

УДК 550.47(98):550.7

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДОМИНИРУЮЩИМИ ВИДАМИ КОПЕПОД В ЭСТУАРИИ РЕКИ ОБЬ И НА ПРИЛЕЖАЮЩЕМ ШЕЛЬФЕ КАРСКОГО МОРЯ

© 2018 г. Н. В. Лобус, А. В. Дриц, М. В. Флинт

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

e-mail: lobus.nikolay@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2017 г., после доработки 29.05.2017 г.

Исследование выполнено в эстуарии р. Обь и на прилежащем шельфе Карского моря. Для доминирующих видов мезозoopланктона (*Senecella siberica*, *Limnocalanus macrurus*, *Calanus* spp.) определено содержание органического углерода, липидов, макро- (Na, Mg, P, S, K, Ca), микро- (Li, Be, B, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) и редкоземельных (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) элементов. Показаны сходство и различие их химического состава. Для *Calanus* spp. установлено высокое накопление Li, концентрация которого в ~350 раз выше, чем в *S. siberica* и *L. macrurus*. Суммарное аккумулятивное содержание химических элементов на единицу объема у *L. macrurus* выше, чем у *S. siberica* и *Calanus* spp. и составляет 6.63, 0.69, 0.41 мг соответственно. В пределах Обского эстуария интенсивность биологического накопления и пространственное положение области максимального аккумулятивного накопления и пространственное положение области максимального аккумулятивного накопления сообществом зоопланктона зависят от гидрофизического режима. Посмертное изменение содержания химических элементов в трупах *L. macrurus* носит разнонаправленный характер. Установленные различия химического состава живого и мертвого *L. macrurus* отражают особенности прижизненного и посмертного концентрирования элементов.

DOI: 10.7868/S0030157418030085

### ВВЕДЕНИЕ

В морских экосистемах зоопланктон является важным звеном в биогеохимических циклах многих элементов [10, 35, 44]. Он распространен повсеместно и уступает в обилии только фитопланктону, поэтому часто используется в качестве биоиндикатора при изучении пространственной и временной изменчивости биодоступности металлов, а также при оценке антропогенного воздействия на водные экосистемы [9]. Наряду с фитопланктоном, концентрируя макро- и микроэлементы из водной среды, зоопланктон вовлекает их в биогенный круговорот и изменяет формы их миграции [4, 36]. Активно выедавая фитопланктон, он также участвует в трофическом переносе химических элементов, аккумулятивных первичными продуцентами, передавая их на более высокие уровни пищевой цепи [20, 22, 38]. Зоопланктон ускоряет вертикальный транспорт элементов за счет их включения в состав быстро тонущих фекальных пеллет, экзувиев, образующихся в процессе линьки, а также в результате пассивного погружения остатков (трупов) после собственной гибели организмов [10, 25, 35]. Таким образом, сообщество зоопланктона, являясь важным звеном пищевых цепей, участвуя в концентрировании,

биоседиментации и трансформации минеральной и биогенной взвеси, определяют особенности биогенной миграции химических элементов в экосистемах [1, 4, 7, 10].

Зоны смешения речных и морских вод характеризуются специфическими параметрами среды и уникальными физико-химическими, геохимическими, седиментологическими и биологическими процессами, которые во многом определяют влияние пресноводного стока на прилежащие районы моря [3, 5, 8, 10]. В арктическом регионе за счет большого количества аллохтонного вещества, поставляемого речным стоком, эти процессы наиболее ярко выражены в эстуариях крупных сибирских рек [17].

В эстуарии р. Оби сообщество зоопланктона представлено специфическими комплексами видов, адаптированных к обитанию в градиентных условиях среды. Пространственное распределение массовых видов определяется особенностями гидрофизического режима. Одни из них наиболее многочисленны в распресненных водах, другие – в области интенсивного взаимодействия речных и морских водных масс, где толща вод стратифицирована по солености и температуре [7, 17]. Эти биотопы характеризуются разными

биогеохимическими условиями среды, которые влияют на биодоступность элементов, что должно отражаться на химическом составе населяющих их видов гидробионтов и количестве аккумулированных ими элементов [5]. Однако подобных исследований на зоопланктоне в эстуарной зоне р. Обь и других крупных сибирских рек не проводилось.

Цель работы – определение и сравнение химического состава доминирующих видов копепоид в сообществах мезозоопланктона эстуарной области р. Обь и прилегающего шельфа Карского моря; выявление особенностей содержания макро- и микроэлементов в живом и мертвом зоопланктоне фронтальной зоны.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работы выполнены в августе–сентябре 2014 г. в 128-м рейсе НИС “Профессор Штокман” на акватории Обского эстуария и шельфе Карского моря. Схема расположения станций отбора проб представлена на рис. 1. Данные по температуре и солености на станциях получены при вертикальном STD-зондировании зондом SeaBird-19plus.

**Живой зоопланктон** собирали на опорных станциях (128-18, 128-20, 128-16) с помощью планктонной сети в процессе вертикального лова (диаметр входного отверстия 80 см, фильтрующая ячейка 500 мкм, скорость подъема 0.6–0.8 м/с) от дна до поверхности. Определения видового состава, численности и биомассы производили по общепринятым, ранее описанным методикам [1, 7]. Под биноклем с помощью пластиковой пипетки отбирали интересные нас виды зоопланктона.

**Мертвый зоопланктон** на ст. 128-07 собирали тралением в 0–0.5-метровом слое, используя плейстонную сеть (фильтрующая ячейка 180 мкм). Под биноклем с помощью пластиковой пипетки отбирали сохранившиеся фрагменты зоопланктона.

Далее пробы живого и мертвого зоопланктона концентрировали на капроновой сетке с размером ячейки 500 мкм, дважды промывали Milli-Q для удаления солей морской воды, частиц детрита и минеральной примеси. Образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре +50 °С (12 ч) и до химического анализа хранили в герметично закрытых контейнерах при температуре –20 °С [12].

**Элементный анализ проб** выполнен в Аналитическом сертифицированном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с использованием спектрометров iCAP-6500 и X-7 соответственно (Thermo Scientific, США). Разложение образцов проводили по стандартной аттестованной методике в смеси

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  с использованием автоклавной системы МКП-05 НПВФ (Анкон-АТ-2, Россия). Погрешность определения элементов  $\leq 10\%$ . Точность аналитических измерений контролировали путем анализа стандартных образцов ГСО 8921-2007 (Россия), INCT-OBTL-5 и INCT-PVTL-6 (ЕС). Расхождение между аттестованным и определенным значениями содержания элементов во всех случаях находилось в пределах доверительных интервалов [12].

**Общий углерод** определяли высокотемпературным сжиганием при температуре 900 °С в токе воздуха, общий неорганический углерод – при 200 °С с добавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на анализаторе TOC 5000-V-CPH с использованием приставки SSM-5000A (Shimadzu, Япония). Содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) рассчитывали по разности общего и неорганического углерода. Для анализа брали навеску 90 мг сухой пробы (~300 экз. зоопланктона) и определяли в трехкратной повторности. Воспроизводимость результатов анализов составляла  $\pm 5\%$ , погрешность прибора 1% [12].

**Общее содержание липидов** определяли гравиметрическим методом. Брали навеску от 100 до 500 мг и двукратно экстрагировали смесью растворителей метилен-метанол в соотношении 2:1 (по объему) на ультразвуковой бане Branson-1210 (30 мин). Для удаления нелипидных примесей (белков, аминокислот, сахаров) к экстракту добавляли 0.05%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$  (1/4 объема экстракта) и активно перемешивали. После полного разделения фаз фракцию, содержащую липиды, переносили в стеклянную виалу и упаривали досуха в токе азота. Анализ проводили в двукратной повторности [45].

Для выявления биогеохимической специфики разных видов зоопланктона использовали коэффициент обогащения (EF) [9], который рассчитывали как отношение концентрации элемента  $i$  к элементу нормирования  $j$  в образце  $(x_i/x_j)_{\text{образец}}$ , деленное на такое же соотношение в выбранном эталоне сравнения. Использовали Sc в качестве элемента, по которому проводилось нормирование  $(x_j)$ , как эталон сравнения – глинистый сланец [34]:

$$EF = (x_i/x_{Sc})_{\text{образец}} / (x_i/x_{Sc})_{\text{гл.сланец}}$$

**Изменение химического состава в мертвых копеподах *L. macrurus*** оценивали по отношению  $C'$  ( $C' = C_i^M / C_i^J$ ), где  $C_i^M$  – концентрация элемента  $i$  в мертвом зоопланктоне,  $C_i^J$  – концентрация этого же элемента в живом зоопланктоне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Характеристика района и объектов исследований.** На основании данных по солености и температуре

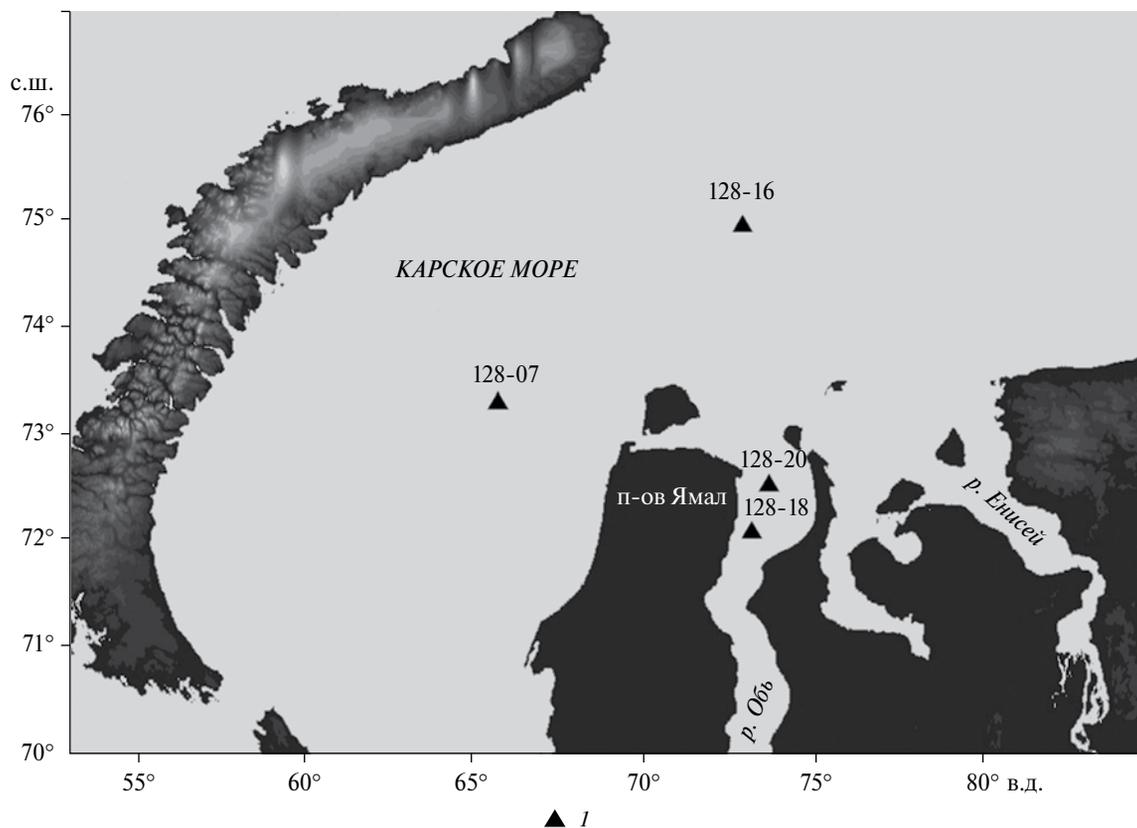


Рис. 1. Карта района исследований. I – станции отбора проб.

воды исследования были сосредоточены в трех районах, кардинально различающихся по гидрофизическому режиму. Их выделяли в соответствии с классификацией, предложенной в работах [7, 17]: I – область распресненных вод (ОРВ, ст. 128-18), II – эстуарная фронтальная зона (ЭФЗ, ст. 128-20), III – область внутреннего шельфа (ОВШ, ст. 128-16). Данные по поверхностной и придонной солености и температуре этих зон представлены в табл. 1.

Для анализа особенностей концентрирования химических элементов в градиентных зонах эстуария и прилегающего шельфа моря выбраны три

крупноразмерных, доминирующих вида копепод, представляющих широкий спектр предпочтений по условиям солености: *Senecella sibirica* (ст. 128-18), *Limnocalanus macrurus* (ст. 128-20) и *Calanus* spp. (ст. 128-16) (табл. 1). У всех рассмотренных видов в данное время года преимущественным источником пищи является фитопланктон [7, 17].

На станции 128-07 в 0–0.5-метровом слое был обнаружен мертвый эстуарный зоопланктон *L. macrurus*, представленный сохранившимися фрагментами хитинового экзоскелета копепод с четко дифференцируемой жировой каплей (рис. 2). Именно наличие и сохранность липидных

Таблица 1. Доминирующие виды зоопланктона, их биомасса, соленость и температура воды на опорных станциях района исследований

Номер станции	Доминирующие виды	Биомасса зоопланктона, мг/м <sup>3</sup> (сырой вес)	Доля доминирующих видов (%) в биомассе зоопланктона	Глубина, м	Соленость, рсу (поверхность/дно)	Температура, °С (поверхность/дно)
128-18	<i>S. sibirica</i>	435	60.9	14	0.032/0.033	6.03/6.04
128-20	<i>L. macrurus</i>	2464	95.1	18	2.11/28.55	5.25/–0.35
128-16	<i>Calanus</i> spp.	105	93.3	34	27.12/32.85	2.34/–1.41



**Рис. 2.** Фотография мертвых копепод *L. macrurus*. 1 – жировая капля, 2 – сохранившийся хитиновый экзоскелет.

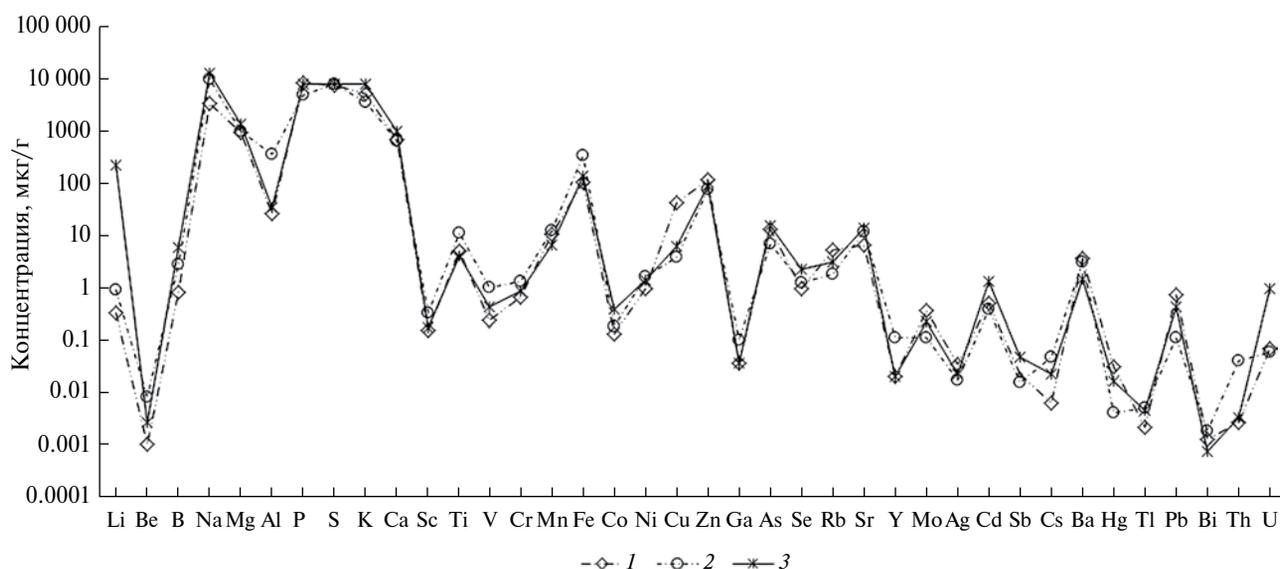
включений позволяет утверждать, что собранный материал состоял из трупов, а не из экзубиев *L. macrurus*, образующихся в процессе линьки ракообразных. Соленость и температура воды в области их скопления составила 11.5 psu и 6.7 °C, соответственно.

**Химический состав доминирующих видов** Обского эстуария (*S. siberica* и *L. macrurus*) и прилегающего шельфа Карского моря (*Calanus* spp.) представлен в табл. 2. Основной компонент элементного химического состава копепод – органический углерод, концентрация которого у *S. siberica*, *L. macrurus* и *Calanus* spp. составляет 49.1, 50.6 и 52.3% сухой

массы соответственно. Общее содержание липидов в исследованных видах было высоким, и изменялось в узком интервале от 25.3 до 29.6%. Средняя концентрация липидов составила 27.4% сухой массы животного. Другие наиболее существенные конституционные макроэлементы – Na, K, Mg, Ca, P, S. Их суммарное содержание составляет целые проценты и увеличивается с 2.56% у *S. siberica* и 2.75% у *L. macrurus* до 3.86% у *Calanus* spp.

Сравнительный анализ микроэлементного состава *S. siberica*, *L. macrurus* и *Calanus* spp. показал, что концентрации фактически всех исследованных элементов сопоставимы между собой. Исключение составляют Li, Cu, U, среди которых для *Calanus* spp., обитающего, преимущественно, на шельфе, присуще более высокое содержание Li и U, а для копепод, населяющих область распресненных вод (*S. siberica*) – Cu (табл. 2, рис. 3). Интересно отметить, что для *L. macrurus* из эстуарной фронтальной зоны р. Оби на фоне схожего с *S. siberica* и *Calanus* spp. микроэлементного состава характерно более высокое содержание всего спектра редкоземельных элементов. Их суммарная концентрация в *L. macrurus* составляет 0.77 мкг на 1 г сухой массы, тогда как в *S. siberica* и *Calanus* spp. – 0.1 мкг/г (табл. 3).

Анализ коэффициентов обогащения зооплктона трех изученных зон (ОРВ, ЭФЗ и ОВШ) выявил ряд особенностей. Во-первых, для всех рассмотренных элементов значения EF у *S. siberica*, *L. macrurus* и *Calanus* spp. схожи или имеют различия в пределах одного порядка. Исключение составляет Li, для которого EF у *Calanus* spp. в 500 раз выше, чем у *S. siberica* и *L. macrurus*. Во-вторых, для



**Рис. 3.** Элементограмма концентраций химических элементов в доминирующих видах копепод Обского эстуария и прилегающего шельфа Карского моря. 1 – *S. siberica*, 2 – *L. macrurus*, 3 – *Calanus* spp.

**Таблица 2.** Концентрация химических элементов (мкг/г сухой массы) в доминирующих видах копецод Обского эстуария и прилегающего шельфа Карского моря, коэффициенты обогащения относительно глинистых сланцев (EF), соотношение концентрации химических элементов в живом и мертвом *L. macrochus* (C')

Элемент	Концентрация, мкг/г					Коэффициент обогащения (EF)			Глин. сланец [34]	C'
	<i>S. siberica</i> (ст. 128-18)	<i>L. macrochus</i> (ст. 128-20)	<i>Calanus</i> spp. (ст. 128-16)	<i>L. macrochus</i> * (ст. 127-07)	<i>S. siberica</i>	<i>L. macrochus</i>	<i>Calanus</i> spp.			
Li	0.33	0.92	224	0.82	0.40	0.53	244.9	66	0.89	
Be	0.001	0.0085	0.0027	0.006	0.03	0.11	0.07	3	0.70	
B	0.8	2.9	5.9	3.0	0.68	1.09	4.23	100	1.06	
Na	3273	9619	12 796	667	27.7	38.3	96.3	9600	0.07	
Mg	955	990	1373	407	5.2	2.5	6.6	15 000	0.41	
Al	26.9	351	33.9	166	0.03	0.17	0.03	80 000	0.47	
P	8272	4784	7692	145	960.1	261.3	793.6	700	0.03	
S	7312	7904	7922	903	247.6	128.9	238.4	2400	0.11	
K	5085	3561	7881	149	15.5	5.1	21.4	26 600	0.04	
Ca	687	636	962	1153	3.5	1.5	4.3	16 000	1.81	
Sc	0.16	0.34	0.18	0.039	1.00	1.00	1.00	13	0.11	
Ti	5.0	11.4	4.1	6.4	0.09	0.10	0.06	4600	0.56	
V	0.25	1.0	0.43	0.72	0.15	0.30	0.24	130	0.71	
Cr	0.65	1.3	0.87	1.6	0.59	0.57	0.70	90	1.19	
Mn	10.9	12.7	6.4	61.3	1.0	0.6	0.5	850	4.84	
Fe	105	338	138	376	0.18	0.27	0.21	47 200	1.12	
Co	0.13	0.19	0.39	0.25	0.56	0.38	1.48	19	1.33	
Ni	1.0	1.6	1.4	5.1	1.2	0.9	1.5	68	3.15	
Cu	41.9	3.8	6.3	6.5	75.7	3.3	10.1	45	1.69	
Zn	115	75.9	88.4	125.7	98.7	30.6	67.2	95	1.66	
Ga	0.037	0.1	0.037	0.04	0.16	0.20	0.14	19	0.42	
As	12.9	7.1	15.4	3.8	80.9	20.8	85.3	13	0.54	
Se	1.0	1.3	2.2	<п/о	129.8	81.9	268.1	0.6	—	
Rb	5.3	1.8	3.1	0.27	3.1	0.5	1.6	140	0.15	
Sr	6.6	11.9	13.9	5.2	1.8	1.5	3.3	300	0.44	
Y	0.021	0.12	0.021	0.15	0.07	0.17	0.06	26	1.32	
Mo	0.38	0.12	0.23	0.27	11.9	1.7	6.3	2.6	2.28	
Ag	0.036	0.018	0.024	0.015	41.7	9.7	24.5	0.07	0.83	
Cd	0.51	0.4	1.3	0.44	138.2	50.7	314.4	0.3	1.10	
Sb	0.023	0.016	0.05	0.28	1.2	0.4	2.4	1.5	17.60	
Cs	0.007	0.049	0.024	0.017	0.11	0.37	0.34	5	0.35	
Ba	3.6	3.1	1.5	2.1	0.50	0.21	0.18	580	0.68	
Hg	0.032	0.01	0.017	<п/о	14.5	0.9	6.7	0.18	—	
Tl	0.0022	0.0053	0.0046	0.0017	0.15	0.17	0.28	1.2	0.32	
Pb	0.74	0.117	0.43	2.0	3.0	0.2	1.5	20	16.89	
Bi	0.0019	0.0019	0.0008	0.0035	0.25	0.17	0.13	0.43	1.82	
Th	0.0027	0.042	0.0035	0.021	0.02	0.13	0.02	12	0.50	
U	0.073	0.059	1.0	0.028	1.6	0.61	18.9	3.7	0.47	

\* Концентрация химических элементов в мертвом *L. macrochus*, п/о — предел обнаружения (для Se — 0.05, для Hg — 0.003 мкг/г).

**Таблица 3.** Концентрация редкоземельных элементов в копеподах *S. siberica*, *L. macrurus*, *Calanus* spp. (мкг/г сухой массы) и соотношение концентрации РЗЭ в живых и мертвых *L. macrurus* (C')

Элемент	Концентрация, мкг/г				C'
	<i>S. siberica</i> (ст. 128-18)	<i>L. macrurus</i> (ст. 128-20)	<i>Calanus</i> spp. (ст. 128-16)	<i>L. macrurus</i> * (ст. 127-07)	
La	0.017	0.15	0.02	0.14	0.93
Ce	0.03	0.31	0.036	0.38	1.20
Pr	0.004	0.04	0.004	0.04	1.10
Nd	0.019	0.15	0.019	0.15	1.06
Sm	0.004	0.031	0.004	0.034	1.10
Eu	0.001	0.007	0.0009	0.008	1.19
Gd	0.005	0.03	0.004	0.037	1.23
Tb	0.0007	0.0044	0.0008	0.0052	1.18
Dy	0.004	0.025	0.0039	0.026	1.05
Ho	0.0008	0.0045	0.0006	0.0049	1.09
Er	0.0025	0.014	0.0023	0.016	1.17
Tm	0.0003	0.0018	0.0003	0.0018	0.97
Yb	0.002	0.011	0.002	0.012	1.05
Lu	0.0003	0.0018	0.0004	0.002	1.08
Σ РЗЭ	0.096	0.771	0.099	0.852	

\* Концентрация РЗЭ в мертвых копеподах *L. macrurus*.

группы тяжелых металлов и металлоидов, наиболее часто используемых в экологическом мониторинге (Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb), а также биогенных элементов (P и S) величина коэффициентов обогащения у *L. macrurus* ниже, чем у *S. siberica* и *Calanus* spp. (табл. 2).

**Химический состав мертвого *L. macrurus*** представлен в табл. 2 и 3. По сравнению с живыми особями из эстуария р. Оби в трупах копепод произошло увеличение содержания  $C_{орг}$  (62.8%) и разнонаправленные изменения концентрации макро- и микроэлементов. Анализ полученных данных позволил выделить три группы элементов, содержание которых в мертвом *L. macrurus* относительно живого уменьшилось (Li, Be, Na, Mg, Al, P, S, K, Sc, Ti, V, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cs, Ba, Hg, Tl, Th, U), не изменилось (B, Cr, Fe, Cd + РЗЭ) и увеличилось (Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Sb, Pb, Bi).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аккумуляция химических элементов живыми организмами и их биогенная миграция неразрывно связаны с процессами продукции/деструкции органического вещества (ОВ) в экосистемах [2, 3, 15]. В пелагических сообществах высоких широт по численности и биомассе обычно преобладают копеподы. Они, как правило, играют ведущую роль

в выедании фитопланктона, создании вторичной продукции и формировании вертикальных потоков вещества и энергии из трофогенного слоя в глубину [1, 7, 14].

Высокая концентрация органического углерода в изученных видах зоопланктона, в целом, близка средним величинам ( $47.3 \pm 6\%$ ), характерным для арктических видов копепод, и определяется в первую очередь содержанием большого количества липидов, необходимых организмам для адаптации к полярным условиям среды [21, 23]. Важно отметить, что накопление липидов, доля которых составляет десятки процентов сухой массы животного, может накладывать отпечаток на химический (элементный) состав. Во-первых, большинство жирных кислот не синтезируется в организме планктонных ракообразных, а поступает с пищей (фитопланктон), во-вторых, в отличие, например, от белков, они не содержат функциональных групп, способных образовывать прочные связи с ионами металлов [40, 43]. В такой ситуации, с одной стороны, при поступлении в организм планктонных ракообразных химических элементов с пищей преимущество в их усвоении часто получают жирорастворимые металлоорганические комплексы, участвующие в биохимических реакциях первичных продуцентов. С другой стороны, накопление большого количества жиров, как правило, химически инертных к макро- и микроэлементам,

может способствовать кажущемуся снижению относительного содержания элементов за счет увеличения массы тела особи [29, 36, 40].

Биогеохимические условия среды, в которой обитают изученные виды, чрезвычайно разнообразны [5] и должны оказывать влияние на химический состав планктонных ракообразных. Однако содержание лишь относительно небольшого количества проанализированных элементов демонстрирует резкие различия (табл. 2, рис. 3). Так, изменение суммарной концентрации макроэлементов (Na, K, Mg, Ca, P, S) у рассмотренных видов копепод (*S. siberica*, *L. macrurus*, *Calanus* spp.) определяется главным образом увеличением содержания основных щелочных металлов Na и K, тогда как величина Ca и Mg, а также биогенных элементов P и S остается фактически неизменной. Связано это с особенностями осморегуляции и метаболизма щелочных металлов у гидробионтов, населяющих биотопы с разной соленостью среды [16, 40]. Вследствие этого, для *L. macrurus*, обитающего в зонах интенсивного смешения речных и морских вод, можно ожидать существенной пространственно-временной изменчивости содержания Na и K.

Микроэлементный состав доминирующих видов копепод, населяющих разные зоны Обского эстуария и прилегающего шельфа Карского моря, также демонстрирует удивительные черты сходства (рис. 3). Среди элементов, для которых установлены различия, в первую очередь обращает на себя внимание Li. Его содержание в *Calanus* spp. в ~350 раз выше, чем в *S. siberica* и *L. macrurus* (табл. 2).

В единичных статьях сообщается об очень высокой концентрации Li в морских арктических видах копепод рода *Calanus* (>500 мкг/г сухой массы) [12, 20]. Однако в этих работах не затрагивается обсуждение механизмов накопления и биологического значения столь высокого аккумуляирования Li из окружающей среды.

По ряду химических свойств Li<sup>+</sup> близок к Na<sup>+</sup> и в водной среде он выступает как его аналог, что отражается в сходстве и сопряженности процессов их накопления. Система транспорта ионов этих щелочных металлов у гидробионтов недостаточно селективна и изменения соотношения Li/Na по сравнению со средой обитания могут происходить не на этапе поступления элементов в организм, а лишь за счет различий в скоростях их выделения [16, 40].

У морских беспозвоночных коэффициент биоаккумуляции Li ≤ 1, т.е. его содержание в организме ниже, чем в среде обитания [16]. Однако для *Calanus glacialis* из фьорда Бильефьорд (Шпицберген) установлена иная закономерность. Концентрация Li<sup>+</sup> в гемолимфе рачков фактически

всегда выше, чем в морской воде, а ее изменения носят сезонный характер и сопряжены с динамикой Na<sup>+</sup> [26]. Средняя концентрация Li в водах океана составляет ~0.2 мг/л. Учитывая собственные и литературные данные по химическому составу арктического зоопланктона можно констатировать, что для морских копепод рода *Calanus* характерно существенное аккумуляирование этого металла. Коэффициенты биологического накопления лития, рассчитанные как отношение содержания Li в копеподах р. *Calanus* (в мкг/г сухого веса) к его концентрации в воде (в мкг/мл), очень высокие и изменяются от 2500 до 6500 (!) [12, 20, 26].

Необходимо отметить, что физиологическая роль лития не совсем понятна, особенно у живых организмов водных экосистем [33]. Для некоторых видов растений и животных установлено влияние Li на циркадные ритмы путем удлинения их периода [37], а у отдельных видов рыб он оказывает воздействие на поведенческие механизмы защиты от хищников [24]. На примере *C. glacialis* показано, что концентрация Li у особей, находящихся на глубине в состоянии диапаузы, выше, чем у активно питающихся рачков верхних слоев водного столба. Рассматривается возможное влияние Li<sup>+</sup>, а также других катионов гемолимфы (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) и pH на регулирование плавучести копепод [26]. В настоящее время мы можем констатировать, что причины столь высокого концентрирования Li копеподами р. *Calanus* нам не известны. Вероятно, в их организме литий выполняет физиологические функции, а его накопление имеет адаптивное значение и в дальнейшем должен рассматриваться как эссенциальный элемент для этой группы зоопланктона.

Наряду с Li для *Calanus* spp. Карского моря также отмечено накопление U, содержание которого в морских копеподах в 15 раз выше, чем у *S. siberica* и *L. macrurus* из Обского эстуария. Для арктических копепод характерна более высокая концентрация этого металла по сравнению со средним химическим составом зоопланктона океана [12]. Однако остается открытым вопрос о причинах различий более чем на порядок величин в содержании U у доминирующих видов копепод эстуария р. Обь и шельфа Карского моря. Маловероятно, что это может быть связано только с концентрацией и/или биодоступностью U в водах с разной соленостью [13]. У других видов морского зоопланктона Карского моря (*Limacina helicina*, *Thysanoessa raschii*, *Parasagitta elegans*), совместно обитающих с *Calanus* spp., содержание урана на порядок меньше (в среднем 0.1 мкг на 1 г сухой массы, собственные, не опубликованные данные).

Одна из главных биогеохимических функций живого вещества — его способность концентрировать химические элементы из окружающей среды и осуществлять их биогенную миграцию [2]. Анализ уровней содержания и коэффициентов обогащения макро- и микроэлементов у *S. siberica*, *L. macrurus* и *Calanus* spp. (табл. 2) свидетельствует о более слабой концентрационной функции зоопланктона, населяющего эстуарную фронтальную зону р. Оби. Однако необходимо учитывать, что количественной характеристикой мощности ассимиляционной системы зоопланктона служит его биомасса, поэтому для сравнительной оценки интенсивности биологического накопления в районах, различающихся по биогеохимическим параметрам среды, использован расчет биоаккумуляционного потенциала, предложенный Деминой [4, 6]. На основе данных по содержанию химических элементов, биомассе зоопланктона и степени доминирования каждого вида в соответствующих зонах (ОРВ, ЭФЗ и ОВШ) (табл. 1 и 2) рассчитали суммарную концентрацию всех макро- и микроэлементов, аккумулированных в *S. siberica*, *L. macrurus* и *Calanus* spp., населяющих 1 м<sup>3</sup> воды. Она составляет 0.69, 6.63 и 0.41 мг соответственно. Из этого следует, что биогеохимическая роль сообщества мезозоопланктона в эстуарной фронтальной зоне р. Оби в 10–15 раз выше, чем в ОРВ и ОВШ, а описанное выше явление более низких концентраций химических элементов и коэффициентов их обогащения в *L. macrurus*, вероятно, связано с эффектом “биологического разбавления”. Если принять, что количество элемента *i*, поступающее в экосистему, и интенсивность его поглощения живыми организмами величина постоянная для некоторого интервала времени, то увеличение их численности приведет к снижению концентраций химических элементов, приходящихся на одну особь [22, 44]. Эта закономерность была описана для пресноводных и морских экосистем при изучении накопления тяжелых металлов, радионуклидов, полихлорированных бифенилов в зависимости от обилия фито- и зоопланктона в среде [30, 32].

Экстраполируя полученные данные по содержанию химических элементов в доминирующих видах копепоид и их биоаккумуляционному потенциалу на сообщество зоопланктона в целом, можно заключить, что эффективность вовлечения макро- и микроэлементов в биогенный круговорот наиболее интенсивно происходит в эстуарной фронтальной зоне р. Оби и определяется не различиями в биодоступности тех или иных элементов, а биомассой зоопланктона. Однако необходимо учитывать, что характер пространственного распределения численности и биомассы массовых видов зоопланктона и объектов их питания в Обском эстуарии имеет сильную сезонную и межгодовую изменчивость

и зависит от гидрофизического режима, состава и интенсивности стока, структуры фронтального поля солености [17]. В отдельные годы может наблюдаться ситуация, при которой эстуарная фронтальная зона будет характеризоваться низкой численностью и биомассой *L. macrurus* на фоне высоких значений для *S. siberica* в области распресненных вод [7]. Таким образом, гидрофизический режим, влияя на структуру и распределение планктонного сообщества, будет определять пространственное положение и биоаккумуляционную мощность зоны, в которой будет происходить интенсивное концентрирование химических элементов зоопланктоном.

Важнейший фактор, определяющий гидрологический режим Карского моря, — речной сток, приводящий к образованию поверхностного опресненного слоя. Его формирование происходит главным образом в июне, когда суммарный паводок рек Оби и Енисея максимален [8]. Учитывая распределение поля солености [14] и спутниковые наблюдения за типом распространения и площадью, занимаемой поверхностным опресненным слоем в августе 2014 г., можно предположить, что время пребывания обнаруженного мертвого *L. macrurus* в ядре опресненной линзы (ст. 128–07) составляло ~1–1.5 мес. За этот период его химический состав претерпел ряд существенных преобразований. На фоне увеличения концентрации органического углерода произошли разнонаправленные изменения содержания макро- и микроэлементов (табл. 2 и 3), при этом не совсем понятно взаимосвязаны ли эти процессы.

Необходимо учесть, что мертвый зоопланктон был представлен фрагментами хитинового экзоскелета *L. macrurus* с четко дифференцируемыми жировыми включениями (рис. 2). На фоне деструкции мягких тканей организма, наблюдаемых визуально под биноклем, именно сохранность жировых капель, вероятно, определила повышение (на 24%) доли органического углерода в составе мертвых *L. macrurus*. Состав липидов арктических видов копепоид весьма разнообразен и зависит от физиологического состояния организма, стадии жизненного цикла, сезона года и условий среды. Однако в качестве питательных веществ, запасаемых и медленно расходуемых организмом в период полярной зимы, преимущественно накапливаются сложные эфиры высших жирных кислот и высокомолекулярных спиртов [21, 23, 38, 45]. Воск мало реакционно способен и весьма устойчив в среде, он не оказывает влияния на аккумуляцию микроэлементов, поэтому увеличение содержания  $C_{орг}$  за счет избирательного сохранения жировых включений не может объяснить причин разнонаправленного изменения концентрации элементов в мертвом *L. macrurus*. Наряду с этим,

установленные изменения химического состава живого и мертвого зоопланктона могут, во-первых, отражать “депо” накопления элементов в организме, во-вторых, быть связанными с процессами их прижизненного и посмертного концентрирования.

Поступление химических элементов в организм гидробионтов происходит в результате прямого всасывания их растворенных форм из воды и ассимиляцией биодоступных форм в кишечнике из пищи. Поверхность тела ракообразных покрыта кутикулой, которая секретруется клетками эпителия. У большинства мелких организмов планктона она проницаема, однако, эта функция снижается при ее дублировании белками и солями кальция. В этом случае кутикула становится “площадкой” для пассивной адсорбции растворенных микроэлементов из воды [39]. Преобладание того или иного пути накопления у гидробионтов для разных химических элементов неодинаково и зависит как от биотических, так и абиотических факторов среды. При отмирании и гибели организма дальнейшая судьба аккумулированных в нем микроэлементов напрямую зависит от способа их накопления и связи с органоминеральной матрицей. Для морских копепод установлено, что прижизненная экскреция микроэлементов и их посмертное высвобождение из тканей происходит быстрее для тех элементов, которые поступают в организм с пищей (алиментарный путь). Связано это с тем, что десорбция из экзоскелета происходит медленнее, чем освобождение металлов из мягких тканей [44]. Можно предположить, что накопление элементов, концентрация которых снижается (Li, Be, Na, Mg, Al, P, S, K, Sc, Ti, V, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cs, Ba, Hg, Tl, Th, U), происходит преимущественно в мягких тканях *L. macrurus*. Это подтверждается глубиной изменения содержания некоторых макро- и микроэлементов. Например, щелочные металлы, меньше всего способные к образованию координационных связей, участвуют в создании электролитной среды организма. Они так же, как Be, Mg, Sr, Ba, предпочитают для связывания лиганды, в которых в качестве донора выступает атом кислорода (фосфаты, карбоновые и карбонильные группы). В водной среде Li, Be, Na, Mg, K, Rb, Cs, Ba, Sr из связанных комплексов быстро обмениваются и диффундируют в виде простых ионов [40]. Фосфор и сера входят в состав большинства биоорганических молекул (аминокислоты, белки, АТФ, ферменты и др.), которые заключены во внутри- и межклеточном пространстве различных органов и тканей [16, 39, 43]. Интенсивное снижение концентрации этих элементов отражает отсутствие в мертвом зоопланктоне структур, ответственных за их накопление.

Такая же картина наблюдается для ряда металлов и металлоидов (As, Se, Hg, U), поступление которых

в организм гидробионтов имеет преимущественно алиментарный путь (т.е. с пищей), а концентрирование приурочено к мягким тканям [11, 42, 44]. Например, для некоторых видов пресноводных ракообразных показано, что в природных условиях доля Hg, ассоциированная с экзоскелетом, составляет  $\leq 10\%$  общего содержания, в экспериментальных условиях при увеличении интенсивности поступления Hg в организм –  $\leq 1\%$  [11].

У живых организмов накопление U также связано с органическим веществом. Образуя комплексные и хелатные соединения, он способен селективно поглощаться аденозинтрифосфатом, оксидикарбоновыми кислотами и обнаруживается в виде уранил-бикарбонатного и уранил-белкового комплексов [13].

Особо стоит отметить поведение литогенных элементов Al, Ti и Sc, концентрация которых в мертвом зоопланктоне также уменьшилась в среднем в 4 раза. Они не относятся к биофильным элементам и плохо накапливаются биотой. Их присутствие в пробах зоопланктона свидетельствует, как правило, о наличии минеральной микропримеси в виде частиц взвеси, застрявших в фильтровальном аппарате или находящихся в составе фекальных пеллет [9, 12]. Для тотального планктона в целом доля геохимически инертных форм микроэлементов, зафиксированных в решетке глинистых и обломочных минералов, крайне мала и не превышает первых процентов от их общего содержания в пробе [3]. Следовательно, снижение концентрации Al, Ti и Sc в мертвом *L. macrurus*, вероятно, определяется разрушением структур, в которых они удерживались. Таким образом, при оценке аккумуляции этих элементов необходимо учитывать, что это не биохимическое, а, скорее всего, механическое накопление в кишечнике, желудке и жабрах.

Аккумуляция макро- и микроэлементов, концентрация которых в мертвом *L. macrurus* относительно живого не изменилась (B, Cr, Fe, Cd + PЗЭ) или увеличилась (Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Sb, Pb, Bi), необходимо рассмотреть более подробно (табл. 2 и 3). С одной стороны, такое поведение химических элементов может свидетельствовать о том, что их накопление ассоциировано преимущественно с экзоскелетом копепод и/или посмертной сорбцией на хитине. Однако с другой стороны, в данной группе находятся эссенциальные элементы (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo), выполняющие в организме различные биохимические функции [39, 40, 41]. Они входят в состав активных центров ряда ферментов и участвуют в регулировании окислительно-восстановительных реакций, поэтому их концентрирование должно быть приурочено к мягким тканям, а посмертные изменения

содержания аналогичны элементам первой группы. Объяснением этих противоречий может быть следующее. Во-первых, эссенциальные элементы, выполняя метаболические функции, все же одни из наиболее токсичных металлов, поэтому концентрация их биохимически активных форм в организме невысокая и поддерживается на определенном уровне за счет процессов экскреции [44]. Во-вторых, микроэлементы, поступившие в организм сверх физиологической нормы и не экскретлируемые из него, подвергаются детоксикации путем связывания с металлотионеинами, неорганическими солями, а также депонирования в метаболически неактивные структуры [11, 39]. В-третьих, один из основных компонентов экзоскелета ракообразных – хитин, который представляет собой природный биополимер из группы азотсодержащих полисахаридов. За редким исключением, он всегда ассоциирован с другими структурными полимерами, такими как белки и/или глюкозаны, которые часто могут составлять >50% массы экзоскелета [31]. Как для хитина, так и для других структурных компонентов экзоскелета (белки, полисахариды), известна высокая адсорбционная способность к ионам различных металлов (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и др.). Это позволяет рассматривать сорбцию как один из механизмов накопления химических элементов ракообразными [35]. Эффективность данного процесса в морской воде определяется параметрами среды и доступностью растворенных форм элементов [19, 28, 31]. Так, например, при повышении солености сорбция Cu увеличивается, а Cd – существенно уменьшается. В последнем случае хлориды вступают в прямую конкуренцию с хитином за связывание Cd. Температура также играет важную роль, при ее повышении сорбция некоторых металлов (Zn, Cu, Cd, Pb) снижается [19, 27]. В природных условиях у морских копепод описаны случаи прижизненного адсорбционного накопления высоких концентраций некоторых тяжелых металлов, в том числе эссенциальных [35].

Таким образом, на основании накопленных данных можно предположить, что поступление эссенциальных элементов (Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo) в организм *L. macrurus* происходит несколькими путями. Снижение концентрации после гибели копепод за счет высвобождения метаболически активных форм из мягких тканей нивелируется процессами посмертной адсорбции на хитине экзоскелета. Накопление высокотоксичных элементов (Cd, Sb, Pb, Bi), вероятно, ассоциировано с экзоскелетом копепод, а увеличение их содержания в мертвом *L. macrurus* также определяется посмертной адсорбцией.

Дальнейшая судьба адсорбированных элементов и хитина взаимосвязана. В морской воде хитин подвергается эффективной биодеградации,

в результате которой образованные им стабильные органоминеральные комплексы разрушаются, а химические элементы высвобождаются и вновь поступают в окружающую среду [18, 31]. Погружение частиц, содержащих хитин (экзувий ракообразных, мертвые особи) – важный фактор вертикальной миграции макро- и микроэлементов в океане [25, 35, 44]. Результаты исследований, проведенных на акватории Обского эстуария и шельфа Карского моря, показали, что при определенных гидрофизических условиях среды они также участвуют в горизонтальном переносе химических элементов.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что у трех доминирующих видов копепод эстуарной зоны р. Оби (*S. siberica*, *L. macrurus*) и прилежащего шельфа Карского моря (*Calanus* spp.) химический состав схожий. Различия в содержании наблюдаются для небольшого числа микроэлементов. Показано, что для морских копепод рода *Calanus* характерно очень высокое аккумулятивное Li и, в меньшей степени, U, для *L. macrurus* из эстуарной фронтальной зоны р. Оби – всего спектра РЗЭ.

2. Суммарное концентрирование макро- и микроэлементов сообществом зоопланктона, населяющем единицу объема в Обском эстуарии выше, чем на шельфе Карского моря и напрямую зависит от его биомассы. Внутри эстуарной зоны интенсивность данного процесса и вклад отдельных доминирующих видов зависят от гидрофизического режима, который, влияя на структуру и распределение планктонных сообществ, определяет пространственное расположение области максимального биологического накопления.

3. Посмертное изменение содержания химических элементов в зоопланктоне носит разнонаправленный характер. Показано, что в трупах копепод *L. macrurus* концентрация Li, Be, Na, Mg, Al, P, S, K, Sc, Ti, V, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cs, Ba, Hg, Tl, Th, U уменьшалась, B, Cr, Fe, Cd + РЗЭ – не изменялась, а Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Sb, Pb, Bi – увеличивалась. Установленные различия химического состава живого и мертвого зоопланктона отражают “депо” накопления элементов в организме, а также особенности прижизненного концентрирования и посмертной трансформации органоминеральной матрицы экзоскелета.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема № 0149-2018-0005). Экспедиционная деятельность, сбор материала, первичная камеральная обработка проб зоопланктона, сбор и анализ гидрофизических данных выполнен при финансовой поддержке РФ (проект

№ 14-50-00095). Анализ численности и биомассы доминирующих видов копепод выполнен при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00037).

Авторы благодарят д-ра геол.-минер. наук, профессора Е.А. Романкевича за ценные замечания и рекомендации, высказанные при подготовке рукописи к публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арашкевич Е.Г., Флинт М.В., Никишина А.Б. и др.* Роль зоопланктона в трансформации органического вещества в Обском эстуарии, шельфовых и глубоководных районах Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 823–836.
2. *Вернадский В.И.* Живое вещество. М.: Наука, 1978. 358 с.
3. *Демина Л.Л.* Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 120 с.
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., Гордеев В.В., Галкин С.А. и др.* Биогеохимия некоторых тяжелых металлов и металлоидов на разрезе эстуарий реки Обь – Карское море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 771–784.
6. *Демина Л.Л., Лисицын А.П.* Сравнительная оценка роли глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микроэлементов в океане // *Докл. РАН*. 2013. Т. 449. № 6. С. 710–714.
7. *Дриц А.В., Никишина А.Б., Семенова Т.А. и др.* Пространственное распределение массовых видов зоопланктона в эстуарии реки Обь // *Океанология*. 2016. Т. 56. № 3. С. 414–428.
8. *Зацепин А.Г., Завьялов П.О., Кременецкий В.В. и др.* Поверхностный опресненный слой в Карском море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 698–708.
9. *Леонова Г.А., Бобров В.А.* Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск: Гео, 2012. 314 с.
10. *Лисицын А.П.* Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // *Океанология на старте 21-го века*. М.: Наука, 2008. С. 159–224.
11. *Лобус Н.В.* Роль линьки в процессе выведения ртути из организма речного рака *Astacus leptodactylus* L. при ее хроническом поступлении с кормом // *Токсикол. вестн.* 2009. № 4. С. 22–25.
12. *Лобус Н.В.* Элементный состав зоопланктона Карского моря и заливов восточного побережья Новой Земли // *Океанология*. 2016. Т. 56. № 6. С. 890–900.

13. *Неручев С.Г.* Уран и жизнь в истории Земли. СПб.: ВНИГРИ, 2007. 326 с.
14. *Пастернак А.Ф., Дриц А.В., Абызова Г.А. и др.* Питание и распределение зоопланктона в опресненной “линзе” Карского моря: влияние вертикального градиента солености // *Океанология*. 2015. Т. 55. № 6. С. 955–963.
15. *Романкевич Е.А.* Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // *Геохимия*. 1988. № 2. С. 292–306.
16. *Флейшман Д.Г.* Щелочные элементы и их радиоактивные изотопы в водных экосистемах. Л.: Наука, 1982. 160 с.
17. *Флинт М.В., Семенова Т.Н., Арашкевич Е.Г. и др.* Структура зоопланктонных сообществ в области эстуарной фронтальной зоны реки Обь // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 809–822.
18. *Beier S., Bertilsson S.* Bacterial chitin degradation – mechanisms and ecophysiological strategies // *The Microbial Regulation of Global Biogeochemical Cycles*. 2014. doi.org/10.3389/fmicb.2013.00149
19. *Benguella B., Benaïssa H.* Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*. 2002. V. 201. № 1. P. 143–150.
20. *Campbell L.M., Norstrom R.J., Hobson K.A. et al.* Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay) // *Sci. Tot. Environ.* 2005. V. 351. P. 247–263.
21. *Cavaletto J.F., Vanderploeg H.A., Gardner W.S.* Wax esters in two species of freshwater zooplankton // *Limnol. and Oceanogr.* 1989. V. 34. № 4. P. 785–789.
22. *Chen C.Y., Folt C.L.* High plankton densities reduce mercury biomagnification // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 1. P. 115–121.
23. *Conover R.J., Huntley M.* Copepods in ice-covered seas – distribution, adaptations to seasonally limited food, metabolism, growth patterns and life cycle strategies in polarseas // *J. Mar. Syst.* 1991. V. 2. P. 1–41.
24. *Creson T.K., Woodruff M.L., Ferslew K.E. et al.* Dose–response effects of chronic lithium regimens on spatial memory in the black molly fish // *Pharm. Biochem. and Behav.* 2003. V. 75. № 1. С. 35–47.
25. *Fowler S.W., Knauer G.A.* Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column // *Progr. Oceanogr.* 1986. V. 16. № 3. P. 147–194.
26. *Freese D., Niehoff B., Søreide J.E. et al.* Seasonal patterns in extracellular ion concentrations and pH of the Arctic copepod *Calanus glacialis* // *Limnol. and Oceanogr.* 2015. V. 60. № 6. P. 2121–2129.
27. *Gonzalez-Davila M., Millero F.J.* The adsorption of copper to chitin in seawater // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1990. V. 54. № 3. P. 761–768.

28. *Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M., Millero F.J.* The adsorption of Cd (II) and Pb (II) to chitin in seawater // *J. Colloid and Interface Sci.* 1990. V. 137. № 1. P. 102–110.
29. *Ho T.Y., Quigg A., Finkel Z.V. et al.* The elemental composition of some marine phytoplankton // *J. Phycol.* 2003. V. 36. № 6. P. 1145–1159.
30. *Jeffree R.A., Carvalho F., Fowler S.W. et al.* Mechanism for enhanced uptake of radionuclides by zooplankton in French Polynesian oligotrophic waters // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. № 9. P. 2584–2588.
31. *Kurita K.* Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans // *Mar. Biotechnol.* 2006. V. 8. № 3. P. 203–226.
32. *Larsson P., Okla L., Cronberg G.* Turnover of polychlorinated biphenyls in an oligotrophic and an eutrophic lake in relation to internal lake processes and atmospheric fallout // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1998. V. 55. № 8. P. 1926–1937.
33. *Leonard A., Hantson P., Gerber G.B.* Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of lithium compounds // *Mutat. Res./Rev. Gen. Toxicol.* 1995. V. 339. № 3. P. 131–137.
34. *Li Y.H., Shoonmaker J.E.* Chemical composition and mineralogy of marine sediments // *Treatise on Geochemistry V.7 (Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks)*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. P. 1–35.
35. *Martin J.H.* The possible transport of trace metals via moulted copepod exoskeletons // *Limnol. and Oceanogr.* 1970. V. 15. P. 756–761.
36. *Mayzaud P., Martin J.-L.M.* Some aspects of the biochemical and mineral composition of marine plankton // *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 1975. V. 17. P. 297–310.
37. *Ostgaard K., Jensen A., Johnsson A.* Lithium ions lengthen the circadian period of growing cultures of the diatom *Skeletonema costatum* // *Physiol. Plant.* 1982. V. 55. № 3. P. 285–288.
38. *Pickhardt P.C., Folt C.L., Chen C.Y. et al.* Impacts of zooplankton composition and algal enrichment on the accumulation of mercury in an experimental freshwater food web // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 339. № 1. P. 89–101.
39. *Rainbow P.S.* Ecophysiology of Trace Metal Uptake in Crustaceans // *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* 1997. № 44. P. 169–175.
40. *Rainbow P.S.* Trace metal accumulation in marine invertebrates: marine biology or marine chemistry? // *J. Mar. Biol. Ass.* 1997. № 77. P. 195–210.
41. *Rainbow P.S.* Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? // *Environ. Pollut.* 2002. № 120. P. 497–507.
42. *Sanders J.G.* Arsenic cycling in marine systems // *Mar. Environ. Res.* 1980. V. 3. P. 257–266.
43. *Ventura M.* Linking biochemical and elemental composition in freshwater and marine crustacean zooplankton // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2006. V. 327. P. 233–246.
44. *Wang W.X., Fisher N.S.* Accumulation of trace elements in a marine copepod // *Limnol. and Oceanogr.* 1998. V. 43. № 2. P. 273–283.
45. *Zooplankton methodology manual*. L.: Acad. Press Limited, 2000. 670 p.

## Accumulation of Chemical Elements in the Dominant Species of Copepods in the Ob Estuary and the Adjacent Kara Sea Shelf

N. V. Lobus, A. V. Drits, M. V. Flint

The research was carried out in the Ob river-estuarine system and the adjacent shelf of the Kara Sea. For the dominant species of mesozooplankton (*Senecella siberica*, *Limnocalanus macrurus*, *Calanus* spp.) content of organic carbon, lipids, and also major-(Na, Mg, P, S, K and Ca), trace-(Li, Be, B, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Hg, Tl, Pb, Bi, Th and U) and rare-earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) elements has been determined. Similarities and distinctions of their chemical composition are demonstrated. We have revealed high accumulation of Li in *Calanus* spp., which concentration is approximately 350 times more than ones in *S. siberica* and *L. macrurus*. Total accumulation of chemical elements per unit of volume (1 m<sup>3</sup>) is higher in *L. macrurus* than in *S. siberica* and *Calanus* spp., 6.63, 0.69, 0.41 mg, respectively. Intensity of biological accumulation of elements and location of the maximum accumulation of elements by zooplankton community depend on the hydrophysical mode in the Ob estuary. Postmortem change of chemical composition in dead *L. macrurus* has multidirectional character. The revealed distinctions of the chemical composition in alive and dead *L. macrurus* reflect peculiarities of lifetime and postmortem accumulation of elements.