

Научная статья

УДК 574.2;596.2;557.170.49

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_228_02_10

EDN: VGNHBD

Содержание некоторых элементов в тканях пурпурной асцидии *Halocynthia aurantium* из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море)

Е.А. Жадько, Н.И. Стеблевская✉, Н.В. Полякова, С.В. Чусовитина

Елена Александровна Жадько

кандидат биологических наук, доцент

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,
Владивосток, Россия

zhadko.helen@gmail.com

Надежда Ивановна Стеблевская

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

steblevskaya@ich.dvo.ru

Наталья Владимировна Полякова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

polyakova@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-6596-9205>

Светлана Васильевна Чусовитина

кандидат биологических наук, доцент

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,
Владивосток, Россия

chusovitinasv@mail.ru

Аннотация. Изучено содержание и распределение некоторых элементов в тканях пищеварительной железы (печени), гонад, жаберного мешка и кожно-мышечного мешка (мантии) пурпурной асцидии *Halocynthia aurantium* из Амурского залива (зал. Петра Великого Японского моря). Концентрации элементов в тканях пищеварительной железы и жаберного мешка выше, чем в других органах. Группу преобладающих элементов составили цинк, железо и бром. Обнаружены токсичные тяжелые металлы мышьяк и свинец в концентрациях ниже ПДУ для тканей промысловых гидробионтов. В жаберном мешке и гонадах прослеживается общая тенденция постепенного снижения коэффициента биоаккумуляции металлов от Zn, Cu и Pb к Fe и Mn. В пищеварительной железе и мантии наиболее высокие значения коэффициента биоаккумуляции характерны для Zn, Cu и Pb,

а наименьшие – для Mn. Органы и ткани асцидии содержат значительное количество ценных в биомедицинском отношении элементов – брома, иода и селена.

Ключевые слова: элементы, асцидии, пищеварительная железа, гонада, жаберный мешок, кожно-мускульный мешок (мантия)

Для цитирования: Жадько Е.А., Стеблевская Н.И., Полякова Н.В., Чусовитина С.В. Содержание некоторых элементов в тканях пурпурной асцидии *Halocynthia aurantium* из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 2. С. 124–134. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_228_02_10.

Благодарности. Работа выполнена на оборудовании Дальневосточного центра структурных исследований Института химии ДВО РАН.

Финансирование в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 205-2021-0002.

Original article

The content of some elements in tissues of the purple ascidian *Halocynthia aurantium* from the Amur Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan)

E.A. Zhadko, N.I. Steblevskaya, N.V. Polyakova, S.V. Chusovitina

Elena A. Zhadko

Candidate of Sciences in Biology, Associate Professor
The Far Eastern State Technical Fisheries University, Vladivostok, Russia
zhadko.helen@gmail.com

Nadezhda I. Steblevskaya

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Leading Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
steblevskaya@ich.dvo.ru

Natalia V. Polyakova

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
polyakova@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-6596-9205>

Svetlana V. Chusovitina

Candidate of Sciences in Biology, Associate Professor
The Far Eastern State Technical Fisheries University, Vladivostok, Russia
chusovitina.sv@dgtru.ru

Abstract. The content and distribution of microelements in the tissues of the digestive gland, gonad, gill and skin-muscular sac (mantle) of the purple ascidian of Peter the Great Bay (the Sea of Japan) were studied. Concentrations of microelements in the tissues of the digestive gland and gill are higher than in other organs. The group of predominant microelements was zinc,

iron and bromine. Toxic heavy metals arsenic and lead in concentrations below the maximum permissible level for the tissues of commercial hydrobionts are found. In the gill sac and gonad, there is a general trend towards a gradual decrease in the bioaccumulation coefficient of metals from Zn, Cu and Pb to Fe and Mn. In the digestive gland and mantle, the highest bioaccumulation coefficients are typical for Zn, Cu and Pb and the lowest – for Mn. Organs and tissues of ascidian contain biomedically valuable elements – bromine, iodine and selenium.

Keywords: elements, purple ascidians, digestive gland, gonad, gill sack, skin-muscular sac (mantle)

For citation: Zhadko E.A., Steblevskaya N.I., Polyakova N.V., Chusovitina S.V. The content of some elements in tissues of the purple ascidian *Halocynthia aurantium* from the Amur Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan). *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(2):124-134. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_228_02_10.

Acknowledgments. The work was carried out on the equipment of the Collective Use Center of the Far East Center for Structural Research, Institute of Chemistry, FEB RAS.

Funding. Within the framework of the State assignment of the Institute of Chemistry FEB RAS, project No. 205-2021-0002.

Принято считать, что концентрации элементов в органах и тканях гидробионтов в определенной степени отражают содержание этих же элементов в морской среде [1, 2]. Поэтому одним из методов биоиндикации морских экосистем является изучение элементного состава гидробионтов, среди которых особое место принадлежит биоконцентраторам, способным к накоплению химических веществ, в том числе тяжелых металлов и ряда токсичных органических соединений, в концентрациях больших, чем в водной среде. Преимущество этого направления биомониторинга состоит в способности морской биоты воспринимать более низкие концентрации загрязняющих веществ, чем способен определить аналитический датчик, т.е. выявляется токсическое воздействие, не регистрируемое техническими средствами. Способность гидробионта к накоплению химических веществ характеризуется коэффициентом биоаккумуляции, или биоаккумуляционным фактором (БАФ), это отношение концентрации поллютанта в организме (мкг/г воздушно-сухой массы) к его концентрации в растворенном виде в морской воде (мкг/мл). Наиболее высокие значения коэффициента биоаккумуляции – десятки тысяч – отмечены для двустворчатых моллюсков, макрородослей, морских трав.

Асцидии, обитающие в контактной зоне вода – донные осадки, наряду с двустворчатыми моллюсками также являются высокоэффективными фильтраторами, участвующими в накоплении, трансформации и миграции химических элементов, в том числе тяжелых металлов, с последующим их отложением в донные осадки [3–11]. Результаты изучения биоиндикаторных свойств некоторых видов асцидий, например тропических (Южная Европа, Ближний Восток, Юго-Восточная Азия), различными методами (физиологическими, молекулярными, эмбриологическими) демонстрируют значительный потенциал этой группы гидробионтов в качестве тест-объектов загрязнения морской среды [3–5, 7, 11].

Среди дальневосточных асцидий наибольший интерес вызывают представители семейства Pyuridae – асцидия пурпурная *Halocynthia aurantium* и асцидия бугорчатая *H. roretzi*, которые являются деликатесными морепродуктами и широко культивируются в Японии и Корее [6, 11, 12], а сравнительно недавно включены в перечень промысловых видов и потенциальных объектов марикультуры в зал. Петра Великого Японского моря. Установлено, что ткани асцидий содержат большой набор биологически активных веществ, в частности в тунике пурпурной асцидии сконцентрированы каротиноиды, ткани мантии богаты микроэлементами, аминокислотами, пептидами, алкалоидами и углеводами, что делает эти виды асцидий перспективными источниками биологически активных добавок

и медицинских препаратов [13–15]. Таким образом, значительный интерес представляют как биоиндикаторные возможности пурпурной асцидии, так и ее биотехнологический и биогенный потенциал. Изучено содержание металлов Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb и Cd в тканях туники, мускульного мешка, желудка, пищеварительной железы и гонад асцидии *Halocynthia aurantium* в образцах, отобранных в Японском море у о-ва Рейнеке в апреле 2010 г., в бухте Постовая в мае 2011 г. и в бухте Киевка в августе 2018 г. [16].

В данной работе приведены результаты исследования содержания, распределения и коэффициента биоаккумуляции (БАФ) некоторых элементов в тканях пищеварительной железы (печени), гонады, жаберного мешка и кожно-мускульного мешка (мантии) асцидии *Halocynthia aurantium*, собранной в Амурском заливе (зал. Петра Великого Японского моря) летом 2017 г.

Материал и методика

Сбор материала осуществляли водолазным способом на глубине 10–15 м в районе о-ва Рикорда летом 2017 г. Данная акватория расположена в открытой части Амурского залива, подверженной минимальному влиянию материкового стока, и считается фоновым районом по содержанию тяжелых металлов в воде, донных осадках и гидробионтах.

Для анализа использовали животных размером 13–15 см и диаметром 8–10 см, возраст которых, по данным ряда исследователей, для *Halocynthia aurantium* и близкородственного вида *H. roretzi* составляет 3–4 года [7, 14].

Для исследования элементного состава использовали образцы пищеварительной железы (печени), гонад, жаберного мешка (жабр) и кожно-мускульного мешка (мантии). Всего проанализировано по 80 проб тканей асцидий. Пробоподготовка осуществлялась следующим образом: воздушно-сухие образцы помещали в тefлоновые автоклавы, добавляли смесь азотной и соляной кислоты (1 : 2) и разлагали в микроволновом реакторе Milestone UltraClave (Италия) 60 мин при 200 °С и давлении 60 атм. Элементный анализ подготовленных растворов проб проводили рентгенофлуоресцентным методом с полным внешним отражением (TXRF) на приборе TXRF 8030 C (FEI Company, ФРГ). Пробу объемом 10 мкл наносили на подложку из полированного кварцевого стекла. Время измерения – 500 с, источники возбуждения – рентгеновская трубка с Mo/W анодом. Внутренний стандарт – раствор иттрия с концентрацией 50 мкг/мл. Предел обнаружения варьирует для различных элементов в пробах от 10^{-7} до 10^{-10} %. Концентрации элементов рассчитывались в мкг/г воздушно-сухой массы ткани. Следует отметить, что рентгенофлуоресцентный метод, в отличие от атомно-абсорбционного, позволяет определять дополнительно концентрации таких элементов, как бром, йод и селен.

Для расчета БАФ использовали данные по распределению элементов в тканях асцидий поколения 2014 г., а также сведения из литературных источников по содержанию элементов в морской воде¹ и донных отложениях Амурского залива в период роста и развития пурпурных асцидий с 2014 по 2017 г. [17]. Средние концентрации элементов в морской воде для района исследований в период с 2014 по 2017 г. приводили к среднему межгодовому значению. Коэффициент биоаккумуляции рассчитывали делением средней концентрации элемента в тканях 3–4-летних пурпурных асцидий на среднюю годовую концентрацию растворенного в воде элемента.

¹ Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приложение к приказу Минсельхоза России от 13 декабря 2016 г. N 552 (с изменениями на 10 марта 2020 г.). – <https://base.garant.ru/71586774/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33> (дата обращения: 25.12.2022).

Результаты исследования

Анализ выявил значительную вариабельность в распределении элементов в тканях асцидии *Halocynthia aurantium* (табл. 1). Напомним, что накопление в гидробионтах-биоиндикаторах ряда элементов, в частности металлов, определяется их содержанием в морской воде, а особенности распределения в органах и тканях во многом обусловлены выполняемыми ими функциями и спецификой тканевого метаболизма. Для асцидий разных видов установлена способность накапливать значительные количества ряда элементов – марганца, свинца, ванадия и других [3, 4, 6, 9, 11, 12, 18, 19]. При этом отмечено, что количественное содержание элементов варьирует у разных видов асцидий.

Таблица 1

Средняя концентрация элементов в тканях асцидии *Halocynthia aurantium*

	Печень	Жабры	Гонады	Мантия	ПДУ ²
Fe	67,25 ± 17,75	6,71 ± 1,83	46,05 ± 15,30	10,4 ± 4,5	–
Zn	78,43 ± 13,42	72,28 ± 11,16	128,62 ± 12,38	30,03 ± 10,29	–
Br	48,37 ± 7,89	24,08 ± 1,83	19,13 ± 4,25	14,36 ± 0,78	–
Cu	4,26 ± 0,88	1,22 ± 0,13	2,62 ± 0,36	1,75 ± 0,38	–
Mn	5,65 ± 0,62	4,27 ± 0,94	2,25 ± 0,26	2,24 ± 0,19	–
I	4,10 ± 0,79	1,37 ± 0,40	2,08 ± 0,31	1,59 ± 0,24	–
As	2,09 ± 0,62	1,00 ± 0,18	0,89 ± 0,11	0,69 ± 0,15	5,00
Pb	1,95 ± 0,29	1,32 ± 0,32	1,11 ± 0,22	0,68 ± 0,11	10,00
Se	1,49 ± 0,42	0,93 ± 0,15	1,05 ± 0,21	0,56 ± 0,10	–
Sr	7,93 ± 0,39	7,21 ± 1,44	3,21 ± 0,77	5,07 ± 0,24	–

Примечание. Концентрации в мкг/г воздушно-сухой массы. Прочерк – не нормируется.

По уровню содержания элементов изученные органы пурпурной асцидии можно расположить следующим образом:

Fe: пищеварительная железа > гонада > кожно-мускульный мешок > жаберный мешок;
 Zn: гонада > пищеварительная железа > жаберный мешок > кожно-мускульный мешок;
 Br: пищеварительная железа > жаберный мешок > гонада > кожно-мускульный мешок;
 Cu: пищеварительная железа > гонада > кожно-мускульный мешок > жаберный мешок;
 Mn: пищеварительная железа > жаберный мешок > гонада > кожно-мускульный мешок;
 I: пищеварительная железа > гонада > кожно-мускульный мешок > жаберный мешок;
 As: пищеварительная железа > жаберный мешок > гонада > кожно-мускульный мешок;
 Pb: пищеварительная железа > жаберный мешок > гонада > кожно-мускульный мешок;
 Se: пищеварительная железа > гонада > жаберный мешок > кожно-мускульный мешок;
 Sr: пищеварительная железа > жаберный мешок > кожно-мускульный мешок > гонада.

Порядок убывания средней концентрации элементов в исследованных органах и тканях асцидии имеет следующий вид:

печень: Zn > Fe > Br > Sr > Mn > Cu > I > As > Pb > Se;
 жабры: Zn > Br > Sr > Fe > Mn > I > Pb > Cu > As > Se;
 гонады: Zn > Fe > Br > Sr > Cu > Mn > I > Pb > Se > As;
 мантия: Zn > Br > Fe > Sr > Mn > Cu > I > As > Pb > Se.

Из жизненно важных элементов в тканях асцидии преобладают по содержанию Fe, Zn и Br. Наиболее высокие уровни накопления этих элементов обнаружены в тканях пищеварительной железы, гонады и жаберного мешка. Концентрация элементов в кожно-мускульном мешке (мантии) намного меньше (табл. 1). Следует отметить, что в пищеварительной железе средние концентрации Fe и Zn имеют достаточно близкие значения, в то время как в жаберном мешке Fe содержится в 10 раз меньше, а в мантии и гонадах –

² СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. М.: Госкомэпиднадзор России, 2002. – <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293855/4293855259.htm> (дата обращения: 25.12.2022).

в 3 раз меньше, чем Zn (табл. 1). Наряду с железом цинк входит в состав целого ряда металлоферментов (пептидаз, дегидрогеназ, фосфатаз, карбоангидраз, протеиназ и т.п.), вовлеченных в узловое гликолитические и окислительные процессы, а также играет важную роль в синтезе, стабилизации нуклеиновых кислот и белков, участвует в процессах трансмембранного транспорта, роста и деления клеток. Среди морских беспозвоночных его максимальная концентрация отмечена в тканях устриц, омаров, осьминогов [20, 21]. В пищеварительной железе исследуемых образцов асцидии обнаружено высокое содержание Вг. Функция Вг в тканях гидробионтов не изучена, известно, что у человека бром участвует в активизации пищеварительных ферментных систем, например способствует переходу пищеварительного фермента пепсина из неактивной формы в активную, активизирует липазу и амилазу [22].

По сравнению с перечисленными выше элементами в образцах тканей асцидии на порядок меньше Cu, Mn, I, As, Pb, Se и Sr, в пищеварительной железе их концентрации значительно выше, чем в других органах.

В этой группе «лидирует» стронций. В морской воде он присутствует в виде Sr^{87} , а также радиоактивных изотопов, в основном Sr^{90} , который, как и Sr^{87} , будет накапливаться в гидробионтах. Как видно из табл. 1, в целом в тканях асцидии стронция значительно больше, чем каждого из недоминирующей группы элементов Cu, Mn, I, As, Pb, Se. Стронций из-за его структурного сходства с кальцием обладает способностью замещать его в скелетных структурах гидробионтов, в том числе в хрящевой ткани жабр. Обнаружение данного элемента в пищеварительной железе асцидии, возможно, обусловлено функцией детоксикации и депонирования токсичных соединений тканью железы.

Следующими по величине концентрации в пищеварительной железе из этой группы элементов являются Mn и Cu. Биогенная функция марганца совместно с магнием состоит в регуляции активности ферментов (карбоксилазы, каталазы, оксидазы, фосфатазы и др.). Медь является необходимым кофактором важнейших окислительно-восстановительных ферментных систем, связанных с процессами гидроксирования, переноса кислорода и электронов, а также окислительного катализа. При нормальном клеточном метаболизме этот металл участвует в образовании активных форм кислорода, а также вызывает окисление сульфгидрильных групп ферментов, инактивируя их. Повышенная концентрация меди в воде приводит к ее накоплению морскими организмами и усилению процессов свободнорадикального окисления, тератогенным эффектам и появлению хромосомных aberrаций [23]. Гидробионты способны аккумулировать медь из водной среды путем захвата гидроокисей этого металла эпителиальными клетками, жабрами либо хемосорбции ионов эпителием слизистой, в том числе поглощая ее из донных отложений [24].

Функция йода в организме асцидий не изучена. Известно, что у некоторых морских беспозвоночных йод участвует в синтезе меланиновых пигментов, защищающих от избыточного ультрафиолета. У иглокожих выявлена четкая зависимость темпов регенерации конечностей от концентрации йода в воде. При концентрации йода от 50 до 100 мкг/мл регенерация проходит успешно, при 25–30 мкг/мл она замедляется, а при менее 25 мкг/мл останавливается [9, 21]. Морские лилии при содержании йода менее 0,025 мг/л перестают питаться. При увеличении концентрации атомарного йода до 1000 мкг/мл и длительной экспозиции прекращаются рост и питание и отмечается гибель сидячих медуз, некоторых видов моллюсков и большинства плоских червей [21].

Селен, входящий в состав ферментов и гормонов и оказывающий влияние на метаболизм и состояние антиоксидантной системы, поступает в организм гидробионтов преимущественно через пищеварительный тракт. В максимальных количествах элемент аккумулируется у асцидии в пищеварительной железе. Накопление селена отмечалось ранее для образцов некоторых рыб, в частности палтусовидной камбалы *Hippoglossoides dubius*, отобранных осенью 2017 г. в южной части Амурского залива [25].

В исследованных органах пурпурной асцидии обнаружены свинец и мышьяк в пределах, которые значительно ниже ПДУ для промысловых беспозвоночных (табл. 1). Больше

всего их в пищеварительной железе, которая у многих гидробионтов выполняет депонирующую функцию по отношению к токсикантам [21, 22]. В целом уровни накопления токсичных Pb и As в тканях асцидии находятся в пределах 1,95–0,68 мкг/г, при этом максимальная концентрация этих элементов обнаружена в пищеварительной железе. Известно, что пищеварительная железа морских беспозвоночных наряду с основными функциями переваривания пищи, транспорта питательных веществ, секреции пищеварительных ферментов, запасания липидов и гликогена, является важнейшим органом детоксикации тяжелых металлов. В ней происходит депонирование железа и других биометаллов в виде железобелковых комплексов, которые расходуются на образование различных гемопротенинов, в том числе железосодержащих ферментов цитохромов, каталаз и пероксидаз, участвующих в процессах тканевого дыхания [20, 21]. По мнению некоторых авторов, в процессе эволюции у организмов сформировался данный механизм детоксикации тяжелых металлов, в основе которого лежит связывание и инактивация токсичных ионов с помощью специальных стресс-белков металлотионеинов; они найдены к настоящему времени как у беспозвоночных, так и у позвоночных, включая млекопитающих [26].

Токсичных ртути и кадмия в образцах тканей асцидии не обнаружено. В то же время в мускуле и тунике асцидии *Halocynthia aurantium*, выловленной у о-ва Рейнеке в 2010 г., был найден Cd в пределах 0,1–0,5 мкг/г воздушно-сухой массы [16].

В табл. 2 представлены уровни содержания тяжелых металлов в воде, донных осадках, их ПДК и средние значения коэффициента биоаккумуляции, рассчитанные для органов и тканей пурпурной асцидии на основе собственных и литературных данных.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в тканях асцидии *Halocynthia aurantium* и окружающей среде

	ПДК [17]		Открытая часть Амурского залива, 2014–2017 гг.* [17]		БАФ			
	Морская вода, мкг/л	Донные осадки, мг/кг	Вода, мкг/л	Донные осадки, мг/кг	печень	жабры	мантия	гонады
Fe	50	15000	<u>31,8–116,7</u> 65,9	<u>23076–30364</u> 26050	1020	100	160	700
Zn	50	140	<u>11,0–15,8</u> 13,2	<u>60,8–68,5</u> 63,5	5940	5470	2270	9740
Cu	5	35	<u>0,97–1,90</u> 1,36	<u>11,98–16,2</u> 13,8	3130	900	1290	1930
Mn	50	100	<u>4,0–15,3</u> 10,7	<u>66,3–151,4</u> 112,4	530	400	210	210
Pb	10	85	<u>0,20–2,30</u> 0,74	<u>11,45–16,10</u> 13,10	2630	1780	920	1500

* Над чертой – средние предельные значения, под чертой – межгодовые.

Анализ содержания металлов в воде и в поверхностном слое грунта Амурского залива в период с 2014 по 2017 г. показал, что их концентрации подвержены значительным колебаниям [17]. Средние концентрации большинства металлов в воде и донных осадках открытой части этой акватории значительно ниже ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения³. Исключением являются количественные показатели содержания Fe в воде и грунте, в 1,5–2 раза превышающие ПДК. Донные отложения являются наиболее устойчивым компонентом прибрежных морских экосистем, и их элементный состав является индикатором уровня антропогенной нагрузки на акваторию [27]. По мнению ряда авторов, накопление металлов тканями некоторых бентосных гидробионтов-фильтраторов,

³ Нормативы качества воды водных объектов...

рассматриваемых в качестве тест-объектов, в определенной степени отражает уровень содержания этих металлов как в воде, так и в донных осадках [28].

В исследованных тканях и органах асцидии значения коэффициента биоаккумуляции располагаются в следующем порядке:

пищеварительная железа (печень):	Zn > Cu > Pb > Fe > Mn;
жаберный мешок (жабры):	Zn > Pb > Cu > Mn > Fe;
кожно-мускульный мешок (мантия):	Zn > Cu > Pb > Mn > Fe;
гонады:	Zn > Cu > Pb > Fe > Mn.

Можно отметить, что для пищеварительной железы и гонад прослеживается общая тенденция в постепенном снижении коэффициента биоаккумуляции металлов от Zn, Cu и Pb к Fe и Mn. В жаберном мешке и мантии наиболее высокие значения БАФ характерны для Zn, Cu и Pb, тогда как для Fe они минимальны.

Специфические вариации накопления металлов у асцидий разных видов отмечены во многих исследованиях [6, 8–10, 12, 18, 19, 29]. Расчет коэффициентов биоаккумуляции тяжелых металлов в тканях двух видов одиночных асцидий средиземноморского и красно-морского побережий Израиля – асцидии *Phallusia nigra* и *Microcosmus exasperatus* показал их способность накапливать в своих тканях большие количества исследуемых металлов: превышение концентраций в окружающей морской воде составляет от ~5000 до $2,5 \times 10^6$ раз [9, 18]. Подобная тенденция просматривается и для исследуемых нами асцидий *Halocynthia aurantium* (табл. 2). Концентрации металлов у *Phallusia nigra* и *Microcosmus exasperatus* различались сезонно и пространственно [9, 18]. Интересно отметить видовые различия в распределении металлов: у *M. exasperatus* основным местом биоаккумуляции служит туника, у *Ph. nigra* большая часть металлов накапливается в тканях и органах. Органы и ткани изучаемых в данной работе асцидий *Halocynthia aurantium* по накоплению в них тяжелых металлов (БАФ) можно расположить следующим образом: пищеварительная железа (печень) > жаберный мешок (жабры) > кожно-мускульный мешок (мантия) > гонады. Следует учитывать указанные физиологические различия при использовании асцидий в качестве тест-объектов загрязнения морской среды [9].

Заключение

Изучено содержание и распределение элементов по органам, а также уровни их биоаккумуляции тканями пурпурной асцидии *Halocynthia aurantium* из акватории близ о-ва Рикорда (Амурский залив). Определены концентрации 10 элементов: Fe, Zn, Br, Cu, Mn, I, As, Pb, Se, Sr в пищеварительной железе (печени), жаберном мешке (жабрах), гонадах и кожно-мускульном мешке (мантии).

Группу преобладающих элементов в органах и тканях асцидии составили Zn, Fe и Br. Больше всего цинка содержится в гонадах, железа и брома – в пищеварительной железе. В целом высокие концентрации всех элементов отмечены в пищеварительной железе и жаберном мешке. Токсичные тяжелые металлы As и Pb присутствуют в концентрациях ниже ПДУ для тканей промысловых гидробионтов и больше всего накапливаются в пищеварительной железе.

Рассчитаны коэффициенты биоаккумуляции для металлов в тканях пурпурной асцидии из открытой части Амурского залива с фоновым содержанием тяжелых металлов. В пищеварительной железе и гонаде прослеживается постепенное снижение коэффициента биоаккумуляции металлов от Zn, Cu и Pb к Fe и Mn. Высокие значения коэффициента биоаккумуляции характерны для Zn, Cu и Pb, минимальные – для Fe.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Патин С.А. Антропогенное воздействие на морские экосистемы и биоресурсы: источники, последствия, проблемы // Тр. ВНИРО. 2015. Т. 154. С. 85–104.

2. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
3. Aydın-Önen S. *Styela plicata*: a new promising bioindicator of heavy metal pollution for eastern Aegean Sea coastal waters // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2016. Vol. 23. P. 21536–21553.
4. Bellante A., Piazzese D., Cataldo S., Parisi M.G., Cammarata M. Evaluation and comparison of trace metal accumulation in different tissues of potential bioindicator organisms: macrobenthic filter feeders *Styela plicata*, *Sabella spallanzanii* and *Mytilus galloprovincialis* // Environ. Toxicol. Chem. 2016. Vol. 35. P. 3062–3070.
5. Bellas J., Beiras R., Vázquez E. Sublethal effects of trace metals (Cd, Cr, Cu, Hg) on embryogenesis and larval settlement of the ascidian *Ciona intestinalis* // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2004. Vol. 46. P. 61–66.
6. Jiang A., Yu Z., Wang C.H. Bioaccumulation of cadmium in the ascidian *Styela clava* (Herdman 1881) // Afr. J. Mar. Sci. 2009. Vol. 31. P. 289–295.
7. Radhalakshmi R., Sivakumar V., Abdul Jaffar Ali H. Analysis of selected species of ascidians as bioindicators of metals in marine ecosystem // Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci. 2014. Vol. 3. P. 755–764.
8. Stacey J.E., Driedzic W.R. Temporal variability in, and impact of food availability on vanadium and iron concentrations in *Ciona intestinalis* tissues (Tunicata, Ascidiacea) // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 2010. Vol. 386. P. 11–18.
9. Tzafiriri-Milo R., Benaltabet T., Torfstein A., Shenkar N. The potential use of invasive ascidians for biomonitoring heavy metal pollution // Front. Mar. Sci. 2019. Vol. 6. P. 611.
10. Ueki T., Adi T.K. Mechanism of vanadium accumulation and possible function of vanadium in underwater adhesion in ascidians // AIP Conf. Proc. 2019. Vol. 2021 Intern. Conf. Biol. Appl. Sci. (ICOBAS). 020001.
11. Zalewska T., Danowska B. Marine environment status assessment based on macrophytobenthic plants as bioindicators of heavy metals pollution // Mar. Pollut. Bull. 2017. Vol. 118. P. 281–288.
12. Choi J.Y., Habte G., Khan N., Nho E.Y., Hong J.H., Choi H., Park K.S., Kim K.S. Determination of toxic heavy metals in Echinodermata and Chordata species from South Korea // Food Addit. Contam. Part B. 2014. Vol. 7, N 4. P. 295–301.
13. Белорукова А.А., Задорожный П.А., Пивненко Т.Н., Якуш Е.В. Оценка содержания каротиноидов у асцидий *Halocynthia aurantium* и *Styela clava* // Изв. ТИНРО. 2006. Т. 147. С. 347–353.
14. Моторя Е.С., Пивненко Т.Н., Гажа А.К., Иванушко Л.А., Воронцов В.Н., Санина Н.М. Исследование иммуномодулирующей и мембранотропной активности каротиноидов из туники асцидии *Halocynthia aurantium* // Тихоокеан. мед. журн. 2009. № 3. С. 28–32.
15. Савватеева Л.Ю., Маслова М.Г., Володарский В.П. Дальневосточные голотурии и асцидии как ценное пищевое сырье: монография. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1983. 180 с.
16. Косьяненко А.А., Иваненко Н.В., Ярусова С.Б., Раков В.А., Косьяненко Д.В., Жуковская А.Ф., Жевтун И.Г. Содержание металлов в тканях пурпурной асцидии *Halocynthia aurantium* Pallas, 1787 (Ascidiacea: Stolidobranchia) из прибрежных акваторий Японского моря // Биология моря. 2021. Т. 47, № 5, С. 324–331.
17. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2017 / под ред. А.Н. Корщенко. М.: Наука, 2018. 295 с.
18. Kim S.G., Kwak H.S., Choi C.I., Kang Y.J. Accumulation of heavy metals by sea squirt, *Halocynthia roretzi* // Korean J. Fish Aquat. Sci. Vol. 2001. Vol. 34, N 2. P. 125–130.
19. Tamilselvi M., Sivakumar V., Abdul Jaffar Ali H., Thilaga R.D. Distribution of alien tunicates (Ascidians) in Tuticorin Coast, India // World J. Zoology. 2011. Vol. 6, N 2. P. 164–172.
20. Силина А.В., Бельчева Н.Н. Возрастная и сезонная изменчивости концентраций физиологически важных металлов в пищеварительной железе приморского гребешка из загрязненных и чистых районов // Бюл. Дальневост. малакол. о-ва. 2004. Вып. 8. С. 75–86.
21. Силкина Е.Н., Силкин Ю.А., Силкин М.Ю., Столбов А.А., Силкина А.Ю. Влияние тяжелых металлов на функциональные и биохимические показатели морских гидробрионтов как индикаторов экологического состояния среды // Соврем. пробл. науки и образования. 2016. № 6. – <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=25712> (дата обращения: 02.10.2022).
22. Барановская Н.В., Перминова Т.А., Ларат Б., Наркович Д.В., Денисова О.А. Биогеохимические особенности накопления брома в организме человека (на примере жителей Томской области) // Вестн. ОмГАУ. 2016. № 3. С. 155–163.
23. Истомнина А.А., Довженко Н.В., Бельчева Н.Н., Челомин В.П. Раздельное и совместное действие недостатка кислорода и меди на антиоксидантную систему *Littorina mandschurica* // Вестн. МГОУ. Серия: Естественные науки. 2011. № 1. С. 17–21.
24. Богатов В.В., Прозорова Л.А., Чернова Е.Н., Лысенко Е.В., Нго Х.К., Тран Т.Т., Хоанг Н.С. Аккумуляция тяжелых металлов в мягких тканях двустворчатых моллюсков (*Bivalvia*) из природных озер Восточного Сихотэ-Алиня (Россия) и дельты Меконга (Вьетнам) // Докл. АН. 2019. Т. 484, № 2. С. 206–208.
25. Чусовитина С.В., Стеблевская Н.И., Полякова Н.В., Жадько Е.А. Распределение некоторых макро- и микроэлементов в органах и тканях терпуга *Pleurogrammus azonus* и камбалы *Hippoglossoides dubius* (Амурский залив, Японское море) // Вопр. рыболовства. 2019. Т. 20, № 2. С. 233–241.
26. Челомин В.П., Бельчева Н.Н., Захарцев М.В. Биохимические механизмы адаптации мидии *Mytilus trossulus* к ионам кадмия и меди // Биология моря. 1998. Т. 24, № 5. С. 319–325.
27. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 2004. 276 с.

28. Чернова Е.Н., Шулькин В.М. Концентрация металлов в воде и водорослях: биоаккумуляционный фактор // Биология моря. 2019. Т. 45, № 3. С. 177–187.
29. Gallo A., Tosti E. The ascidian *Ciona intestinalis* as model organism for ecotoxicological bioassays // J. Mar. Sci. Res. Dev. 2015. Vol. 5. P. 138–145.

REFERENCES

- Patin S.A. Antropogennoe vozdeistvie na morskije ekhosistemy i bioresursy: istochniki, posledstviya, problemy = [Anthropogenic impact on marine ecosystems and living resources: Sources, effects, problems]. *Trudy VNIRO*. 2015;154:85-104. (In Russ.).
- Khristoforova N.K. Bioindikatsiya i monitoring zagryazneniya morskikh vod tyazhelymi metallami = [Bioindication and monitoring of marine water pollution by heavy metals]. Leningrad: Nauka; 1989. 192 p. (In Russ.).
- Aydin-Önen S. *Styela plicata*: a new promising bioindicator of heavy metal pollution for eastern Aegean Sea coastal waters. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2016;23:21536-21553.
- Bellante A., Piazzese D., Cataldo S., Parisi M.G., Cammarata M. Evaluation and comparison of trace metal accumulation in different tissues of potential bioindicator organisms: macrobenthic filter feeders *Styela plicata*, *Sabella spallanzanii* and *Mytilus galloprovincialis*. *Environ. Toxicol. Chem.* 2016;35:3062-3070.
- Bellas J., Beiras R., Vázquez E. Sublethal effects of trace metals (Cd, Cr, Cu, Hg) on embryogenesis and larval settlement of the ascidian *Ciona intestinalis*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2004;46:61-66.
- Jiang A., Yu Z., Wang C.H. Bioaccumulation of cadmium in the ascidian *Styela clava* (Herdman 1881). *Afr. J. Mar. Sci.* 2009;31:289-295.
- Radhalakshmi R., Sivakumar V., Abdul Jaffar Ali H. Analysis of selected species of ascidians as bioindicators of metals in marine ecosystem. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2014;3:755-764.
- Stacey J.E., Driedzic W.R. Temporal variability in, and impact of food availability on vanadium and iron concentrations in *Ciona intestinalis* tissues (Tunicata, Ascidiacea). *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 2010;386:11-18.
- Tzafiriri-Milo R., Benaltabet T., Torfstein A., Shenkar N. The potential use of invasive ascidians for biomonitoring heavy metal pollution. *Front. Mar. Sci.* 2019;6:611.
- Ueki T., Adi T.K. Mechanism of vanadium accumulation and possible function of vanadium in underwater adhesion in ascidians. *AIP Conf. Proc.* 2019;2021 Intern. Conf. Biol. Appl. Sci. (ICOBAS):020001.
- Zalewska T., Danowska B. Marine environment status assessment based on macrophytobenthic plants as bioindicators of heavy metals pollution. *Mar. Pollut. Bull.* 2017;118:281-288.
- Choi J.Y., Habte G., Khan N., Nho E.Y., Hong J.H., Choi H., Park K.S., Kim K.S. Determination of toxic heavy metals in Echinodermata and Chordata species from South Korea. *Food Addit. Contam.: Part B.* 2014;7(4):295-301.
- Belorukova A.A., Zadorozhny P.A., Pivnenko T.N., Yakush E.V. Otsenka soderzhaniya karotinoidov u astsidiy *Halocynthia aurantium* i *Styela clava* = [Estimation of carotenoid content in the ascidians *Halocynthia aurantium* and *Styela clava*]. *Izvestiya TINRO*. 2006;147:347-353. (In Russ.).
- Motorya E.S., Pivnenko T.N., Gazha A.K., Ivanushko L.A., Vorontsov V.N., Sanina N.M. Issledovanie immunomoduliruyushchei i membranotropnoi aktivnosti karotinoidov iz tuniki astsidiy *Halocynthia aurantium* = [Study on immune-response modulating and membrane-acting effects of carotenoids derived from the tunic of ascidia *Halocynthia aurantium*]. *Pacific Medical Journal.* 2009;(3):28-32. (In Russ.).
- Savvateeva L.Yu., Maslova M.G., Volodarsky V.P. Dal'nevostochnyye goloturii i astsidiy kak tsennoye pishchevoye syr'ye = [Far Eastern sea cucumbers and sea squirts as a valuable food raw material]. Vladivostok: Far Eastern State Univ. Publishing House; 1983. 180 p.
- Kos'yaenko A.A., Ivanenko N.V., Yarusova S.B., Rakov V.A., Kos'yanenko D.V., Zhukovskaya A.F., Zhevtun I.G. Soderzhanie metallov v tkanyakh purpurnoy astsidiy *Halocynthia aurantium* Pallas, 1787 (Ascidiacea: Stolidobranchia) iz pribrezhnykh akvatorii Yaponskogo moray = [The Metal Content in Tissues of the Ascidian *Halocynthia aurantium* Pallas, 1787 (Ascidiacea: Stolidobranchia) from Coastal Waters of the Sea of Japan]. *Russian Journal of Marine Biology.* 2021;47(5):324-331. (In Russ.).
- Korshenko A., ed. Marine Water Pollution. Annual Report 2017. Moscow: Nauka; 2018. 220 p. (In Russ.).
- Kim S.G., Kwak H.S., Choi C.I., Kang Y.J. Accumulation of heavy metals by sea squirt, *Halocynthia roretzi*. *Korean J. Fish Aquat. Sci.* 2001;34(2):125-130.
- Tamilselvi M., Sivakumar V., Abdul Jaffar Ali H., Thilaga R.D. Distribution of alien tunicates (Ascidians) in Tuticorin Coast, India. *World J. Zoology.* 2011;6(2):164-172.
- Silina A.V., Belcheva N.N. Vozrastnaya i sezonnaya izmenchivost' kontsentratsii fiziologicheskii vazhnykh metallov v pishchevaritel'noi zheleze primorskogo grebeshka iz zagryaznennykh i chistykh raionov = [Age and Seasonal Variations of the Essential Metal Concentrations in Digestive Gland of the Japanese Scallop from Unpolluted and Polluted Areas]. *Bulletin of the Russian Far East Malacological Society.* 2004;(8):75-86. (In Russ.).
- Silkina E.N., Silkin Yu.A., Silkin M.Yu., Stolbov A.Y., Silkina A.Yu. Vliyaniye tyazhelykh metallov na funktsional'nye i biokhimicheskie pokazateli morskikh gidrobiontov kak indikatorov ehkologicheskogo sostoyaniya sredy = [Study of Heavy Metals in the Functional and Biochemical Indicators Marinea as Hydrobionts Bioindicators

Environmental Protection Status]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*. 2016;(6). <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=25712> (data of access: 02.10.2022). (In Russ.).

22. Baranovskaya N.V., Perminova T.A., Larat B., Narkovich D.V., Denisova O.A. Biogekhimicheskie osobennosti nakopleniya broma v organizme cheloveka (na primere zhitelei Tomskoi oblasti) = [Biogeochemical features of the accumulation of bromine in the human body (example of Tomsk Region)]. *Vestnik OmGAU*. 2016;(3):155-163. (In Russ.).

23. Istomina A.A., Dovzhenko N.V., Belcheva N.N., Chelomin V.P. Razdel'noe i sovmestnoe deistvie nedostatka kisloroda i medi na antioksidantnyuyu sistemu *Littorina mandschurica* = [Single and combined effects of hypoxia/anoxia and copper on antioxidant system of *Littorina mandschurica*]. *Vestnik Moscow State Univ. Ser.: Natural Sci.* 2011;(1):17-21. (In Russ.).

24. Bogatov V.V., Prozorova L.A., Chernova E.N., Lysenko E.V., Ngo H.K., Tran T.T., Hoang N.S. Akkumulyatsiya tyazhelykh metallov v myagkikh tkanyakh dvustvorchatykh mollyuskov (Bivalvia) iz prirodnykh ozer Vostochnogo Sikhoteh-Alinya (Rossiya) i del'ty Mekonga (V'etnam) = [Accumulation of heavy metals in soft tissues of bivalve mollusks (Bivalvia) from natural lakes of Eastern Sihlthe-Alin (Russia) and the Myacong Delta (Vietnam)]. *Doklady Akademii Nauk*. 2019;484(2):206-208. (In Russ.).

25. Tchusovitina S.V., Steblevskaya N.I., Polyakova N.V., Zhad'ko E.A. Raspredelenie nekotorykh makro- i mikroelementov v organakh i tkanyakh terpuga *Pleurogrammus azonus* i kambaly *Hippoglossoides dubius* (Amurskii zaliv, Yaponskoe more) = [Distribution of some macro- and microelements in the organs and tissue of greenling *Pleurogrammus azonus* and flounder *Hippoglossoides dubius* (Amur Bay, Japan Sea)]. *Voprosy rybolovstva*. 2019;20(2):233-241. (In Russ.).

26. Chelomin V.P., Belcheva N.N., Zakhartsev M.V. Biochemical mechanisms of adaptation to cadmium and copper ions in the mussel *Mytilus trossulus*. *Russian Journal of Marine Biology*. 1998;24(5):330-336.

27. Shulkin V.M. Metally v ehkositemakh morskikh melkovodii = [Metals in ecosystems of marine shallow waters]. Vladivostok: Dalnauka; 2004. 276 p. (In Russ.).

28. Chernova E.N., Shulkin V.M. Concentrations of metals in the environment and in algae: The bioaccumulation factor. *Russian Journal of Marine Biology*. 2019;45(3):191-201.

29. Gallo A., Tosti E. The ascidian *Ciona intestinalis* as model organism for ecotoxicological bioassays. *J. Mar. Sci. Res. Dev.* 2015;5:138-145.

