

УДК (594.133:591.05)(262.5+262.54)

**СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ТКАНЯХ И РАКОВИНАХ ДВУСТВОРЧАТОГО МОЛЛЮСКА
ANADARA KAGOSHIMENSIS (ТОКУНАГА, 1906)
ИЗ ЧЁРНОГО И АЗОВСКОГО МОРЕЙ**

© 2024 г. Л. Л. Капранова, Ю. Д. Дикарева, С. В. Капранов, В. И. Рябушко

ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,

Севастополь, Российская Федерация

E-mail: lar_sa1980@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2024; после доработки 13.03.2024;
принята к публикации 27.08.2024; опубликована онлайн 09.09.2024.

В Чёрном и Азовском морях двустворчатый моллюск *Anadara kagoshimensis* является инвазивным и малоизученным видом. Моллюски — ценный объект промысла и марикультуры. В настоящее время мало сведений об особенностях содержания элементов в тканях и раковинах анадары, обитающей в этих морях. Цель данной работы — провести сравнительный анализ элементного состава тканей и раковин *A. kagoshimensis* Чёрного и Азовского морей. Элементный анализ проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. В работе приведены данные о концентрациях элементов в тканях и раковинах анадары из двух морей. Обнаружены значимые различия концентраций следующих элементов в анадаре из Чёрного и Азовского морей: K, Rb, Cs, Ca и Ba из семейства s-элементов; Al, Ga, Ge, P, As, Bi и Vg из числа p-элементов; Zn, V, Nb, Ta, Mo, Fe, Ir и Au из семейства d-элементов; Pr и Nd из числа f-элементов. Содержание элементов в тканях и раковинах *A. kagoshimensis* обусловлено не только составом морской воды, куда входят в основном s-элементы, но и адаптационными процессами в моллюсках, в которых преимущественно участвуют p- и d-элементы. В тканях анадары из Чёрного моря концентрации K, Rb и Cs достоверно выше, чем в тканях особей из Азовского моря, при этом концентрация K на один (Азовское море) или два порядка (Чёрное море) выше в тканях, чем в раковинах. В раковинах *A. kagoshimensis* из Чёрного моря содержание Ca достоверно выше. Раковины анадары из Чёрного моря прочнее. На фоне высокого содержания кальция в образцах тканей и раковин *A. kagoshimensis* из обоих морей зарегистрировано относительно низкое содержание фосфора. В тканях анадары из Чёрного моря концентрация P, Al, Ga и Bi, а также тяжёлых металлов (Pb и Cd) достоверно выше. Содержание токсичных элементов в анадаре из обоих морей не превышает предельно допустимых концентраций. Содержание Zn и Mo выше в тканях, Fe — в раковинах. В тканях *A. kagoshimensis* из Азовского моря концентрация Zn выше, чем в тканях особей из Чёрного моря. Концентрации редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb) выше в тканях анадары из обоих морей, чем в раковинах. В *A. kagoshimensis* из Азовского моря концентрации Pr и Nd значимо выше, чем в моллюске из Чёрного моря. Анадара способна концентрировать элементы в зависимости от их содержания в среде, поэтому концентрация элементов в моллюсках, принадлежащих к одному виду, в первую очередь зависит от биотопа.

Ключевые слова: двустворчатый моллюск *Anadara kagoshimensis*, концентрация химических элементов, масс-спектрометрия, Чёрное море, Азовское море

В Чёрном и Азовском морях двустворчатый моллюск *Anadara kagoshimensis* (Tokunaga, 1906) является инвазивным и малоизученным видом. Из-за благоприятных кормовых условий отмечен высокий темп роста анадары [Sahin et al., 2006]. Этот моллюск — ценный объект промысла и марикультуры; так, в Таиланде объём производства анадары достигает 80 млн тонн в год [Suwanjarat et al., 2009].

Известно, что содержание химических элементов в моллюсках обусловлено их биологией и генетикой [Wala et al., 2016]. Также на концентрацию химических элементов в раковинах и тканях влияет комплекс факторов: температура, солёность, качество и степень загрязнения воды и т. д. [Moniruzzaman et al., 2021]. При этом солёность считается одним из основных экологических параметров, изменяющих функциональное состояние животных [Deaton, 2009]. Так, концентрация редкоземельных элементов в морской воде зависит от глубины [Elderfield, 1988], а данные о содержании Се и Еи свидетельствуют о насыщении морской среды кислородом и питательными веществами [Kasper-Zubillaga et al., 2010; Webb, Kamber, 2002]. В мягких тканях мидий, собранных в Севастопольской бухте, концентрация большинства рассматриваемых элементов (54 из 72) зависела от места отбора проб [Kapranov et al., 2023].

Определение концентрации химических элементов в моллюсках отражает условия их обитания в разных биотопах. Химический состав мягких тканей характеризует кратковременное состояние окружающей среды, а содержание химических элементов в раковинах отражает условия всего жизненного цикла моллюсков [Ravera et al., 2007], поэтому при мониторинге загрязнения водной среды металлами раковины двустворчатых моллюсков имеют преимущества по сравнению с тканями [Pourang et al., 2014]. При этом раковины действуют как рецептор для некоторых металлов [Richardson et al., 2001]. В тканях и раковинах моллюсков могут концентрироваться разнообразные элементы, в том числе тяжёлые металлы, что позволяет использовать этих гидробионтов в качестве биоиндикаторов загрязнения окружающей среды [Hossen et al., 2014]. Так, исследования состава химических элементов мягких тканей *Anadara* spp. с побережья Вьетнама показали, что концентрации As, Sr, Mo, Sn и Pb в моллюсках из центральной прибрежной зоны имели более высокие значения, чем в особях из других изучаемых акваторий, что связано с разной антропогенной нагрузкой [Tu et al., 2011]. Концентрации микроэлементов находились в пределах безопасных уровней для потребления человеком. Известно, что сельское хозяйство и рыболовство обуславливают попадание тяжёлых металлов в морскую среду и влияют на биоту [Wijaya et al., 2019]. К настоящему времени имеется мало сведений о накоплении химических элементов в двустворчатом моллюске *A. kagoshimensis*, обитающем в Чёрном и Азовском морях. Цель данной работы — провести сравнительный анализ концентраций химических элементов в тканях и раковинах анадары из этих морей.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Объекты исследований — двустворчатый моллюск *A. kagoshimensis* из Чёрного и Азовского морей (рис. 1), собранный в период его относительной половой инертности, когда в клеточном составе гонад не происходит каких-либо изменений [Suwanjarat, 1999]. В работе использовано по 100 экз. моллюсков из каждого моря массой ($17,6 \pm 1,9$) г и длиной створок ($30,5 \pm 1,0$) мм. В Чёрном море анадару отбирали водолазы с коллекторов морской фермы в бухте Карантинная города Севастополя ($44^{\circ}61'83.46''N$, $33^{\circ}50'33.80''E$) в октябре 2022 г. Глубина отбора проб — 2–3 м. Температура воды составляла $+8^{\circ}C$, а солёность — 18 ‰. В Азовском море живых моллюсков собирали в выбросах сразу после шторма в бухте Татарская ($45^{\circ}26'51''N$, $35^{\circ}50'46''E$) в октябре 2022 г. Температура воды в море составляла $+15^{\circ}C$, солёность — 14,83 ‰. После механической очистки раковин от обрастаний моллюсков промывали в чистой морской воде, отобранной из среды обитания. Выстилающие обе створки ткани отделяли пластмассовым скальпелем и промокали фильтровальной бумагой. Ткани и раковины высушивали при $+105^{\circ}C$.



Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб

Fig. 1. Map of the study area

Количественный элементный анализ проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant MS Elite (Analytik Jena, Германия) с параметрами, приведёнными в работе [Капранов et al., 2021]. Всю лабораторную посуду выдерживали 24 ч в 2%-ном растворе очищенной азотной кислоты и промывали деионизированной водой. Предварительно высушенные биологические пробы минерализовали во фторопластовых пробирках путём мокрого сжигания в очищенной 65%-ной азотной кислоте, а затем разбавляли деионизированной водой, чтобы разбавление было в пределах $1000\text{--}2000\text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$ (в пересчёте на сухую массу). Калибровочные кривые строили по стандартным растворам многоэлементного стандарта IV-ICPMS-71A-C (Inorganic Ventures, США, $10\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$). Образцы контрольного материала (0,1 г) переваривали в особо чистой азотной кислоте и разбавляли деионизированной водой в соответствии с процедурой, описанной выше. Коэффициенты детерминации линейной регрессии для всех калибровочных графиков были не менее 0,998. Ошибка количественного определения при полуколичественном анализе ICP-MS составляет $< 50\%$ [Chen et al., 2008; Krzciuk, 2016]. Двухфакторный дисперсионный анализ проводили в программах PRIMER и PERMANOVA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Различия в содержании химических элементов в *A. kagoshimensis* из Чёрного и Азовского морей статистически значимы (табл. 1). К таким элементам относятся: K, Rb, Cs, Ca и Ba из семейства s-элементов; p-элементы Al, Ga, Ge, P, As, Bi и Br; d-элементы Zn, V, Nb, Ta, Mo, Fe, Ir и Au; f-элементы Pr и Nd. Эти различия обусловлены не только составом морской воды, куда преимущественно входят s-элементы, но и физиолого-биохимическими особенностями моллюсков. Известно, что именно p- и d-элементы, имеющие атомные номера от 24 до 33, участвуют в функционировании клеток морских организмов в качестве минорных компонентов белков, углеводов, липидов и ферментов [Takarina et al., 2013]. Изменения в химическом составе моллюсков также можно объяснить влиянием внутренних и внешних факторов [Osibona et al., 2009]. Неподвижный образ жизни и фильтрационный способ питания анадары требуют сравнительно небольших энергетических затрат. У этих моллюсков, очевидно, только два процесса связаны со значительным расходом энергии — размножение и линейный рост, поэтому во время нереста и роста концентрации элементов в тканях и раковинах анадары могут увеличиваться.

Таблица 1. Концентрация химических элементов в тканях и раковинах *Anadara kagoshimensis* (мкг·кг_{сух}⁻¹). Достоверные различия концентраций элементов ($p < 0,05$; $n = 10$): * — между тканями и раковинами анадары и в Чёрном, и в Азовском море; А или Ч — между тканями и раковинами моллюска или в Азовском море (А), или в Чёрном (Ч); Т — между тканями анадары из Чёрного и из Азовского моря; Р — между раковинами *A. kagoshimensis* из Чёрного и из Азовского моря

Table 1. Elemental concentration in *Anadara kagoshimensis* soft tissues and shells ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}_{\text{dw}}^{-1}$). The differences are significant ($p < 0.05$; $n = 10$): *, between soft tissues and shells of the mollusc from both the Black Sea and Sea of Azov; A or Ч, between soft tissues and shells of *A. kagoshimensis* from either the Sea of Azov (A), or the Black Sea (Ч); Т, between soft tissues of the clam from the Black Sea and Sea of Azov; P, between shells of *A. kagoshimensis* from the Black Sea and Sea of Azov

Элемент	Чёрное море		Азовское море	
	Ткани	Раковины	Ткани	Раковины
s-элементы				
Li ^{AP}	501 ± 379	812 ± 499	320 ± 290	14 ± 9
Be ^{*TP}	11 ± 5	6 ± 3	9 ± 8	8 ± 7
Na ^{*P}	12 178 992 ± 2 536 968	3 234 141 ± 288 151	13 146 503 ± 2 746 341	1 125 903 ± 273 410
Mg ^{*P}	2 875 832 ± 333 062	878 669 ± 668 271	2 503 012 ± 454 165	60 642 ± 15 355
K ^{*TP}	3 742 846 ± 474 396	83 002 ± 20 095	2 057 008 ± 227 175	29 845 ± 24 088
Ca ^{*TP}	8 311 674 ± 5 209 732	186 445 736 ± 21 517 954	25 067 443 ± 14 688 981	114 796 479 ± 7 733 846
Rb ^{*TP}	5 160 ± 1 083	509 ± 191	2 681 ± 322	67 ± 24
Str ^{*P}	56 665 ± 27 128	951 807 ± 113 927	117 496 ± 55 074	560 106 ± 51 275
Cs ^{*TP}	44 ± 16	70 ± 32	4,2 ± 3,9	2,6 ± 2,5
Ba ^{*TP}	12 768 ± 4 952	17 767 ± 4 834	4 786 ± 2 288	7 375 ± 3 547
p-элементы				
B ^{*TP}	14 713 ± 2 132	6 626 ± 2 093	11 754 ± 2 206	448 ± 363
Al ^{*TP}	173 714 ± 69 956	321 109 ± 113 933	44 931 ± 21 499	24 076 ± 7 625
Si ^{*P}	177 381 ± 38 679	298 780 ± 197 663	208 800 ± 54 020	30 776 ± 29 529
P ^{*TP}	4 845 357 ± 301 948	245 141 ± 72 786	3 777 277 ± 510 623	55 807 ± 10 943
Ga ^{*TP}	179 ± 24	59 ± 25	351 ± 61	14 ± 17
Ge ^{*TP}	499 ± 151	1 143 ± 275	807 ± 309	508 ± 261
As ^{*TP}	15 756 ± 2 543	1 583 ± 230	8 936 ± 1 505	2 756 ± 130
Se [*]	5 035 ± 1 729	1 425 ± 954	5 738 ± 1 125	682 ± 488
Br ^{*TP}	356 136 ± 126 346	176 248 ± 51 213	218 655 ± 44 940	23 736 ± 7 763
In ^{ЧТ}	3 ± 2,9	1,2 ± 0,8	0,7 ± 0,6	0,8 ± 0,5
Sn ^P	266 ± 185	311 ± 253	139 ± 94	9 ± 5
Sb ^{AP}	53 ± 25	57 ± 42	41 ± 10	12 ± 6
Te ^{ATP}	9 ± 6	10 ± 6	42 ± 19	23 ± 7
I ^{ЧTP}	31 028 ± 5 276	55 587 ± 17 313	10 552 ± 6 001	7 728 ± 1 904
Tl ^{ЧТ}	9 ± 3	2 ± 1	3 ± 2	2 ± 1,8
Pb ^{*TP}	1 526 ± 682	776 ± 213	650 ± 408	64 ± 39
Bi ^{*TP}	101 ± 80	100 ± 73	5 ± 3	1,3 ± 1,1
d-элементы				
Sc ^{ATP}	1 056 ± 374	945 ± 396	409 ± 80	66 ± 54
Ti ^{AP}	3 843 ± 1 266	4 885 ± 2 442	500 ± 200	2 000 ± 400
V ^{*TP}	3 433 ± 1 522	1 634 ± 508	4 227 ± 918	1 530 ± 407
Cr ^{TP}	9 906 ± 6 920	7 820 ± 4 605	2 115 ± 261	175 ± 97
Mn [*]	29 278 ± 10 694	35 069 ± 18 156	19 325 ± 10 248	22 933 ± 17 129
Fe ^{*TP}	293 751 ± 67 269	1 564 344 ± 325 172	1 216 741 ± 599 529	5 057 068 ± 2 329 125
Co ^{ЧP}	1 367 ± 976	2 195 ± 147	1 134 ± 283	1 083 ± 137
Ni ^{ЧTP}	4 635 ± 4 164	31 218 ± 4 999	10 943 ± 3 576	8 531 ± 2 079

Продолжение на следующей странице...

Элемент	Чёрное море		Азовское море	
	Ткани	Раковины	Ткани	Раковины
Cu ^{AP}	61 323 ± 20 518	74 990 ± 36 886	47 554 ± 15 261	14 424 ± 5 599
Zn ^{*TP}	115 934 ± 59 902	8 268 ± 8 851	181 026 ± 57 602	1 151 ± 649
Y ^{CT}	1 549 ± 1 212	215 ± 81	608 ± 144	144 ± 48
Zr ^{TP}	312 ± 140	345 ± 155	107 ± 48	56 ± 25
Nb ^{*TP}	9 ± 3	25 ± 19	6 ± 3	3 ± 2
Mo ^{*TP}	2 239 ± 1 645	1 008 ± 704	971 ± 285	55 ± 35
Ru ^{CP}	1 ± 0,5	8 ± 3	2,2 ± 1,7	3 ± 2
Rh ^{*P}	28 ± 8	163 ± 42	43 ± 14	134 ± 11
Pd ^{*T}	191 ± 57	1 193 ± 379	596 ± 107	1 058 ± 100
Ag	780 ± 448	588 ± 252	815 ± 243	569 ± 465
Cd ^{*T}	15 290 ± 10 450	192 ± 114	6 183 ± 2 524	147 ± 59
La ^Ч	1 076 ± 1 002	284 ± 113	759 ± 187	231 ± 153
Hf ^{AT}	7 ± 3	4 ± 2	12 ± 9	2 ± 1,5
Ta ^{*TP}	1 ± 0,5	0,3 ± 0,2	5 ± 4	0,6 ± 0,4
W ^{AP}	152 ± 134	73 ± 31	64 ± 17	7 ± 4
Re ^{AT}	0,6 ± 0,3	0,6 ± 0,3	1,3 ± 0,5	0,3 ± 0,2
Os ^{AT}	2 ± 1,5	1,6 ± 1,2	20 ± 14	1,9 ± 0,5
Ir ^{*TP}	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,04	1,2 ± 1,1	0,2 ± 0,1
Pt ^A	3 ± 2	3 ± 2	5,4 ± 5,3	1,1 ± 0,8
Au ^{*TP}	15 ± 3	21 ± 6	172 ± 86	2 ± 1
Hg [*]	160 ± 90	20 ± 11	193 ± 59	11 ± 6
f-элементы				
Ce ^{*T}	736 ± 490	184 ± 76	1 100 ± 293	473 ± 308
Pr ^{*TP}	85 ± 66	22 ± 8	158 ± 39	52 ± 34
Nd ^{*TP}	384 ± 239	89 ± 32	662 ± 142	200 ± 121
Sm ^{*T}	65 ± 46	19 ± 7	126 ± 31	32 ± 21
Eu ^A	27 ± 15	16 ± 5	32 ± 13	15 ± 9
Gd ^{*T}	84 ± 63	19 ± 6	160 ± 45	38 ± 24
Tb ^{*T}	13 ± 9	3 ± 1	21 ± 9	4 ± 3
Dy [*]	61 ± 45	15 ± 5	88 ± 22	15 ± 11
Ho [*]	11 ± 8	3 ± 1	9 ± 3	2 ± 1
Er [*]	33 ± 23	8 ± 3	44 ± 14	7 ± 6
Tm ^{CT}	5 ± 3	1 ± 0,5	1,2 ± 1,1	0,7 ± 0,6
Yb ^{*T}	19 ± 12	6 ± 2	29 ± 10	7 ± 5
Lu ^{CT}	4 ± 3	1 ± 0,4	1 ± 0,9	1 ± 0,7
Th	90 ± 68	84 ± 60	45 ± 35	91 ± 82
U ^{*T}	51 ± 16	75 ± 25	122 ± 18	72 ± 17

S-элементы распределены в анадаре по-разному (табл. 1). Отмечены значимые различия концентраций K, Ca, Ba, Rb и Cs между тканями и раковинами моллюсков и из Чёрного, и из Азовского моря. В тканях анадары из Чёрного моря концентрации K, Rb и Cs достоверно выше, чем в тканях *A. kagoshimensis* из Азовского моря, что связано с уровнем растворённых питательных веществ в этих водоёмах. В Чёрном море существует особый тип прибрежных течений, называемый апвеллингом. В областях апвеллинга наблюдается более высокая биологическая продуктивность за счёт возвращения в поверхностные воды питательных веществ с морского дна. Rb и Cs, скорее всего, замещают K в изоморфном ряду его соединений. K играет ведущую роль в образовании мембранного потенциала клеток, поэтому концентрация K на один (Азовское море)

или два порядка (Чёрное море) выше в тканях, чем в раковинах моллюсков. Также К может влиять на толщину панцирей моллюсков; дефицит К приводит к уменьшению толщины створок [Elegbede et al., 2023]. Таким образом, раковины анадары из Чёрного моря более прочные. Этот факт следует учитывать при переработке тканей и створок в пищевые добавки, корма для животных, минеральные удобрения и т. п.

В раковинах анадары из Чёрного и Азовского морей отмечено относительно высокое содержание Ca, Na, Mg и Sr. Именно эти элементы и их соединения формируют раковины моллюсков. В раковинах *A. kagoshimensis* из Чёрного моря содержание Ca достоверно выше, чем из Азовского моря. Чем твёрже раковина моллюска, тем выше содержание Ca [Dickson, 2013]. Na_2CO_3 и другие соединения Na обладают связывающими и увлажняющими свойствами, регулируют pH, придают раковине способность к склеиванию и образованию компактной структуры. В нашем исследовании на фоне относительно высокого содержания Ca в тканях и раковинах *A. kagoshimensis* отмечено низкое содержание фосфора; это было установлено и для *Anadara senilis* из Гвинеи [Elegbede et al., 2023].

Концентрация Li в раковинах анадары из Азовского моря на порядок ниже, чем в раковинах гидробионта из Чёрного моря. В природные источники Li попадает из грунта, его содержание в подземных водах находится в строгом соответствии с его содержанием в тех породах, по которым они циркулируют [von Strandmann, 2020].

Между содержанием **p-элементов** в тканях *A. kagoshimensis* обнаружены значимые различия (табл. 1). Концентрация P в тканях моллюсков из Чёрного моря, отобранных из подвесных садков мидийно-устричной фермы, выше, чем у анадары из Азовского моря, что может свидетельствовать о более интенсивном метаболизме у гидробионтов, обитающих в Чёрном море. В толще воды *A. kagoshimensis* растёт лучше, чем в донных поселениях [Acarli et al., 2012]. Al способен образовывать нерастворимые соединения с P [Haynes, Mokolobate, 2001]; соответственно, концентрация Al значимо выше в тканях анадары из Чёрного моря. Алюминий принято считать токсичным элементом [Toxicological Profile for Lead, 2020].

В тканях *A. kagoshimensis* из Чёрного моря концентрация Ga и Bi выше, чем у особей из Азовского моря. Наличие Ga в воде связано с антропогенной нагрузкой, и он не играет существенной биологической роли в жизни гидробионтов. Более высокое содержание Bi в тканях моллюска из Чёрного моря может быть обусловлено большей солёностью черноморской воды.

В раковинах анадары из Чёрного моря содержание P, S, Cl, Pb, Al, Ge, Br, V, Si, Sn, I, Bi и Sb достоверно выше, чем у моллюсков из Азовского моря (табл. 1). Вероятно, раковины способны концентрировать элементы в зависимости от их содержания в биотопах, что указывает на непостоянство элементного состава как раковин, так и тканей анадары.

A. kagoshimensis может служить биоиндикатором загрязнения среды тяжёлыми металлами. Концентрации Pb и Cd в тканях и раковине значимо различаются у анадары из Чёрного и Азовского моря (табл. 1). В целом содержание токсичных элементов в моллюске из обоих морей ниже предельно допустимых концентраций, установленных требованиями ТР ТС 021/2011 [2011]: Pb — 10,0; Cd — 2,0; Hg — 0,2 мг·кг⁻¹. Основными источниками Pb в морской среде являются ливневые стоки из внутренних районов и поступление сточных вод с суши [El-Sorogy, Youssef, 2015; El-Sorogy et al., 2012; Peters et al., 1997]. Высокие концентрации тяжёлых металлов Pb, Cd и Hg представляют угрозу для моллюсков [Dabwan, Taufiq, 2016; Isoni, Maulida, 2022].

Концентрации **d-элементов**, например Zn и Mo, выше в тканях, а Fe — в раковинах анадары (табл. 1). Железо играет важную роль в метаболизме моллюсков [El-Sorogy et al., 2013]. Fe равномерно концентрируется во внешнем органическом слое раковины — периостракуме — и распределяется по арагонитовым слоям [Duncan et al., 2009]. В тканях *A. kagoshimensis* из Азовского моря концентрация Zn выше, чем у особей из Чёрного моря. Цинк входит в число 90 ферментов,

участвующих в метаболизме животных, и является незаменимым микроэлементом для всех живых организмов [Astuti et al., 2022]. Содержание Zn в гидробионтах выше, чем в наземных организмах. Zn концентрируется в тканях гидробионтов в виде нерастворимых металлических включений или в связанном виде с макромолекулами [Pourang et al., 2014].

Сведений о содержании редкоземельных элементов в морской среде, их накоплении в живых организмах и влиянии на биоту крайне мало. Различия в концентрациях редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Yb) между моллюсками из Чёрного и Азовского морей очевидны (табл. 1). В среднем их содержание выше в тканях анадары, чем в раковинах. Только концентрации Pr и Nd значительно различаются в тканях и раковинах, а также между тканями и раковинами *A. kagoshimensis* как в Чёрном море, так и в Азовском. В моллюске из Азовского моря содержание Pr и Nd выше. Как и многие другие редкоземельные металлы, элементарные Pr и Nd не играют значительной биологической роли в живых организмах. Их содержание может быть связано с разной антропогенной нагрузкой на исследуемые акватории. Моллюски рода *Anadara* — фильтраторы, поэтому концентрация редкоземельных элементов, как правило, выше в тканях, чем в раковинах. В организм моллюсков эти элементы могут попадать вместе с бактериями. Так, показано, что бактерии обладают способностью аккумулировать металлы и, соответственно, влиять на процесс их водной миграции [Beveridge, Doyle, 1989].

Заключение. Содержание химических элементов в тканях и раковинах моллюсков зависит прежде всего от условий среды обитания. При этом различия концентраций обусловлены не только составом морской воды, куда преимущественно входят s-элементы, но и адаптационными физиологическими процессами у моллюсков, поскольку в данной работе больше всего статистически значимых различий выявлено среди p- и d-элементов. Именно p- и d-элементы участвуют в функционировании клеток организмов в качестве минорных компонентов белков, углеводов, липидов и ферментов. Моллюски потребляют макро- и микроэлементы из воды и аккумулируют их в тканях и раковинах, приспосабливаясь к условиям обитания, в том числе к солёности. Содержание элементов в тканях и раковинах *Anadara kagoshimensis* непостоянно, роль тех или иных элементов в физиологических процессах может возрастать в зависимости от физиологического состояния животных. Не все элементы, накапливающиеся в тканях и раковинах, являются эссенциальными. Процесс накопления элементов тесно связан с антропогенной нагрузкой на акваторию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-24-00494 (<https://rscf.ru/project/23-24-00494/>).

Благодарность. Авторы выражают благодарность С. В. Щурову и к. б. н. В. А. Тимофееву (ФИЦ ИнБЮМ) за помощь в отборе проб моллюсков. ICP-MS-анализ выполнен в ЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. ТР ТС 021/2011. *Технический регламент Таможенного союза о безопасности пищевой продукции*. Москва : Госстандарт России, 2011. 242 с. [TR TS 021/2011. *Tekhnicheskii reglament Tamozhennogo soyuza o bezopasnosti pishchevoi produktsii*. Moscow : Gosstandart Rossii, 2011, 242 p. (in Russ.)]
2. Acarli S., Lok A., Yigitkurt S. Growth and survival of *Anadara inaequalis* (Bruguere, 1789) in Sufa Lagoon, Izmir, Turkey. *Israeli Journal of Aquaculture – Bamidgah*, 2012, vol. 64, art. no. 691 (7 p.). <https://doi.org/10.46989/001c.20623>
3. Astuti P., Putra M. N. P., Shiddiq M. F. A., Yuneldi R. F., Airin C. M., Sarmin S. The potency of *Anadara nodifera* shell as natural testosterone booster for male canary (*Seriunus canaria*). *HAYATI Journal of Biosciences*, 2022, vol. 29, no. 1, pp. 107–113. <https://doi.org/10.4308/hjb.29.1.107-113>

4. Beveridge T. J., Doyle R. J. *Metal Ions and Bacteria*. New York : John Wiley & Sons, 1989, 461 p.
5. Chen H., Dabek-Zlotorzynska E., Rasmussen P. E., Hassan N., Lanouette M. Evaluation of semi-quantitative analysis mode in ICP-MS. *Talanta*, 2008, vol. 74, iss. 5, pp. 1547–1555. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.037>
6. Dabwan A. H., Taufiq M. Bivalves as bio-indicators for heavy metals detection in Kuala Kemaman, Terengganu, Malaysia. *Indian Journal of Science and Technology*, 2016, vol. 9, iss. 9, pp. 1–6. <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i9/88708>
7. Deaton L. E. Osmotic and ionic regulation in molluscs. In: *Osmotic and Ionic Regulation. Cells and Animals* / D. H. Evans (Ed.). Boca Raton ; London ; New York : CRC Press, 2009, chap. 4, pp. 107–134. <https://doi.org/10.1201/9780849380525>
8. Dickson U. J. Mineral composition of shells of some animals found in the Niger Delta region of Nigeria. *African Journal of Food Science Research*, 2013, vol. 2, iss. 6, pp. 7–13.
9. Duncan E., Mutvei H., Göransson P., Mörth C.-M., Schöne B. R., Whitehouse M. J., Elfman M., Baden S. P. Using ocean quahog (*Arctica islandica*) shells to reconstruct palaeoenvironment in Öresund, Kattegat and Skagerrak, Sweden. *International Journal of Earth Sciences*, 2009, vol. 98, iss. 1, pp. 3–17. <https://doi.org/10.1007/s00531-008-0348-6>
10. Elderfield H. The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1988, vol. 325, iss. 1583, pp. 105–126. <https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0046>
11. Elegbede I., Lawal-Are A., Favour O., Jolaosho T., Goussanou A. Chemical compositions of bivalves shells: *Anadara senilis*, *Crassostrea gasar*, and *Mytilus edulis* and their potential for a sustainable circular economy. *Discover Applied Sciences*, 2023, vol. 5, iss. 1, art. no. 44 (12 p.). <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05267-7>
12. El-Sorogy A., El Kammar A., Ziko A., Aly M., Nour H. Gastropod shells as pollution indicators, Red Sea coast, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 2013, vol. 87, pp. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2013.08.004>
13. El-Sorogy A. S., Mohamed M. A., Nour H. E. Heavy metals contamination of the Quaternary coral reefs, Red Sea coast, Egypt. *Environmental Earth Sciences*, 2012, vol. 67, iss. 3, pp. 777–785. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1535-0>
14. El-Sorogy A. S., Youssef M. Assessment of heavy metal contamination in intertidal gastropod and bivalve shells from central Arabian Gulf coastline, Saudi Arabia. *Journal of African Earth Sciences*, 2015, vol. 111, pp. 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.07.012>
15. Haynes R., Mokolobate M. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: A critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2001, vol. 59, iss. 1, pp. 47–63. <https://doi.org/10.1023/A:1009823600950>
16. Hossen F. M., Hamdan S., Rahman R. M. Cadmium and lead in blood cockle (*Anadara granosa*) from Asajaya, Sarawak, Malaysia. *The Scientific World Journal*, 2014, vol. 2014, art. no. 924360 (4 p.). <https://doi.org/10.1155/2014/924360>
17. Isoni W., Maulida N. Accumulation of heavy metals Pb and Hg in feather shells (*Anadara antiquata*) in Lekok coastal waters, Pasuruan Regency. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2022, vol. 1036, art. no. 012091 (4 p.). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1036/1/012091>
18. Kapranov S. V., Karavantseva N. V., Bobko N. I., Ryabushko V. I., Kapranova L. L. Sex- and sexual maturation-related aspects of the element accumulation in soft tissues of the bivalve *Mytilus galloprovincialis* Lam. collected off coasts of Sevastopol (southwestern Crimea, Black Sea). *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, iss. 17, pp. 21553–21576. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12024-z>
19. Kapranov S. V., Kozintsev A. F., Bobko N. I., Ryabushko V. I. Elements in soft tissues of the young Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lam. 1819 collected in Sevastopol Bay (Crimea, Black Sea): Effects of age, sex, location, and principal morphometric parameters. *Animals*, 2023, vol. 13, iss. 12, art. no. 1950 (22 p.). <https://doi.org/10.3390/ani13121950>
20. Kasper-Zubillaga J. J., Rosales-Hoz L., Bernal J. P. Rare earth elements in corals from the Isla de Sacrificios Reef, Veracruz, Mexico.

- Geochemistry*, 2010, vol. 70, iss. 1, pp. 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2009.09.001>
21. Krzciuk K. Intelligent analysis of samples by semi-quantitative inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) technique: A review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2016, vol. 46, iss. 4, pp. 284–290. <https://doi.org/10.1080/10408347.2015.1053106>
 22. Moniruzzaman M., Lee S., Park Y., Min T. S., Bai S. C. Evaluation of dietary selenium, vitamin C and E as the multi-antioxidants on the methylmercury intoxicated mice based on mercury bioaccumulation, antioxidant enzyme activity, lipid peroxidation and mitochondrial oxidative stress. *Chemosphere*, 2021, vol. 273, art. no. 129673 (10 p.). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129673>
 23. Osibona A. O., Kusemiju K., Akande G. R. Proximate composition and fatty acids profile of the African catfish *Clarias gariepinus*. *ActaSATECH Journal of Life and Physical Sciences*, 2009, vol. 3, iss. 1, pp. 89–94.
 24. Peters E. C., Gassman N. J., Firman J. C., Richmond R. H., Power E. A. Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, vol. 16, iss. 1, pp. 12–40. <https://doi.org/10.1002/etc.5620160103>
 25. Pourang N., Richardson C. A., Chenery S. R. N., Nasrollahzede H. Assessment of trace elements in the shell layers and soft tissues of the pearl oyster *Pinctada radiata* using multivariate analyses: A potential proxy for temporal and spatial variations of trace elements. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, vol. 186, iss. 4, pp. 2465–2485. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3553-0>
 26. Ravera O., Beone G. M., Trincherini P. R., Riccardi N. Seasonal variations in metal content of two *Unio pictorum* *mancus* (Mollusca, Unionidae) populations from two lakes of different trophic state. *Journal of Limnology*, 2007, vol. 66, no. 1, pp. 28–39. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2007.28>
 27. Richardson C. A., Chenery S. R. N., Cook J. M. Assessing the history of trace metal (Cu, Zn, Pb) contamination in the North Sea through laser ablation ICP-MS of horse mussel *Modiolus modiolus* shells. *Marine Ecology Progress Series*, 2001, vol. 211, pp. 157–167. <https://doi.org/10.3354/meps211157>
 28. Sahin C., Düzgüneş I. E., Okumuş I. Seasonal variations in condition index and gonadal development of the introduced blood cockle *Anadara inaequivalvis* (Bruguiere, 1789) in the southeastern Black Sea coast. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2006, vol. 6, no. 2, pp. 155–163.
 29. Suwanjarat J. Ultrastructure of the spermatogenesis of the cockle *Anadara granosa* L. (Bivalvia: Arcidae). *Helgoland Marine Research*, 1999, vol. 53, pp. 85–91. <https://doi.org/10.1007/PL00012143>
 30. Suwanjarat J., Pituksalee C., Thongchai S. Reproductive cycle of *Anadara granosa* at Pattani Bay and its relationship with metal concentrations in the sediments. *Songklanakarinn Journal of Science and Technology*, 2009, vol. 31, no. 5, pp. 471–479.
 31. Takarina N. D., Bengen D. G., Sanusi H. S., Riani E. Geochemical fractionation of copper (Cu), lead (Pb), and zinc (Zn) in sediment and their correlations with concentrations in bivalve mollusc *Anadara indica* from coastal area of Banten Province, Indonesia. *International Journal of Marine Science*, 2013, vol. 3, no. 30, pp. 238–243.
 32. *Toxicological Profile for Lead* / US Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Washington, DC : US Department of Health and Human Services, 2020, 530 p.
 33. Tu N. P. C., Ha N. N., Agusa T., Ikemoto T., Tuyen B. C., Tanabe S., Takeuchi I. Trace elements in *Anadara* spp. (Mollusca: Bivalva) collected along the coast of Vietnam, with emphasis on regional differences and human health risk assessment. *Fisheries Science*, 2011, vol. 77, iss. 6, pp. 1033–1043. <https://doi.org/10.1007/s12562-011-0410-3>
 34. von Strandmann P. A. E. P., Kasemann S. A., Wimpenny J. B. Lithium and lithium isotopes in Earth's surface cycles. *Elements*, 2020, vol. 16, no. 4, pp. 253–258. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.4.253>
 35. Wala C., Hart A. I., Babatunde B. B., Zabbey N. Assessment of human health risk from heavy metal loads in freshwater clam, *Ergeria radiata*, from the Nun River, Niger Delta, Nigeria. *Journal of Environment and Earth Science*, 2016, vol. 6, no. 9, pp. 10–20.
 36. Webb G. E., Kamber B. S. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites:

- A new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 64, iss. 9, pp. 1557–1565. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00400-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00400-7)
37. Wijaya W. A., Yulianto B., Setyati W. A. Study of the impact of heavy metal (Cd, Pb and Hg) contamination in Wedung waters, Demak on *Anadara granosa* (Linnaeus, 1758). *International Journal of Applied Environmental Sciences*, 2019, vol. 14, no. 5, pp. 461–473.

**THE ELEMENT CONTENTS IN SOFT TISSUES AND SHELLS
OF THE BIVALVE *ANADARA KAGOSHIMENSIS* (TOKUNAGA, 1906)
FROM THE BLACK SEA AND SEA OF AZOV**

L. Kapranova, J. Dikareva, S. Kapranov, and V. Ryabushko

A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russian Federation
E-mail: lar_sa1980@mail.ru

In the ecosystems of the Black Sea and Sea of Azov, the invasive bivalve mollusc *Anadara kagoshimensis* is a poorly studied species. This clam is a valuable object in fishery and mariculture. Currently, there is little information about the element contents in soft tissues and shells of the mollusc living in these two seas. The aim of this work is comparative analysis of the elemental composition of *A. kagoshimensis* from the Black Sea and Sea of Azov. The elemental analysis was carried out using inductively coupled plasma mass spectrometry. The study presents data on the elemental contents in soft tissues and shells of this clam from the two seas. Noticeable differences in contents of elements were found between the sampling areas. These elements include: K, Rb, Cs, Ca, and Ba from the s-element family; the p-elements Al, Ga, Ge, P, As, Bi, and Br; the d-block elements Zn, V, Nb, Ta, Mo, Fe, Ir, and Au; and the f-block elements Pr and Nd. The elemental composition of *A. kagoshimensis* is determined not only by the composition of seawater, which contains mainly s-elements, but also by mollusc adaptation processes in which p- and d-elements are predominantly involved. In soft tissues of the clam from the Black Sea, concentrations of K, Rb, and Cs are significantly higher than in tissues of *A. kagoshimensis* from the Sea of Azov, while the concentration of K is one (the Sea of Azov) to two orders of magnitude (the Black Sea) higher in soft tissues than in shells. In shells of the clam inhabiting the Black Sea, Ca content is significantly higher, and these shells are stronger. Against the high calcium content, relatively low phosphorus content is noted in samples of soft tissues and shells from both seas. In soft tissues of *A. kagoshimensis* from the Black Sea, the contents of P, Al, Ga, Bi, and some heavy metals (Pb and Cd) are significantly higher. The contents of toxic elements in the mollusc from both seas do not exceed the maximum permissible levels. Zn and Mo are accumulated in soft tissues, and Fe is more concentrated in shells. In soft tissues of *A. kagoshimensis* from the Sea of Azov, Zn content is higher than in this clam from the Black Sea. Rare earth elements (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb) are more concentrated in soft tissues of the mollusc from both seas than in shells, with Pr and Nd contents in specimens from the Sea of Azov being significantly higher than in those from the Black Sea. *Anadara* is capable of concentrating elements depending on their contents in the environment; therefore, the element accumulation in individuals of the same species is primarily a function of the biotope conditions.

Keywords: *Anadara kagoshimensis*, chemical element concentrations, mass spectrometry, Black Sea, Sea of Azov