

УДК 551.465:551.35

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ТРОФИЧЕСКИХ ГРУППАХ БЕЛОМОРСКИХ ОРГАНИЗМОВ

© 2015 г. Д. Ф. Будько¹, Л. Л. Демина¹, Д. М. Мартынова², О. М. Горшкова³¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва
e-mail: Dmitry.B-1990@yandex.ru, l_demina@mail.ru²Зоологический институт РАН, Санкт-Петербург
e-mail: daria.martynova@gmail.com³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет
e-mail: gorshk@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2015 г., после доработки 03.04.2015 г.

Исследовано распределение группы микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Co, Se) в различных трофических группах организмов: консументы первого порядка (мезозoopланктон, макрозоопланктон, двустворчатые моллюски) и консументы второго порядка и выше (хищный макрозоопланктон, морские звезды, рыбы) из прибрежной зоны м. Картеш Кандалакшского залива Белого моря. Выявлены различия в уровнях содержания микроэлементов в различных размерных группах зоопланктона *Sagitta elegans* и беломорской мидии *Mytilus edulis*, а также в различных тканях беломорской трески *Gadus morhua marisalbi* и зубатки полосатой *Anarhichas lupus*. Показано, что между продуцентами и консументами первого порядка происходит уменьшение содержания всех изучаемых микроэлементов, с дальнейшим повышением содержания всех микроэлементов от консументов первого порядка ко второму (“мезозoopланктон–хищный макрозоопланктон (сагитта)” и “мидии–морские звезды”). Для Ni и Pb характерна тенденция к сокращению в трофических цепях “сестон–...–треска” и “сестон–...–зубатка”. Для Mn, Zn, Co, As наблюдалось увеличение содержания в паре “мезозoopланктон–колюшка”. Железо являлось единственным микроэлементом, концентрация которого увеличивалась при переходе на высший трофический уровень во всех изученных цепочках.

DOI: 10.7868/S0030157415050032

ВВЕДЕНИЕ

Живое вещество играет значительную роль в геохимических циклах элементов и веществ в морской среде [3, 16]. Накопление микроэлементов живыми организмами обусловлено их биохимической потребностью, поскольку многие элементы участвуют в процессах фотосинтеза, дыхания, окисления, образуя в организмах металлорганические комплексы с различными органическими лигандами – белками, липидами, аминокислотами, полисахаридами и др. [15]. Ранее установлено, что наибольшей концентрационной функцией (в расчете на организм) характеризуются организмы фитопланктона [6, 19, 23], которые, как известно, обладают высокой биомассой, служат основанием трофической пирамиды в условиях фотосинтеза.

Белое море – типичная субполярная область бассейна Северного Ледовитого океана, характеризующаяся пониженной соленостью [12]. Некоторые районы Белого моря до сих пор не испытывают значительной антропогенной нагрузки, что предоставляет возможность исследовать процессы биоаккумуляции микроэлементов в естествен-

ных условиях [2, 7]. В публикациях по биоаккумуляции металлов в Белом море рассматриваются макрофиты [25], тотальный планктон [8, 9, 27], двустворчатые моллюски [25, 29, 33], и некоторые другие элементы сообществ [2, 8]. Однако вопросы миграции микроэлементов в трофической цепи этого субполярного бассейна в литературе освещены недостаточно.

Цель данной работы – изучение биоаккумуляции микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Co, Se) в различных трофических группах зоопланктона, макрозообентоса и nekтона прибрежной зоны м. Картеш Кандалакшского залива Белого моря.

Нами были изучены наиболее массовые виды беломорского зоопланктона (калянус *Calanus glacialis* Jaschov, 1955, сагитта *Sagitta elegans* Verrill, 1873 и пул мезозoopланктона), макрозообентоса (мидия съедобная *Mytilus edulis* L., красная морская звезда *Asterias rubens* L.), и nekтона (трехиглая колюшка *Gasterosteus aculeatus* L., 1758, беломорская треска *Gadus morhua marisalbi* Richardson, 1836 и зубатка полосатая *Anarhichas lupus* L., 1758). При этом изучаемые рыбы являются основными

промысловыми видами в Белом море [14]. На основе этого можно дать оценку современного состояния экосистемы и сделать вывод об уровне загрязнения организмов промысловых рыб.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве продуцентов был изучен пул сестона двух размерностей (2–20 и 20–200 мкм). В летний период в Белом море взвешенное вещество представлено в основном фитопланктоном [27], что позволило нам рассматривать пул сестона как сообщество первичных продуцентов. Пробы сестона были собраны одновременно с другими изучаемыми объектами. Детальный анализ данных по сестону представлен в работе Будько и др. [2]. В работе было исследовано четыре трофических цепи: 1) Сестон (2–20 мкм) → мезозоопланктон → мальки колюшки → треска; 2) Сестон (2–20 мкм) → мезозоопланктон → хищный зоопланктон (*Sagitta elegans*); 3) Сестон (20–200 мкм) → мидии → морские звезды; 4) Сестон (20–200 мкм) → мидии → зубатка.

Отбор проб проводился в губе Чупа, Кандакшского залива Белого моря в районе Беломорской биологической станции “Картеш” Зоологического института РАН в августе 2011 г.

В качестве консументов первого порядка изучали организмы зоопланктона и двустворчатых моллюсков-фильтраторов *Mytilus edulis* L., 1758. Зоопланктон отбирали на декадной станции Д-1 с борта НИС “Профессор Владимир Кузнецов”. Станция расположена примерно в 800 м от мыса Картеш на северо-запад (33°42'41.58" в.д., 66°19'57.6" с.ш.). Отбор проб производили с помощью зоопланктонной сети Джеди (диаметр входного отверстия 37 см, диаметр ячеи 100 мкм) вертикальной протяжкой в слое 0–25 м и 0–100 м, где в летний период наблюдается наибольшая концентрация зоопланктона [21]. В лаборатории свежесобранные пробы осаждали на ядерные фильтры при помощи вакуумного насоса (0.6 атм). Организмы планктона были разделены на две размерных группы: мезо- (100–200 мкм) и макрозоопланктон (более 200 мкм). Среди макрозоопланктонных организмов изучались щетинкочелюстные *Sagitta elegans* Verrill, 1873 и веслоногие рачки калянусы *Calanus glacialis* Jaschov, 1955. Наиболее крупных сагитт анализировали индивидуально (3 пробы), более мелких представителей помещали по 10 организмов на 1 фильтр (2 пробы), калянусов – по 10–25 особей на фильтр (2 пробы). Пробы беломорских мидий собирали вручную во время отлива на литоральной зоне (33°38'11.54" в.д., 66°20'18.46" с.ш.). Животных обсушивали на фильтровальной бумаге при комнатной температуре, измеряли длину раковины и вес каждой особи целиком. С помощью пла-

стикового пинцета у мидий извлекали мягкие ткани. Раковины и мягкие ткани анализировали отдельно ($n = 15$ для каждой выборки).

В качестве консументов второго порядка были выбраны морские звезды *Asterias rubens* L., 1758 и трехиглая колюшка *Gasterosteus aculeatus* L., 1758). Пробы мальков колюшки отбирали сачком с берега (33°38'47.5" в.д., 66°20'08.0" с.ш.) и анализировали целиком. Пробы морских звезд собирали вручную во время отлива на литоральной зоне (33°38'11.54" в.д., 66°20'18.46" с.ш.). Животных обсушивали на фильтровальной бумаге при комнатной температуре, измеряли вес каждой особи ($n = 8$).

В качестве консументов более высоких порядков были исследованы два вида рыб: беломорская треска (*Gadus morhua* Richardson, 1836) ($n = 5$) и зубатка полосатая (*Anarrhichas lupus* L., 1758) ($n = 4$). Координаты отбора проб – 33°39'14.99" в.д., 66°20'9.49" с.ш. В лабораторных условиях у рыб извлекали двигательные (спинные) мышцы и оперкулюм (жаберная крышка, костная ткань).

Все пробы высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянного веса. Сухой вес определяли с точностью до 1 мг. Всего было проанализировано 77 проб. При подготовке к определению микроэлементов образцы разлагали в смеси из 1.5 мл перегнанной концентрированной азотной кислоты (HNO_3) и 0.5 мл 30% H_2O_2 в тefлоновых сосудах при температуре не более 70°C. После разложения раствор доводили до конечного объема аналита (20 мл) деионизированной водой, полученной с помощью деионизатора Д-301 (АКВИЛОН, Россия). Контроль правильности анализа проводили с использованием международных стандартных образцов Национального института стандартов Канады (SRM NIST): SRM NIST 1515 – apple leaves, SRM NIST-2976 – mussel tissues, SRM IAEA MA – A2 Fish flash homogen.

Содержание микроэлементов определяли в лаборатории физико-геологических исследований Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН. Количественный химический анализ проводили несколькими методами. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определяли концентрацию Fe в пламенном варианте ААС на спектрометре “КВАНТ-2А” (КОРТЭК, Россия), а концентрацию As – в электротермическом варианте ААС на спектрометре “КВАНТ-Z.ЭТА” (КОРТЭК, Россия). Концентрации Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Se, Pb и Cd определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре “Agilent 7500a” (INTERLAB, США). Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) определяли кулонометрическим методом на экспресс-анализаторе углерода АН-2975М, точность анализа $\pm 0.01\%$.

Для оценки накопления микроэлементов в различных звеньях трофической цепи был рассчитан фактор биомагнификации (ВМФ) [34] по отношению концентрации элемента в хищнике к концентрации элемента в жертве (пище) по формуле: $ВМФ = C_{(хищник)}/C_{(жертва)}$.

Статистическую обработку данных проводили в программе Microsoft Office Excel 2010. По полученным данным рассчитывались средние величины (M) и ошибку средней (m) при уровне значимости $p = 0.95$. Для оценки взаимосвязи между величинами проводили параметрический корреляционный анализ при $p = 0.95$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Консументы первого порядка. Зоопланктон. Было установлено, что до 90% биомассы мезозоопланктона составляли веслоногие рачки (*Sopropoda*), из них примерно 65–70% – каляниды (*Calanoida*), остальные – циклопиды (*Cyclopoida*). По видовому и возрастному составу доминировали науплиальные, копепоидитные, половозрелые стадии калянид *Acartia* spp., *Temora longicornis* Müller O.F., 1785, *Centropages hamatus* Lilljeborg, 1853 и циклопид *Oithona similis* Claus, 1866. Каляниды *Pseudocalanus* spp., *Calanus glacialis* были представлены только копепоидитными стадиями. Наши данные совпадают с соотношением групп зоопланктона, характерными для исследуемого района Белого моря в соответствующие сезоны [21].

Мезозоопланктон был обеднен органическим веществом (5.44–7.03% $C_{орг}$ сух. в.) по сравнению с сестоном (12.2–24.5% $C_{орг}$ сух. в.); еще меньше $C_{орг}$ (0.34–0.53% $C_{орг}$ сух. в.) содержалось в организмах макрозоопланктона (*Sagitta elegans* и *Calanus glacialis*) (табл. 1).

Наибольшие концентрации биологически активных микроэлементов (Fe, Zn, Cu, Se, Co) были найдены при анализе общего пула мезозоопланктона, тогда как Cr, Ni и токсичные элементы Pb и As в большей степени концентрировались в организмах макрозоопланктона. Содержание Mn было практически одинаково во всех изучаемых группах зоопланктона (табл. 1).

Среднее содержание Fe, Cu, Pb и Co в пуле мезозоопланктона губы Чупа Кандакшского залива имеет сходство как с усредненными значениями для зоопланктона по всей акватории Белого моря, так и для Кандакшского залива отдельно [7, 9]. В то же время содержание Mn, Cr и As, по нашим данным, оказалось ниже среднего по Белому морю за счет повышенного содержания данных элементов в зоопланктоне Двинского залива, но было сопоставимо с данными по Кандакшскому заливу [9]. Содержание Cd оказалось ниже всех имеющихся литературных данных примерно в 3–4 раза. Напротив, содержание Ni

было более чем в 7 раз больше, чем в среднем для Белого моря, и полученные концентрации были более сходны со значениями для зоопланктона Двинского залива [7], что может объясняться влиянием береговой зоны и речного стока на повышенную долю минеральной составляющей взвеси в губе Чупа, потребляемой зоопланктоном.

На основании этого можно заключить, что исследуемый зоопланктон является типичным с геохимической точки зрения, как для Белого моря, так и для Кандакшского залива, несмотря на возможные отличия в видах изучаемого зоопланктона и сезонности по сравнению с другими исследованиями.

Следует отметить, что в выделенных группах, как мезо-, так и макрозоопланктона, марганец содержится в более низких концентрациях по сравнению с другими эссенциальными металлами (табл. 1). Данная тенденция прослеживается также в других исследованиях химического состава зоопланктона Белого моря [7]. Такое расхождение может объясняться биодоступностью Mn во взвеси (фитопланктоне) – источнике питания для зоопланктона. Например, в работе Гордеева и Шевченко [5] установлено, что во взвеси Двинского залива (устьевая зона Северной Двины), нахождение Mn в наиболее биодоступной форме, связанной с органическим веществом, как в период весеннего половодья ($5.4 \pm 1.4\%$ от вала), так и в период летней межени (4.4% от вала) незначительно. К сожалению, для других районов Белого моря, в том числе губы Чупа, такие данные отсутствуют. В свою очередь, в хищном зоопланктоне *Sagitta elegans*, имеющем другой трофический статус, содержание Mn по нашим данным выше (30.0 ± 13.4 мкг/г сух.в.)

При сравнении щетиночелюстных *Sagitta elegans* с данными по сагиттам, а веслоногого рачка *Calanus glacialis* с пулом копепод для аналогичного района Белого моря, собранных в октябре 2008 г. [7], по нашим данным наблюдалось значительно более высокое содержание Pb и Cu, в меньшей степени Mn и As, однако содержание Cd было на порядок ниже. В свою очередь, эссенциальные элементы (Fe и Zn) имели значительно более высокое содержание в пробах в октябре 2008 г. Такие расхождения могут отражать как сезонные колебания микроэлементов в среде обитания, так и локальные загрязнения.

Поскольку вид *Sagitta elegans* отличался широким размерно-весовым спектром в период исследований, для анализа выделили три размерные группы этих животных (<1 мг, 1–10 мг, >10 мг), которые изучали отдельно. Отмечено статистически достоверное увеличение содержания всех элементов ($R = 0.86$ (Mn); 0.95 (Cu); 0.90 (Ni); 0.99 (Se); 0.76 (Co); 0.93 (Cd); 0.98 (As); $p =$

Таблица 1. Среднее содержание микроэлементов (мкг/г сух. в.) и $C_{орг}$ (% сух. в.) в гидробионтах Белого моря

Вид, ткань (кол-во проб)	$C_{орг}$	Fe	Mn	Cr	Zn	Cu	Ni	Pb	Se	Co	Cd	As
Зоопланктон	Сапигга <i>Sagitta elegans</i> (n = 5)	н.д.*	33.0 ± 13.4	23.0 ± 32.3	33.9	119.6 ± 55	109 ± 134	135 ± 207	1.95 ± 0.3	0.4 ± 0.27	0.2 ± 0.09	4.76 ± 1.75
	Калянус <i>Calanus glacialis</i> (n = 2)	0.53	24.2	16.7	54.9	111	73	209	2.25	0.43	0.15	5.4
Зообентос	Микрозоопланктон (100–200 мкм) (n = 5)	681.6 ± 306.8	14.3 ± 12.3	0.99 ± 0.84	65.39 ± 126	46.25 ± 39.5	26.2 ± 8.25	44.8 ± 46.9	4.77 ± 3.56	0.31 ± 0.25	0.57 ± 0.58	1.48 ± 0.54
	Бел. мидия, мягкие ткани (n = 15)	75 ± 35	6.5 ± 1.8	0.18	73.5 ± 10.9	12.7 ± 1.33	7.1 ± 2.0	2.15 ± 0.44	2.77 ± 0.23	0.46 ± 0.07	0.44 ± 0.06	1.1 ± 0.33
	Бел. мидия, раковины (n = 15)	8.9 ± 6.2	6.9 ± 2.4	н.д.	5.1 ± 1.5	0.07 ± 0.03	0.65 ± 0.12	н.д.	0.11 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.007 ± 0.001	1.8 ± 0.50
Нектон	Морская звезда (n = 8)	102.4 ± 94.7	5.3 ± 1.8	0.11 ± 0.07	139 ± 52.7	14.76 ± 5.32	21.3 ± 40.8	0.36 ± 0.09	2.0 ± 0.73	0.24 ± 0.08	0.3 ± 0.06	1.56 ± 0.38
	Колошка (мальки) (n = 9)	95 ± 134.3	18.8 ± 4.9	н.д.	187 ± 45.8	6.31 ± 2.31	н.д.	н.д.	2.72 ± 0.84	0.12 ± 0.06	0.02 ± 0.01	1.28 ± 0.32
	Треска, костная ткань (n = 5)	14.2	22.2 ± 8.4	н.д.	55.8 ± 8.3	н.д.	н.д.	н.д.	0.54 ± 0.14	0.07 ± 0.01	0.1 ± 0.03	1.2 ± 0.24
	Треска, мышечная ткань (n = 5)	6.5	0.5 ± 0.16	н.д.	12.2 ± 1.4	н.д.	н.д.	н.д.	1.51 ± 0.23	0.011 ± 0.004	0.18 ± 0.01	0.35 ± 0.1
	Зубатка, кос. ткань (n = 4)	11 ± 15.1	26.9 ± 7.3	н.д.	76.9 ± 10.5	0.27 ± 0.39	н.д.	н.д.	0.48 ± 0.25	0.06 ± 0.01	0.14 ± 0.04	9.6 ± 6.84
Долустимы	Зубатка, мышечная ткань (n = 4)	8.8 ± 12.6	0.4 ± 0.75	н.д.	38.3 ± 34.0	2.1 ± 2.74	н.д.	н.д.	1.35 ± 0.3	0.02 ± 0.018	0.16 ± 0.05	12.42 ± 35.63
	В моллюсках (мкг/г) [I]	н.д.	н.д.	н.д.	200	30	н.д.	10	н.д.	н.д.	2	5
В морской рыбе (мкг/г) [I]	н.д.	н.д.	н.д.	40	10	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	0.2	5

*н.д. — нет данных.

= 0.05), кроме Cr и Pb ($R = -0.74; -0.53; p = 0.05$) с увеличением массы организма.

Макрозообентос. Мягкие ткани мидий содержали в 180 раз больше Cu, в 60 раз больше Cd и Se, в 10–15 раз больше Zn и Ni, в 8 раз больше Fe и Co, чем раковина. В то же время среднее содержание As, напротив, было примерно в 1.5 раза выше в раковинах, тогда как содержание Mn характеризовалось примерно одинаковым уровнем содержания в мягких тканях и раковинах (табл. 1).

Ряд по уменьшению содержания изучаемых микроэлементов в мягких тканях мидий выглядел следующим образом: Fe > Zn > Cu > Ni > Mn > Se > As > Co > Cd > Cr. По нашим данным, как в мягких тканях, так и в раковинах содержится значительно меньше Fe, но больше Mn, а содержание Zn, As и Cd сходно с данными предыдущих исследований [8].

Нами был изучен фактор влияния размерно-весовых характеристик на накопление элементов в тканях мидий. Длина раковин мидий составляла от 20 до 45 см (среднее значение $27.47 \pm 6.93; n = 15$). Сырой вес мидий составлял 0.54–4.50 г (среднее значение $1.88 \pm 1.30; n = 15$). Положительная тенденция увеличения содержания микроэлемента с увеличением длины раковины в мягких тканях мидий была зафиксирована только для Fe ($R = 0.74, p = 0.05$), Se ($R = 0.34, p = 0.05$) и Co ($R = 0.30, p = 0.05$), при этом статистической значимостью характеризуется только Fe. Для остальных элементов Zn ($R = -0.46, p = 0.05$), Mn ($R = -0.19, p = 0.05$), Ni ($R = -0.12, p = 0.05$), Cu ($R = -0.29, p = 0.05$) и статистически достоверного As ($R = -0.53, p = 0.05$) наблюдалась обратная тенденция по снижению содержания элемента с увеличением длины раковины. По этим элементам наибольшие концентрации были характерными для организмов с длиной раковин 22–24 см (рис. 1а–1в).

В раковинах мидий наблюдалось увеличение содержания Ni ($R = 0.54, p = 0.05$) и, в меньшей степени, Se ($R = 0.24, p = 0.05$). Содержание Fe ($R = -0.43, p = 0.05$), Mn ($R = -0.43, p = 0.05$), Cu ($R = -0.38, p = 0.05$) и Zn ($R = -0.24, p = 0.05$) стремится к сокращению с увеличением длины раковины моллюска. Для Co ($R = 0.09, p = 0.05$) и As ($R = -0.003, p = 0.05$) каких-либо тенденций не выявлено (рис. 1г–1е). Аналогичная картина наблюдалась при изучении поведения микроэлементов относительно веса организма. По Cd, как в мягких тканях ($R = 0.07, p = 0.05$), так и в раковинах ($R = 0.05, p = 0.05$) не просматривается каких-либо явных тенденций по отношению к размерно-весовому фактору.

При сравнении полученных данных по содержанию микроэлементов в мягких тканях мидий (табл. 1) с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) для моллюсков [1, 4] оказалось, что

все полученные значения ($n = 15$) в разы меньше ПДК, как по токсическим (Pb в 2.5–5 раз; Cd в 3–6 раз; As в 2–10 раз < ПДК), так по эссенциальным элементам (Zn в 2–4 раза, Cu в 1.5–3.5 раза < ПДК), что говорит как о чистой среде обитания мидий, так и о безопасности использования беломорских мидий, обитающих в районе мыса Картеш, в качестве продукта питания.

Таким образом, отсутствие тенденции по увеличению содержания металлов с увеличением размера мидии может объясняться с одной стороны тем, что линейная зависимость между длиной тела (раковины) и возрастом мидии отсутствует [11]. К сожалению, в работе не оценивался возраст моллюсков, однако в зависимости от среды обитания и онтогенеза длина организма одного возраста варьирует и мидии, отличающиеся по размерам, могут иметь схожий возраст и соответственно экспозицию относительно аккумуляции микроэлементов [17]. С другой стороны, отсутствие зависимости содержания микроэлементов в организме мидий от размера животных может объясняться чрезвычайно низкими концентрациями микроэлементов (при сравнении с ПДК) и являться результатом случайных процессов, не связанных с накоплением элементов при превышении нормативов.

Консументы второго порядка. Макрозообентос. Среднее содержание $C_{орг}$ в морских звездах составляет 21.6% сух. в. (табл. 1). Ряд по уменьшению содержания изучаемых микроэлементов в морских звездах выглядит следующим образом: Zn > Fe > Ni > Cu > Mn > Se > As > Cd > Co > Cr. Отличительной особенностью данного микроэlementного состава является повышенное содержание Zn по сравнению с другими микроэлементами, – в среднем до 139 мкг/г сух. в. При сравнении с аналогичным рядом для мидий прослеживается сходство в порядке следования микроэлементов в беломорском зообентосе: наибольшее содержание определено для Fe и Zn, наименьшее – для Cd, Co и Cr.

Содержание Fe, Pb и Cd схоже с данными, полученными для морских звезд, собранных в районе Беломорской биологической станции им. Н.А. Перцова [22], тогда как Cu – в среднем в 2 раза выше. Морские звезды того же вида (*Asterias rubens* L.), обитающие в Северном море, исследовали на содержание Zn, Cu, Cd и Pb в пилорических придатках и стенке тела [30]. Согласно этим данным, содержание указанных элементов, за исключением Cu, не имеет достоверных различий между органами звезды, поэтому уместно сравнение гомогенизированных проб, используемых в нашем исследовании, с этими данными. Содержание Cu в стенках тела морских звезд было незначительно (до 2.26 мкг/г сух. в.) [30], и наши данные близки к значениям в пилорическом

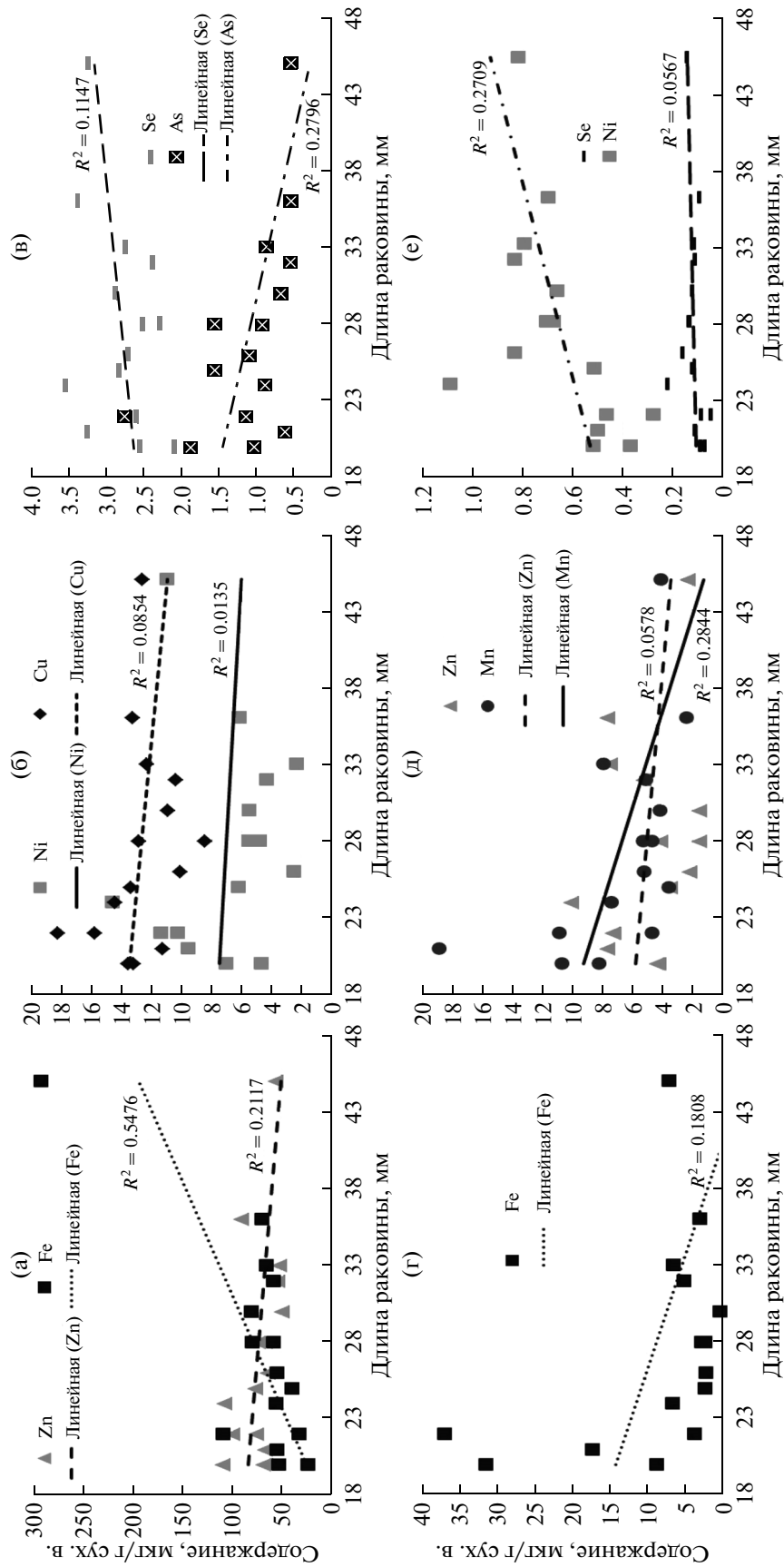


Рис. 1. Распределение микроэлементов (мкг/г сух. в.) в зависимости от длины раковины мидии съедобной *Mytilus edulis* L.: (а), (б), (в) – мягкие ткани, (г), (д), (е) – раковины.

придатке. Практически для всех элементов наши данные попадали в нижнюю часть диапазонов содержания элементов в органах звезд Северного моря по Данису и соавт. [30], особенно по Zn и Cd. Максимальное содержание Pb в звездах Белого моря находится в диапазоне минимальных концентраций этого элемента в обоих изученных органах звезд Северного моря. Таким образом, сходство минимальных концентраций металлов в морских звездах Северного и Белого морей демонстрирует естественное содержание металлов в организме *Asterias rubens* L., тогда как более высокие максимальные концентрации металлов в звездах Северного моря свидетельствуют о более высокой антропогенной нагрузке на Северное море [32].

Нектон (Рыбы). В мальках колюшки содержание $C_{\text{орг}}$ достаточно высоко и варьирует в пределах 3.8–11.0%. Ряд металлов по убыванию для колюшки выглядит следующим образом: $Zn > Fe > Mn > Cu > Se > As > Co > Cd$. Колюшка содержит повышенное по сравнению с другими металлами количество цинка (132–290 мкг/г сух. в., в среднем 187 мкг/г сух. в.), что в несколько раз больше, чем в других представителях ихтиофауны, изучаемых в данной работе (табл. 1). Скорее всего, это связано с тем, что колюшка находилась на более ранней стадии онтогенеза (мальковый период) по отношению к другим рыбам. Например, по данным Мура и Рамамурти [20] для более молодых особей рыб характерно повышенное содержание Zn. Такая концентрация Zn в мальках колюшки составляет от 3 до 7 ПДК для морской рыбы, имеющей промысловое значение [1, 4]. Содержание токсических элементов в колюшке соответствовало нормам. Содержание Cd было в среднем в 25 раз ниже ПДК, As в среднем в 4 раза ниже, значения Pb оказались ниже предела обнаружения, равного 0.05 мкг/г сух. в. Содержание Cu также соответствовало норме, но приближено к ПДК.

Консументы более высоких порядков. Нектон. При сравнении накопления исследованных элементов в различных тканях трески оказалось, что большинство из них (кроме Se и Cd) аккумуляровались преимущественно в жаберной крышке. В зубатке распределение микроэлементов между мышечной и костной тканями было иным. Для костной ткани жаберной крышки было отмечено более высокое содержание Zn, Mn и Co, чем в мышцах. В мышцах же отмечалось повышенное содержание таких элементов как As, Se и Cu. Содержание Fe и Cd достоверно не отличалось для двух изучаемых тканей зубатки (рис. 2).

Для обоих изучаемых видов рыб было свойственно высокое содержание Zn по сравнению с другими элементами (рис. 2). Это может быть обусловлено важной ролью Zn в метаболизме рыб [18]. Содержание железа в организмах рыб было напро-

тив гораздо меньшим, чем Zn, несмотря на важную роль железа в организмах (дыхание, иммунитет, др.) [15]. Треска и зубатка характеризовались примерно одинаковым содержанием Mn (22–26 мкг/г сух.в.), при этом накопление этого элемента происходило преимущественно в костной ткани. В жаберной крышке обоих видов рыб содержалось, соответственно, в 45 и 65 раз больше Mn, чем в мышечной ткани. Это может объясняться важной ролью марганца в формировании костной ткани [18]. Более высокая концентрация селена в мышечной ткани (1.3–2.7 мкг/г сух. в.) по сравнению с костной (0.5–1.5 мкг/г сух.в.) была обнаружена для обоих видов. Уровень содержания Cu в обеих тканях трески оказался очень низким <0.1 мкг/г сух.в. В зубатке Cu накапливалась преимущественно в мышцах (сред. 2.1 мкг/г сух. в.). Повышенное содержание селена и меди в мышечной ткани рыб объясняется высоким содержанием селено- и медьсодержащих белков в мышцах [18, 20]. Зубатка характеризовалась намного большим содержанием мышьяка по сравнению с треской в обеих тканях, но без каких-либо различий между самими тканями в организме зубатки. В свою очередь, для трески было характерно накопление As в оперкулуме по отношению к мышцам. Самая высокая концентрация As обнаружена в мышце и жаберной кости зубатки (среднее значение 12.42 и 9.61 мкг/г сух. в. соответственно).

Кобальт и кадмий имели самое низкое содержание в рыбах, что соответствует их низким концентрациям в морской воде [26]. Максимальное содержание Cd было зафиксировано в мышцах трески – 0.18 мкг/г сух. в. В костной ткани этого вида рыб содержание кадмия было в 1.8 раз меньше. Для зубатки различия в содержании Cd в изучаемых органах были не достоверными. Содержание кобальта у исследованных рыб было выше в костной ткани. Данные по содержанию Cd в органах трески и зубатки ниже фона (ПДК) [1, 4], поэтому различия между рыбами не связаны с накоплением элемента и зависят от случайных процессов.

Распределение концентраций элементов в органах трески и зубатки было сходным, наибольшее совпадение было показано для Fe, Mn, Se и Co (рис. 2). Поскольку на накопление и распределение эссенциальных элементов в организмах рыб влияют преимущественно физиологические факторы [18], можно сделать вывод о подобии физиологических процессов в организмах трески и зубатки.

В мышечной ткани трески и зубатки Баренцева моря отмечались сходные с нашими данными концентрации Fe и Mn [14]. Содержание меди в баренцеморской рыбе было низким (0.4 мкг/г сух. в.), так же, как в беломорской треске – ниже предела обнаружения), однако в зубатке Белого моря, по

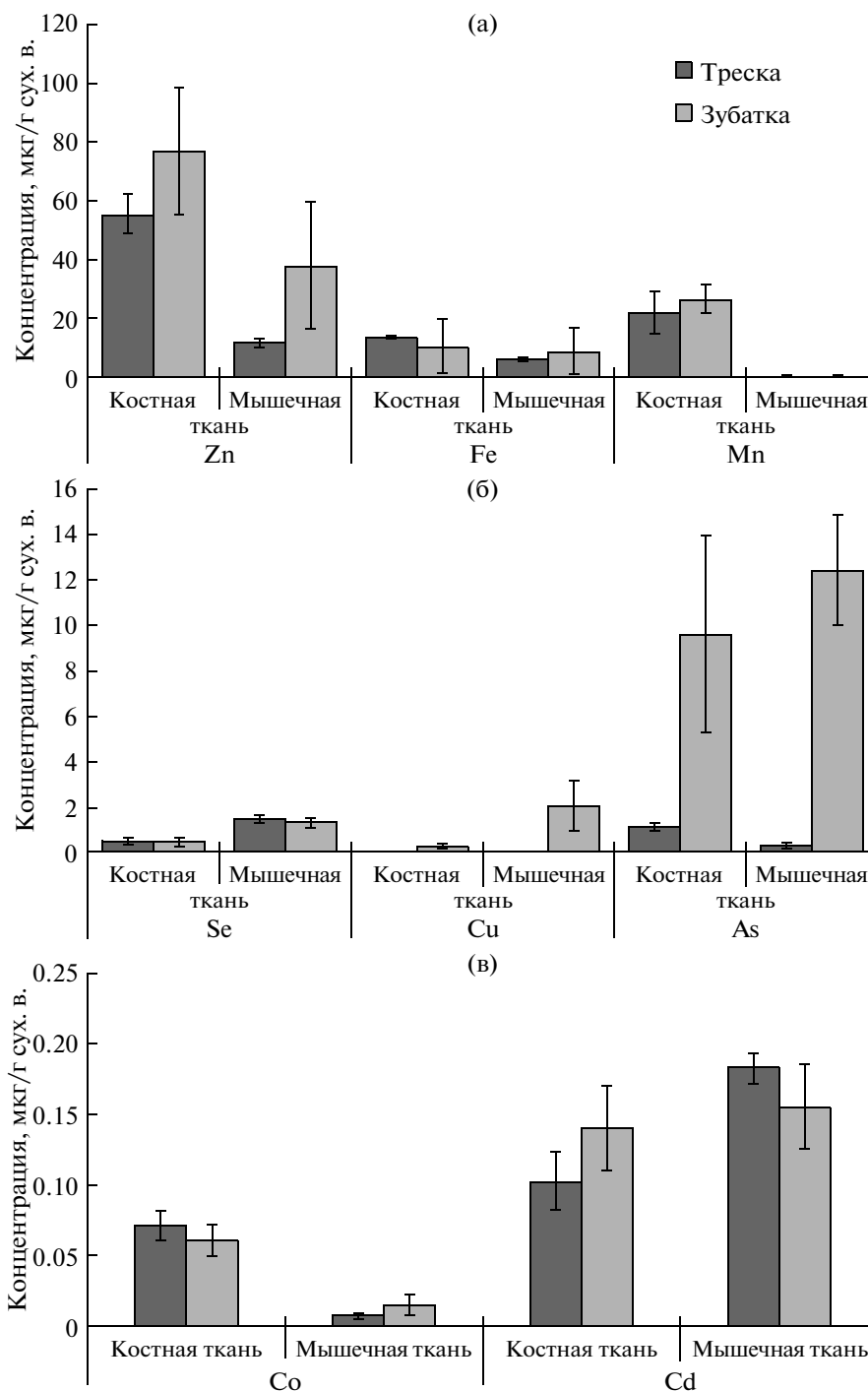


Рис. 2. Сравнительное содержание микроэлементов (мкг/г сух. в.) в костной и мышечной ткани в различных видах беломорской ихтиофауны: (а) – Zn, Fe, Mn; (б) – As, Se, Cu; (в) – Co, Cd.

нашим данным, содержание Cu достигало 3 и более мкг/г сух. в. Содержание Co в треске и зубатке Баренцева моря составляло десятые доли мкг/г сух. в., что до 10 раз больше, чем в Белом море. Похожая картина наблюдалась в распределении As в треске. В мышечной ткани полосатой зубатки зафиксировано наибольшее содержание мышьяка, как

в нашей работе, так и в работе Лаптевой [14], где сравнивались одновременно 7 видов баренцево-морской ихтиофауны [14]. Повышенное содержание As и некоторых других элементов (Zn) в теле зубатки автор объясняет типом питания рыбы (бенитофаг), т.е. потреблением организмов с повышенным содержанием микроэлементов (моллюс-

Таблица 2. Фактор биомагнификации (ВМФ) микроэлементов в различных гидробионтах Белого моря

	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Co	Cd	As
Мезозoopланктон	0.03	0.01	0.005	0.36	0.36	0.12	0.04	0.30	0.12
Сагитта (<i>Sagitta elegans</i>)	–	2.3	0.5	2.6	4.2	4.9	1.3	0.4	3.2
Мидия (м. т.)	0.004	0.01	0.03	0.07	0.08	0.02	0.07	0.39	0.02
Морская звезда	1.4	0.8	1.9	1.2	3.0	0.1	0.5	0.7	1.4
Колюшка	0.1	1.3	2.9	0.1	–	–	0.4	0.04	0.9
Треска	0.1	0.03	0.1	–	–	–	0.1	9.1	0.3
Зубатка	0.1	0.1	0.5	0.2	–	–	0.1	0.4	11.3

ки и ракообразные). В свою очередь концентрации Zn и Cd были значительно выше в рыбе Белого моря, однако данные значения не превышали нормы ПДК, за исключением нескольких проб зубатки по Zn (максимум до 1.5 ПДК), что может говорить о незначительном повышенном содержании данных элементов в среде Белого моря в рамках фона.

По другим элементам (Cu, As) как в треске, так и в зубатке полученные концентрации были намного ниже уровня ПДК, за исключением одной пробы зубатки, где As достигает 46 мкг/г сух. в. Однако установлено, что токсичные неорганические соединения As, попадая в организм водных животных, связываются в нетоксичные органические комплексы [35].

Таким образом, беломорская ихтиофауна обогащена Zn, но содержание токсичных элементов намного ниже ПДК, что говорит о возможности использования данных промысловых видов в хозяйственной деятельности.

Поведение микроэлементов в трофических цепях. Значения фактора биомагнификации (ВМФ) представлены в табл. 2. Наименьшей степенью ВМФ (<0.1 для большинства элементов) характеризуются мидии и мезозoopланктон (консументы первого порядка), т.е. фильтраторы, потребляющие сестон. Содержание микроэлементов в сестоне выше, чем у всех изучаемых в работе объектов (кроме Ni) за счет высокой сорбционной способности мелкодисперсных частиц и высокой концентрационной функции фитопланктона, входящих в состав сестона. Наибольший ВМФ (>1) имеют консументы второго порядка – сагитты и морские звезды. Рыбы характеризуются фактором биомагнификации от 0.1 до 1.0.

В трофической цепи № 1 наблюдалось увеличение концентрации от мезозoopланктона до трески только Fe (рис. 3а, 3б). Для таких элементов как Cu, Ni и Pb наибольшие факторы биомагнификации были зарегистрированы в мезозoopланктоне, и далее содержание данных элементов уменьшалось во всех звеньях трофической цепи. Для Mn, Zn, Co и As наблюдалось повышение со-

держания в паре “мезозoopланктон–колюшка”, а для Cd от колюшки к треске с высоким фактором биомагнификации (9.1).

В трофической цепи № 2 увеличение содержания всех металлов и мышьяка выявлено в паре “мезозoopланктон–хищный зоопланктон *Sagitta elegans*” с максимальным ВМФ – 6.2 для Pb (рис. 3в). В трофической цепи № 3 аналогичная тенденция наблюдалась в паре “мидии – морские звезды” (рис. 3г). Минимальный фактор биомагнификации в этой паре составлял 0.1 для Pb, максимальный 3.0 для Ni. В трофической цепи № 4 зафиксировано повышение таких металлов как Fe, Zn, Cu, Co и особенно As (ВМФ = 11.3) в паре “мидия–зубатка” (рис. 3д).

В исследованиях, проведенных для других экосистем и сообществ живых организмов, отмечалась неоднозначная оценка миграции микроэлементов в трофических цепочках. Рядом авторов была продемонстрирована тенденция к сокращению содержания микроэлементов, за исключением ртути [19, 24, 31], в особенности ее органической формы [28], от продуцентов к консументам различных порядков, однако в рамках нашей работы концентрацию ртути не определяли.

Для сообществ Балтийского моря также отмечалось неоднозначное поведение металлов в трофических цепях. Концентрации Al, Fe, Zn, Ti, Ni, Pb и Cd демонстрировали статистически значимое сокращение между фитопланктоном, зоопланктоном, ракообразными рода *Mysis* и сельдью. Такие элементы, как Cu, As, Cr, Mn, и Co показывали накопление от фитопланктона к планктонным ракообразным с последующим уменьшением содержания в сельди. Ртуть отличалась возрастанием концентрации на всех трофических уровнях [34]. Однако представленные в работах концентрации металлов не превышали ПДК, что может свидетельствовать о случайном распределении этих металлов в организмах трофической цепи. При повышенных концентрациях металлов в среде четко отмечаются закономерности накопления элементов с увеличением трофического уровня.

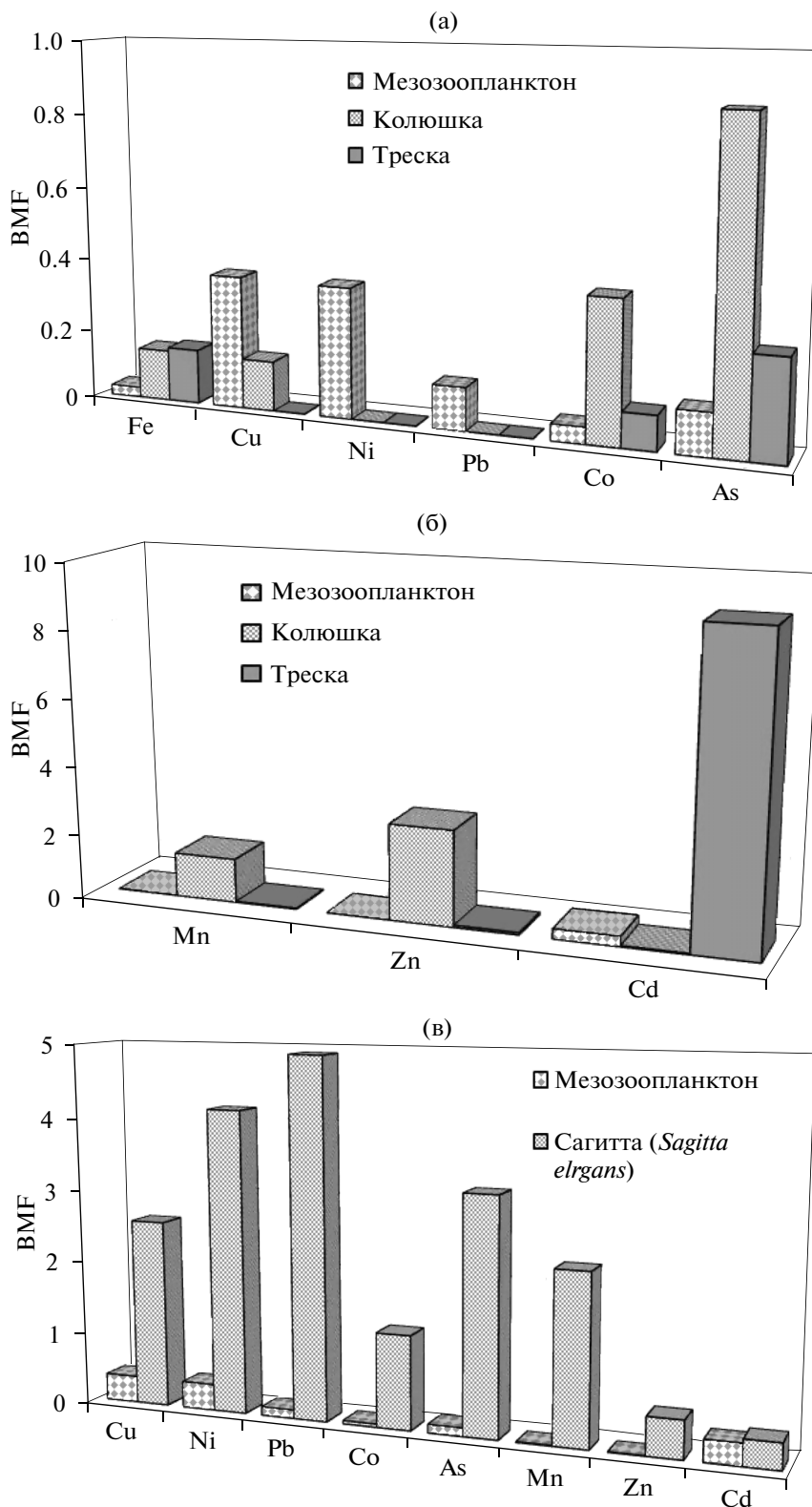


Рис. 3. Фактор биомагнификации (BMF) микроэлементов в трофических цепях № 1 (а), (б); № 2 (в); № 3 (г); № 4 (д).

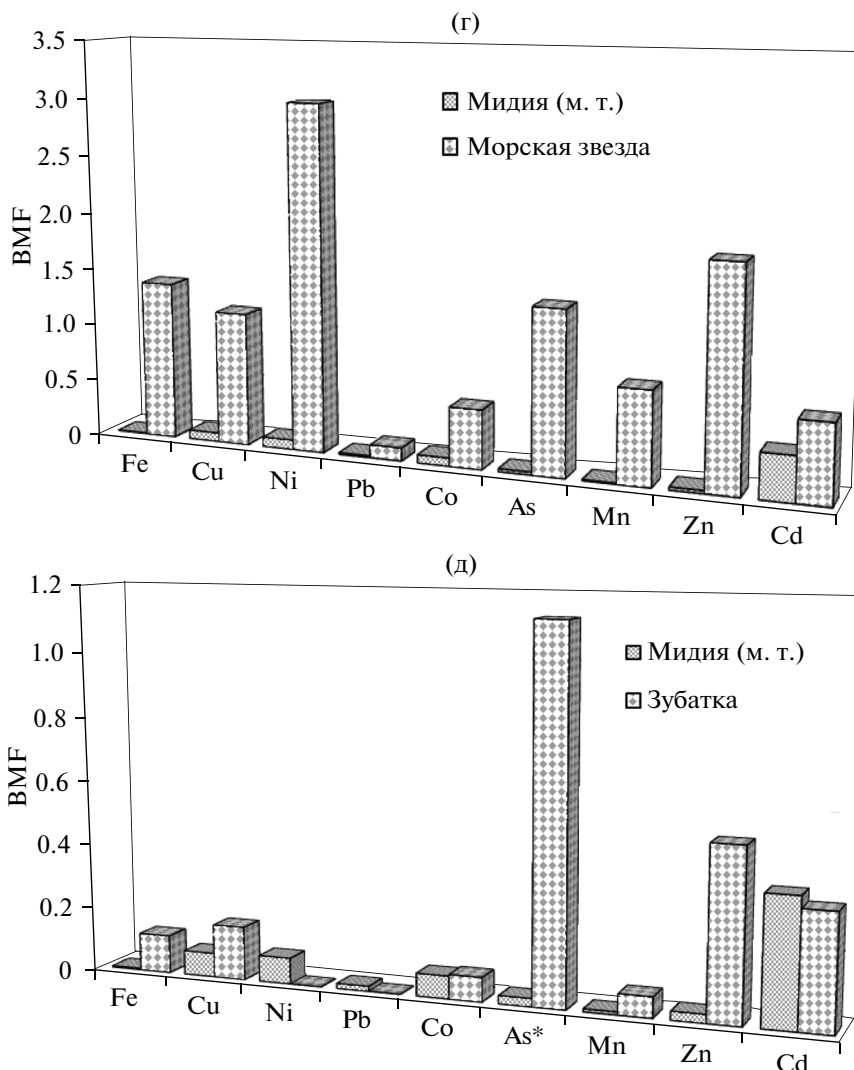


Рис. 3. Продолжение.

В обзоре Рахмана и др. [35], где рассмотрена биоаккумуляция, трансформация и миграция мышьяка в пищевых цепях морских и пресноводных экосистем, говорится о сокращении концентраций As с увеличением трофического уровня, однако имеются и обратные примеры в данной работе – увеличение содержания As в трофической цепи между морской водорослью *Hormosira banksii* (27.2 мг/г сух. в.), травоядной гастроподой *Austrocochlea constricta* (74.2 мг/г сух. в.), и хищной гастроподой *Morula marginalba* (233 мг/г сух. в.) на литорали юго-восточной части Австралии.

В нашей работе установлено, что между продуцентами и консументами первого порядка происходит сокращение содержания всех микроэлементов, поэтому консументы первого порядка обладают наименьшим фактором биомagnификации (<0.1). Для трофических пар “мезозoopланктон–хищный макрозоопланктон” и “ми́дии–мор-

ские звезды” было зафиксировано увеличение содержания всех изучаемых микроэлементов. Для остальных цепочек и пар тенденция неоднозначна. Для Ni и Pb характерна тенденция к сокращению в трофической цепи № 1 “сестон (2–20 мкм)–...–треска” и № 4 “сестон (20–200 мкм)–...–зубатка”. Для Mn, Zn, Co, As наблюдалось увеличение содержания в паре “мезозoopланктон–колюшка”. Для всех трофических цепочек наблюдалось увеличение только Fe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение поведения микроэлементов в различных трофических группах беломорской биоты: мезозoopланктон (включая крупные виды каллянид), ми́дии, морские звезды, рыбы – позволяет сделать следующие выводы. Установлена статистически значимая закономерность увели-

чения содержания микроэлементов (за исключением Cr и Pb) с увеличением размера планктона на примере вида *Sagitta elegans*. Для беломорской мидии *Mytilus edulis* было зафиксировано увеличение содержания Fe, Se и Co в зависимости от увеличения длины раковины моллюска для мягких тканей и Ni, Se для раковин. Снижение содержания с увеличением длины раковины и/или, отсутствие влияния данного фактора для других элементов объясняются отсутствием линейной зависимости между длиной тела (раковины) и возрастом мидии (временем накопления металлов из среды) [11]. На основе данных по изучению зависимости между возрастными группами мидий и длиной их раковин [17] можно предположить, что изучаемый в работе размерный диапазон мидий может принадлежать к одной возрастной группе.

Распределение эссенциальных микроэлементов (Fe, Mn, Se и Co) в мышечной и костной ткани трески и зубатки не имеет достоверных различий. В свою очередь, зубатка характеризуется повышенным содержанием Zn, Cu и As, что также отмечено для этого вида в Баренцевом море [14], что может объясняться предпочтительным питанием зубатки бентосными организмами, богатыми данными микроэлементами.

В трофических связях беломорских организмов выявлена следующая закономерность: относительное содержание микроэлементов сокращается от продуцентов к консументам первого порядка, однако между консументами первого и второго порядка происходит увеличение относительного содержания элементов. В трофических парах “мезозoopланктон—хищный макрозоопланктон” и “мидии—морские звезды” наблюдалось увеличение содержания всех изучаемых микроэлементов, в паре “мезозoopланктон—колюшка” Fe, Mn, Zn, Co и As. Между колюшкой и треской только Fe и Cd. Стоит отметить, что Fe демонстрировало увеличение для всех трофических цепочек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-27-00114).

Авторы благодарят Лабораторию им. О.Ю. Шмидта (Otto Schmidt Labor, no. OSL-13-14) за оказанную техническую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев М.П., Гнеушев М.И., Готов Я.К., Шамов О.И. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М.: Госкомсанэпиднадзор, 1993. 142 с.
2. Будько Д.Ф., Мартынова Д.М., Филиппов А.С. Новые данные по биоаккумуляции некоторых микроэлементов в сестоне и донной фауне беломорской прибрежной экосистемы // Геология морей и океанов: материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: GEOS, 2013. С. 131–135.
3. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки (1922–1932 гг.). М.-Л.: АН СССР, 1940. 250 с.
4. “Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01”, утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 06.11.2001 (<http://base.garant.ru/4178234/>).
5. Гордеев В.В., Шевченко В.П. Формы некоторых металлов во взвеси Северной Двины и их сезонные вариации // Океанология. 2012. Т. 52. № 2. С. 282–291.
6. Демина Л.Л. Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане // Геохимия. 2015. № 3. С. 234–251.
7. Демина Л.Л., Леонова Г.А., Бобров В.А., Мартынова Д.М. Микроэлементы в организмах планктона Белого моря // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 691–715.
8. Демина Л.Л., Мартынова Д.М., Подлесных К.В. Биоаккумуляция тяжелых металлов различными компонентами экосистем Кандалакшского залива Белого моря // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоемов Европейского Севера. XXVIII международная конференция с элементами школы для молодых ученых и аспирантов. Сборник материалов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. С. 183–188.
9. Демина Л.Л., Немировская И.А. Пространственное распределение микроэлементов в сестоне Белого моря // Океанология. 2007. Т. 47. № 3. С. 390–402.
10. Зигель Х., Зигель А. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. 368 с.
11. Зотин А.А., Озернюк Н.Д. Особенности роста и дыхания беломорских мидий *Mytilus edulis* L. // Проблемы изучения, рационального использования и охраны ресурсов Белого моря. IX международная конференция с элементами школы для молодых ученых и аспирантов. Сборник материалов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2005. С. 125–127.
12. Ильяш Л.В., Ратькова Т.Н., Радченко И.Г., Житина Л.С. Фитопланктон Белого моря // Система Белого моря. Т. 2. М.: Научный мир, 2012. С. 691–715.
13. Кузнецов В.В. Белое море и особенности его флоры и фауны. Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 332 с.
14. Лаптева А.М. Тяжелые металлы и микроэлементы в промысловых рыбах Баренцева моря // Международная научно-техническая конференция “Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана”. Владивосток: Дальрыбвтуз, 2010. С. 145–149.
15. Ленинджер А. Основы биохимии: в 3-х т. Т. 1, М.: Мир, 1985. 367 с.
16. Лисицын А.П. Маргинальные фильтры и биофильтры мирового океана // Океанология на старте XXI века / Отв. ред. Верещака А.Л. М.: Наука, 2003. С. 159–224.

17. Максимович Н.В., Сухотин А.А. Структура и динамика поселений культивируемых мидий // Изучение опыта промышленного выращивания мидий в Белом море. Вып. 46, СПб.: Изд-во Тр. Биол. НИИ СПб ГУ, 2000. С. 109–123.
18. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. Технофильность, биоаккумуляция, экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
19. Морозов Н.П. Химические элементы в гидробионтах и пищевых цепях // Биогеохимия океана / Отв. ред. Лисицын А.П. М.: Наука, 1983. С. 127–164.
20. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: Перевод с англ. М.: Мир, 1987.
21. Перцов Н.А. Распределение зоопланктона в бассейне и Кандалакшском заливе Белого моря // Биология Белого моря. Тр. ББС МГУ. Т. 5. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 49–68.
22. Поромов А.А. Влияние условий местообитания и антропогенной нагрузки на симбиотическую ассоциацию морских звезд *Asterias rubens* L.: Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. биолог. н.: 03.02.08. М., 2015. 25 с.
23. Саенко Г.Н. Закономерности концентрирования металлов и галогенов морскими организмами // Докл. АН СССР. Т. 306. № 3, 1989. С. 759–763.
24. Саенко Г.Н. Металлы и галогены в морских организмах. М.: Наука, 1992. 200 с.
25. Христофорова Н.К. Химико-экологическая характеристика Кандалакшского залива Белого моря по содержанию тяжелых металлов в моллюсках и водорослях // Биология моря. 1994. Т. 20. № 2. С. 154–162.
26. Berger V.S., Dahle K., Galaktionov X. et al. White Sea. Ecology and Environment. Dersavets Publisher. St. Petersburg-Tromsø, 2001. 158 p.
27. Bobrov V.A., Phedorin M.A., Leonova G.A., Kolmogorov Yu.P. SR XRF element analysis of sea plankton // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 543. 2005. P. 259–265.
28. Coelho J.P., Mieiro C.L., Pereira E. et al. Mercury bio-magnification in a contaminated estuary food web: Effects of age and trophic position using stable isotope analyses // Marine Pollution Bulletin. 2013. V. 69. P. 110–115.
29. Dolotov Yu.S., Filatov N.N., Nemova N.N. et al. Studies of the water and suspended matter dynamics, anthropogenic pollution, and ecosystem living conditions in the estuaries (from the example of the Karelian coast of the White Sea) // Oceanology. 2002. V. 42. Suppl. I: S135–S147.
30. Danis B., Wantier P., Flammang R. et al. Bioaccumulation and effects of PCBs and heavy metals in sea stars (*Asterias rubens*, L.) from the North Sea: A small scale perspective // Science of the Total Environment. 2006. V. 356. P. 275–289.
31. Dominik J., Tagliapietra D., Bravo A.G. et al. Mercury in the food chain of the Lagoon of Venice, Italy // Marine Pollution Bulletin. 2014. V. 88. P. 194–206.
32. Emeis K.-C., Kröncke I., Lenhart H. et al. The North Sea – A shelf sea in the Anthropocene // J. of Marine Systems. 2015. V. 141. P. 18–33.
33. Millward G.E., Rowley C., Sands T.K. et al. Metals in the sediments and mussels of the Chupa Bay Estuary (White Sea, Russia) // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 1999. V. 48. P. 13–25.
34. Nfon E., Cousins T.E., Jarvinen O. et al. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea // Science of the Total Environment. 2009. V. 407. P. 6267–6274.
35. Rahman M.A., Hasegawa H., Lim R.P. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain // Environmental Research. 2012. V. 116. P. 118–135.

Trace Elements in the Organisms of the Different Trophic Groups in the White Sea

D. F. Budko, L. L. Demina, D. M. Martynova, O. M. Gorshkova

The concentrations of the trace elements (Fe, Mn, Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, As, Co, and Se) have been studied in the different trophic groups of organisms: primary producers (seston, presented mostly by phytoplankton), primary consumers (mesozooplankton, macrozooplankton, bivalves) and secondary consumers (predatory macrozooplankton and sea stars) and the consumers of higher trophic levels (fish species), inhabiting the coastal zone of Kandalaksha Bay, the White Sea (Cape Kartesh). The elements' concentrations differed significantly for the size groups of *Sagitta elegans* (zooplankton) and mussel *Mytilus edulis*, as well as for the bone and muscle tissues of studied fish species, Atlantic cod *Gadus morhua marisalbi* and Atlantic wolffish *Anarhichas lupus*. The concentrations of all studied elements decreased in the primary consumers versus primary producers, but increased at higher trophic levels, from secondary consumers to tertiary consumers (“mesozooplankton – macrozooplankton *Sagitta elegans*” and “mussels – sea star”). Ni and Pb tended to decline through the food chains “seston – ... – cod” and “mesozooplankton – ... – stickleback”. The only concentration of Fe increased in the all trophic chains within the trophic level.