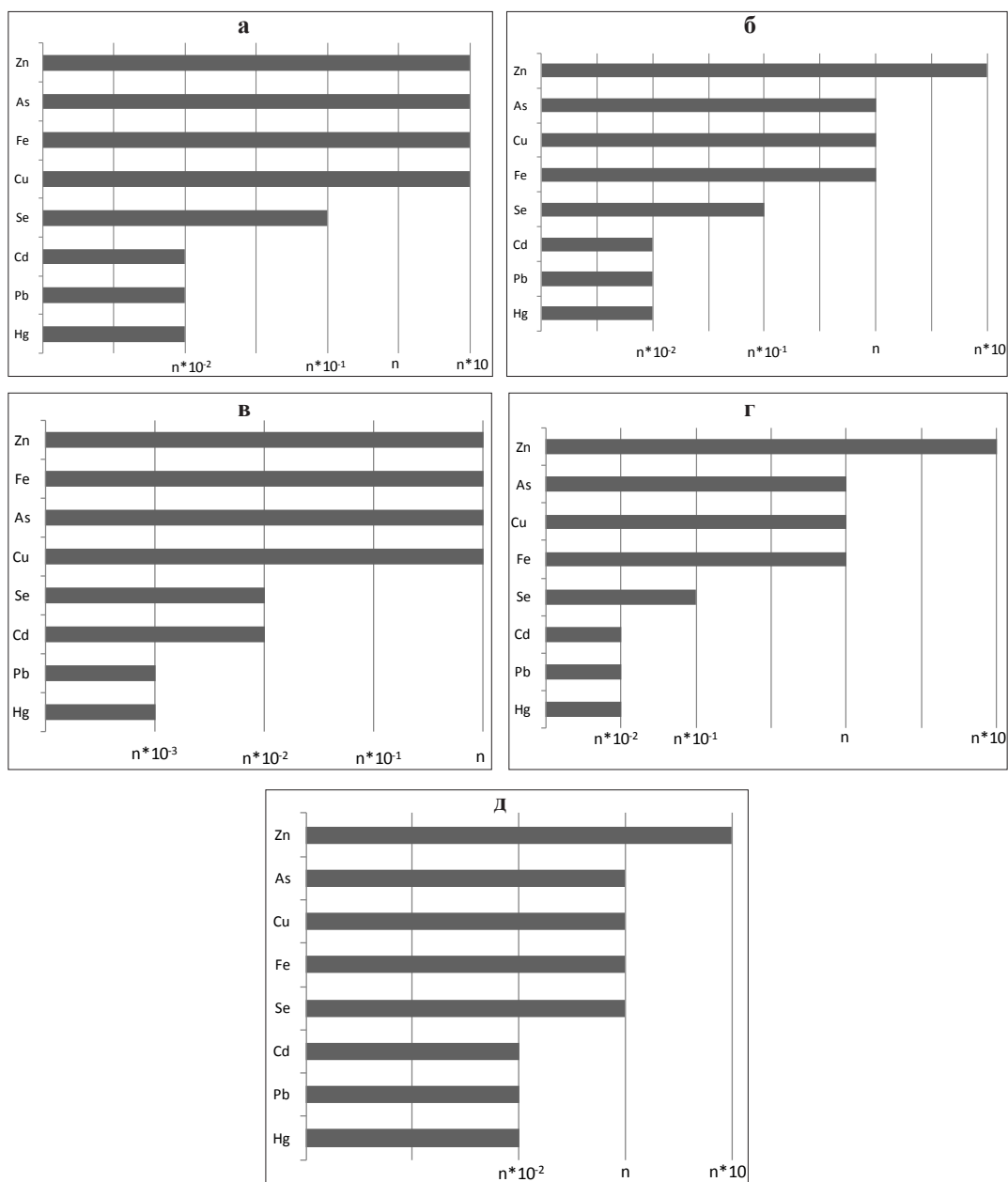


Рис. 2. Уровни концентраций элементов в промысловых ракообразных: **а** — *P. borealis*; **б** — *P. hypsinotus*; **в** — *S. salebroso*; **г** — *C. opilio*; **д** — *P. camtschaticus*

Fig. 2. The elements content in the crabs and shrimps tissues: **а** — *P. borealis*; **б** — *P. hypsinotus*; **в** — *S. salebroso*; **г** — *C. opilio*; **д** — *P. camtschaticus*

К сожалению, СанПиН 2.3.2.1078-01 и Технический регламент Таможенного союза не предусматривают рассмотрение ПДУ содержания органических и неорганических форм мышьяка. Проблема ПДУ содержания мышьяка в продуктах питания давно находится в сфере изучения учёными.

Ранние опасения, касающиеся хронического отравления мышьяком, были сосредоточены на питьевой воде и воздухе рабочей зоны, воздействию на организм человека морепродуктов уделялось меньше внимания. По данным Borak и Hosgood (2007) из Йельской школы медицины США приблизительно 90 % мышьяка в диете жителей США поступает из морепродуктов, из которых лишь небольшая часть соединений находится в неорганических формах, состоящих в основном из сложных органических соединений,

которые были расценены как нетоксичные. Однако важно не только изучить свойства и количество различных соединений мышьяка, найденных в ракообразных, но и их изменения в процессе метаболизма.

Последовательный метаболизм мышьяка дает реактивные промежуточные соединения, в том числе свободные радикалы кислорода, которые могут инициировать токсические эффекты (Nesnow et al., 2002; Aposhian et al., 2003).

Современные нормативные документы по уровням содержания мышьяка в ракообразных и водорослях затрудняют их реализацию на внутреннем рынке, в то время как в странах Евросоюза, США, Японии ограничения ниже или отсутствуют. Проблема предельно допустимых концентраций содержания мышьяка в тканях морских организмов остаётся нерешённой и требует ясности.

### Выводы

В результате проведения с 2012 по 2016 г. мониторинга содержания элементов в промысловых морских организмах определены уровни концентраций As, Cd, Pb, Fe, Cu, Zn, Se, Hg в ракообразных *C. opilio*, *P. camtschaticus*, *P. borealis*, *P. hypsinotus*, *S. salebroso* из Японского моря.

Расположение элементов в мягких тканях ракообразных в порядке убывания концентраций имеет следующий вид: Zn > Fe > As > Cu > Se > Cd ~ Pb ~ Hg.

Выделены особенности микроэлементного состава исследованных организмов.

Zn и Fe в мягких тканях рассматриваемых ракообразных по уровню концентрации занимают первые места, что связано с геохимическими условиями среды и биологической ролью этих элементов, сложившейся в ходе эволюции биосферы.

Отмечен повышенный уровень содержания меди в тканях ракообразных, что обусловлено значением меди в процессах тканевого дыхания и формировании экзоскелета. Диапазоны содержания Se в креветках и крабах из зал. Петра Великого изменяются в узких пределах и сопоставимы с известными малочисленными данными концентраций селена в ракообразных из других районов Тихого океана.

Показано сходство микроэлементного состава мышечных тканей креветок и крабов.

Выявлено превышение предельно допустимых уровней As в 17,5 % проанализированных особей *P. borealis*, в 33,3 % — *P. hypsinotus*, в 17,0 % — *C. opilio*, в 68,0 % — *P. camtschaticus*, в 35,5 % — *S. salebroso*.

Проблема предельно допустимых уровней концентраций мышьяка в тканях морских организмов остаётся нерешённой и затрудняет реализацию промысловых ракообразных на внутреннем рынке.

### Список литературы

- Виноградов А.П.** Химический элементарный состав организмов моря : моногр. — М. : Наука, 2001. — 620 с.
- Ковековдова Л.Т.** Микроэлементы в морских промысловых объектах Дальнего Востока России : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. — Владивосток : ТИНРО-центр, 2011. — 39 с.
- Ковековдова Л.Т., Кикю Д.П., Касьяненко И.С.** Мониторинг содержания металлов и мышьяка в промысловых рыбах и морской воде дальневосточных морей // Рыб. хоз-во. — 2015. — № 2. — С. 18–24.
- Andreae M.O.** Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae // Deep-Sea Res. — 1978. — Vol. 25. — P. 391–402.
- Aposhian H.V., Zakharyan R.A., Avram M.D. et al.** Oxidation and detoxification of trivalent arsenic species // Toxicol. Appl. Pharmacol. — 2003. — Vol. 193(1). — P. 1–8.
- Baldwin S., Maher W., Kleber E., Krikowa F.** Selenium in marine organisms of seagrass habitats (*Posidonia australis*) of Jervis Bay, Australia // Mar. Pollut. Bull. — 1996. — Vol. 32, № 3. — P. 310–316.
- Bergey L.L., Weis J.S.** Molting as a mechanism of depuration of metals in the fiddler crab, *Uca pugnax* // Mar. Environ. Res. — 2007. — Vol. 64, Iss. 5. — P. 556–562.
- Borak J., Hosgood H.D.** Seafood arsenic: Implications for human risk assessment // Regul. Toxicol. Pharmacol. — 2007. — Vol. 47(2). — P. 204–212.



- Burger J., Dixon C., Shukla T. et al.** Metal levels in horseshoe crabs (*Limulus polyphemus*) from Maine to Florida // Environ. Res. — 2002. — Vol. 90(3). — P. 227–236.
- Cullen W.R., Reimer K.J.** Arsenic speciation in the environment // Chem. Rev. — 1989. — Vol. 89(4). — P. 713–764.
- Edmonds J.S., Francesconi K.A.** The origin of arsenobetaine in marine animals // Appl. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 2, Iss. 4. — P. 297–302.
- Edmonds J.S., Francesconi K.A., Cannon J.R. et al.** Isolation, crystal structure and synthesis of arsenobetaine, the arsenical constituents of the western rock lobster *Panurillus longipes cygnus* George // Tetrahedron Lett. — 1977. — Vol. 18(18). — P. 1543–1546.
- Engel D.W.** Metal regulation and molting in the blue crab, *Callinectes sapidus*: copper, zinc, and metallothionein // Biol. Bull. — 1987. — Vol. 172, № 1. — P. 69–82.
- Francesconi K.A. and Edmonds J.S.** Arsenic species in marine samples // Croac. Chem. Acta. — 1998. — Vol. 71(2). — P. 343–359.
- Francesconi K.A., Edmonds J.S.** Biotransformation of arsenic in the marine environment // Arsenic in the Environment. Part 1: Cycling and Characterization. — 1994. — Vol. 5. — P. 221–261.
- Hagerman L.** Haemocyanin concentration of juvenile lobsters (*Homarus gammarus*) in relation to moulting cycle and feeding conditions // Mar. Biol. — 1983. — Vol. 77(1). — P. 11–17.
- Hanaoka K., Yamamoto H., Kawashima K. et al.** Ubiquity of arsenobetaine in marine animals and degradation of arsenobetaine by sedimentary microorganisms // Appl. Organomet. Chem. — 1988. — Vol. 2, Iss. 4. — P. 371–376.
- Keteles K.A., Fleeger J.W.** The contribution of ecdysis to the fate of copper, zinc and cadmium in grass shrimp, *Palaemonetes pugio* Holthius // Mar. Pollut. Bull. — 2001. — Vol. 42(12). — P. 1397–1402.
- Mohapatra A., Rautray T.R., Patra A.K. et al.** Trace element-based food value evaluation in soft and hard shelled mud crabs // Food Chem. Toxicol. — 2009. — Vol. 47(11). — P. 2730–2734.
- Nesnow S., Roop B.C., Lambert G. et al.** DNA damage induced by methylated trivalent arsenicals is mediated by reactive oxygen species // Chem. Res. Toxicol. — 2002. — Vol. 15(12). — P. 1627–1634.
- Terwilliger N.B.** Hemolymph proteins and molting in crustaceans and insects // Amer. Zool. — 1999. — Vol. 39, Iss. 3. — P. 589–599.
- Weeks J.M., Rainbow P.S., Moore P.G.** The loss, uptake and tissue distribution of copper and zinc during the moult cycle in an ecological series of tiliatrid amphipods (Crustacea: Amphipoda) // Hydrobiologia. — 1992. — Vol. 245, Iss. 1. — P. 15–25.

Поступила в редакцию 16.03.17 г.

Принята в печать 7.04.17 г.