

УДК 582.272:632.4.01/.08:57.022:543.9

МИКОТОКСИНЫ В МАКРОВОДОРОСЛЯХ ИЗ ПРОЛИВА ВЕЛИКАЯ САЛМА КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

© 2022 г. Г. П. Кононенко^{1, *}, А. А. Буркин¹, А. А. Георгиев², М. Л. Георгиева^{2, 3}

¹Федеральный научный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной ветеринарии им. К.И. Скрябина и Я.Р. Коваленко, Москва 123022, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119234, Россия

³Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва 119021, Россия

*e-mail: kononenkogp@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 16.05.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

В бурых, красных и зеленых водорослях, собранных в типичных местообитаниях в Кандалакшском заливе Белого моря, с помощью иммуноферментного анализа определено содержание группы токсичных метаболитов, свойственных микроскопическим грибам родов *Fusarium*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Aspergillus* и др. В бурых водорослях семейства *Fucaceae* и в *Dictyosiphon foeniculaceus* обнаружены все 16 анализируемых микотоксинов, в *Chordaria flagelliformis* – 10 микотоксинов, а в *Chorda filum*, *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima* найдены только эргоалкалоиды и стеригматоцистин в фоновых концентрациях. Среди красных водорослей микотоксины не обнаружены лишь у *Coccotylus truncatus*, у остальных видов число компонентов снижалось от 6 до 1 в ряду: *Odonthalia dentata* > *Palmaria palmata* = *Devaleraea ramentacea* > *Phycodrys rubens* = *Ahnfeltia plicata* > *Porphyra* spp. В зеленых водорослях *Ulva* spp. детектированы альтернариол, циклопиазоновая кислота и эргоалкалоиды, а в *Cladophora rupestris* – зеараленон и следы эргоалкалоидов.

Ключевые слова: макроводоросли, Ochrophyta, Rhodophyta, Chlorophyta, микотоксины, иммуноферментный анализ

DOI: 10.31857/S0134347522010077

Кандалакшский залив Белого моря многие десятилетия является местом проведения разносторонних биологических исследований побережья и водной среды. Пополняются сведения о видовом разнообразии, морфофизиологических особенностях и об участии в экобиоценотических взаимодействиях макроводорослей, массово заселяющих прибрежную зону (Максимова, Мюге, 2007; Иевлева, 2014; Човган, Малавенда, 2017; Вишняков, 2021). Важное направление исследований – изучение роли ассоциированных с макроводорослями сообществ микромицетов, среди которых к настоящему времени идентифицировано около 80 видов (Коновалова и др., 2012; Suryanarayanan, Johnson, 2014). Известно, что водоросли рода *Fucus* L. (Phaeophyceae, Fucales) являются хозяевами 12 видов морских грибов, 5 из них разлагают отмершие талломы, один вид – эндифит, а остальные виды – паразиты или пертофиты, обитающие в мертвых тканях (Zuccaro et al., 2004). Подробно изучен видовой комплекс грибов у *F. serratus* из Северного моря (Zuccaro et al., 2003, 2008); недавно в *F. spiralis* и *Fucus* sp., обитающих в эстуарии Риа-де-Авейру в Португалии,

найлены представители новых таксонов *Emericella phycophila*, *Parasaroladium aestuarinum* и *P. fusiforme* (Gonçalves et al., 2020). Нередко в составе микобиоты данных организмов присутствуют гифомицеты родов *Penicillium* Link, *Aspergillus* P. Micheli ex Haller, *Alternaria* Nees, *Fusarium* Link, *Cladosporium* Link и некоторых других, широко распространенных в разных средах обитания (Raghukumar, 2017).

В 2005–2007 гг. в структуре микобиоты бурых водорослей *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum* и *Pelvetia canaliculata*, относящихся к эдификаторам сообществ приливно-отливной зоны Кандалакшского залива (Возжинская, 1967), установлено видовое многообразие представителей родов *Penicillium* и *Aspergillus*, идентифицированы вид *Alternaria alternata* (Fr.) Keissler и изоляты *Fusarium* sp. (Бубнова, Киреев, 2009; Коновалова, Бубнова, 2011). Известно, что в растениях микроскопические грибы, вовлеченные в многообразие отношений от патогенеза и паразитизма до симбиоза (Schulz, Boyle, 2005), способны продуцировать широкий спектр токсичных для человека и жи-

вотных низкомолекулярных вторичных метаболитов, в том числе полициклические соединения с О-гетероатомом – трихотецены (Т-2 токсин, диацетоксисцирпенол, дезоксиниваленол, роридин А), зеараленон, альтерналиол, охратоксин А, цитринин, микофеноловую кислоту, афлатоксины, стеригматоцистин, а также N-содержащие гетероциклы – циклопиазоновую кислоту, эргоалкалоиды, вещества карбоциклического (эмодин, PR-токсин) и алициклического (фумонизины) рядов (Weidenbögnеr, 2001). Недавно при направленном обследовании комплекс этих микотоксинов обнаружен в талломах *F. vesiculosus*, *A. nodosum* и *P. canaliculata* (Буркин и др., 2021). Цель настоящей работы – изучение встречаемости и содержания микотоксинов в бурых, красных и зеленых водорослях, типичных для прибрежной зоны прол. Великая Салма Кандалакшского залива Белого моря.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Объектами исследования послужили 330 образцов талломов бурых (10 видов), красных (6 видов и *Porphyra* spp.) и зеленых (*Cladophora rupestris*, *Ulva* spp.) водорослей, отобранных в четырех географических точках побережья и островов прол. Великая Салма Кандалакшского залива Белого моря с координатами 66°30' N, 33°08' E; 66°31' N, 33°11' E; 66°32' N, 33°11' E и 66°30' N, 33°22' E в период с 12 по 20 августа в 2019 и 2020 гг. (табл. 1). Сборы спорофитов, различающихся по размерам, степени отмирания, обрастания и развития спороносных пятен, проводили без учета их возраста и дифференциации по структурным элементам. Целые талломы, взятые с субстрата в естественной среде обитания, сушили в токе воздуха при температуре 40–60°C и транспортировали, сохраняя в суховоздушной среде; затем измельчали в лабораторной мельнице. Для экстракции применяли смесь ацетонитрила и воды в соотношении 84 : 16 по объему при расходе 10 мл на 1 г навески. Экстракты после 10-кратного разбавления буферным раствором использовали для непрямого конкурентного иммуноферментного анализа (ИФА). Микотоксины – Т-2 токсин (Т-2), диацетоксисцирпенол (ДАС), дезоксиниваленол (ДОН), зеараленон (ЗЕН), фумонизины (ФУМ), альтерналиол (АОЛ), охратоксин А (ОА), цитринин (ЦИТ), афлатоксин В₁ (АВ₁), стеригматоцистин (СТЕ), циклопиазоновую кислоту (ЦПК), микофеноловую кислоту (МФК), PR-токсин (PR), эмодин (ЭМО), роридин А (РОА) и эргоалкалоиды (ЭА) анализировали с помощью коммерческих и исследовательских аттестованных иммуноферментных тест-систем (ГОСТ 31653–2012). Нижние пределы количественных измерений соответствовали 85% уровню связывания антител и составляли 1 (АВ₁, ЭА), 2 (Т-2, ОА, СТЕ), 5 (РОА),

10 (АОЛ, МФК, ЗЕН, ЭМО, ЦИТ, ЦПК), 40 (ДОН, ФУМ) и 100 (ДАС, PR) нг/г. Данные по выборкам, включающим от 5 до 33 образцов, обчислены в программе Microsoft Office Excel 2018 и представлены в виде минимального, максимального и среднего арифметического значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Талломы водорослей рода *Fucus* содержали полный набор анализированных микотоксинов (табл. 2). Уровни ДОН, ДАС, ФУМ, АОЛ, ЦПК, МФК, ЭА и PR достигали десятков тысяч нг/г, минимальные значения находились вблизи пределов определения методов; на немногих образцах *F. vesiculosus* и *F. distichus* провести измерения не удалось. Лишь содержание Т-2 и ОА составляло около 1000 нг/г и ниже. По усредненным показателям *F. serratus* характеризовался наибольшим содержанием большинства микотоксинов; *F. distichus* уступал по накоплению Т-2, ДОН, а также ЦПК, ЭМО, РОА и ЭА. Диапазоны варьирования концентрации составляли 1–2 порядка у *F. serratus* и *F. distichus*, а также 2–4 порядка у *F. vesiculosus*. У *Ascophyllum nodosum* анализируемые вещества обнаружены во всех образцах, при этом со сверхвысоким содержанием только ДАС и PR (более 10000 нг/г), с наименьшим Т-2, ОА, АВ₁ (ниже 1000 нг/г) и диапазоном варьирования содержания 1–2 порядка. У *Pelvetia canaliculata* концентрация токсинов была определена не во всех образцах, поскольку содержание анализируемых веществ в некоторых образцах было ниже предела определения. Тем не менее, концентрация ДАС и PR составляла 10000 нг/г и более; измеренные значения, как правило, колебались в пределах двух порядков, а для ЭА и ФУМ – трех (табл. 2).

В ламинариевых водорослях очень редко и в небольшом количестве регистрировали только ЭА: в двух образцах из 17 образцов *Laminaria digitata* на уровне 1 нг/г и в 12 образцах из 25 *Saccharina latissima* в концентрации от 1 до 5 нг/г; остальные микотоксины не были обнаружены (табл. 3). У *Dictyosiphon foeniculaceus* из семейства Chordariaceae выявлены все анализируемые метаболиты, однако их содержание в целом было ниже, чем в других бурых водорослях, за исключением ДАС и PR (табл. 3). У другого представителя этого семейства *Chordaria flagelliformis* микотоксины Т-2, ЗЕН, АВ₁, ЭМО, PR и РОА отсутствовали; АОЛ и ЭА определены во всех образцах в количестве 52 и 12 нг/г соответственно, а остальные вещества выявлены лишь у части образцов в концентрациях, близких к пределам определения. Образцы данной водоросли были представлены равным числом “чистых” и “обросших” талломов, на которых визуально были отмечены многочисленные эпибионты – водоросли и другие организмы. Редкие случаи выявления ДОН (75 нг/г), ЦИТ

Таблица 1. Характеристика образцов бурых, красных и зеленых водорослей, отобранных в Кандалакшском заливе Белого моря

Семейство, вид, местообитание	Количество образцов <i>n</i> (<i>n</i> ₁)				
	общее	точка 1	точка 2	точка 3	точка 4
Отдел Ochrophyta					
Chordaceae					
<i>Chorda filum</i> (Linnaeus) Stackhouse, сублитораль	20	12	8	—	—
Chordariaceae					
<i>Chordaria flagelliformis</i> (O.F. Müller) C. Agardh, сублитораль	8	8	—	—	—
<i>Dictyosiphon foeniculaceus</i> (Hudson) Greville, сублитораль	8	—	—	8	—
Fucaceae					
<i>Ascophyllum nodosum</i> (Linnaeus) Le Jolis, средняя/нижняя литораль	18 (8)	7	11 (8)	—	—
<i>Fucus distichus</i> Linnaeus, нижняя литораль/сублитораль	19 (6)	—	9 (6)	10	—
<i>Fucus serratus</i> Linnaeus, сублитораль	20 (7)	8	12 (7)	—	—
<i>Fucus vesiculosus</i> Linnaeus, средняя/нижняя литораль	22 (12)	10 (3)	12 (9)	—	—
<i>Pelvetia canaliculata</i> (Linnaeus) Decaisne & Thuret, супралитораль	33 (16)	16 (10)	12 (6)	—	5
Laminariaceae					
<i>Laminaria digitata</i> (Hudson) J.V. Lamouroux, сублитораль	17 (9)	5	12 (9)	—	—
<i>Saccharina latissima</i> (Linnaeus) C.E. Lane, C. Mayes, Druehl & G.W. Saunders, сублитораль (5–7 м)	25 (5)	5	17 (5)	—	3
Отдел Rhodophyta					
<i>Porphyra</i> spp., нижняя литораль/сублитораль	5	5	—	—	—
<i>Ahnfeltia plicata</i> (Hudson) Fries, сублитораль, 1–4 м	9	—	—	7	2
<i>Phycodrys rubens</i> (Linnaeus) Batters, сублитораль, 10–12 м	3	—	—	—	3
<i>Odonthalia dentata</i> (Linnaeus) Lyngbye, сублитораль, 8–10 м	11	—	—	3	8
<i>Palmaria palmata</i> (Linnaeus) F. Weber & D. Mohr, нижняя литораль/сублитораль	21	12	9	—	—
<i>Devaleraea ramentacea</i> (Linnaeus) Guiry, сублитораль	5	5	—	—	—
<i>Coccolytus truncatus</i> (Pallas) M.J. Wynne & J.N. Heine, сублитораль, 1–2 м, 8–10 м	8	—	—	—	8
Отдел Chlorophyta					
<i>Ulva</i> spp., нижняя литораль/сублитораль	11	11	—	—	—
<i>Cladophora rupestris</i> (Linnaeus) Kützinger, сублитораль	5	5	—	—	—

Примечание: *n* – число образцов, отобранных в 2019 и 2020 гг., *n*₁ – число образцов, отобранных в 2020 г.; координаты точек: 1 – о-в Кривой (66°30' N, 33°08' E), 2 – о-в Крестовый (66°31' N, 33°11' E), 3 – п-ов Киндо (66°32' N, 33°11' E), 4 – о-в Молочница (66°30' N, 33°22' E); “—” – образцы в данной точке не отобраны.

Таблица 2. Содержание (минимальное/среднее/максимальное, нг/г) и встречаемость (n^+) микотоксинов в талломах бурых водорослей семейства Fucaceae

Микотоксин	<i>Fucus vesiculosus</i> , $n = 22$	<i>Fucus serratus</i> , $n = 20$	<i>Fucus distichus</i> , $n = 19$	<i>Ascophyllum nodosum</i> , $n = 18$	<i>Pelvetia canaliculata</i> , $n = 33$
Т-2	2/ 250 /630 (19)	49/ 460 /1020 (20)	8/ 110 /400 (19)	12/ 83 /245 (18)	3/ 16 /38 (19)
ДОН	89/ 12280 /50120 (18)	3090/ 31250 /89120 (20)	230/ 3680 /10000 (18)	630/ 2310 /6440 (18)	52/ 490 /1530 (24)
ДАС	410/ 19240 /44670 (22)	15850/ 26740 /39810 (20)	3980/ 17300 /31680 (18)	740/ 10520 /31620 (18)	230/ 5910 /17780 (26)
ЗЕН	33/ 880 /2755 (22)	795/ 2500 /6310 (20)	155/ 890 /3980 (18)	89/ 445 /1480 (18)	13/ 180 /1000 (27)
ФУМ	240/ 4430 /11220 (19)	4170/ 13760 /32730 (20)	525/ 6225 /25120 (19)	685/ 1660 /4070 (18)	66/ 2210 /10000 (21)
АОЛ	35/ 7540 /23990 (20)	3090/ 13410 /53700 (20)	300/ 7130 /31620 (19)	260/ 1260 /4270 (18)	15/ 605 /4320 (28)
ОА	5/ 180 /455 (22)	325/ 605 /960 (20)	33/ 265 /1000 (19)	31/ 120 /300 (18)	6/ 130 /1000 (28)
ЦИТ	40/ 2065 –6310 (22)	625/ 1960 /3390 (20)	92/ 2660 /7940 (19)	270/ 990 /2630 (18)	26/ 200 /1000 (28)
СТЕ	30/ 1310 /4730 (22)	265/ 2370 /4680 (20)	150/ 1045 /4470 (19)	105/ 435 /1820 (18)	12/ 92 /475 (24)
АВ ₁	7/ 295 /830 (22)	195/ 835 /3160 (20)	26/ 215 /500 (19)	16/ 90 /380 (18)	1/ 24 /190 (30)
ЦПК	120/ 3745 /11480 (18)	2000/ 5260 /12880 (20)	100/ 1480 /10000 (19)	83/ 1010 /3910 (18)	12/ 325 /585 (18)
МФК	18/ 4335 /19280 (22)	3760/ 9010 /1620 (20)	675/3520/22390 (19)	260/ 1760 /8910 (18)	10/ 360 /1950 (22)
ЭА	6/ 6740 /31620 (22)	3020/ 1490 /28840 (20)	200/ 2300 /10000 (19)	150/ 790 /2880 (18)	1/ 140 /2190 (25)
ЭМО	19/ 1820 /5010 (18)	760/ 2630 /5620 (20)	48/ 585 /680 (19)	21/ 680 /4360 (18)	12/ 115 /795 (18)
PR	500/ 18760 /28180 (18)	15070/ 27280 /37150 (20)	1260/ 11370 /26610 (19)	2510/ 12710 /30200 (18)	300/ 4380 /18620 (23)
РОА	16/ 1280 /4170 (18)	250/ 1570 /6460 (20)	68/ 360 /1620 (19)	52/ 250 /1150 (18)	18/ 77 /230 (17)

Примечание. Расшифровка сокращенных названий метаболитов приведена в разделе “Материал и методика”; здесь и в табл. 3 и 4: n – общее число образцов, в скобках (n^+) – число образцов, содержащих микотоксин.

(49 нг/г), СТЕ (12 нг/г) и МФК (19 нг/г) приходились исключительно на “чистые” образцы, а образец с обрастаниями содержал ФУМ (280 нг/г). У *Chorda filum* семейства Chordaceae в единичных образцах найдены лишь СТЕ и ЭА в низких концентрациях (табл. 3).

Среди красных водорослей у *Odonthalia dentata* с частотой 64–100% определены СТЕ, ЦПК, МФК и ЭМО, реже выявляли ФУМ (36%) и еще

реже – АОЛ (9%) (табл. 4). В *Palmaria palmata*, *Devaleraea ramentacea* и *Phycodrys rubens* редко содержались АОЛ, ЦПК и ЭА, в *Ahnfeltia plicata* – МФК и ЭМО, а в *Porphyra* spp. обнаружены ЭА в единичных образцах на фоновом уровне. В *Coccolytus truncatus* микотоксины не найдены.

В части образцов зеленых водорослей *Ulva* spp. детектированы малые концентрации АОЛ, ЦПК и ЭА, а в *Cladophora rupestris* – ЗЕН и ЭА (табл. 4).

Таблица 3. Содержание (минимальное/среднее/максимальное, нг/г) и встречаемость (n^+) микотоксинов в талломах бурых водорослей семейств Laminariaceae, Chordariaceae и Chordaceae

Микотоксин	<i>Laminaria digitata</i> , $n = 17$	<i>Saccharina latissima</i> , $n = 25$	<i>Dictyosiphon foeniculaceus</i> , $n = 8$	<i>Chordaria flagelliformis</i> , $n = 8$	<i>Chorda filum</i> , $n = 20$
Т-2	—	—	12/16/23 (8)	—	—
ДОН	—	—	410/875/1350 (8)	76 (1)	—
ДАС	—	—	4120/6520/10230 (8)	150/190/250 (3)	—
ЗЕН	—	—	125/190/315 (8)	—	—
ФУМ	—	—	2000/2750/3430 (8)	280 (1)	—
АОЛ	—	—	320/635/1175 (8)	15/52/115 (8)	—
ОА	—	—	115/170/255 (8)	3/8/20 (7)	—
ЦИТ	—	—	94/285/560 (8)	31/49/98 (4)	—
СТЕ	—	—	64/140/270 (8)	11; 13 (2)	8; 10 (2)
АВ ₁	—	—	18/48/110 (8)	—	—
ЦПК	—	—	245/330/410 (8)	32/68/195 (5)	—
МФК	—	—	370/945/1995 (8)	16/19/25 (3)	—
ЭА	1; 1 (2)	1–2–5 (12)	105/385/1120 (8)	3/12/26 (8)	1/2/4 (5)
ЭМО	—	—	94/170/265 (8)	—	—
PR	—	—	3980/6660/12590 (8)	—	—
РОА	—	—	76/135/365 (8)	—	—

Примечание. Здесь и в табл. 4: “—” — микотоксин не обнаружен.

ОБСУЖДЕНИЕ

Недавно установлено, что лишайники и высшие сосудистые растения разных систематических групп из одного экотопа (и даже растущие в непосредственной близости) сохраняют специфические черты профиля токсичных метаболитов, свойственных свободно живущим микроскопическим грибам (Буркин, Кононенко, 2013; Кононенко, Буркин, 2018, 2019). Как показали полученные данные, аналогичное свойство характерно и для морских макрофитов.

Среди бурых водорослей у представителей рода *Fucus* при общем сходстве по компонентному составу наблюдались различия по частоте обнаружения отдельных микотоксинов. Для относящихся к этому же семейству видов *Ascophyllum nodosum* и *Pelvetia canaliculata* были характерны меньшие концентрации анализированных веществ, особенно низкие у *P. canaliculata*. Ранее было показано, что состав микобиоты фукусовых водорослей также зависит главным образом от таксономической принадлежности макрофитов (Бубнова, Кириеев, 2009; Коновалова, Бубнова, 2011). Оба вида семейства Laminariaceae — *Laminaria digitata* и *Saccharina latissima* не содержали микотоксинов, лишь спорадически у них выявляли фоновые концентрации ЭА. Среди представителей семейства Chordariaceae полный набор микотоксинов отмечен у *Dictyosiphon foeniculaceus*, хотя и в мень-

ших количествах, чем у фукусов, а у *Chordata flagelliformis* регулярно выявляли лишь АОЛ и ЭА. У *Chorda filum*, единственного доступного для исследования вида из семейства Chordaceae, микотоксины практически отсутствовали.

Красные водоросли также явно различались по числу выявленных компонентов (от 6 до 1) в ряду *Odonthalia dentata* > *Palmaria palmata* = *Devaleraea ramentacea* > *Phycodrys rubens* = *Ahnfeltia plicata* > *Porphyra* spp.; у *Coccotylus truncatus* микотоксины не обнаружены. Среди Chlorophyta *Ulva* spp. содержали АОЛ, ЦПК и ЭА, а у *Cladophora rupestris* обнаружены лишь ЗЕН и следы ЭА.

Таким образом, всем трем группам водорослей свойственны таксономические различия по встречаемости и содержанию микотоксинов. Как и в обитающих на суше лишайниках и травянистых растениях (Буркин, Кононенко, 2013; Кононенко, Буркин, 2018, 2019), в данных водных организмах формируются своеобразные комплексы микотоксинов — от крайне насыщенных до слабых и малочисленных. По-видимому, каждый организм по-своему реализует свои ресурсы в установлении отношений с токсинообразующими микромицетами — либо через доступность для заселения, либо через создание особых условий для их существования.

Представители семейств Laminariaceae (*L. digitata*, *S. latissima*) и Chordaceae (*C. filum*) не содер-

Таблица 4. Содержание (минимальное/среднее/максимальное, нг/г) и встречаемость (n^+) микотоксинов в талломах красных и зеленых водорослей

Микотоксин	Отдел Rhodophyta							Отдел Chlorophyta		
	<i>Odonthalia dentate</i> , $n = 11$	<i>Palmaria palmata</i> , $n = 21$	<i>Devaleraea ramentacea</i> , $n = 5$	<i>Phycodrys rubens</i> , $n = 3$	<i>Ahnfeltia plicata</i> , $n = 9$	<i>Porphyra</i> spp., $n = 5$	<i>Coccolylus truncates</i> , $n = 8$	<i>Ulva</i> spp., $n = 11$	<i>Cladophora ripustris</i> , $n = 5$	
Т-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
ДОН	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
ДАС	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
ЗЕН	–	–	–	–	–	–	–	–	12/12/13 (3)	
ФУМ	120/175/250 (4)	–	–	–	–	–	–	–	–	
АОЛ	19 (1)	23/28/36 (3)	18; 26 (2)	19 (1)	–	–	–	21/45/125 (5)	–	
ОА	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
ЦИТ	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
СТЕ	16/23/42 (7)	–	–	–	–	–	–	–	–	
АВ ₁	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
ЦПК	33/42/60 (9)	32/42/56 (4)	33 (1)	–	–	–	–	50/62/79 (6)	–	
МФК	22/32/50 (10)	–	–	–	20 (1)	–	–	–	–	
ЭА	–	1/4/12 (6)	3; 18 (2)	1/2/2 (3)	–	2 (1)	–	7/20/40 (5)	1; 1 (2)	
ЭМО	10/25/83 (11)	–	–	–	10 (1)	–	–	–	–	
PR	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
РОА	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

жали микотоксины, лишь иногда в макроводорослях выявляли фоновые концентрации ЭА или СТЕ. Возможно, рост токсигенных микромицетов в этих водорослях заторможен, блокирована их метаболическая активность или трансформированы биосинтетические пути, приводящие к метаболитам с измененной структурой. Проверка данных гипотез может стать интересным направлением научного поиска. Практически полное отсутствие микотоксинов подтверждено на трех сборах *L. digitata* и *S. latissima* в мае 2019 г. (Буркин и др., 2021), а также в августе 2019 и 2020 гг. В то же время подобное явление пока не обнаружено у высших растений и лишайников, что позволяет в будущем ориентировать исследования на большее разнообразие видов и другие ареалы обитания представителей семейств Laminariaceae и Chordaceae.

Микологи, изучающие макрофиты, отмечают, что слизь на поверхности водорослей может быть благоприятным субстратом для развития грибов, способствуя формированию специфических многокомпонентных микробных сообществ и изменению их видового состава (Бубнова, Киреев, 2009). В связи с этим интересен результат исследования образцов *C. flagelliformis*, когда более выраженная контаминация микотоксинами была отмечена в так называемых чистых талломах, а не в обросших.

Сведения, полученные нами для бурых водорослей *F. vesiculosus*, *A. nodosum* и *P. canaliculata*, и данные 2019 г. (Буркин и др., 2021) в целом совпадают. Однако объединение результатов за два года по нескольким точкам сбора привело к завышению показателей содержания микотоксинов, расширению диапазонов их концентраций и внесло ожидаемые коррективы в общую картину: меньшее, чем 100%, обнаружение метаболитов у *F. vesiculosus* и *P. canaliculata*. Варьирование количества микотоксинов у *F. vesiculosus* может быть обусловлено особенностями реакции вида на внешнее воздействие. Альтернативный путь адаптации на уровне мембранных липидов отмечен, в частности, при изучении устойчивости этого вида к химическому загрязнению и другим альтерирующим факторам — опреснению, отрицательной температуре и ультрафиолету (Немова, Шкляревич, 2009). В отличие от *A. nodosum*, произрастающего в относительно однородной среде, *P. canaliculata* обитает на камнях у приливной границы, с этим, предположительно, может быть связана изменчивость данного вида. Для более корректной оценки таких эффектов, вероятно, необходимы дальнейшие исследования с привлечением еще большей выборки анализируемых объектов.

Широкие диапазоны колебаний содержания микотоксинов, выявленные при обобщении данных по точкам сбора, могут быть свидетельством

участия продуцентов этих метаболитов в реакциях водорослей на совокупность внешних факторов. Исследования, проведенные в Кандалакшском заливе в августе 2005—2007 гг., показали, что условия обитания фукусовых водорослей (гидродинамический режим, тип берега) оказывают влияние на состав микобиоты (Бубнова, Киреев, 2009; Коновалова, Бубнова, 2011). Более того, для микромицетов известен феномен смещения биосинтеза токсичных метаболитов при изменении температуры, кислотности и солености ростовых сред (Merhej et al., 2011; Geisen et al., 2018). Ранее при изучении трех видов фукусовых водорослей из одной точки коэффициент вариации значений для однотипных образцов, как правило, не превышал 20% (Буркин и др., 2021). Напротив, у *P. canaliculata* резкое колебание количества микотоксинов было отмечено и при точечном сборе (Буркин и др., 2021), что подтверждает связь данного вида с ее супралиторальным обитанием. С полной определенностью судить о причинах различий содержания метаболитов “грибного” происхождения у водорослей семейств Fucaceae, Chordaceae, Chordariaceae и Laminariaceae, как и о факторах, вызывающих у *P. canaliculata* и *F. vesiculosus* значительное варьирование их количеств в зависимости от точки сбора, пока не представляется возможным. Вероятно, полученные результаты отражают совместное влияние комплекса биогенных и антропогенных факторов.

Роль вторичных метаболитов грибов многообразна, во многих случаях не очевидна и только в последнее время становится предметом подробных исследований. Установлено, что в растениях они активно участвуют во внутренних метаболических процессах и причастны к механизмам формирования их отношений с сообществами других организмов, выполнения функции сигналов для конкуренции и поддержания ассоциативных связей (Brakhage, 2013; Knox, Keller, 2015; Macheleidt et al., 2016). Однако для выяснения вклада вторичных метаболитов грибов в реакции организма-хозяина на многообразие воздействий глобального и локального значения, несомненно, требуются дальнейшие исследования. Морские местообитания в этом отношении мало изучены (Suryanarayanan, Johnson, 2014; Zhang et al., 2016), и каждый новый научный факт расширяет возможности для понимания механизмов регуляции биоценологических взаимодействий.

Из всего многообразия обследованных бурых, красных и зеленых водорослей виды *Fucus* имели наибольшую нагрузку микотоксинами. Данная информация, впервые полученная на столь обширном материале, безусловно, важна для дальнейшего изучения этой проблемы. С научной и практической точек зрения чрезвычайно важно располагать подобными сведениями и о других водорослях акватории Белого моря, а также о

высших растениях, повсеместно встречающихся в приморской полосе. Недавно подробно изучены ассоциированные сообщества микроорганизмов *Zostera marina* (см.: Ettinger, Eisen, 2020), которая служит основным нерестовым субстратом для беломорской сельди. Следует признать, что исследования роли микотоксинов, санитарно-значимых для водных экосистем, пока крайне малочисленны и посвящены в основном экотоксикологическим рискам от “эстрогенного фактора” зеараленона, появление которого в водоемах европейских стран и США связывают с близостью сельскохозяйственных угодий (Gromadzka et al., 2009; Maragos, 2012; Laranjeiro et al., 2018), и негативному действию фузариотоксинов на промысловых рыб (Кононенко и др., 2021).

Сочетанная множественная контаминация микотоксинами, которая установлена для ряда объектов растительного происхождения, пока не получила определенной интерпретации специалистов, занимающихся вопросами безопасности пищевой и кормовой продукции, однако рассматривается в числе первоочередных проблем, требующих разносторонней профессиональной оценки. Морские макроводоросли издавна служат объектом промысла и аквакультуры, используются в пищу, а также в качестве лекарственного и технического сырья. В связи с этим оценивается их потенциал как источников перспективных фармакологических субстанций и сорбентов (Vogolitsyn et al., 2017). В нашей стране водоросли прибрежных зон и отходы водорослей от экстракционной переработки служат сырьем при производстве кормовой водорослевой муки и крупки (ГОСТ 22455–77), а штормовые выбросы традиционно используются местным населением как удобрение, поэтому микотоксикологическая оценка этого биоресурса с побережий других морей по-прежнему актуальна.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания каких-либо исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бубнова Е.Н., Киреев Я.В. Сообщества грибов на талломах бурых водорослей рода *Fucus* в Кандалакшском заливе Белого моря // Микология и фитопатология. 2009. Т. 43. Вып. 5. С. 388–397.

Буркин А.А., Кононенко Г.П. Особенности накопления микотоксинов в лишайниках // Прикл. биохим. и микробиол. 2013. Т. 49. № 5. С. 522–530.

Буркин А.А., Кононенко Г.П., Георгиев А.А., Георгиева М.Л. Токсичные метаболиты микромицетов в бурых водорослях семейств Fucaceae и Laminariaceae из Белого моря // Биол. моря. 2021. Т. 47. № 1. С. 40–44.

Вишняков В.С. *Vaucheria coronata* Nordstedt, 1879 (Ochrophyta: Xanthophyceae) – новый для России вид водорослей из Белого моря // Биол. моря. 2021. Т. 47. № 2. С. 141–144.

Возжинская В.Б. Изучение экологии и распределения водорослей в Кандалакшском заливе Белого моря // Океанология. 1967. Вып. 6. С. 1108–1118.

ГОСТ 22455–77. Мука и крупка кормовая водорослевая. Технические условия.

ГОСТ 31653–2012. Корма. Метод иммуноферментного определения микотоксинов.

Иевлева Н.А. Водоросли-макрофиты островов Белого моря – Большой Соловецкий и Жижгинский // Актуальные вопр. соврем. науки. 2014. № 34. С. 8–19.

Коновалова О.П., Бубнова Е.Н. Грибы на бурых водорослях *Ascophyllum nodosum* и *Pelvetia canaliculata* в Кандалакшском заливе Белого моря // Микология и фитопатология. 2011. Т. 45. Вып. 3. С. 240–248.

Коновалова О.П., Бубнова Е.Н., Сидорова И.И. Биология *Stigmatidium ascophylli* – гриба-симбионта фукусовых водорослей в Кандалакшском заливе Белого моря // Микология и фитопатология. 2012. Т. 46. Вып. 6. С. 353–360.

Кононенко Г.П., Буркин А.А. Вторичные метаболиты микромицетов в растениях семейства Fabaceae рода *Trifolium* // Изв. РАН. Сер. биол. 2018. № 2. С. 150–157.

Кононенко Г.П., Буркин А.А. Вторичные метаболиты микромицетов в растениях семейства Fabaceae родов *Lathyrus*, *Vicia* // Изв. РАН. Сер. биол. 2019. № 3. С. 229–235.

Кононенко Г.П., Онищенко Д.А., Устюжанина М.И. Риски возникновения микотоксикозов рыб в условиях аквакультуры // Сельскохозяйств. биол. 2021. Т. 56. № 2. С. 261–278.

Максимова О.В., Мюге Н.С. Новые для Белого моря формы фукоидов (Fucales, Phaeophyceae): морфология, экология, происхождение // Ботан. журн. 2007. Т. 92. № 7. С. 965–986.

Немова Н.Н., Шкляревич Г.А. Экология водорослей-макрофитов карельской акватории Белого моря как объектов мариккультуры // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2009. № 9. С. 17–27.

Човган О.В., Малавенда С.С. Роль макрофитов как субстрата в формировании литоральных эпизооценозов Белого моря // Вестн. Мурман. гос. техн. ун-та. 2017. Т. 20. № 2. С. 390–400.

Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Parshina A.E. et al. Entero-sorption properties of Arctic brown algae fiber // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 11. P. 1819–1825.

Brakhage A.A. Regulation of fungal secondary metabolism // Nature Reviews Microbiol. 2013. V. 11. № 1. P. 21–32.

Ettinger C.L., Eisen J.A. Fungi, bacteria and oomycota opportunisticly isolated from the seagrass, *Zostera marina* // PLoS One. 2020. V. 15(7): e0236135.

Geisen R., Schmidt-Heydt M., Touhami N., Himmelsbach A. New aspects of ochratoxin A and citrinin biosynthesis

- in *Penicillium* // Curr. Opin. Food Sci. 2018. V. 23. P. 23–31.
- Gonçalves M.F.M., Vicente T.F.L., Esteves A.C., Alves A. Novel halotolerant species of *Emericellopsis* and *Parasarocladium* associated with macroalgae in an estuarine environment // Mycologia. 2020. V. 112. № 1. P. 154–171.
- Gromadzka K., Waškiewicz A., Goliński P., Świetlik J. Occurrence of estrogenic mycotoxin – zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content // Water Res. 2009. V. 43. P. 1051–1059.
- Knox B.P., Keller N.P. Key players in the regulation of fungal secondary metabolism // Biosynthesis and Molecular genetics of Fungal Secondary Metabolites. 2015. V. 2. P. 13–28.
- Laranjeiro C.S.M., Da Silva L.J.G., Pereira A.M.P.T. et al. The mycoestrogen zearalenone in Portuguese flowing waters and its potential environmental impact // Mycotoxin Res. 2018. V. 34. P. 77–83.
- Macheleidt J., Mattern D.J., Fischer J. et al. Regulation and role of fungal secondary metabolites // Ann. Rev. Genet. 2016. V. 50. P. 371–392.
- Maragos C.M. Zearalenone occurrence in surface waters in central Illinois, USA // Food Addit. Contam.: Part B. 2012. V. 5. № 1. P. 55–64.
- Merhej J., Richard-Forget F., Barreau C. Regulation of trichothecene biosynthesis in *Fusarium*: recent advances and new insights // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 91. P. 519–528.
- Raghukumar S. Fungi in Coastal and Oceanic Marine Ecosystems: Marine fungi. New York: Springer-Verlag. 2017. 383 p.
- Schulz B., Boyle C. The endophytic continuum // Mycological Research. 2005. V. 109. № 6. P. 661–686.
- Suryanarayanan T.S., Johnson J.A. Fungal endosymbionts of macroalgae: Need for enquiries into diversity and technological potential // Oceanography. 2014. V. 2. P. 119.
- Weidenbörner M. Encyclopedia of Food Mycotoxins. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2001. 294 p.
- Zhang P., Li X., Wang B.G. Secondary metabolites from the marine algal-derived endophytic fungi: Chemical diversity and biological activity // Planta Medica. 2016. V. 82. № 09/10. P. 832–842.
- Zuccaro A., Schoch C.L., Shatafora J.W. et al. Detection and identification of fungi intimately associated with the brown seaweed *Fucus serratus* // Appl. Environ. Microbiol. 2008. V. 74. № 4. P. 931–941.
- Zuccaro A., Schulz B., Mitchell J.I. Molecular detection of ascomycetes associated with *Fucus serratus* // Mycol. Res. 2003. V. 107. P. 1451–1466.
- Zuccaro A., Summerbell R.C., Gams W. et al. A new *Acremonium* species associated with *Fucus* spp., and its affinity with a phylogenetically distinct marine *Emericellopsis* clade // Stud. Mycol. 2004. V. 50. P. 283–297.

Mycotoxins in Macroalgae from the Velikaya Salma Strait of the Kandalaksha Gulf of the White Sea

G. P. Kononenko^a, A. A. Burkin^a, A. A. Georgiev^b, and M. L. Georgieva^{b, c}

^aSkryabin and Kovalenko All-Russian Research Institute of Experimental Veterinary Medicine Federal Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Moscow 123022, Russia

^bLomonosov Moscow State University, Moscow 119234, Russia

^cGause Institute of New Antibiotics, Moscow 119021, Russia

In brown, red and green algae collected in typical habitats in the Kandalaksha Bay of the White Sea, the content of a group of toxic metabolites characteristic of microscopic fungi of the genera *Fusarium*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Aspergillus*, etc. was determined using enzyme immunoassay. All 16 analyzed mycotoxins were found in brown algae of the family Fucaceae and in *Dictyosiphon foeniculaceus*, and *Chordaria flagelliformis* contained 10 mycotoxins, while *Chorda filum*, *Laminaria digitata*, and *Saccharina latissima* contained only ergot alkaloids and sterigmatocystin in background concentrations. Among red algae, mycotoxins were not detected only in *Coccotylus truncatus*; in other species, the number of mycotoxins components decreased from 6 to 1 in the order: *Odonthalia dentate* > *Palmaria palmata* = *Devaleraea ramentacea* > *Phycodrys rubens* = *Ahnfeltia plicata* > *Porphyra* spp. In green algae *Ulva* spp., alternariol, cyclopiazonic acid, and ergot alkaloids were detected, and zearalenone and traces of ergot alkaloids were detected in *Cladophora rupestris*.

Keywords: macroalgae, Ochrophyta, Rhodophyta, Chlorophyta, mycotoxins, enzyme immunoassay