

УДК 551.465:551.35

ОЦЕНКА НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПЛАНКТОННЫХ БИОФИЛЬТРАТОРОВ

© 2019 г. Д. Ф. Будько¹, Д. М. Мартынова²

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия
e-mail: budko@ocean.ru

² Зоологический институт РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: daria.martynova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2017 г.

После доработки 30.11.2017 г.

Проведено экспериментальное исследование по изучению накопления тяжелых металлов (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Cd, As) в трофической цепи планктонных организмов Белого моря. Зоопланктонные организмы, отобранные в фоновом районе, питались в течение фиксированного времени сестоном с различным содержанием металлов. Сестон, отобранный на ст. Чупа был обогащен Fe, Cu, Pb, Cr, Co, As и Ni относительно сестона, собранного на ст. Картеш, считающейся фоновой в данном исследовании. Разница в концентрации взвеси и содержании элементов-индикаторов глинистого и обломочного материала (Al, Ti, Zr) говорит о естественном повышенном фоне в содержании этих элементов в сестоне на ст. Чупа за счет увеличенной доли минеральной компоненты сестона. Зоопланктон, питающийся пищей (сестоном) с повышенным содержанием металлов, накопил в ходе эксперимента Fe, Mn и Cr, и в меньшей степени – Ni, Co, Pb, Cu, т.е. именно те элементы, которыми был обогащен сестон. Несмотря на отсутствие достоверных различий в содержании Mn в двух группах сестона, его явное накопление зоопланктоном и пониженное содержания в фекальных петтелях показывает наиболее высокую усваиваемость Mn зоопланктоном, что может быть связано с биодоступностью Mn в источнике. При сопоставлении содержания тяжелых металлов с сестоном, фекальные pellets зоопланктона обеднены основными элементами, и их содержание в pellets составляет (в % от содержания в сестоне): Zn – 72%; Mn – 24; Cu – 97; Pb – 62; Cr – 99; Co – 78; Ni – 87; As – 96; Cd – 65%.

Ключевые слова: микроэлементы, тяжелые металлы, планктон, фекальные pellets, Белое море, биоаккумуляция

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0030-15745933-44>

ВВЕДЕНИЕ

Планктонные организмы выполняют важную эколого-биологическую роль, поскольку являются первичными продуцентами и консументами различного порядка, составляющими основу трофического баланса водных экосистем. Важным свойством живых организмов является биоаккумуляция химических элементов, многие из которых принимают активное участие в биохимических процессах (фотосинтез, дыхание, ферментативные реакции и т.п.) [8]. На сегодняшний день отмечается неоднозначная оценка переноса металлов живыми организмами в морских трофических цепях [2, 24, 34]. Как правило, накопление металлов морскими организмами не зависит от их трофического положения в пищевой цепи [35]. В некоторых исследованиях установлено увеличение кон-

центрации металлов только между отдельными трофическими звеньями морских организмов, которое зависит от биодоступности форм химического элемента и биологических свойств организма (видовых особенностей, возраста, пола, режима питания и т.п.) [16, 17, 22].

С развитием концепции «живого океана» фитопланктон стал рассматриваться морскими геологами в качестве неотъемлемой составляющей взвешенного вещества, активно переводящей растворенные макро- и микроэлементы в биогенную взвесь в зоне фотосинтеза [9, 28]. Особая роль в морской седиментации отведена фекальным pellets зоопланктона, которые за счет крупного размера (до нескольких миллиметров) способны быстрее оседать по сравнению с более мелким детритом [29]. Например, доля pellets в вертикальном потоке органического

углерода в Белом море составляет 30% [25]. Максимальная оценка в мировом океане вклада пеллет в общий взвешенный органический углерод достигает 92% [21]. Таким образом, планктонные организмы являются связующим звеном в потоке вещества между поверхностным продуктивным слоем водной толщи и донными осадками.

В ранее проведенном исследовании было показано, что в трофических цепочках организмов Белого моря между продуцентами (под которыми мы рассматривали сестон) и консументами первого порядка (преимущественно растительноядным зоопланктоном) происходит наиболее существенное снижение содержания тяжелых металлов (фактор биомагнификации $BMF < 0.1$) [2]. Такое заключение подтверждает сведения о высокой концентрационной функции фитопланктона [4, 12, 20] и низком уровне ассимиляции металлов морским зоопланктоном [35]. Предполагается, что сокращение биоаккумуляции химических элементов на трофической ступени между сестоном и растительноядным зоопланктоном связано с тем, что основная доля потребляемых элементов не усваивается и выделяется с фекальными пеллетами.

В настоящей работе предлагается подробно изучить миграцию микроэлементов на пер-

вой ступени трофической цепочки, дав количественную оценку накоплению тяжелых металлов между: (1) сестоном, под которым подразумевается фитопланктон с примесью органического и минерального детрита, (2) зоопланктоном и (3) фекальными пеллетами зоопланктона. Комплексная оценка вертикального распределения и потоков пеллетного материала на различных участках Белого моря была дана ранее [11]. Тогда как роль пеллетного транспорта зоопланктона в геохимии морского осадкообразования на сегодняшний день слабо исследована.

Работа основана на применении экспериментальной методики, концепция которой заключается в использовании сестона с предположительно разным содержанием металлов, в качестве пищи для зоопланктона, отобранного в фоновом районе. В работе решали несколько задач: (1) рассмотреть различия в накоплении микроэлементов в зоопланктоне, питающемся сестоном с различным содержанием металлов; (2) оценить степень усвояемости тяжелых металлов зоопланктоном; (3) определить долю металлов, удаляемую с фекальными пеллетами из трофической цепочки на ступени между продуцентами и консументами первого порядка.

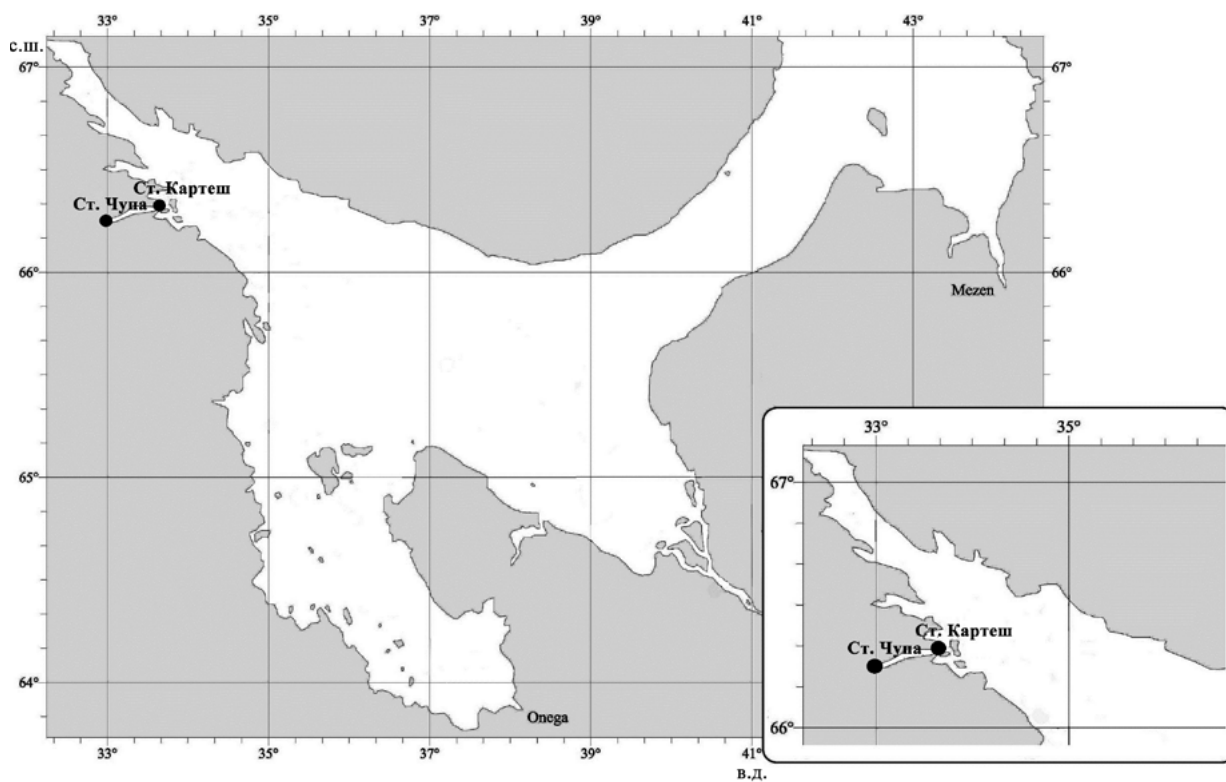


Рис. 1. Карта отбора проб планктонных организмов в Белом море.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперимент по изучению накопления тяжелых металлов в трофической системе планктонных биофильтраторов был поставлен в лаборатории Беломорской биологической станции Зоологического института РАН (ББС ЗИН РАН). Расположение станций отбора сестона и зоопланктона представлено на рис. 1. Ст. Чупа (66°16.194 с.ш., 33°04.266 в.д., глубина: 5 м) мы рассматриваем, как место с предполагаемым повышенным содержанием металлов в сестоне за счет естественного (кутовая мелководная часть губы с повышенным влиянием материкового стока) и антропогенного (горнообогатительный комбинат, посёлок (5 тыс. жителей), судоходный причал) факторов. Ст. Картеш (66°20.122 с.ш., 33°39.102 в.д., глубина: 10 м) условно относим к фоновому району.

Отбор проб морской воды для фильтрации сестона происходил с поверхностного горизонта водной толщи с помощью пластикового ведра. Организмы мезозoopланктона и различный детрит крупнее 100 мкм удаляли на месте пропусканием воды через мельничный газ соответствующего диаметра ячеи. В лаборатории ББС ЗИН РАН отобранную воду отстаивали в течение 4-5 часов для осаждения большей части фитопланктона. После этого верхний слой декантировали и сгущали с помощью камеры обратной фильтрации, а затем смешивали с «нижним» слоем. Полученный объем воды пропускали через капроновое сито с размером ячеек 20 мкм для выделения взвеси, соответствующей наиболее распространенной размерной фракции фитопланктона (2-20 мкм) [33]. Сгущенную пробу просматривали под биноклем на предмет присутствия оставшихся крупных планктеров (удалялись вручную с помощью пипетки). Данная «смесь» использовалась в эксперименте в качестве пищи для зоопланктона. Все эти манипуляции позволили (1) избавиться от зоопланктеров, наличие которых в отобранной воде может повлиять на искажение результатов эксперимента и (2) сконцентрировать фитопланктон в воде для более активного питания рачков, используемых в эксперименте, что в итоге привело к получению большего количества пеллет, необходимых для проведения достоверного химического анализа за менее продолжительный срок.

Пробы сконцентрированного сестона добавляли в 2-л стеклянные емкости Ругех с завинчивающимися пластиковыми крыш-

ками, наполненные профильтрованной морской водой, прошедшей фильтрацию через поликарбонатный ядерный фильтр, диаметром пор 0.45 мкм. Сестон со ст. Чупа помещался в емкости (n=3), обозначенные как экспериментальные, сестон со ст. Картеш в контрольные емкости (n=3).

Зоопланктон (массовые виды копепод) был отобран на рейде у мыса Картеш (условно фоновый район). Активных животных (копеподы родов *Acartia*, *Centropages*, *Temora*) отбирали из пробы воды вручную под биноклем. До начала эксперимента зоопланктон находился в течение 24 часов в профильтрованной морской воде (ядерный фильтр, 0.45 мкм), взятой с места отбора проб зоопланктона. Это было необходимо для полного опорожнения кишечника копепод [19]. Для дополнительного контроля эксперимента также были собраны организмы зоопланктона на ст. Чупа, которых сразу осаждали на фильтры для последующего анализа тяжелых металлов (не участвовали в эксперименте).

Копепод (100—200 особей разных видов и стадий), отобранных у м. Картеш, помещали в подготовленные емкости со сконцентрированным сестоном (размерная группа <20 мкм) на 48 часов. По необходимости, производили добавление пищи; емкости аккуратно переворачивали каждые 2-3 часа для предотвращения полного оседания сестона и поддержания фитопланктона во взвешенном (легкодоступном) состоянии для питания рачков. После окончания эксперимента копепод отбирали под биноклем из воды и помещали на ядерные фильтры диаметром 47 мм и размером пор 0.45 мкм (производство ОИЯИ, г. Дубна, Россия) для последующего проведения анализа на содержание металлов. Для этого использовался метод принудительной фильтрации под вакуумом (давление до 600 mbar). Фильтры промывали деионизованной водой для удаления морских солей, которые могут повлиять на результаты химического анализа. Затем фильтры помещали в пластиковые чашки Петри и сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 60 °С.

Пеллеты из каждой емкости были собраны под биноклем и помещены на отдельные фильтры (по числу емкостей) для последующего анализа. Оставшуюся воду с сестоном также осаждали на фильтры (под вакуумом) для последующего анализа (размерная группа 0.45-20 мкм). Таким образом, анализировали

следующие объекты: в экспериментальных сосудах — «экспериментальный» сестон, зоопланктон и фекальные пеллеты; в контрольных сосудах — «контрольный» сестон, зоопланктон и пеллеты.

Количество повторностей в эксперименте и контроле было достаточно для проведения валидного статистического анализа результатов (9 повторностей). Эксперименты проводили при естественной освещенности и постоянной температуре +10 °С (изотермические камеры), близкой к средней температуре воды верхнего слоя 0–10 метров в период проведения исследований.

Геохимическое исследование планктонных организмов сопровождается определенными методическими сложностями, что связано с необходимостью получения достаточной для достоверного химического анализа массы образца определенного видового состава, исключив загрязнение пробы детритом различного генезиса [27]. Перед началом эксперимента для минимизации содержания детрита в пробах сестона применялся метод дробной фильтрации для выделения частиц менее 20 мкм, наиболее соответствующих размерам клеток фитопланктона. После окончания эксперимента чистоту образцов оценивали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «VEGA» (TESCAN, Чехия) с микрозондовой приставкой (увеличение в 1.5-3.0 тыс. раз).

Количественный химический анализ образцов выполняли в лаборатории физико-геологических исследований Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН. Концентрацию микроэлементов Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Cd, Ti и Zr измеряли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре «Agilent 7500a» (INTERLAB, США). Методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) определяли концентрацию Fe в пламенном варианте ААС на спектрометре «КВАНТ-2А» (КОРТЭК, Россия), а концентрацию As и Al — в электротермическом варианте ААС на спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» (КОРТЭК, Россия). Подготовку проб к химическому анализу проводили по методике, описанной в предыдущей работе [1]. Контроль точности анализов проводили с использованием международных стандартных образцов Национального института стандартов Канады (SRM NIST): SRM IAEA MA - A2 Fish flash homogen и Института стандартных

образцов и измерений (IRMM; Бельгия) — BCR-414.

Статистическую обработку данных проводили в программе Statistica 10.0. По полученным данным рассчитывали средние величины (M) и стандартное отклонение ($\pm\sigma$). Достоверность различий оценивали с помощью метода t -критерия Стьюдента при уровне значимости $p \leq 0.05$.

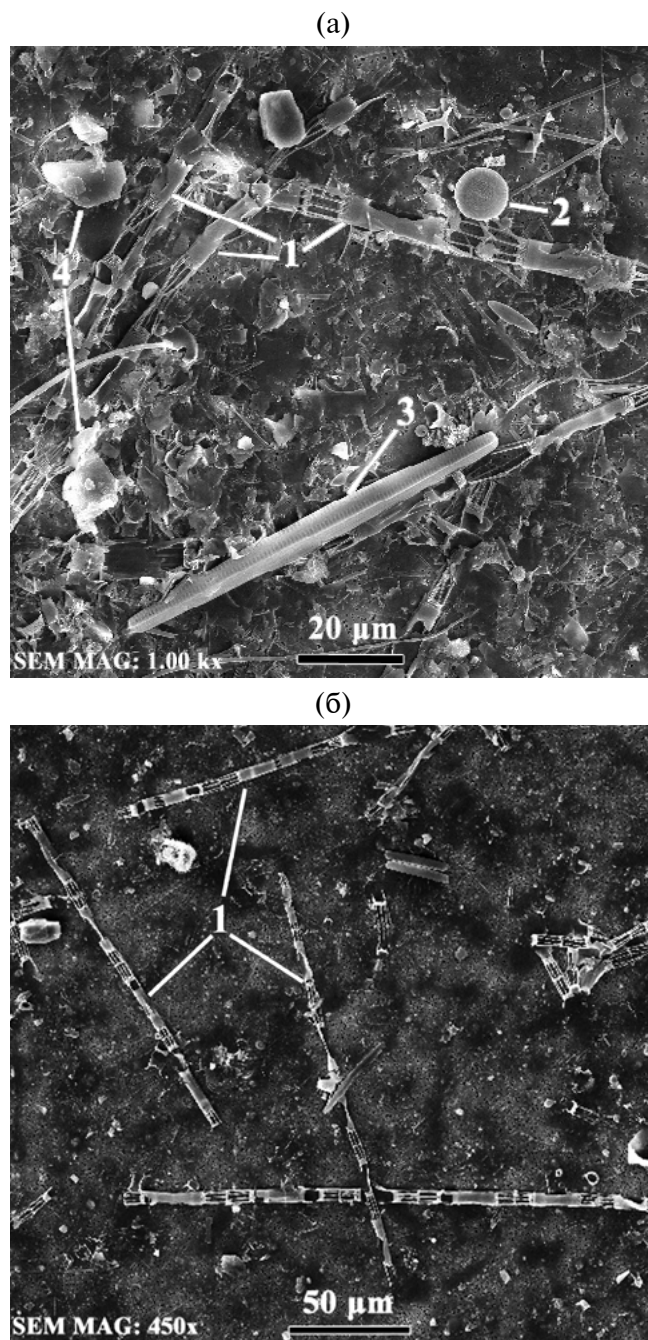


Рис. 2. Микрофотографии сестона Белого моря 0.45-20 мкм. СЭМ с микрозондовой приставкой: (а) — ст. Чупа: 1 — колонии пеннатной диатомеи рода *Chaetoceros*, 2 — *Coscinodiscus* spp., 3 — *Pleurosigma* spp. 4 — минеральные обломки; (б) — ст. Картеш: 1 — колонии пеннатной диатомеи рода *Chaetoceros*.

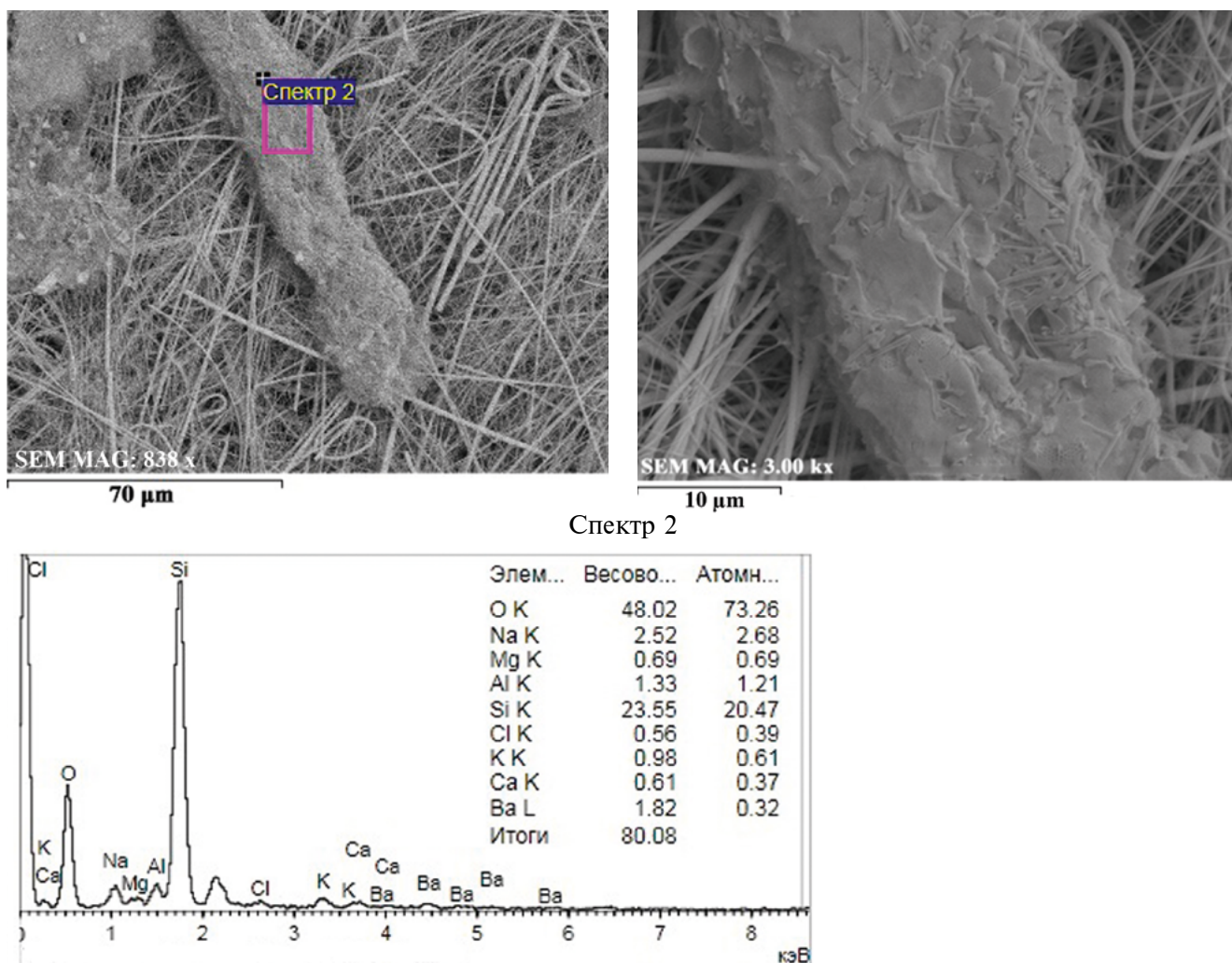


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ фекальной пеллеты зоопланктона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Изучение вещественного состава образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии. По данным СЭМ, сестон, собранный у поселка Чупа (экспериментальный), представлен диатомовым фитопланктоном с включением минеральных частиц (рис. 2а). Наиболее представительны колонии диатомей рода *Chaetoceros spp.* (размер клеток около 20 мкм). Также часто встречаются отдельные клетки диатомей родов *Coscinodiscus spp.* (около 20 мкм) и *Pleurosigma spp.* (до 12 мкм в ширину и 70-80 мкм в длину) и другие пеннантные водоросли. Единично обнаружены остатки силиколагеллят *Dictyocha speculum*. Литогенная составляющая сестона представлена силикатными минералами (кварц, полевые шпаты) размером 10-25 мкм.

Сестон, собранный у м. Картеш (контрольный), имеет схожий вещественный состав с сестоном у пос. Чупа (рис. 2б). Основную

долю собранного материала составляют колонии пеннантной диатомеи рода *Chaetoceros* (клетки около 20 мкм). Встречаются другие мелкие пеннантные диатомеи (10-15 мкм), растительные споры (около 5 мкм) и силикатные минералы (10-20 мкм). Количество собранного на фильтрах вещества визуально было значительно больше у пос. Чупа. Это является следствием разницы в концентрации взвеси, которая в два раза выше в районе причала пос. Чупа (1.63 ± 0.13 мг/л) по отношению к таковой у мыса Картеш (0.77 ± 0.13 мг/л) [1].

Пробы зоопланктона и их фекальные пеллеты также были рассмотрены при помощи СЭМ (рис. 3). Используя этот метод, мы убедились в отсутствии загрязнения собранных на фильтрах объектов другими компонентами взвеси. Единично обнаруженные частицы детрита, как в пробах зоопланктона, так и в пробах фекальных пеллет не должны повлиять на искажение результатов химического анализа.

На снимках СЭМ фекальные пеллеты представляют собой цементированные комки раздробленных клеток фитопланктона, среди которых преобладают обломки диатомей родов *Chaetoceros*, *Pleurosigma* и других пеннантных и центрических диатомовых водорослей неопределенного рода. В энергодисперсионном спектре (ЭДС-спектр) фекальной пеллеты выделяются кремний, как основной строительный материал створок диатомовых водорослей, и другие органогенные элементы (Са, Mg, К) (рис. 3). По-видимому, недостаточная промывка данной пробы от морских солей привела к появлению в спектре хлорида калия и натрия. Наличие в спектре Al демонстрирует присутствие литогенного вещества, возможно прикрепленного к пеллетам при их нахождении во взвешенном в воде состоянии. Таким образом, вещественный состав фекальных пеллет соответствует представленному в эксперименте сестону.

Содержание тяжелых металлов в пробах сестона. По уменьшению содержания в сестоне рассматриваемые металлы выстраиваются в последовательность: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni > As > Co > Cr > Cd. Такое распределение характерно как для контрольного (ст. Картеш), так и для экспериментального сестона (ст. Чупа), что говорит о вещественной схожести собранного материала (табл. 1). Такая последовательность

содержания элементов в сестоне схожа с их содержанием в водах Кандалакшского залива [13] и объясняется геохимическими свойствами металлов, их биодоступностью и биопотребностью фитопланктоном [5].

Содержание As, Cd и, в меньшей степени, Zn в контрольном сестоне схоже с данными по открытым участкам заливов Белого моря [7, 27]. Содержание Fe, Mn, Cu и Co соответствует данным по сестону только Онежского залива, а Pb и Ni данным по сестону Двинского залива, но значительно выше по сравнению с другими участками Белого моря. Содержание Cr в значительной степени ниже, чем в сестоне Онежского залива, но в среднем в два раза выше, чем в других заливах Белого моря. Несмотря на то, что в указанных работах рассматриваются различные размерные спектры сестона, результаты этих исследований весьма схожи. Повышенное содержание некоторых элементов в прибрежной зоне, рассматриваемой в настоящей работе – вполне закономерный результат. По сравнению с открытыми участками, в прибрежных районах повышено влияние естественного (материковый сток и абразия) и антропогенного факторов. Поэтому наши результаты ближе к данным по Онежскому заливу или кутовой части Двинского залива, характеризующихся повышенной мутностью в масштабах Белого моря [31].

Таблица 1. Сравнение содержания тяжелых металлов в экспериментальных и контрольных пробах сестона, зоопланктона и фекальных пеллет зоопланктона (Fe -%, остальные – мкг/г. сух.в.)

		Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cr	Co	Ni	As	Cd
Сестон	Эксперимент	3.3±0.4	3858±1465	1436±585	333±119	666±242	10±3	19.4±6.6	153±53.5	24.4±9.6	2.13±1.32
	Контроль	1.3±0.03	1004±157	2068±276	131±14	158±56	3.9±0.6	6.5±0.7	44±15.3	10.7±3.2	1.41±0.81
Зоопланктон	Эксперимент	0.46±0.36	518±231	116±44	125±84	89±60	3.4±1.4	2.9±1.4	249±218	0	2.26±0.21
	Контроль	0.15±0.03	397±34	30.3±8.8	62±14.4	31.4±19.9	0.62±0.15	0.7±0.17	14.7±5.3	10.9±6.3	1.84±0.38
	ст. Чупа	0.61±0.7	236±15.6	59.5±46.6	65.7±29.5	36±24.7	1.23±0.8	2±1.1	40±36	16.5±1.6	1.73±0.3
Фекальные пеллеты	Эксперимент	3.4±0.8	1032±344	936±130	323±166	414±112	10±2	15±3.4	133±43	22.9±2.9	1.40±0.14
	Контроль	2 ±0.6	4005±1916	827±163	333±139	325±97	17.5±6.5	9.9±1.2	232±90	52±11	1.57±0.59

Таблица 2. Содержание элементов-индикаторов литогенного материала в экспериментальном и контрольном сестоне (мкг/г сух.в.)

	Al	Ti	Zr
Сестон, эксперимент	8250.5 ± 1750.6	916.7 ± 150.8	20.7 ± 1.9
Сестон, контроль	316.2 ± 77.9	316.2 ± 77.9	17.1 ± 3.4

Экспериментальный сестон достоверно обогащен большинством тяжелых металлов (Fe, Cu, Pb, Cr, Co, As и Ni) по отношению к контрольному сестону. Пробы экспериментального сестона также характеризуется повышенным содержанием элементов-индикаторов глинистого и обломочного материала во взвеси (Al, Ti, Zr) (табл. 2). Особенно это выражено в содержании Al, тогда как в содержании Zr разница между контрольным и экспериментальным сестоном незначительная, что может быть связано с особенностью минерального состава сестона. При этом нахождение Cr, Co, Ni, As и в меньшей степени Pb во взвеси и донных осадках арктических морей, характеризуется высокой степенью геохимической инертности в результате связанности с литогенным веществом [3, 6, 26]. В предыдущем исследовании нами также была показана связь этой группы элементов с минеральной составляющей и гидроокислами Fe взвешенного вещества губы Чупа [1]. Поэтому более высокое содержание этих элементов в экспериментальном сестоне может являться причиной их естественного повышенного фона за счет увеличенной доли минеральных частиц (влияние материкового стока, абразии), характеризующихся крайне низкой биодоступностью. Этот вывод соответствует разнице в концентрации взвеси между этими районами [1]. С другой стороны, повышенное содержание металлов в сестоне на ст. Чупа может являться следствием антропогенной нагрузки, заключающейся в судоходстве и проникновении в воду отходов населенного пункта. Таким образом, установлено, что экспериментальный сестон (ст. Чупа) характеризуется повышенным содержанием большинства изучаемых микроэлементов по отношению к контрольным пробам (ст. Картеш).

Содержание микроэлементов в зоопланктоне. Содержание большинства тяжелых металлов в экспериментальном, контрольном зоопланктоне (оба – отбор на ст. Картеш (условно фонный район)) и зоопланктоне, отобранном на причале пос. Чупа соответствуют средним значениям для зоопланктона Белого моря [5, 27]. Исключение составляют повышенное содержание Ni и пониженное содержание Cr в представленных в работе данных, что не противоречит полученным результатам по сестону (источнику металлов). Элементный состав зоопланктона Карского моря характеризуется аналогичным содержанием Zn, Cr, Cd, As и Fe (только в контроле) по сравнению с нашими данными по Белому морю [10]. Для остальных элементов (Mn, Pb, Ni, Cu, Co) содержание в зоопланктоне Белого моря превышает их содержание в Карском море. Заметим, что сравнение наших данных, как по сестону, так и по зоопланктону с данными других авторов, показывает, что содержание Zn, Cd, As и Cr (только для зоопланктона) имеет приблизительно одинаковые значения вне зависимости от исследуемого района. Тогда как содержание Mn, Pb, Ni, Fe, Cu и Co увеличено в районах с интенсивным материковым стоком и, соответственно, повышенной концентрацией взвеси.

Достоверные различия между экспериментальным и контрольным зоопланктоном установлены только для Fe, Mn и Cr, хотя подобная тенденция прослеживается и для других элементов. Так, средние значения Ni и Co в экспериментальном зоопланктоне более чем

Таблица 3. Тяжелые металлы в кислоторастворимой форме (ацетатный буфер) в компонентах арктической экосистемы (% от суммарного содержания)

Объект	Fe	Zn	Mn	Cu	Pb	Ni	As	Cr	Co	Cd	Источник
Поверхностные донные осадки Гренландского моря (район Шпицбергена)	н.д.*	6-58	40-47	8-43	7-9	10-22	8-14	<1	6-10	35-56	[22]
Взвесь р. Северная Двина (устьевая часть)	2	27	38	16	11	5.5	н.д.	2	7	13.5	[3]
Колонка донных осадков Белого моря (ср. знач. по колонке)	<1	н.д.	30	5	5	6	6	0.9	5	23	[14]
Поверхностные донные осадки Белого моря (Кандалакшский залив)	3.2	5.8	2	6.5	5.6	н.д.	н.д.	1.7	н.д.	н.д.	[26]

в три раза выше, чем в контроле, Pb и Cu — в два раза выше. Это именно те элементы, которыми обогащена пища (экспериментальный сестон). Несмотря на отсутствие достоверных отличий в содержании Mn между двумя группами сестона ($t = 2.773$, $p = 0.0502$), в экспериментальном зоопланктоне наблюдается обогащение этим металлом ($t = 3.313$, $p = 0.0296$). Стоит обратить внимание, что для всех элементов, кроме Mn и Cd, значение коэффициента Стьюдента в зоопланктоне между экспериментом и контролем снижается по отношению к сестону. Среди изучаемых элементов, Mn и Cd характеризуются нахождением преимущественно в наиболее геохимически-лабильной форме (обменно-сорбционный комплекс с глинистыми минералами) в различных компонентах арктической среды (табл. 3). Соответственно, в кишечном тракте зоопланктона, эти металлы могут десорбироваться активнее других элементов и включаться в процессы метаболизма. Такое наблюдение свидетельствует об еще одном факторе, влияющем на усвояемость металлов зоопланктоном — биодоступности форм нахождения в источнике.

В зоопланктоне, отобранном у пос. Чупа, который питался сестоном с повышенным содержанием тяжелых металлов в естественных условиях (не участвовал в эксперименте), содержание микроэлементов приближено к таковому в экспериментальном зоопланктоне. Достоверных различий между этими двумя группами зоопланктона не выявлено ($p \leq 0.05$). Такой вывод также подтверждает наше предположение об имеющейся зависимости между содержанием металлов в зоопланктоне и потребляемой им пищей.

Содержание тяжелых металлов в фекальных пеллетах зоопланктона. Содержание тяжелых металлов в фекальных пеллетах зоопланктона (эксперимент, контроль) представлено в табл. 1. Распределение элементов по снижению содержания в фекальных пеллетах соответствует такому распределению в пробах сестона. Наибольшее содержание характерно для Fe (27.17 ± 9.8 мг/г сух. в.), Zn (2.52 ± 2.04 мг/г сух. в.) и Mn (881.7 ± 144 мкг/г сух. в.). Свинец, медь и никель имеют более низкие и относительно близкие концентрации в пеллетах зоопланктона — 369.4 ± 105.6 ; 328 ± 114.3 и 261.9 ± 187.2 мкг/г сух. в., соответственно. Наименьшим содержанием в пеллетах отмечены такие элементы, как As, Co, Cr и Cd (37.6 ± 17.5 ; 13.7 ± 6 ; 12.5 ± 3.7 ; 1.48 ± 0.39 мкг/г сух. в.). При этом между экспериментальными

и контрольными образцами фекальных пеллет достоверных различий не установлено ($p \leq 0.05$). Литературных данных по химическому составу фекальных пеллет зоопланктона Белого моря авторами не обнаружено.

Сравнение содержания тяжелых металлов в зоопланктоне, сестоне и фекальных пеллетах. Для всех исследуемых групп зоопланктона характерно в значительной степени более низкое содержание большинства рассматриваемых тяжелых металлов по сравнению с сестоном (их источником) (рис. 4а–4в). Различные процессы, в числе которых биоаккумуляция фитопланктоном и нахождение в составе минеральных зерен, а также высокая сорбционная способность мелкодисперсных частиц способствуют повышенному содержанию микроэлементов в сестоне по отношению к организмам других трофических уровней [2].

Для контрольного зоопланктона представленные тяжелые металлы можно выстроить в ряд по сокращению содержания относительно сестона следующим образом: Fe > Co ≥ Mn > Cr > Zn > Cu > Pb > Ni > Cd > As. В случае экспериментального зоопланктона ряд несколько иной: Fe > Mn ≥ Co > Pb > Cr > Cu > Zn > As > Ni > Cd. Достоверные отличия ($p \leq 0.05$) между сестоном и зоопланктоном отмечены для Fe, Mn, Co и Cr, самых распространенных в земной коре элементов среди изучаемых в работе. Поскольку фитопланктон напрямую потребляет микроэлементы из водной фазы через различные механизмы, включая повышенную способность водорослей к поглощению металлов через поверхность клеток, то активнее накапливает наиболее распространенные в окружающей среде элементы, тогда как темпы накопления элементов зоопланктоном в процессе питания значительно медленнее [23, 34].

Содержание Cd и As в пробах сестона и зоопланктона в контроле и Cd, As, Ni и Zn в экспериментальных пробах не различаются статистически ($p \leq 0.05$). Для этих элементов баланс между содержанием в среде и потребностью в них организмами зоопланктона имеет обратную тенденцию. Оценки миграции Cd и As в морских трофических цепочка не однозначны, но встречаются сведения о накоплении этих элементов зоопланктоном относительно фитопланктона [18, 30, 32, 34]. В работе Гротти и др. [22] была дана оценка биодоступности аналогичного ряда элементов (кроме Fe) в арктических поверхностных осадках (район арх. Шпицберген) методом ферментативной экстракции. Для большинства элементов доля

биодоступных форм оказалась существенно ниже доли геохимически-лабильных форм, и составила менее 1% от валового содержания элемента, кроме Cu (29-43%), Cd (12-15%), As (8-12%) и Zn (4-5%). Т.е. элементов, имеющих наименьшие расхождения по содержанию в зоопланктоне и сестоне в данной работе. Тогда как обогащение экспериментального зоопланктона Ni соответствует его высокому содержанию в экспериментальном сестоне. Биодоступность форм нахождения эссенциальных элементов (например, Cu, Zn) и, соответственно, их активное участие в метаболизме приводит к миграции этих элементов на более высокие трофические уровни [24, 30]. Тогда как не-эссенциальные элементы (Cd, Ni, Pb) благодаря низкой биодоступности форм нахождения и, следовательно, слабой абсорбции из пищи, не накапливаются на более высоких трофических уровнях [15, 30, 35].

Химический состав экспериментальных проб фекальных пеллет и сестона не имеет существенных различий ($p \leq 0.05$). Единственным важным отличием является пониженное содержание Mn в фекальных пеллетах по отношению к сестону ($t = 4.712, p = 0.0092$). Поскольку данный элемент по материалам настоящего эксперимента более активно накапливается зоопланктоном, можно прийти к выводу, что пониженное содержание Mn в фекальных пеллетах связано с более высоким усвоением его в организме зоопланктона по сравнению с другими микроэлементами.

Для контрольных образцов также характерно низкое содержание Mn в фекальных пеллетах по сравнению с сестоном ($t = 6.704, p = 0.0026$). Однако в контроле содержание Cr, Co, As и Ni оказалось выше в фекальных пеллетах, чем в сестоне ($p \leq 0.05$). Это может объясняться закреплением большего количества литогенного материала при седиментации пеллет в контроле по сравнению с экспериментальными пробами.

Поскольку фекальные пеллеты – это неувоенные организмами зоопланктона частицы сестона, исследование химического состава фекальных пеллет дает представление об усвояемости микроэлементов зоопланктоном. По данным эксперимента, при сопоставлении с сестоном, пеллеты обеднены основными элементами, и их содержание в пеллетах составляет (в % от содержания в сестоне): Zn – 72%; Mn – 24; Cu – 97; Pb – 62; Cr – 99; Co – 78; Ni – 87; As – 96; Cd – 65%. Получение подобной оценки для Fe не представляется возможным, поскольку среднее содержание Fe в сестоне ($33,2 \pm 4.3$ мг/г сух. в.) примерно соответствует среднему

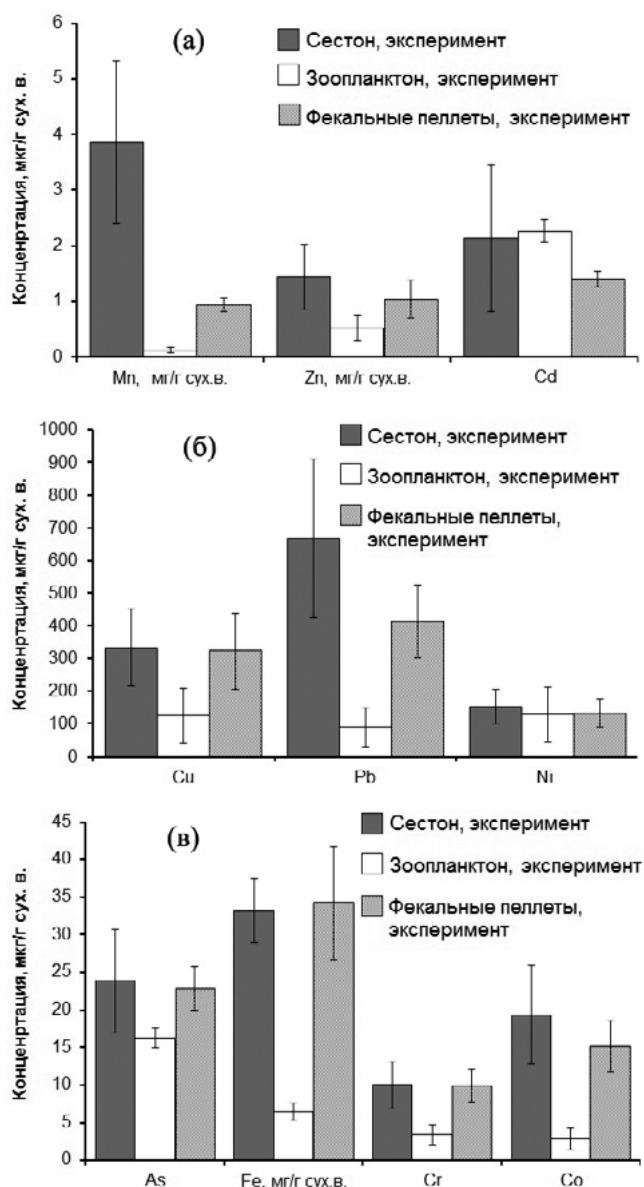


Рис. 4. Содержание тяжелых металлов (мкг/г сух. в.) в экспериментальных пробах сестона, зоопланктона и фекальных пеллет зоопланктона:
 (а) – Mn (мг/г сух. в.), Zn (мг/г сух. в.), Cd,
 (б) – Cu, Pb, Ni, (в) – Fe (мг/г сух. в.), Cr, Co, As.

содержанию в фекальных пеллетах ($34,2 \pm 7.5$ мг/г сух. в.). При этом Fe – это самый биофильный элемент среди рассматриваемых в данной работе. Возможно, что количество необходимого зоопланктону Fe мало соизмеримо с его содержанием в окружающей среде. Если представить, что с каждого грамма сухого вещества сестона зоопланктоном усваивается 1% каждого элемента, то количество Fe (332 мкг) будет уже в пять раз больше, чем всех остальных элементов в сумме (65 мкг). Поэтому разница между содержанием Fe в сестоне и фекальных пеллетах зоопланктона на наименее ощутима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования было установлено, что экспериментальный сестон, отобранный с причала пос. Чупа, имеет повышенное содержание большинства изучаемых микроэлементов (Fe, Cu, Pb, Cr, Co, As и Ni) по отношению к контрольному сестону (отбор в районе мыса Картеш). Основным объяснением этого выдвинуто естественное обогащение экспериментального сестона минеральным материалом в прибрежной зоне с повышенной концентрацией взвеси. Организмы зоопланктона, питающиеся экспериментальным сестоном, накопили такие элементы, как Fe, Mn и Cr. Имеется тенденция к накоплению и других элементов — Ni, Co, Pb, Cu. Таким образом, в проведенном эксперименте прослеживается связь между накоплением тяжелых металлов зоопланктоном и их содержанием в источнике (сестоне). Исключением является тенденция к накоплению Mn зоопланктоном, так как достоверные различия в содержании экспериментального и контрольного сестона отсутствуют.

По данным микроскопических и химических исследований, фекальные пеллеты соответствуют потребляемому сестону. Единственное отличие в микроэлементном составе между фекальными пеллетами и сестоном заключается в пониженном содержании в пеллетах Mn. Поскольку показана достоверная аккумуляция Mn в организме зоопланктона, мы можем говорить о том, что данный элемент лучше других усваивается зоопланктоном, что может быть связано с биодоступностью этого элемента в источнике.

Содержание металлов в зоопланктоне оказалось достоверно ниже по отношению к сестону (источнику металлов), за исключением Cd, As, Ni и Zn. В настоящем исследовании в качестве доказательства показано, что основная доля микроэлементов действительно удаляется из организма зоопланктона с фекальными пеллетами. Так, не менее 72% Zn; 24% Mn; 97% Cu; 62% Pb; 99% Cr; 78% Co; 87% Ni; 96% As; 65% Cd остается неусвоенным зоопланктоном и выводится в окружающую среду.

Источник финансирования. Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ФАНО по теме № № 0149-2019-0007, при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-35-50025_мол-

нр). Обработка материалов частично проведена при поддержке РНФ (грант № 14-27-00114-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будько Д.Ф., Демина Л.Л., Мартынова Д.М. Химический и вещественный состав рассеянного взвешенного материала (взвеси) из прибрежной зоны Белого моря // Вода: химия и экология. № 2. 2016. С. 3-10.
2. Будько Д.Ф., Демина Л.Л., Мартынова Д.М., Горшкова О.М. Микроэлементы в различных трофических группах беломорских организмов // Океанология. 2015. Т. 55. № 5. С. 808-820.
3. 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.
4. Демина Л.Л. Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане // Геохимия. 2015. №3. С.234-251.
5. Демина Л.Л., Леонова Г.А., Бобров В.А., Мартынова Д.М. Микроэлементы в организмах планктона Белого моря // Система Белого моря. Т.П. М.: Научный мир, 2012. С. 691-715.
6. Демина Л.Л., М.А. Левитан, Н.В. Политова. О формах нахождения некоторых тяжелых металлов в донных осадках эстуарных зон рек Оби и Енисея (Карское море) // Геохимия. 2006. № 2. С. 212-226.
7. Демина Л.Л., Немировская И.А. Пространственное распределение микроэлементов в сестоне Белого моря // Океанология. 2007. Т. 47. №3. С. 390-402.
8. Ленинджер А. Основы биохимии: в 3-х т. Т. 1. М.: Мир, 1985. 367 С.
9. Лисицын А.П. Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15-48.
10. Лобус Н.В. Элементный состав зоопланктона Карского моря и заливов Восточного побережья Новой Земли // Океанология. 2016. Т. 56. № 6. С. 890-900.
11. Мартынова Д.М. Комплексный подход к оценке потока пеллет в Белом море // Система Белого моря. Т.П. М.: Научный мир, 2012. С. 675-691.

12. Саенко Г.Н. Закономерности концентрирования металлов и галогенов морскими организмами // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. №3. С. 759-763.
13. Berger V.Ja., Dahle S., Galaktionov K.V. White Sea. Ecology and Environment // Derzavets Publisher. St. Peterburg-Tromsш, 2001. 158 p.
14. Budko D., Demina L. Chemical fractionation of toxic heavy metals in Holocen bottom sediments in the White Sea // Proceeding of the 8th international Siberian early career geoscientists conference. 13-24 June 2016. P. 82-83.
15. Campbell L.M., Norstrom R.J., Hobson K.A. et al. Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web // Sci. Total Environ. 2005. 351-352. P. 247-263.
16. Coelho J.P., Mieiro C.L., Pereira E. et al. Mercury biomagnification 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.
17. Dehn, L.A., Follmann, E.H., Thomas, D.L. et al. Trophic relationships in an Arctic food web and implications for trace metal transfer // Sci. Total Environ. 2006. V. 362. P. 103-123.
18. Dietz R., Riget F., Cleeman M., Aarkrog A. et al. Comparison of contaminants from different trophic levels and ecosystems // Sci. Total Environ. 2000. V. 245. P. 221-231.
19. Irigoien X. Gut clearance rate constant, temperature and initial gut contents: a review // J. of Plankton Res. 1998. V. 20. I. 5. P. 997-1003.
20. Fisher N.S., Reinfelder J.R. The trophic transfer of metals in marine systems // Metal speciation and bioavailability in aquatic systems / Eds. Tessier A., Turener D.R. IUPAC. John Wiley & Sons Ltd., 1995. 542 p.
21. Graf G. Benthic-pelagic coupling in a deep-sea benthic community // Nature. 1989. № 341. P. 437-439
22. Grotti M., Soggia F., Ianni C. et al. Bioavailability of trace elements in surface sediments from Kongsfjorden, Svalbard // Marine Pollution Bulletin. 2013. V. 77. P. 367-374.
23. Hassen A., Saidi N., Cherif M. Effects of heavy metals on *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus thuringiensis* // Biores. Technol. 2006. V. 65. P. 73-82.
24. Jara-Marini M.E., Soto-Jimenez M.F., Paez-Osuna F. Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California // Chemosphere. 2009. V. 77. P. 1366-1373.
25. Kosobokova K., Martynova D., Prudkovsky A. Contribution of Zooplankton to Vertical Carbon Fluxes in the Kara and White Seas // Polarforschung. 2006. 75 (2-3). P. 77-82.
26. Koukina S.E., Korneeva G.A., Bek T.A. Forms of metals in the littoral sediments in Kandalaksha Bay of the White Sea in the Russian Arctic // Oceanology. 2010. V. 50. №. 6. P. 877-883.
27. Leonova G.A., Bobrov V.A., Bogush A.A., Bychinskii V.A. Concentration of chemical elements by zooplankton of the White Sea // Oceanology. 2013. V. 53. № 1. P. 54-70.
28. Li Y.-H. Factors controlling the distribution of elements in the ocean // Trans. Res. Inst. Oceanchemistry. 2008. V. 21. № 2. P. 1-21.
29. Martynova D.M. Copepod faecal pellets in the White Sea: experimental and in situ studies // Oceanology. 2003. № 43. P. 123-133.
30. Nfon E., Cousins I.T., Järvinen O. et al. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea. Sci. Total Environ. 2009. V. 407. P. 6267-6274.
31. Pantyulin A.N. Hydrological system of the White Sea // Oceanology. 2003. V. 43. P. 1-14.
32. Rahman M.A., Hasegawa H., Lim R.P. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain // Environmental Res. 2012. V. 116. P. 118-135.
33. Sieburth J.M., Smetacek J.M., Lenz J. Pelagic ecosystem structure: heterotrophic compartments of the plankton and their relationships to plankton size fraction // Limnol. Oceanogr. 1978. V. 23. P. 173-188.
34. Tao Y., Yuan Z., Xiaona H., Wei M. Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2012. V. 81. P. 55-64.
35. Wang W.X. Interactions of trace metals and different marine food chains // Mar. Ecol. Prog. 2002. Ser. 243. P. 295-309.

Trace Element Uptake Assessment in the Planktonic Biofiltration System

© 2019 D. F. Budko, D. M. Martynova

*Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**Zoological Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia**e-mail: biomar@mail.ru*

Received March 15, 2017

After revision November 30, 2017

The concentration of trace elements (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Cd, As) through the planktonic food chain of the White Sea have been studied by the experimental approach. The experiment included zooplankton sampled in a reference area feeding on a seston contained the different trace metals concentrations. Seston sampled in the st. Chupa was enriched by Fe, Cu, Pb, Cr, Co, As, and Ni comparing to the seston from st. Kartesh (reference area). The differences in the concentrations of the suspended particular matter and of the indicator elements of a terrigenous admixture (Al, Ti, Zr) evidence on higher natural background of the trace metals' content in the seston from st. Chupa due to higher contribution of the minerals. Zooplankton that fed on the seston characterised by higher trace elements' content has accumulated Fe, Mn, and Cr, at a less degree, Ni, Co, Pb, and Cu; particularly, these were the elements which content were high in seston. Despite Mn content in seston did not differ between two treatments, this element was accumulated by the zooplankton, but had low content in faecal pellets. This tells about the highest Mn assimilation by the zooplankton; this element may become the most bioavailability. When comparing the trace element content between the seston and the faecal pellets, the concentrations of the most elements in faecal pellets are lower comprising as low as Zn – 72%; Mn – 24; Cu – 97; Pb – 62; Cr – 99; Co – 78; Ni – 87; As – 96; Cd – 65% of the concentration in the seston.

Keywords: trace elements, heavy metals, plankton, fecal pellets, the White Sea, bioaccumulation