

УДК 574.2:596.2

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ТКАНЯХ ПУРПУРНОЙ АСЦИДИИ *HALOCYNTHIA AURANTIUM* PALLAS, 1787 (ASCIDIACEA: STOLIDOBRANCHIA) ИЗ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ ЯПОНСКОГО МОРЯ

© 2021 г. А. А. Косьяненко^{1, *}, Н. В. Иваненко², С. Б. Ярусова^{2, 3, **}, В. А. Раков¹,
Д. В. Косьяненко¹, А. Ф. Жуковская¹, И. Г. Жевтун³

¹Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Владивосток 690041, Россия

²Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
Владивосток 690014, Россия

³Институт химии ДВО РАН, Владивосток 690022, Россия

*e-mail: KosyanPOI@inbox.ru

**e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

Приведены данные о содержании металлов Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb и Cd в тканях туники, мускульного мешка, желудка, пищеварительной железы и гонад асцидии *Halocynthia aurantium* Pallas, 1787 из зал. Петра Великого и б. Киевка (Японское море). Показано, что по уровням концентраций физиологически важные элементы Fe, Mn и Zn преобладали практически во всех органах асцидии. Выявлены особенности распределения металлов в органах и тканях *H. aurantium* в зависимости от возраста животных; установлено сходство уровней содержания Zn, Mn и Cu в органах двух- и трех-летних особей. Концентрации элементов были максимальными в пищеварительной железе (Zn), желудке (Zn, Cu), тунике (Mn) и гонадах (Cu) асцидии. В тунике *H. aurantium* из разных биотопов содержание Mn было выше, чем в других органах. В тканях *H. aurantium* из б. Киевка концентрация Pb была выше, чем в тканях особей из других исследованных районов.

Ключевые слова: промысловые виды асцидий, *Halocynthia aurantium*, элементный состав асцидий, прибрежные акватории Японского моря

DOI: 10.31857/S0134347521050090

Асцидии — это малоподвижные организмы, представленные как одиночными, так и колониальными формами; после завершения свободно-плавающей личиночной стадии они прикрепляются к субстрату и претерпевают метаморфоз. Будучи активными фильтраторами, асцидии способны накапливать разные микроэлементы в зависимости от их содержания в окружающей среде и от биологических особенностей вида. В процессе жизнедеятельности современные оболочники аккумулируют P, Pb, V, Ti, Zn, Ba, Ni, Be, Sn, Mo и Ag (Ковальский и др., 1962). Сведения об изменении содержания металлов в асцидиях на разных стадиях индивидуального развития в доступной литературе не найдены. Показано, что оболочники аккумулируют как физиологически важные элементы, так и металлы с выраженными токсичными свойствами. В связи со способностью асцидий к биоаккумуляции рассматривается возможность

их использования в качестве биоиндикаторов (Jiang et al., 2010; Aydın-Önen, 2016; Tzafriri-Milo et al., 2019).

В Японском море обитает два вида асцидий, имеющих промысловое значение, — пурпурная асцидия *Halocynthia aurantium* и бугорчатая асцидия *H. roretzi*. Их используют в качестве сырья для получения лекарственных препаратов, а в странах юго-восточной Азии употребляют в пищу. Одиночная асцидия *H. aurantium* встречается на глубине от 4 до 400 м во всех дальневосточных морях (Животные и растения..., 1976).

Сведения о физиологически значимых концентрациях химических элементов и о концентрациях, оказывающих токсическое действие на живые организмы, очень важны. К настоящему времени опубликованы новые данные об уровнях и о видовых различиях содержания Ca, S, Fe, P, K,

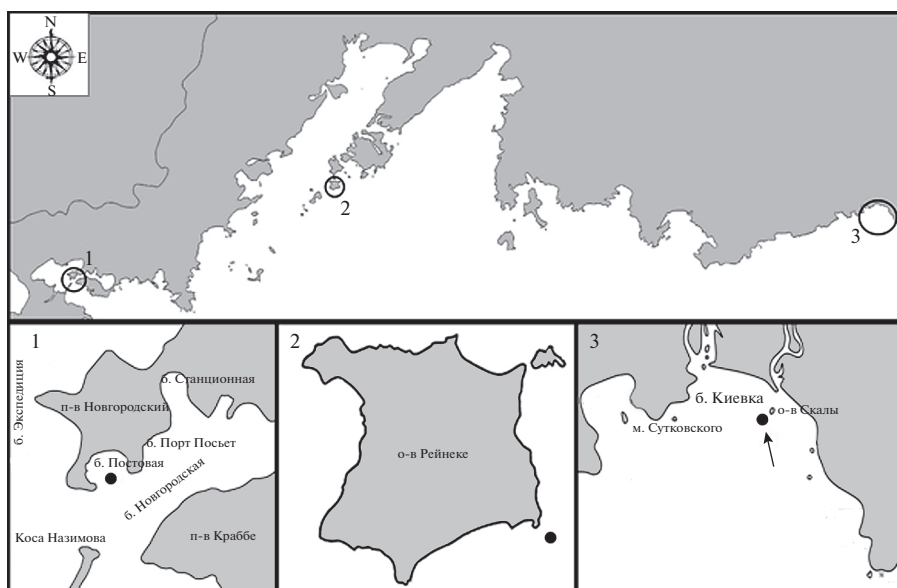


Рис. 1. Карта-схема отбора проб.

Ti, Ba, Br, Sr, Mn, Zn, As, Cu, Pb, Ni, Rb и Se в тунике и мантии разных видов асцидий, обитающих в зал. Петра Великого (Жадько и др., 2017, 2020).

Цели настоящей работы – определить содержание химических элементов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd) в разных возрастных группах асцидии *H. aurantium* из прибрежных акваторий северо-западной части Японского моря, а также выявить особенности распределения элементов в органах и тканях животных и определяющие их причины.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Районы работ находились в прибрежных водах Приморья: в зал. Петра Великого – б. Постовая (зал. Посъета), а также акватория южнее о-ва Рейнеке (Амурский залив) и за его пределами – б. Киевка (рис. 1). Материал собирали у о-ва Рейнеке в апреле 2010 г., в б. Постовая – в мае 2011 г. и в б. Киевка – в августе 2018 г. (табл. 1).

Мелководная б. Киевка открыта с южной стороны, находится под влиянием довольно крупной реки и относится к типу бухт со свободным

водообменом и с существенным береговым стоком (Зуенко, Рачков, 2003). Бухта практически не подвержена антропогенному загрязнению, ее можно рассматривать как фоновый район для сравнительной оценки экологических условий (Галышева и др., 2008). Установленные для б. Киевка фоновые концентрации Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd и Ni в выборке бурой водоросли *Sargassum pallidum* в 1995–2008 гг. (Чернова, 2012) могут служить основой для химико-экологической оценки акваторий. Однако в водосборном бассейне реки, определяющем химический состав вод бухты, ведется промышленная рубка леса с использованием бензинового и дизельного топлива для машин и спецоборудования, что может влиять на концентрацию металлов в тканях гидробионтов.

Б. Постовая относится к внутренним бухтам зал. Посъета (зал. Петра Великого). Это небольшая мелководная бухта открытого типа; ее площадь около 5 тыс. м², а средняя глубина 3.6 м (Григорьева, Кучерявенко, 1995). На берегах бухты расположен пос. Посъет, где действует крупное предприятие АО “Торговый порт Посъет”, кото-

Таблица 1. Размерно-весовые характеристики асцидии *Halocynthia aurantium* из прибрежных акваторий северо-западной части Японского моря

Место отбора	Дата отбора	Кол-во экз., <i>n</i>	Возраст, лет	Размер, мм	Масса, г
О-в Рейнеке	09.04.2010	10	2	49–105	16–212.4
О-в Рейнеке	09.04.2010	10	3	100–135	217–510
Б. Киевка	06.08.2018	10	2	85–115	82–292
Б. Постовая	04.05.2011	10	2	65–85	25–115.4
Б. Постовая	04.05.2011	10	3	85–105	110–293

Таблица 2. Средние концентрации металлов в мускуле (М) и тунике (Т) асцидии *Halocynthia aurantium*, выловленной у о-ва Рейнеке (зал. Петра Великого, Японское море) (среднее значение ± стандартное отклонение)

Орган	Концентрация металла, мкг/г сухой массы						
	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Pb	Cd
2-летние особи, $n = 10$							
Т	22.1 ± 1.9	23.0 ± 1.73	53.5 ± 7.40	2.73 ± 0.33	0.60 ± 0.27	< 0.05	0.10 ± 0.01
М	10.0 ± 0.6	56.3 ± 9.10	4.4 ± 0.10	2.21 ± 0.30	1.05 ± 0.11	0.51 ± 0.06	0.10 ± 0.01
3-летние особи, $n = 10$							
Т	48.2 ± 8.8	42.5 ± 7.51	50.0 ± 4.26	3.14 ± 0.34	0.51 ± 0.02	0.20 ± 0.02	0.21 ± 0.01
М	16.4 ± 1.6	44.1 ± 6.01	3.6 ± 0.90	2.95 ± 0.27	1.13 ± 0.14	0.32 ± 0.03	0.53 ± 0.02

рое занимается перевалкой угля. В 2007 г. в связи с расширением масштабов деятельности предприятие приступило к работам по реконструкции, отсыпке, дноуглублению и строительству причалов. Сточные воды от пос. Посъет, поступающие в воды бухты, имеют категорию “недостаточно очищенные”, в их составе обнаружены тяжелые металлы Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Ni, Cr и Cd (общая масса 0.117 т/год) (Нигматулина, Черняев, 2015).

О-в Рейнеке находится в южной части Амурского залива и не подвержен непосредственному влиянию материкового стока. Акватория о-ва Рейнеке считается фоновым районом по содержанию тяжелых металлов в морских осадках и гидробионтах.

Разновозрастных (2 и 3 года жизни) промысловых асцидий *Halocynthia aurantium* собирали легководолазным способом на глубине 15–20 м. В б. Постовая асцидии были собраны до начала работ по реконструкции порта Посъет. Каждая выборка состояла из 10 особей одного возраста. Возраст определяли по высоте и массе тела особи. Ранее в ходе наблюдений за ростом асцидий на плантациях марикультуры в б. Миносок (зал. Петра Великого) на основе этих показателей были выделены 4 группы животных, относящиеся к поколениям разных лет (Косьяненко, Раков, 2007). В нашем исследовании размерные и весовые характеристики *H. aurantium* соответствовали двух- и трехлетним особям: масса тела двухлетних особей варьировала от 23 до 200 г, высота тела – от 40 до 90 мм; трехлетних особей – соответственно от 200 до 450 г и от 90 до 150 мм.

Для анализа микроэлементного состава гидробионтов использовали ткани туники (Т), мантии (М), желудка (S), пищеварительной железы (Dg) и гонад (G).

Пробоподготовку и анализ тяжелых металлов в тканях проводили в Лаборатории морской экоксикологии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН. Металлы Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb и Cd в тканях *H. aurantium* определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре “Shimadzu” AA-6800. Атомизатором

служила графитовая кювета, корректор фона – дейтериевая лампа (Никаноров и др., 1985). Для подготовки образцов тканей к атомно-абсорбционному определению тяжелых металлов использовали метод мокрой кислотной минерализации: образцы тканей сушили до постоянной массы (полное удаление влаги) при температуре 85°C. Затем навеску ткани (0.2–1.0 г) в стеклоглеродном стакане минерализовали смесью кислот 16 М HNO₃ и 11.3 М HClO₄ (соотношение по объему 3 : 1). Пробы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Дальнейшую минерализацию проводили при температуре 90°C до тех пор, пока раствор не становился прозрачным, затем смесь кислот выпаривали до объема 2.0–2.5 мл и бидистиллированной водой доводили до 25 мл (Никаноров и др., 1985).

Статистическую обработку данных проводили в программе Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В мантии особей *Halocynthia aurantium*, обитавших у о-ва Рейнеке (табл. 2), концентрации металлов в порядке убывания располагались следующим образом: у двухлетних особей – Zn > Fe > Mn > Cu > Ni > Pb > Cd, у трехлетних – Zn > Fe > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb. Тенденция с преобладанием биофильных элементов в ряду убывания их концентраций наблюдалась и для туники асцидии: у двухлетних особей Mn > Zn ≥ Fe > Cu > Ni > Cd > Pb, у трехлетних – Mn > Fe ≥ Zn > Cu > Ni > Cd = Pb. По уровню содержания в тунике Mn занимал первое место. В целом наибольшее содержание Fe, Mn и Cu отмечено в тунике, а Zn, Ni, Pb и Cd – в мантии. Различия между выборками достоверны по *t*-критерию Стьюдента ($p \leq 0.05$) у двухлетних особей для Fe, Mn, Zn и Ni, а у трехлетних – для Fe, Mn, Zn, Ni и Cd (различия анализировали для туники и мантии животных каждой возрастной группы).

У асцидий обеих возрастных групп, отобранных в б. Постовая (табл. 3), во всех органах и тканях, за исключением туники, наибольшие значе-

Таблица 3. Средние концентрации металлов в органах и тканях асцидии *Halocynthia aurantium* из б. Постовая (зал. Петра Великого, Японское море) (среднее значение \pm стандартное отклонение)

Орган	Концентрация металла, мкг/г сухой массы						
	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Pb	Cd
2-летние особи, $n = 10$							
G	844.1 \pm 20.5	68.2 \pm 3.5	18.5 \pm 0.9	8.91 \pm 0.30	1.07 \pm 0.02	1.30 \pm 0.10	< 0.05
T	463.0 \pm 10.2	17.6 \pm 0.8	42.1 \pm 2.5	1.82 \pm 0.02	0.58 \pm 0.02	0.61 \pm 0.02	0.25 \pm 0.001
Dg	259.4 \pm 12.9	135.5 \pm 6.8	6.6 \pm 0.4	2.70 \pm 0.05	0.31 \pm 0.01	0.18 \pm 0.01	0.12 \pm 0.01
M	178.0 \pm 9.1	111.0 \pm 5.6	4.4 \pm 0.3	1.92 \pm 0.01	0.56 \pm 0.01	0.74 \pm 0.02	< 0.05
S	144.1 \pm 7.2	176.2 \pm 8.8	10.0 \pm 0.5	25.70 \pm 1.30	0.54 \pm 0.01	0.21 \pm 0.01	0.10 \pm 0.01
3-летние особи, $n = 10$							
G	141.0 \pm 7.1	57.5 \pm 2.8	12.5 \pm 0.6	8.20 \pm 0.40	0.70 \pm 0.01	0.33 \pm 0.01	0.14 \pm 0.01
T	349.0 \pm 15.3	17.2 \pm 0.8	32.1 \pm 1.7	1.95 \pm 0.07	0.62 \pm 0.02	0.61 \pm 0.01	0.18 \pm 0.01
Dg	846.0 \pm 20.2	245.1 \pm 12.3	10.1 \pm 0.5	5.50 \pm 0.10	0.21 \pm 0.02	0.92 \pm 0.02	0.11 \pm 0.01
M	80.7 \pm 4.1	114.2 \pm 5.7	2.3 \pm 0.1	1.72 \pm 0.03	0.73 \pm 0.02	0.40 \pm 0.02	0.32 \pm 0.01
S	94.3 \pm 4.7	210.0 \pm 10.5	7.7 \pm 0.4	17.61 \pm 0.80	0.60 \pm 0.01	0.70 \pm 0.02	0.41 \pm 0.01

Примечание. Здесь и в таблицах 4, 5: T – туника, M – мантия, S – желудок, Dg – пищеварительная железа, G – гонады.

Таблица 4. Средние концентрации металлов в органах и тканях двухлетних особей асцидии *Halocynthia aurantium* из б. Киевка (Японское море) (среднее значение \pm стандартное отклонение, $n = 10$ для Fe, Zn, Mn, Cu, Ni и Cd, $n = 8$ для Pb)

Орган	Концентрация металла, мкг/г сухой массы						
	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Pb	Cd
G	41.2 \pm 2.1	202.4 \pm 10.1	12.2 \pm 0.6	4.30 \pm 0.02	0.74 \pm 0.01	11.32 \pm 1.5	< 0.05
T	141.5 \pm 7.1	14.2 \pm 0.8	31.4 \pm 1.6	2.75 \pm 0.2	0.94 \pm 0.01	0.93 \pm 0.01	0.10 \pm 0.01
Dg	898.0 \pm 22.3	29.0 \pm 2.3	24.6 \pm 1.5	7.11 \pm 0.2	1.31 \pm 0.01	1.41 \pm 0.03	0.20 \pm 0.01
M	49.5 \pm 2.8	65.4 \pm 3.3	4.9 \pm 0.5	1.41 \pm 0.01	0.10 \pm 0.01	7.45 \pm 1.2	< 0.05
S	344.3 \pm 17.5	188.1 \pm 9.4	21.1 \pm 1.1	4.23 \pm 0.2	0.99 \pm 0.01	14.81 \pm 1.5	0.10 \pm 0.01

ния средних концентраций отмечены для Fe и Zn. В тунике у обеих возрастных групп асцидий по количеству после Fe располагался марганец: Fe > Mn > Zn > Cu > Pb = Ni > Cd. В тканях остальных органов концентрации металлов распределялись следующим образом: гонады у двухлетних – Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > Ni > Cd, у трехлетних – Fe > Zn > Mn > Cu > Ni > Pb > Cd; пищеварительная железа у двухлетних – Fe > Zn > Mn > Cu > Ni > Pb = Cd, у трехлетних – Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > Ni > Cd. Интересны возрастные различия по содержанию металлов в тканях мантии и желудка. В отличие от двухлетних особей, у которых ряд концентраций начинался с железа, у трехлетних асцидий он начинался с цинка: мантия у двухлетних – Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > Ni > Cd, у трехлетних – Zn > Fe > Mn > Cu > Ni > Pb > Cd; желудок у двухлетних – Fe > Zn > Cu > Mn > Ni > Pb > Cd и у трехлетних – Zn > Fe > Cu > Mn > Pb > Ni > Cd.

В органах и тканях *H. aurantium* из б. Киевка (табл. 4), как и у асцидий из зал. Петра Великого,

отмечено преобладание Fe и Zn: гонады – Zn > Fe > Mn > Pb > Cu > Ni > Cd; туника – Fe > Mn > Zn > Cu > Pb = Ni > Cd; пищеварительная железа – Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > Ni > Cd; мантия – Zn > Fe > Pb > Mn > Cu > Ni > Cd; желудок – Fe > Zn > Mn > Pb > Cu > Ni > Cd.

Средние концентрации металлов в органах и тканях асцидий распределялись неравномерно. Согласно рядам убывания концентраций металлов, полученным для разных органов *H. aurantium* из акватории б. Постовая, у двухлетних особей максимальные концентрации Fe, Ni и Pb были характерны для гонад, Mn и Cd – для туники, Zn и Cu – для желудка. У трехлетних особей в пищеварительной железе отмечены высокие концентрации Fe, Zn и Pb, в тунике – Mn и Cu, Cd – в тканях желудка, а Ni – в мантии и гонадах (табл. 5). Различия достоверны при $p \leq 0.05$.

Отмечено сходство в уровнях содержания биофильных Zn, Mn и Cu в органах и тканях *H. aurantium* обеих возрастных групп из б. Постовая (табл. 3).

Таблица 5. Ряды убывания концентраций металлов в органах разновозрастных особей асцидии *Halocynthia aurantium* из бухт Постовая и Киевка (Японское море)

Металл	Б. Постовая		Б. Киевка
	2-летние	3-летние	2-летние
Fe	G > T > Dg > M > S	Dg > T > G > S > M	Dg > S > T > M > G
Zn	S > Dg > M > G > T	Dg > S > M > G > T	G > S > M > Dg > T
Mn	T > G > S > Dg > M	T > G > Dg > S > M	T > Dg > S > G > M
Cu	S > G > Dg > M > T	S > G > Dg > T > M	Dg > G ~ S > T > M
Ni	G > T > M ~ S > Dg	M > G > T > S > Dg	Dg > S > T > G > M
Pb	G > M > T > S > Dg	Dg > S > T > M > G	S > G > M > Dg > T
Cd	T > Dg > S > M ~ G	S > M > T > G > Dg	Dg > T ~ S > M ~ G

У двух- и трехлетних асцидий из б. Постовая содержание Zn в пищеварительной железе и желудке было выше ($p \leq 0.05$), чем в других органах. Концентрация Mn была выше в тунике ($p \leq 0.05$), а Cu – в гонадах и желудке ($p \leq 0.05$). У особей разного возраста значимо различались концентрации Fe ($p \leq 0.05$) и Pb ($p \leq 0.05$).

В органах и тканях асцидий из б. Киевка концентрации Fe, Cu, Mn и Zn достоверно различались ($p \leq 0.05$). При этом максимальные концентрации Fe, Cu, Ni и Cd в органах асцидий из этого местообитания были выявлены в пищеварительной железе, Mn – в тунике, Zn и Pb – в гонадах и тканях желудка (табл. 4, 5).

Полученные результаты позволили отметить значимые различия ($P \leq 0.05$) в содержании Fe, Zn и Pb в органах *H. aurantium* в зависимости от места обитания. Концентрации Fe и Zn в асцидиях из б. Постовая в большинстве органов были выше, чем у животных, обитавших вблизи о-ва Рейнеке и в б. Киевка. Однако в гонадах особей *H. aurantium*, выловленных в б. Киевка, концентрация Zn была почти в 3 раза выше, чем в репродуктивных органах асцидий из б. Постовая. Отмечено многократное (в 5–74 раза) превышение концентрации Pb в асцидиях из б. Киевка по сравнению с его содержанием в *H. aurantium* из побережья о-ва Рейнеке и б. Постовая. В каждом районе асцидий отбирали однократно и лишь в весенне-летний период, поэтому полученные данные, очевидно, лишь приблизительно отражают различие в уровнях концентраций элементов в разное время года.

ОБСУЖДЕНИЕ

Ранжирование элементов Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb и Cd по количеству в органах и тканях *Halocynthia aurantium* свидетельствует о вариабельности их концентраций и отражает индивидуальные и биологические особенности регуляции элементов в тканях асцидии в ответ на воздействие комплекса экологических факторов среды обитания

и физиологическое состояние животных (процессы роста, подготовка к размножению и т.д.).

Сопоставление рядов убывания средних концентраций металлов в органах асцидий показало, что железо по уровню содержания в большинстве тканей обычно занимало первое место. Но в ряде случаев по уровню средней концентрации преобладал цинк: в мантии и тканях желудка асцидий из б. Постовая и в гонадах животных из б. Киевка. Преобладание железа и цинка – важнейших элементов, участвующих в обмене веществ, установлено для многих живых организмов. Эти элементы входят в состав биомолекул, играют важную роль в реакциях переноса электронов и участвуют в контроле внутриклеточных процессов. Железо – это компонент крови асцидий, оно входит в состав гематоцитов, в частности, морулярных клеток. Установлено, что для специфических включений этих клеток характерно наличие независимых маркеров, к которым относится и связанное железо (Чага, 1983). Медь также является одним из наиболее распространенных эссенциальных микроэлементов, но по уровню концентрации в тканях асцидии *H. aurantium* она располагалась на четвертом месте после марганца. Подобный порядок распределения элементов (Fe, Mn > Zn > Cu) показан ранее для туники и мантии других видов асцидий, обитающих в зал. Петра Великого (Жадько и др., 2017, 2020). Завершали ряды концентраций Ni, а также элементы с выраженными токсичными свойствами – Pb и Cd.

В асцидиях концентрируются высокие уровни переходных металлов, однако причина этого не до конца понятна (Wright et al., 2008). Известно, что элементный состав органов и тканей живых организмов динамичен, тесно связан с процессом метаболизма, зависит от физиологических функций тех или иных органов и тканей, определяется наличием и соотношением в тканях органических лигандов, связывающих металлы (Саенко, 1992; Нотова и др., 2020).

Результаты настоящей работы показали преобладание Mn в тканях туники *H. aurantium* всех возрастных групп из разных районов. Марганец в организме связывается с липидами, белками и полисахаридами клетки. Туника асцидий представляет собой целлюлозо-полисахаридную ткань, обеспечивающую связывание ионов металлов, в том числе марганца. Молекулярная основа многих металлозависимых биохимических процессов до сих пор не ясна, несмотря на длительную историю исследований в этой области (Smith, Denhel, 1970; Williams, 2001).

В организме асцидий марганец может быть связан не только с полисахаридами туники, но и с белками крови. Туника асцидии пронизана кровеносными сосудами, а известно, что присутствующий в живых организмах в разных химических формах Mn может связываться с белками крови. Например, в сыворотке крови млекопитающих Mn преимущественно связан с соединениями с высокой молекулярной массой, и при его избытке в сыворотке крови млекопитающих повышается уровень низкомолекулярных лигандов (Нотова и др., 2020). В крови асцидий содержатся белки с разной молекулярной массой. Основным типом гемоглобина у асцидий (60–80% от общего числа клеток крови) являются морулярные клетки, включающие большое количество вакуолей. Известно, что эти клетки играют значительную роль в образовании туники (Чага, 1983; Шапошникова, 2000). Однако в литературе прямая информация, подтверждающая зависимость связывания Mn с высоко- или низкомолекулярными белками крови асцидий, отсутствует.

Результаты настоящей работы согласуются с данными по содержанию Mn в плотной тунике *H. aurantium* и *Boltenia echinata* (Жадько и др., 2020). Тем не менее в обитающих в зал. Петра Великого асцидиях *Styela clava* и *Ciona intestinalis* преобладание Mn в тунике не установлено (Жадько и др., 2017). Более высокое, чем в других тканях, содержание Mn в тунике асцидий показано также для *Microcosmus exasperatus* из Средиземного и Красного морей (Tzafiriri-Milo et al., 2019) и для этого же вида, обитающего в загрязненных водах расположенного на юге Бразилии порта Паранагуа (Metri et al., 2019).

В гонадах *H. aurantium*, собранных в мае в б. Постовая, отмечены более высокие концентрации Fe и Cu, чем в репродуктивных органах асцидий из б. Киевка, собранных в августе. Возможно, это обусловлено сезонными отличиями, в частности, развитием гонад в условиях накопления или истощения материальных и энергетических запасов клеток, подверженных изменениям. В течение года в половых железах *H. aurantium* несколько раз происходит последовательное созревание половых продуктов — ооцитов или спермиев.

В июне размер зрелых ооцитов *H. aurantium* достигает максимума и составляет 274 мкм (Матророва, Лескова, 2016).

Тестальные клетки — один из типов клеток асцидий, содержащих железо, который не обнаружен у других животных. Они транспортируют в ооциты вещества, необходимые для их созревания, и, вероятно, отвечают за формирование туники в личиночный период (Шапошникова, 2000). Возможно, железо играет значительную роль в окислительно-восстановительных процессах не только на ранней стадии онтогенеза, но и при созревании половых клеток, что отражается на уровне его концентрации в гонадах асцидий.

К необходимым элементам репродуктивной системы гидробионтов относятся также Zn и Cu. Наибольшие концентрации этих металлов характерны для стадии максимальной зрелости гонад (Христофорова и др., 1994; Чернова, 2010; Tzafiriri-Milo, 2019). При этом известно, что цинк в высоких концентрациях представляет собой значительный фактор риска для физиологии размножения асцидий (Gallo et al., 2011). Согласно полученным данным, в мае концентрация Zn в гонадах *H. aurantium* из б. Постовая была ниже, чем в других органах, но находилась на уровне средних значений концентрации Zn, установленных для асцидий.

Преобладание биофильных элементов в желудке и пищеварительной железе *H. aurantium* из б. Постовая по сравнению с их содержанием в других органах отражает пути поступления и выведения металлов из организма.

Неравномерное распределение элементов с выраженными токсичными свойствами (Ni, Pb, Cd) в органах *H. aurantium* зависит от физиологических процессов связывания и выведения металлов из организма, приводящих к вариативности этих элементов на уровне отдельного животного и популяции в целом.

На примере моллюсков показано, что химический состав тела гидробионтов формируется благодаря обмену веществ, сложившемуся в процессе эволюции биосферы, а уровень содержания элементов связан с условиями обитания и с геохимическими особенностями субстрата (Ковековдова, 2011).

Полученные результаты показали, что концентрации Fe, Mn и Zn в тканях *H. aurantium* из прибрежных акваторий Японского моря находились в пределах установленных значений для асцидий разных видов из других районов Мирового океана (Aydin-Önen, 2016; Metri et al., 2019; Tzafiriri-Milo et al., 2019). Содержание Cu и Ni было ближе к нижним границам известных диапазонов концентраций данных элементов. Содержание Pb у асцидий из акваторий о-ва Рейнеке и б. Постовая было сопоставимо с величиной, характерной

для нижних границ диапазонов концентраций. В тканях *H. aurantium* из б. Киевка концентрация Pb, наоборот, больше соответствовала верхней границе.

Таким образом, в распределении металлов по органам и тканям *H. aurantium* преобладали биологически значимые Fe, Mn, Zn и Cu. Максимальными концентрации элементов-биофилов были в органах, отражающих пути поступления элементов в организм (желудок), а также отвечающих за метаболизм (пищеварительная железа) и репродуктивную функцию (гонады). Максимальное содержание Mn определено в тунике – органе, богатом биологически активными веществами. Отмечено неравномерное распределение концентраций Ni, Pb и Cd по тканям двух- и трехлетних асцидий. Асцидии из б. Киевка характеризовались наиболее высоким содержанием Pb в тканях по сравнению с его концентрацией в *H. aurantium* из других исследованных районов. Концентрации Fe, Mn, Zn, Cu, Pb и Cd в органах и тканях *H. aurantium* из исследованных акваторий были сопоставимы с содержанием этих элементов в асцидиях из зал. Петра Великого (Японское море) и других районов Мирового океана. Для установления закономерностей распределения химических элементов по органам и тканям *H. aurantium* необходимы долговременные наблюдения, которые позволят выявить как общие тенденции, так и характерные видовые особенности содержания элементов в органах животных данного вида. Полученные результаты демонстрируют различия в концентрации токсичных элементов в *H. aurantium* из разных районов, что необходимо учитывать при организации хозяйств марикультуры. Данные об уровнях концентраций металлов в органах и тканях *H. aurantium* позволяют рекомендовать этот вид для использования в качестве биоиндикатора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Все применимые международные, национальные и институциональные принципы использования животных были соблюдены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гальшева Ю.А., Христофорова Н.К., Чернова Е.Н. и др. Некоторые экологические параметры водной среды и донных отложений бухты Киевка Японского моря // Изв. ТИНРО. 2008. Т. 154. С. 114–124.
- Григорьева Н.И., Кучерявенко А.В. Краткая гидрологическая характеристика залива Посьета. Владивосток. 1995. Деп. в ВИНТИ 21.08.95 г., № 2466-B95. 35 с.

- Жадько Е.А., Чусовитина С.В., Стеблевская Н.И. и др. Макро- и микроэлементы в тканях некоторых видов асцидий залива Петра Великого (Японское море) // Науч. тр. Дальрыбвтуза. 2017. Т. 42. С. 5–9.
- Жадько Е.А., Чусовитина С.В., Стеблевская Н.И., Полякова Н.В. Микроэлементы в тунике и мантии некоторых видов асцидий залива Петра Великого (Японское море) // Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана: Материалы VI Междунар. научно-техн. конф.: в 2 ч. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43066661>. Владивосток: Дальрыбвтуз. 2020. Ч. 1. С. 40–43.
- Животные и растения залива Петра Великого. Л.: Наука. 1976. 363 с.
- Зуенко Ю.И., Рачков В.И. Основные черты гидрологического и гидрохимического режима вод бухты Киевка (Японское море) // Изв. ТИНРО. 2003. Т. 133. С. 303–312.
- Ковальский В.В., Резаева Л.Т., Кольцов Г.В. Содержание микроэлементов в организме и клетках крови асцидий // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147. № 5. С. 1215–1217.
- Ковековдова Л.Т. Микроэлементы в морских промышленных объектах Дальнего Востока России: Автореф. дис. ... док. биол. наук. Владивосток. 2011. 40 с.
- Косьяненко А.А., Раков В.А. Промысловые виды асцидий зал. Посьета (размножение, рост, продукция) // Тез. докл. всерос. науч. конф. Чтения памяти акад. К.В. Симакова. Магадан, 27–29 ноября 2007 г. Магадан: СВНЦ ДВО РАН. 2007. С. 164–165.
- Матросова И.В., Лескова С.Е. Некоторые черты репродуктивной биологии асцидии пурпурной *Halosynthia aurantium* Pallas // Науч. тр. Дальрыбвтуза. 2016. Т. 39. С. 34–37.
- Нигматулина Л.В., Черняев А.П. Загрязнение прибрежных вод залива Посьета (залив Петра Великого, Японское море) в условиях современной хозяйственной деятельности // Изв. ТИНРО. 2015. Т. 182. С. 162–171.
- Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат. 1985. 144 с.
- Нотова С.В., Казакова Т.В., Маршинская О.В. Изучение химических форм меди и марганца в живом организме (обзор) // Животноводство и кормопроизводство. 2020. Т. 103. № 1. С. 47–64.
- Саенко Г.Н. Металлы и галогены в морских организмах. М.: Наука. 1992. 200 с.
- Христофорова Н.К., Шулькин В.М., Кавун В.Я., Чернова Е.Н. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. Владивосток: Дальнаука. 1994. 296 с.
- Чага О.Ю. Исследование системы клеток крови асцидий и ее взаимодействия с туникой: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ленинград. 1983. 21 с.
- Чернова Е.Н. Изменение концентрации тяжелых металлов в тканях мидии *Mytilus edulis* из Белого моря в ходе репродуктивного цикла // Биол. моря. 2010. Т. 36. № 1. С. 63–69.

- Чернова Е.Н. Определение фоновых концентраций металлов в бурой водоросли *Sargassum pallidum* из северо-западной части Японского моря // Биол. моря. 2012. Т. 38. № 3. С. 249–256.
- Шапошникова Т.Г. Участие клеточных элементов тканевой внутренней среды в формировании внеклеточного матрикса у медузы *Aurelia aurita* и асцидий *Styela rustica*, *Boletia echinata* и *Molgula citrina*: Автореф. дис. ...канд. биол. наук. Санкт-Петербург. 2000. 20 с.
- 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. V. 23. P. 21536–21553.
https://doi.org/10.1007/s11356-016-7298-5
- Gallo A., Silvestre F., Cuomo A. et al. The impact of metals on the reproductive mechanisms of the ascidian *Ciona intestinalis* // Mar. Ecol. 2011. V. 32. P. 222–231.
https://doi.org/10.1111/j.1439-0485.2011.00433.x
- Jiang A., Yu Z., Wang C.H. Bioaccumulation of cadmium in the ascidian *Styela clava* (Herdman 1881) // Afr. J. Mar. Sci. 2010. V. 31. P. 289–295.
https://doi.org/10.2989/AJMS.2009.31.3.2.990
- Metri R., da Costa Bernardo Soares G., Guilherme P.D.B., Roveda L.F. The ascidian *Microcosmus exasperatus* as bioindicator for the evaluation of water quality in estuaries // Int. J. Adv. Res. 2019. V. 7. № 8. P. 174–185.
https://doi.org/10.21474/IJAR01/9491
- Smith M.J., Dehnel P.A. The chemical and enzymatic analyses of the tunic of the ascidian *Halocynthia aurantium* (Pallas) // Comp. Biochem. Physiol. Part B. 1970. V. 35. № 1. P. 17–30.
- Tzafiriri-Milo R., Benaltabet T., Torfstein A., Shenkar N. The potential use of invasive ascidians for biomonitoring heavy metal pollution // Front. Mar. Sci. 2019. V. 6. P. 323–330.
https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00611
- Williams R.J.P. Chemical selection of elements by cells // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 216–217. P. 583–595.
https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00398-2
- Wright S.H., Raab A., Tabudravu J.N. et al. Marine metabolites and metal ion chelation: intact recovery and identification of an iron (II) complex in the extract of the ascidian *Eudistoma gilboviride* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 42. P. 8090–8092.
https://doi.org/10.1002/anie.200802060

Metal Content in Tissues of the Ascidian *Halocynthia aurantium* Pallas, 1787 (Ascidiacea: Stolidobranchia) from Coastal Waters of the Sea of Japan

A. A. Kosyanenko^a, N. V. Ivanenko^b, S. B. Yarusova^{b, c}, V. A. Rakov^a, D. V. Kosyanenko^a,
A. F. Zhukovskaya^a, and I. G. Zhevtun^c

^aV.I. Ilyichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok 690041, Russia

^bVladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok 690014, Russia

^cInstitute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok 690041, Russia

The article presents data on the content of Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, and Cd in the tissues of tunic, muscular sac, stomach, digestive gland, and gonads of the ascidian *Halocynthia aurantium* Pallas, 1787 from Peter the Great Bay and Kievka Bay (Sea of Japan). The physiologically important elements Fe, Mn, and Zn prevailed in almost all organs of ascidians in terms of the concentration levels. Patterns of metal distribution in the organs and tissues of *H. aurantium* were determined depending on the age of ascidians. The levels of content of Zn, Mn, and Cu were similar in the organs of two- and three-year-old individuals. The element concentrations were highest in the digestive gland (Zn), stomach (Zn, Cu), tunic (Mn), and gonads (Cu). The content of Mn in the tunic of *H. aurantium* from different biotopes was higher, compared to other organs. The content of Pb in the tissues of *H. aurantium* from Kievka Bay was higher than that of the tissues of ascidians from the other localities studied.

Keywords: commercial species, ascidians, *Halocynthia aurantium*, elemental composition of ascidians, coastal waters, Sea of Japan