КАЧЕСТВО И ОХРАНА ВОД, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

УДК 595.371(574.5+550.47)

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ АМФИПОД ЛИТОРАЛЬНОЙ ЗОНЫ 03. БАЙКАЛ¹

© 2017 г. Н. Н. Куликова*, И. В. Механикова, Е. П. Чебыкин,

Е. В. Воднева, О. А. Тимошкин, А. Н. Сутурин

Лимнологический институт Сибирского отделения РАН 664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3 *E-mail: kulikova@lin.irk.ru Поступила в редакцию 13.09.2016 г.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой определен элементный состав 19 видов амфипод, большинство из которых широко распространены на каменистой литорали оз. Байкал. Установлено, что в составе амфипод преобладают Ca > P \ge S > K \ge Na > Cl > Mg > Sr \ge Br \ge Si. Содержание всех определяемых элементов в амфиподах превосходит концентрацию элементов в водной среде. В наибольшей степени относительно элементного состава воды амфиподы концентрируют P > Br > Cu > Zn > Cd, по сравнению с элементным составом каменного субстрата — Br > P \ge I > Ca > S > Cl \ge As > Sr. Содержание Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, Hg в 2003–2006 гг. в амфиподах каменистой литорали Байкала не превышало содержания этих элементов в амфиподах из относительно незагрязненных и слабозагрязненных водных экосистем. Полученные результаты могут быть использованы в качестве фоновых значений при экологическом мониторинге.

Ключевые слова: оз. Байкал, литоральная зона, амфиподы, химический элементный состав, концентрационная функция.

DOI: 10.7868/S0321059617030129

Формирование элементного состава живых организмов, их концентрационная функция неразрывно связаны с содержанием химических элементов в среде их обитания [23, 48]. Поглощая и накапливая необходимые макро- и микроэлементы, байкальские гидробионты участвуют в формировании элементного состава воды литорали (мелководной зоны), которая распространяется от уреза воды до 20 м [3, 11–13]. Каменистая литораль – самая богатая зона по количеству видов растений и животных, их плотности и биомассе [4, 8, 12, 13]. Одна из доминирующих групп бентоса в этой зоне – амфиподы, их плотность может достигать 6–8 тыс. экз/м² [10, 13, 15].

Бентосные беспозвоночные получают химические элементы в основном с пищей, вместе с ней нередко поглощаются мелкодисперсные компоненты донных отложений (ДО), а также вода с растворенными и взвешенными формами соединений элементов [41]. Большинство байкальских амфипод питаются любым органическим материалом растительного и животного происхождения, как правило, с примесью минеральных частиц, детрита и обломков губочных спикул [21, 43]. В химическом составе ракообразных небольшую долю составляют макро- и микроэлементы инертных частиц, сорбированных поверхностью экзоскелета [49]. В составе тканей водных беспозвоночных наряду с биофильными всегда присутствуют элементы Cd, Hg, Ag, Pb, токсичные для организмов даже в невысоких концентрациях [23]. Некоторые металлы (Fe, Mn, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb) накапливаются в экзоскелете и удаляются вместе с линочными шкурками (экзувиями) [38, 42].

Составляя основу пищевого рациона многих видов байкальских рыб [33, 34], амфиподы для них — источник необходимых макро- и микроэлементов. Погибшие амфиподы и их экзувии, содержащие широкий спектр химических элементов, — постоянный компонент береговых скоплений детрита [31].

Донные беспозвоночные могут служить объективным биогеохимическим индикатором загрязнения придонных вод и ДО [35], а химический элементный состав бентосных организмов отражает биодоступность микроэлементов в местах обитания [42]. В настоящее время в связи с

¹ Работа выполнена в рамках госбюджетных тем "Влияние изменяющихся природных и антропогенных факторов на биогеохимические процессы на каменистой литорали Байкала (0345-2016-0010)" и "Крупномасштабные изменения в экологии и биоразнообразии сообществ прибрежной зоны озера Байкал: междисциплинарное исследование, выявление причин, прогноз развития (0345-2016-0009)".



Рис. 1. Схема расположения трансект отбора проб. – м. Березовый, 2 – бух. Бол. Коты, 3 – бух. Бирхин. 4 – прол. Ольхонские Ворота. 5 – м. Ижимей, 6 – о. Большой Ушканий.

усилением антропогенного загрязнения прибрежной зоны Байкала [57] данные об элементном составе амфипод, собранных в условиях природного биогеохимического фона, особенно необходимы. В течение последних 5-6 лет во многих прибрежных районах озера наблюдается аномально высокое развитие нитчатой водоросли рода Spirogyra, массовое заболевание и гибель эндемичных байкальских губок (от 30 до 100%), обрастание поврежденных губок цианобактериями рода Phormidium [57]. Опубликованные ранее данные по элементному составу амфипод оз. Байкал могут быть использованы в качестве фоновых значений, но они малочисленны, фрагментарны и охватывают ограниченное число видов [5, 6, 14, 20, 24, 28, 29, 55].

Цель настоящей работы – определить уровень накопления химических элементов в байкальских эндемичных амфиподах разных жизненных форм, собранных в фоновых природных биогеохимических условиях, выявить элементы, концентрируемые амфиподами литорали в наибольшей степени, выбрать перспективные для биомониторинга виды.

ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ 2017 том 44 Nº 3

не растворившийся осадок (до 5% массы пробы). Jena при увеличении ×50-640. Поверхность экзоскелета амфипод исследована методом скани-

Образцы горных пород после сбора амфипод и удаления обрастаний очищали от выветрелой поверхности и проводили морфологическое и петрографическое описание. Для определения элементного состава усредненные образцы однотипных горных пород измельчали до частиц размером 1-3 мм на щековой дробилке "Pulverisette 1" ("FRITSCH", Германия), методом квар-

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом исследований послужили 19 видов амфипод, собранных в литорали Южного и Среднего Байкала, акватории островов Ольхон и Большой Ушканий (рис. 1; табл. 1). Для ДО этих районов характерны валунно-галечные и галечно-песчаные грунты. Имеются значительные выходы коренных горных пород [11].

Взрослых амфипол собирали с байкальских губок и обломков горных пород, поднятых водолазами с глубин от 1.5 до 12 м на шести трансектах (рис. 1) в 2003, 2004 и 2006 гг. После определения амфипод их помещали в аквариумы с байкальской водой, профильтрованной через полипропиленовые фильтр-патроны с диаметром пор 0.45 мкм, и выдерживали в холодильнике в течение двух суток. За это время их желудочно-кишечный тракт освобождался от остатков непереваренной пищи. Пробы формировали из нескольких особей крупных видов и десятков особей средних и мелких видов, под бинокуляром МБС-10 удаляли остатки загрязнений и ополаскивали дистиллированной водой. Погибших на вторые сутки рачков отделяли в отдельные пробы. Кроме того, формировали пробы из живых Brandtia latissima с неочищенным кишечником. Для анализа элементного состава экзоскелета (кутикулы) и внутренних тканей использовали крупный вид Pallasea cancellus. Амфипод под бинокуляром разрезали по центральной линии спины и извлекали мягкие ткани. Все пробы амфипод доводили до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при 30°С, упаковывали в полиэтиленовые пакеты и помещали в эксикатор. Всего отобрано 80 проб с 879 экз. амфипод. Перед анализом пробы растирали в агатовой ступке и сушили до постоянного веса при 105°С. Подготовку к анализу выполняли способом кислотной минерализации (70% HNO₃, 30% H₂O₂) [26]. При разложении азотной кислотой проб крупных видов амфипод, выдержанных без пищи, оставался Осадок от разложения более мелких видов не превышал 1%. Выделенный осадок переводили в раствор 50% HF [26]. Компонентный состав осадка определяли под световым микроскопом Carl Zeiss рующей электронной микроскопии (микроскоп Tesla BS-300).

	Таблица І. Таксономичє мия – [56]; характеристи плавает спиной кверху)	ское положение, распространение іка жизненных форм — [30]; распр	, экологическая х. остранение, глуби	арактеристика исследован 1на обитания и длина теля	ных амфипод (п 1 – [1, 9, 30]; пил	рочерк – нет данных) (таксоно- гание – [8, 21, 43]; прямоплав –
	Таксоны	Место обитания; грунт	Глубина, м	Жизненная форма	Длина тела, мм	Состав пищи
	Acanthogammarus victorii (Dybowsky)	Южный Байкал до Селенгин- ского мелководья; песок, камни	3-90	Эпибентическая вагиль- ная форма, прямоплав	До 67	Ловит хирономид, ракообраз- ных, поедает мертвую рыбу
	Brandtia latissima (Dybowsky)	Весь Байкал; камни с губками и водорослями, реже песок	1—65, обычно 2—40	Вооруженный ходячий литофил	До 18.7	Донные и планктонные диатомовые, нитчатые
						водоросли, макрофиты, олигохеты, коловратки, ракообразные, детрит
	B. parasitica (Dybowsky)	Байкал, кроме Селенгинского	1-60,	Облигатный симбионт	10-11.5	Растительные и животные
		мелководья; на губках	редко до 200	(эпибионт) байкальских губок		организмы, живущие на губке и оседающие из толщи воды.
	_					Большую роль в питании играют разнообразные
						водоросли
	Propachygammarus	Средний Байкал (западный	3 - 160	Нектобентический	До 67	I
	maximus (Carjajew)	оерег п-ва Святои нос), Северный Байкал		прямоплав		
		(Ушканьи о-ва, Чивыркуйский				
		зал. и к северу до руч. Сухого);				
I		KAMHN, Щеоень, реже песок	14 400		Π. 57	
вод	Catinoganiniatus wagii pallidus (Dorogostaisky)	южный раикал, Селениинское мелководье; ил, камни, песок	14400	I	15.04	I
ны	Eulimnogammarus	Байкал, кроме Селенгинского	0.5 - 35,	Бентический литофил,	20 - 23	Амфиподы, низшие
ΕF	cruentus (Dorogostaisky)	мелководья; камни, реже песок,	редко до 100	гладкотелая плавающая		ракообразные, олигохеты,
PEC		камни с губками и водорослями		форма		диатомовые, детрит, рыба
СУР	E. czerskii (Dybowsky)	Весь Байкал; камни, реже песок;	1.5–25,	Бентический литофил,	17 - 30	Детрит, нитчатые и диатомо-
сы		губки, иногда в полостях	реже 40—125	гладкотелая плавающая		вые водоросли, коловратки,
		На ветвях гуоок		форма		олитохеты, преооладают ракообразные
том	E. grandimanus	Байкал, кроме Баргузинского,	0-15,	Бентический литофил,	6-8	Детрит, диатомовые и нитча-
44	Bazikalova 1	Чивыркуйского зал., Селенгин-	редко до 102	гладкотелая плавающая		тые водоросли, макрофиты,
		ского мелководья; камни, галька		форма		коловратки, низшие ракооб-
Nº 3		с песком и детритом, губки,				разные, амфиподы,
	E 1:-::4 (D-4	макрофиты Гентерияты			$\Pi_{\circ} \rightarrow 0 \rightarrow 0$	
20	E. IIVIGUS (Dybowsky)	раикал, кроме Селенгинского	0-10,	вентическии литофил,	70 ZU-3U	детрит, диатомовые,
17		мелководья, камни	редко до тоо	гладкотелая плавающая форма		олицохсты, рыоа, также нита- ется молодыо амфипод

368

КУЛИКОВА и др.

E		ţ		t	
Таксоны	Место обитания; грунт	Глубина, м	Жизненная форма	Длина тела, мм	Состав пищи
E. maackii (Gerstfeldt)	Весь Байкал; камни, галька	0-15,	Бентический литофил,	До 27	Диатомовые, олигохеты,
	с песком и детритом, затоплен-	редко до 40	гладкотелая плавающая		ракообразные
	ная древесина, водоросли		форма		(много амфипод), рыба
E. verrucosus (Gerstfeldt)	Байкал, кроме Селенгинского	0-12, наиболее	Бентический литофил,	До 36	Нитчатые водоросли Ulotrix,
	мелководья; камни, галька	часто у берега	гладкотелая плавающая		встречаются донные диатомо-
	с песком и детритом, затоплен-	под камнями	форма		вые, ракообразные, частицы
	ная древесина, водоросли				детрита
E. capreolus (Dybowsky)	Южный Байкал, Средний	7—200,	Переменный образ	12-21	Коловратки, диатомовые
	Байкал (Ольхонские Ворота),	обычно ниже 25	жизни		
	Северный раикал				
E filscils (Dyhowsky)	(у шканьи о-ва); несок, камни Весь Байкал песок	2-73	I	25-35	I
	реже илистый песок, ил и камни	- <i> </i>			
E. violaceus (Dybowsky)	Байкал, кроме Селенгинского	1.5 - 140,	Дуплогрызущий	18 - 30	Кроме кусочков губки еди-
	мелководья; камни,	обычно до 10-30	симбионт		нично встречались донные
	поросшие губками		байкальских губок		и планктонные диатомовые,
					коловратка, щетинки олигохет
E. marituji Bazikalova	Южная часть Байкала, Средний	0-30	Бентический литофил,	16-20	Ракообразные, олигохеты,
	и Северный Байкал; песок,		гладкотелая плавающая		немного донных диатомовых,
	затопленная древесина, камни		форма		гифы грибов
E. viridis (Dybowsky)	Весь Байкал; камни	0-30,	Бентический литофил,	20 - 26	Детрит, диатомовые и нитча-
		изредка до 100	гладкотелая плавающая		тые водоросли, макрофиты,
			форма		инфузории, коловратки,
					ракообразные, хирономиды,
					наземные насекомые, рыба
leterogammarus	Весь Байкал; камни, реже ил	1 - 100	I	До 40	I
allasea cancellus (Pallas)	Весь Байкал: камни и песок	1-52	Фитофил	Πο 63—65	Летрит. донные и планктон-
	с растительностью,	обычно 2—10			ные диатомовые, нитчатые и
	ил с песком и детритом				золотистые водоросли, коло- вратки, олигохеты, ракообраз-
					ные; зимой при недостатке пищи приходит в сети с рыбой
. kesslerii (Dybowsky)	Весь Байкал, болыше всего в Малом Море и прол. Ольхон-	1 - 100	Фитофил	До 33	Тубифициды
	ские Ворота; песок, ил с короч- кой камни песианни полнт				
	кои, камни, посчаный грунт с растительностью				

Таблица 1. Окончание

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ

369



Рис. 2. Среднее содержание (\pm стандартное отклонение) Na, Cl и K в трех видах амфипод (n = 3): 1 - B. latissima живые, 2 - погибшие; 3 - E. czerskii живые, 4 - погибшие; 5 - E. cruentus живые, 6 - погибшие. U = 0; $U_{kr} = 2$, p < 0.05 по всем сравниваемым парам. Пробы отобраны 26.03.2003 у м. Березового на глубине 10–12 м.

тования отбирали пробы по 5 г и истирали в агатовой ступке. Подготовку к анализу выполняли методом щелочного сплавления горных пород с Li₂BO₃ и выщелачивания 5% HNO₃.

Пробы воды отбирали водолазы пластиковыми шприцами на тех же трансектах (рис. 1). Воду фильтровали через ацетат-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0.2 мкм в полипропиленовые пробирки, консервировали HNO₃ марки ОСЧ.

Элементный состав проб определен методом ИСП-МС. Анализ выполнен на масс-спектрометре "Agilent 7500ce" фирмы "Agilent Technologies" в Центре коллективного пользования "Ультрамикроанализ" при Лимнологическом институте (ЛИН) CO PAH. Правильность определений элементного состава проб оценивали, используя аттестованные стандартные образцы состава мышечной ткани байкальского окуня (БОк-2), гранат-биотитового плагиогнейса (ГБ-Пг-1) (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН) и глубинной байкальской воды [54].

Концентрационную функцию амфипод оценивали относительно воды и ДО по формуле: $K \overline{B} H = C_1/C_2$. $K \overline{B} H$ – коэффициент биологического накопления, рассчитываемый относительно элементного состава водной среды или каменного субстрата; соответственно C_1 – среднее содержание элемента в сырой или сухой массе амфипод; C_2 – средняя концентрация элемента в воде или горных породах гранитоидного состава, которые распространены по всему побережью Байкала как в виде небольших выходов, так и в форме обширных залеганий [2]. Содержание воды и золы в теле амфипод определяли термовесовым методом.

Статистическая обработка данных выполнена с помощью программы "STATISTICA-7". Оценка достоверности различий между средними содержаниями химических элементов в исследуемых пробах проведена по критерию Манна–Уитни (U).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химические элементы в воде мелководной зоны оз. Байкал присутствуют в очень низких концентрациях. Один из потенциальных источников макро- и микроэлементов, необходимых для гидробионтов, — каменный субстрат (табл. 2, 3), интенсивно разрушающийся в условиях литорали [55].

В составе особей исследованных видов амфипод -80-90% воды и 20–24% сухой массы (зольный остаток). В элементном составе после H, C, O, N преобладает Ca (несколько процентов). Содержание S, P, Na и K > 1000, a Cl и Mg > 300 мкг/г сухой массы (табл. 2). В амфиподах, погибших на вторые сутки при выдерживании в аквариумах без пищи, количество Na, K и Cl заметно ниже (рис. 2).

Наибольшие различия установлены в микроэлементном составе амфипод. В особях разных видов содержание Sr, Br, Si изменяется от 60 до 400 мкг/г сухой массы. Широкий диапазон колебаний характерен для концентраций Al, Cu, Mn и Fe. Относительно близкими содержаниями характеризуются Ba, Zn, I и Rb. Содержания Ti, Cr, Co, Ni, As, Se, Mo варьируют в пределах 0.1–3.0; V, Cd, Pb, U, Th – 0.02–0.10 мкг/г сухой массы (табл. 3). Низкие значения характерны также для

Наименование проб	Na	Mg	Р	S	Cl	K	Ca
Вода (<i>n</i> = 12)	2600 ± 200	2400 ± 100	60 ± 10	470 ± 50	240 ± 30	750 ± 40	12600 ± 500
Каменный	28300 ± 1600	1100 ± 60	50 ± 10	600 ± 90	200 ± 60	29000 ± 2600	5100 ± 1600
субстрат* (<i>n</i> = 12)							
A. victorii $(n = 3)$	2300 ± 350	350 ± 50	2000 ± 140	2200 ± 330	870 ± 80	1330 ± 200	36000 ± 5400
B. latissima $(n = 9)$	1800 ± 700	750 ± 200	2400 ± 600	3100 ± 600	970 ± 240	1430 ± 370	57300 ± 6000
B. parasitica $(n = 4)$	1350 ± 340	500 ± 80	2600 ± 380	2400 ± 70	330 ± 70	1400 ± 220	45800 ± 8400
P. maximus $(n = 3)$	3500 ± 530	850 ± 130	2700 ± 400	3300 ± 170	1400 ± 210	1900 ± 100	76000 ± 6800
C. wagii pallidus ($n = 3$)	1330 ± 90	460 ± 40	2000 ± 280	2300 ± 160	520 ± 30	1220 ± 100	35000 ± 5200
E. cruentus ($n = 7$)	1800 ± 800	550 ± 80	2500 ± 270	3000 ± 400	840 ± 230	1500 ± 300	39800 ± 3200
E. czerskii ($n = 5$)	1600 ± 300	680 ± 30	3300 ± 250	3400 ± 300	600 ± 70	1500 ± 400	63600 ± 6600
E. grandimanus ($n = 3$)	1400 ± 140	650 ± 70	3000 ± 300	3100 ± 270	400 ± 30	1600 ± 140	48000 ± 4600
E. lividus $(n = 3)$	2000 ± 60	560 ± 60	2400 ± 400	3100 ± 250	660 ± 30	1600 ± 150	37000 ± 5000
E. maackii $(n = 3)$	1750 ± 200	550 ± 80	2000 ± 150	3300 ± 60	430 ± 30	1300 ± 100	35000 ± 4600
E. verrucosus $(n = 5)$	2200 ± 330	700 ± 170	2800 ± 200	3500 ± 180	720 ± 150	1800 ± 120	40000 ± 7000
E. capreolus $(n = 3)$	2100 ± 150	600 ± 30	3200 ± 150	3150 ± 150	770 ± 50	2000 ± 120	39000 ± 2300
E. fuscus $(n = 3)$	3200 ± 300	610 ± 65	3100 ± 300	3300 ± 300	1100 ± 120	2000 ± 170	51000 ± 6000
E. violaceus $(n = 4)$	2200 ± 500	520 ± 60	2800 ± 350	3600 ± 480	620 ± 140	1800 ± 170	37000 ± 5700
E. marituji $(n = 4)$	1500 ± 180	560 ± 80	2500 ± 350	3000 ± 350	450 ± 90	1600 ± 140	33500 ± 5000
E. viridis $(n = 8)$	2100 ± 600	540 ± 140	2500 ± 470	3300 ± 510	750 ± 170	1800 ± 220	37100 ± 8600
H. sophianosii $(n = 3)$	2500 ± 300	740 ± 120	3300 ± 500	3000 ± 300	800 ± 70	1900 ± 170	48000 ± 6000
P. cancellus $(n = 4)$	1700 ± 200	470 ± 75	2000 ± 160	2600 ± 250	870 ± 30	1400 ± 20	40500 ± 2000
P. kesslerii $(n = 3)$	1270 ± 40	680 ± 35	2200 ± 140	2500 ± 70	360 ± 30	1330 ± 70	46500 ± 700

Таблица 2. Среднее содержание (\pm стандартное отклонение) макроэлементов в воде, мкг/л, каменном субстрате и амфиподах, мкг/г сухой массы (содержания элементов в воде, каменном субстрате и амфиподах представлены округленными значениями; в табл. 2, 3 n – число проб)

* Каменный субстрат гранитоидного состава.

содержания Li (0.06–0.19), B (0.01–0.36), Sc (0.03–0.12), Ga (0.007–0.033), Ge (0.002–0.010), Y (0.005–0.086), Zr (0.002–0.053), Ag (0.006– 0.044), Sn (0.005–0.053), W (0.003–0.016), Tl (<0.002–0.010), Hg (0.007–0.040 мкг/г сухой массы).

В составе всех изученных амфипод установлены типичные для природных объектов более высокие концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) с четными атомными номерами (Се, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) по сравнению с элементами с нечетными номерами (Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu) и обогащение легкими РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) относительно тяжелых (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), уровень содержания которых лежит в области очень низких значений (рис. 3). При одинаковом распределении этих элементов в составе амфипод выделились виды с близкими относительно высокими (B. latissima, P. maximus, E. grandimanus, E. maackii, E. verrucosus, P. kesslerii) и относительно низкими (B. parasitica, E. cruentus, E. czerskii, E. violaceus, E. marituji, E. viridis, A. victorii, C. wagii pallidus, E. lividus, E. fuscus, E. capreolus,

ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ том 44 № 3 2017

H. sophianosii, P. cancellus) содержаниями РЗЭ (*p* < 0.001) (рис. 3).

Меньше всего в амфиподах Ве (<0.003), Nb (<0.0008-0.0078), Pd (<0.0001-0.0009), Sb (<0.006-0.008), Cs (<0.002), Eu (0.0004-0.0043), (0.0001 - 0.0033),(<0.0002-0.0013). Tb Tm Lu (<0.0001-0.0023), Au (<0.0008), Hf (<0.0003-0.0008). (0.0003–0.0050), Bi (<0.0003– Ta 0.0040 мкг/г сухой массы). Более высокое содержание Al, Ti, Ga, Y, Zr, Nb, Cd, P3Э, Pb установлено в составе В. latissima с неочищенными кишечниками (рис. 4).

Анализ вещества экзоскелета и тела с удаленными кутикулярными покровами массового вида-фитофила P. cancellus показал, что в экзоскелете, кроме Ca, содержится много P, S, Mg, Na, Br, Si, Sr, в заметном количестве присутствуют Cl, Ba, Fe, Al, Zn, Mn, I и Cu (рис. 5). Содержание Ti, As, Rb, Ni Mo, Cr, B, V, Co, Se, Sc <1, остальных определяемых элементов <0.1 мкг/г сухой массы. По сравнению с телом, в элементном составе экзоскелета в 4–7 раз больше Ca, Sr, Ba, Si, Br, в 1.5– 2 раза – Na, I, Mg, Al, меньше содержится P, S, Cl,

Таблица 3. Среднее менты, кроме Рb, Т	содержаниє h, U, содерж	е (± стандартı сание которы	ное отклоне х <0.1 мкг/г	ние) микри сухой маси	оэлементо) сы, в табли	в в воде, м ще не ука:	КГ/Л, КАМС Заны, их зн	нном субс іачения пј	трате и амс риведены в	фиподах, мк з тексте)	т∕г сухой м	ассы (эле-
Наименование проб	AI	Si	Τi	٧	Cr	Mn	Fe	Co	Ņ	Cu	ΠZ	As
Вода (n = 12)	4.4 ± 1.1	510 ± 110	0.15 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.18 ± 0.03	1.03 ± 0.43	90.3 ± 8.5	0.04 ± 0.01	0.74 ± 0.20	0.4 ± 0.1	0.80 ± 0.15	0.18 ± 0.02
Каменный сvбстиат (<i>n</i> = 12)	42700 ± 2500	120000 ± 5800	900 ± 50	4.22 ± 1.30	1.90 ± 0.60	170 ± 90	11000 ± 2400	2.07 ± 0.50	0.82 ± 0.23	11.2 ± 2.1	45.8 ± 5.9	0.25 ± 0.08
A. victorii $(n = 3)$	3.3 ± 0.7	60 ± 20	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.75 ± 0.04	14.2 ± 0.7	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.004	7.3 ± 1.1	24.0 ± 3.6	0.32 ± 0.05
B. latissima $(n = 9)$	31.0 ± 3.9	270 ± 60	1.07 ± 0.31	0.23 ± 0.08	0.41 ± 0.17	19.5 ± 7.5	39.1 ± 7.6	0.25 ± 0.06	0.61 ± 0.20	11.0 ± 2.7	25.4 ± 8.7	1.18 ± 0.39
B. parasitica $(n = 4)$	20.3 ± 5.7	150 ± 30	0.68 ± 0.23	0.16 ± 0.04	0.24 ± 0.05	4.75 ± 0.85	35.3 ± 4.1	0.15 ± 0.03	0.40 ± 0.04	17.0 ± 0.8	31.0 ± 7.3	0.82 ± 0.07
P. maximus $(n = 3)$	110 ± 20	300 ± 60	3.20 ± 0.48	0.33 ± 0.04	0.41 ± 0.05	15.8 ± 2.2	100 ± 20	0.43 ± 0.04	2.30 ± 0.32	6.1 ± 0.4	28.0 ± 4.2	0.91 ± 0.14
C. wagii pallidus $(n = 3)$	17.9 ± 3.0	180 ± 30	0.42 ± 0.06	0.09 ± 0.01	0.21 ± 0.03	5.80 ± 0.87	19.0 ± 1.5	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01	3.6 ± 0.5	21.0 ± 1.3	0.34 ± 0.07
E. cruentus $(n = 7)$	9.0 ± 3.4	140 ± 60	0.41 ± 0.11	0.11 ± 0.03	0.35 ± 0.04	4.28 ± 1.13	20.4 ± 3.4	0.17 ± 0.04	0.58 ± 0.20	13.7 ± 3.3	31.9 ± 4.8	0.83 ± 0.22
E. czerskii $(n = 5)$	29.7 ± 7.6	220 ± 55	0.68 ± 0.20	0.19 ± 0.06	0.64 ± 0.26	8.48 ± 1.88	42.2 ± 17.8	0.25 ± 0.04	0.51 ± 0.12	13.1 ± 2.1	37.0 ± 4.4	1.03 ± 0.13
E. grandimanus $(n = 3)$	80.0 ± 6.6	240 ± 80	3.30 ± 0.42	0.21 ± 0.02	0.37 ± 0.08	7.60 ± 2.36	74.5 ± 4.9	0.22 ± 0.06	0.59 ± 0.07	21.5 ± 3.5	40.3 ± 7.1	1.00 ± 0.17
E. lividus $(n = 3)$	8.2 ± 0.8	140 ± 30	0.40 ± 0.09	0.10 ± 0.03	0.27 ± 0.02	7.30 ± 2.47	19.5 ± 0.7	0.13 ± 0.02	0.40 ± 0.04	14.0 ± 3.9	24.0 ± 4.6	0.89 ± 0.15
E. maackii $(n = 3)$	26.0 ± 12	130 ± 40	1.08 ± 0.39	0.08 ± 0.03	0.19 ± 0.06	6.00 ± 1.12	32.0 ± 11.3	0.30 ± 0.03	0.86 ± 0.21	8.8 ± 1.6	27.3 ± 2.3	0.96 ± 0.05
E. verrucosus $(n = 5)$	36.3 ± 8.5	140 ± 20	1.35 ± 0.30	0.12 ± 0.02	0.36 ± 0.08	5.50 ± 1.68	31.6 ± 7.3	0.26 ± 0.07	0.59 ± 0.18	13.4 ± 2.2	37.6 ± 5.7	1.24 ± 0.14
E. capreolus $(n = 3)$	20.0 ± 1.0	160 ± 20	0.72 ± 0.05	0.12 ± 0.01	0.33 ± 0.01	4.45 ± 0.25	35.5 ± 3.5	0.12 ± 0.01	0.38 ± 0.04	19.4 ± 0.3	25.0 ± 1.0	1.11 ± 0.06
E. fuscus $(n = 3)$	7.0 ± 1.8	120 ± 20	0.67 ± 0.27	0.19 ± 0.01	0.46 ± 0.05	11.8 ± 1.2	34.0 ± 3.0	0.21 ± 0.02	0.59 ± 0.05	13.1 ± 1.1	32.5 ± 2.5	1.18 ± 0.11
E. violaceus $(n = 4)$	4.4 ± 1.1	70 ± 20	0.30 ± 0.05	0.11 ± 0.02	0.19 ± 0.02	22.3 ± 6.5	34.0 ± 2.2	0.17 ± 0.06	0.19 ± 0.08	43.5 ± 11.6	32.8 ± 4.6	0.33 ± 0.07
E. marituji $(n = 4)$	6.7 ± 1.6	60 ± 10	0.38 ± 0.13	0.05 ± 0.01	0.22 ± 0.03	3.80 ± 0.71	18.9 ± 3.0	0.29 ± 0.05	0.67 ± 0.13	16.0 ± 2.4	33.5 ± 4.9	0.94 ± 0.13
E. viridis $(n = 8)$	9.1 ± 1.8	80 ± 20	0.50 ± 0.13	0.09 ± 0.02	0.32 ± 0.10	4.34 ± 1.15	25.7 ± 5.0	0.17 ± 0.03	0.81 ± 0.20	15.3 ± 3.1	28.1 ± 3.3	1.04 ± 0.24
H. sophianosii $(n = 3)$	5.1 ± 1.9	80 ± 10	0.30 ± 0.10	0.06 ± 0.01	0.18 ± 0.04	3.35 ± 0.65	29.0 ± 4.0	0.31 ± 0.05	0.16 ± 0.02	14.1 ± 1.6	32.0 ± 5.0	0.69 ± 0.12
P. cancellus $(n = 4)$	15.1 ± 1.7	80 ± 25	0.39 ± 0.18	0.04 ± 0.01	0.18 ± 0.02	3.30 ± 0.70	27.0 ± 5.3	0.16 ± 0.03	0.36 ± 0.11	7.6 ± 3.0	27.8 ± 4.5	1.03 ± 0.17
P. kesslerii $(n = 3)$	60.0 ± 9.9	210 ± 10	2.85 ± 0.07	0.15 ± 0.02	0.26 ± 0.01	5.1 ± 0.28	66.5 ± 10.6	0.19 ± 0.01	0.14 ± 0.01	12.1 ± 1.8	40.5 ± 2.9	0.82 ± 0.02
Наименование проб	Se	Br	Rb	Sr	Мо	Cd	П	Ba	Pb	Th	U	
Вода ($n = 12$)	0.08 ± 0.01	5.9 ± 0.4	0.43 ± 0.02	79.8 ± 4.1	0.73 ± 0.04	0.01 ± 0.002	1.26 ± 0.12	10.1 ± 1.7	0.09 ± 0.03	0.001 ± 0.001	0.39 ± 0.02	
Каменный	0.24 ± 0.05	0.48 ± 0.10	82.8 ± 9.5	150 ± 20	0.53 ± 0.05	0.08 ± 0.03	0.05 ± 0.03	960 ± 300	12.6 ± 4.2	12.2 ± 4.6	0.92 ± 0.30	
субстрат ($n = 12$)							_					
A. victorii $(n = 3)$	0.20 ± 0.02	220 ± 20	2.3 ± 0.16	200 ± 20	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.01	1.56 ± 0.31	23.0 ± 4.6	0.02 ± 0.004	0.005 ± 0.001	<0.002	
B. latissima $(n = 9)$	0.30 ± 0.11	260 ± 60	2.45 ± 0.60	270 ± 90	0.19 ± 0.05	0.10 ± 0.04	3.97 ± 0.90	36.8 ± 11.1	0.09 ± 0.02	0.017 ± 0.007	0.13 ± 0.04	
B. parasitica $(n = 4)$	0.43 ± 0.11	160 ± 20	2.87 ± 0.23	220 ± 40	0.13 ± 0.02	0.15 ± 0.04	3.15 ± 0.66	26.5 ± 4.2	0.14 ± 0.03	0.006 ± 0.002	0.12 ± 0.06	
P. maximus $(n = 3)$	0.66 ± 0.06	200 ± 30	3.00 ± 0.24	360 ± 50	0.18 ± 0.01	0.35 ± 0.04	3.50 ± 0.32	41.0 ± 3.7	0.30 ± 0.02	0.014 ± 0.001	0.18 ± 0.01	
C. wagii pallidus ($n = 3$)	0.18 ± 0.02	320 ± 20	1.85 ± 0.22	170 ± 25	0.15 ± 0.01	0.05 ± 0.007	1.76 ± 0.16	28.0 ± 4.2	0.07 ± 0.014	0.004 ± 0.001	0.018 ± 0.003	
E. cruentus $(n = 7)$	0.35 ± 0.09	240 ± 30	2.78 ± 0.68	200 ± 20	0.16 ± 0.03	0.24 ± 0.08	2.69 ± 0.38	30.9 ± 4.8	0.11 ± 0.04	0.004 ± 0.001	0.049 ± 0.016	
E. czerskii $(n = 5)$	0.39 ± 0.10	270 ± 70	2.80 ± 0.24	320 ± 20	0.16 ± 0.02	0.24 ± 0.08	3.30 ± 0.43	42.6 ± 5.7	0.06 ± 0.02	0.005 ± 0.002	0.062 ± 0.023	
E. grandimanus $(n = 3)$	0.50 ± 0.07	280 ± 20	2.77 ± 0.25	230 ± 20	0.16 ± 0.03	0.11 ± 0.03	4.03 ± 0.42	41.0 ± 6.2	0.16 ± 0.02	0.022 ± 0.013	0.13 ± 0.02	
E. lividus $(n = 3)$	0.27 ± 0.06	210 ± 20	2.67 ± 0.12	180 ± 40	0.14 ± 0.02	0.11 ± 0.03	2.50 ± 0.46	24.7 ± 3.8	0.03 ± 0.01	0.004 ± 0.001	0.040 ± 0.014	
E. maackii $(n = 3)$	0.30 ± 0.05	280 ± 60	2.05 ± 0.23	170 ± 20	0.12 ± 0.03	0.05 ± 0.01	2.15 ± 0.36	18.3 ± 2.4	0.10 ± 0.02	0.012 ± 0.002	0.029 ± 0.001	
E. verrucosus $(n = 5)$	0.32 ± 0.04	250 ± 40	2.90 ± 0.14	200 ± 30	0.16 ± 0.04	0.06 ± 0.006	1.88 ± 0.22	29.0 ± 2.9	0.12 ± 0.05	0.010 ± 0.001	0.028 ± 0.004	
E. capreolus $(n = 3)$	0.46 ± 0.01	190 ± 10	3.20 ± 0.10	190 ± 10	0.17 ± 0.01	0.04 ± 0.001	1.77 ± 0.04	32.0 ± 2.0	0.23 ± 0.02	<0.001	0.043 ± 0.004	
E. fuscus $(n = 3)$	0.49 ± 0.04	240 ± 20	3.35 ± 0.25	240 ± 30	0.19 ± 0.003	0.06 ± 0.005	2.55 ± 0.25	30.5 ± 3.5	0.06 ± 0.003	<0.001	0.053 ± 0.004	
E. violaceus $(n = 4)$	0.84 ± 0.17	230 ± 30	2.55 ± 0.13	180 ± 20	0.25 ± 0.05	0.57 ± 0.19	11.70 ± 2.40	20.8 ± 4.6	0.12 ± 0.04	0.005 ± 0.001	0.021 ± 0.010	
E. marituji $(n = 4)$	0.31 ± 0.06	180 ± 40	2.40 ± 0.14	170 ± 25	0.11 ± 0.02	0.05 ± 0.01	1.23 ± 0.15	21.5 ± 3.6	0.02 ± 0.006	<0.001	0.020 ± 0.004	
E. viridis $(n = 8)$	0.27 ± 0.03	210 ± 40	3.00 ± 0.52	190 ± 50	0.18 ± 0.04	0.06 ± 0.01	2.45 ± 0.47	24.4 ± 4.0	0.06 ± 0.01	0.003 ± 0.001	0.027 ± 0.005	
H. sophianosii $(n = 3)$	0.54 ± 0.05	260 ± 20	2.95 ± 0.25	250 ± 30	0.14 ± 0.02	0.07 ± 0.01	2.30 ± 0.30	47.5 ± 5.5	0.05 ± 0.004	<0.001	0.025 ± 0.005	
P. cancellus $(n = 4)$	0.26 ± 0.05	190 ± 40	2.55 ± 0.50	230 ± 70	0.10 ± 0.02	0.03 ± 0.01	2.05 ± 0.40	24.1 ± 7.2	0.07 ± 0.03	0.004 ± 0.001	0.017 ± 0.006	
P. kesslerii $(n = 3)$	0.50 ± 0.02	120 ± 10	2.35 ± 0.10	260 ± 10	0.11 ± 0.01	0.03 ± 0.002	1.84 ± 0.057	37.5 ± 1.0	0.19 ± 0.02	0.020 ± 0.04	0.016 ± 0.004	

372

КУЛИКОВА и др.



Рис. 3. Общая закономерность распределения РЗЭ и их среднее содержание (\pm стандартное отклонение) в амфиподах: I - B. latissima, P. maximus, E. grandimanus, E. maackii, E. verrucosus, P. kesslerii; 2 - B. parasitica, E. cruentus, E. czerskii, E. violaceus, E. marituji, E. viridis, A. victorii, C. wagii pallidus, E. lividus, E. fuscus, E. capreolus, H. sophianosii, P. cancellus.



Рис. 4. Среднее содержание (\pm стандартное отклонение) химических элементов в В. latissima (n = 4): 1 - c неочищенным пищеварительным трактом; 2 - c очищенным. U = 0, $U_{kr} = 1$, p < 0.05 по всем элементам. Пробы отобраны 13.03.2006 у м. Березового на глубине 8.5 м.

Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, близкие концентрации отмечены для K, Co, Rb, Mo (рис. 5). В общий состав химических элементов экзоскелета входят и элементы, накопленные диатомовыми водорослями, которые поселяются на покровах амфипод, а также элементы мелкодисперсных твердых частиц, сорбированных поверхностью экзоскелета (рис. 6). Так, доля осадка после разложения азотной кислотой проб, состоящих из особей Propachygammarus maximus, выдержанных без пищи в течение двух суток, составила 3— 5% и была представлена створками диатомовых водорослей и примесью минеральных частиц размером <0.001 мм. В элементном составе осадка —



Рис. 5. Среднее содержание (\pm стандартное отклонение) макро- и микроэлементов: *1* – во внутренних тканях, *2* – в экзоскелете P. cancellus (*n* = 3). *U* = 0.5, *U*_{kr} = 2, *p* < 0.05. Символом * отмечены незначимые различия. Пробы отобраны 05.07.2004 у м. Березового на глубине 3 м.



Рис. 6. Диатомовые водоросли, бактерии, мелкодисперсные твердые частицы на поверхности кутикулы амфипод: а, б – частицы детрита и поселения бентосных диатомовых Gomphonema на В. parasitica, в – поселения донных диатомовых-обрастателей на Р. maximus, г – Н. sophianosii с микроорганизмами и частицами детрита. Масштаб: 10 мкм.

2-3% Si, много Al (1000-1100), Fe (600-700), Ti (120-70), Zr (2.5-3.0), V (1.70-2.90 мкг/г сухой массы).

Формирование элементного состава гидросферы происходит в системе: вода ⇒ горные породы ⇒ живое вещество [23], поэтому способность амфипод концентрировать химические элементы оценивали отношением их содержания в рачках к среднему содержанию в воде и каменном субстрате. Величина этого отношения характеризует степень концентрирования элемента в живом организме относительно среды обитания [5]. Содержание всех определяемых элементов в амфиподах литорали Байкала значительно превосходит концентрацию элементов в водной среде. В наибольшей степени исследованные амфиподы концентрируют: относительно воды – P, Br, Cu и близкие по химическим свойствам Zn и Cd; относительно каменного субстрата – Br > P \ge I > > Ca > S > Cl \ge As > Sr (табл. 4, 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характерная черта ракообразных — наличие наружного скелета. Экзоскелет представляет собой слоистый хитино-протеиновый комплекс;

Виды	Na	Mg	Р	S	Cl	K	Ca	Cu	Zn	Br	Cd
A. victorii	150	30	5800	800	610	300	490	3400	5100	6300	3700
B. latissima	119	50	7000	1100	680	330	780	5200	5400	7600	2700
B. parasitica	90	40	7500	870	230	330	620	8000	6600	4600	4100
P. maximus	230	60	7800	1200	960	430	1030	2900	5900	5800	9900
C. wagii pallidus	90	30	5800	800	360	280	470	1700	5800	9200	1400
E. cruentus	120	40	7200	1100	590	350	540	6500	6800	6900	6800
E. czerskii	110	50	9700	1200	420	340	860	6200	7900	7800	6800
E. grandimanus	90	50	8800	1100	280	370	650	10100	8600	8100	3000
E. lividus	130	40	7000	1100	460	380	500	6600	5100	6100	3100
E. maackii	110	40	5700	1200	300	290	470	4100	7100	8100	1500
E. verrucosus	150	50	8100	1280	500	410	540	6300	8000	7200	1600
E. capreolus	130	40	9300	1100	540	450	530	9100	5300	5400	1100
E. fuscus	210	40	9000	1200	780	460	690	6200	6900	6700	1600
E. violaceus	150	40	8000	1300	430	420	510	20500	7000	6700	16000
E. marituji	100	40	7200	1100	320	370	450	7500	4500	5200	1500
E. viridis	140	40	7400	1200	530	420	500	7200	6000	5900	1800
H. sophianosii	160	50	9600	1100	550	440	650	6600	6800	7300	1900
P. cancellus	110	30	5900	950	610	330	550	3600	5900	5500	770
P. kesslerii	80	50	6400	900	250	300	630	5700	8590	3500	710

Таблица 4. КБН микроэлементов с высокой степенью аккумуляции (>1000) и макроэлементов в сырой массе амфипод относительно элементного состава воды

два внутренних слоя пропитаны карбонатом кальция. Во время линек часть кальция удаляется вместе с экзувиями, а часть — в предлиночный период запасается в выростах кишечника [46, 50]. На поверхности кутикулы амфипод имеются микроскопические выросты (микротрихи) [22], увеличивающие удельную поверхность экзоскелета и, соответственно, повышающие его сорбционную емкость.

Все изученные авторами виды амфипод отличаются высоким содержанием Са, в 3-5 раз превосходящим суммарное содержание других элементов (табл. 2). Наибольшее количество Са установлено в составе Р. maximus, В. latissima, Eulimnogammarus czerskii; первые два, несмотря на различия в размерах, имеют очень толстые кутикулярные покровы со сложной микроскульптурой, увеличивающей прочность экзоскелета. Различия в содержании Са, как и многих других элементов, могут быть связаны с физиологическим состоянием и морфологическими особенностями видов, а также с условиями среды обитания, пищевыми привычками, минеральным составом и количеством сорбированной взвеси на поверхности экзоскелета. Самое высокое содержание Са (*p* < 0.05) среди исследованных крупных видов с толстым экзоскелетом имеет Р. maximus. В отличие от двух других видов-гигантов – Acanthogammarus victorii и Carinogammarus wagii pallidus, он

ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ том 44 № 3 2017

обитает в районах оз. Байкал (табл. 1) с широким распространением карбонатных горных пород, при растворении которых придонный слой обогащается щелочноземельными элементами [27].

Отношение Ca/Mg в исследованных видах – 60–100. Известно, что гибкость и жесткость кутикулярных покровов ракообразных обусловлены оптимальным соотношением этих элементов [46]. Соотношение тесно связанных в биосфере Ca и Sr в составе живого вещества, по усредненным данным, составляет 250 [7], в исследованных амфиподах и водной среде мелководной зоны Байкала – 160–200.

Содержание Br, который также концентрируется преимущественно в экзоскелете (рис. 5), колеблется от 120 до 320 мкг/г сухой массы. В высоких концентрациях Br обнаружен у многих морских беспозвоночных в когтях, клешнях, челюстях и других "инструментах", подвергающихся значительным механическим нагрузкам [37, 52]. Наряду с Са, важную роль в упрочении режущих частей мандибулы у глубоководного вида Acanthogammarus grewingkii играют Br и Si [44]. Главное преимущество бромированной кутикулы перед кутикулой кальцифицированной — высокая резистентность к разлому [53]. Для байкальских амфипод, живущих в условиях маломинерализованной воды, способность накапливать достаточ-

Виды	Р	S	Cl	Ca	Ni	Cu	As	Se	Br	Sr	Cd	Ι
A. victorii	44.4	4.00	4.58	7.13	0.072	0.65	1.27	0.83	460	1.34	1.63	28.9
B. latissima	53.4	5.62	5.08	11.4	0.74	0.99	4.68	1.25	550	1.83	1.19	73.5
B. parasitica	57.2	4.36	1.74	9.06	0.49	1.52	3.25	1.79	330	1.47	1.83	58.3
P. maximus	60.0	6.00	7.26	15.0	2.80	0.55	3.60	2.75	420	2.42	4.38	64.8
C. wagii pallidus	44.4	4.18	2.74	6.93	0.10	0.32	1.35	0.75	670	1.17	0.64	32.6
E. cruentus	55.1	5.48	4.42	7.89	0.70	1.23	3.27	1.44	500	1.33	3.03	49.7
E. czerskii	74.2	6.15	3.16	12.6	0.62	1.17	4.08	1.63	560	2.17	3.00	61.1
E. grandimanus	67.4	5.64	2.09	9.50	0.72	1.93	3.97	2.10	590	1.55	1.34	74.7
E. lividus	53.3	5.70	3.47	7.33	0.48	1.26	3.54	1.11	440	1.23	1.35	46.3
E. maackii	43.8	6.06	2.28	6.93	1.05	0.79	3.82	1.25	590	1.15	0.66	39.7
E. verrucosus	62.2	6.44	3.76	7.92	0.72	1.20	4.90	1.34	520	1.31	0.72	34.8
E. capreolus	71.1	5.73	4.03	7.72	0.46	1.74	4.38	1.92	400	1.29	0.48	32.7
E. fuscus	68.9	6.00	5.87	10.1	0.71	1.17	4.67	2.02	490	1.61	0.70	47.2
E. violaceus	61.1	6.59	3.24	7.38	0.23	3.90	1.31	3.51	490	1.21	7.09	217
E. marituji	55.6	5.36	2.37	6.63	0.82	1.43	3.72	1.29	380	1.16	0.67	22.7
E. viridis	56.6	5.95	3.97	7.36	0.98	1.37	4.12	1.10	430	1.29	0.81	45.4
H. sophianosii	73.3	5.45	4.16	9.50	0.20	1.26	2.73	2.25	530	1.68	0.83	42.6
P. cancellus	45.0	4.79	4.55	8.02	0.44	0.68	4.09	1.06	400	1.53	0.34	37.9
P. kesslerii	48.9	4.45	1.89	9.21	0.16	1.08	3.23	2.06	250	1.71	0.31	34.1

Таблица 5. КБН ≥ 1 макро- и микроэлементов в сухой массе амфипод относительно элементного состава каменного субстрата

ное количество Br (табл. 3) имеет большое значение.

Содержание Si в составе большинства исследованных видов >120 мкг/г сухой массы (табл. 3). Уровень содержания Si в амфиподах может быть связан не только с его содержанием в составе тканей животных, но и с количеством поселившихся диатомовых водорослей и взвеси, осевшей на поверхности экзоскелета (рис. 6).

Все амфиподы примерно в равных количествах накапливают такие жизненно необходимые элементы, как S и P. По содержанию Na и K выделяются P. maximus, A. victorii, Eulimnogammarus fuscus (Na/K – 1.6–1.8; p < 0.05). Такое соотношение, очевидно, обусловлено преобладанием в рационе этих видов животной пищи, в которой Na, как правило, больше, чем в растительной пище. Так, известно, что A. victorii хищничает и может поедать мертвую рыбу [8]. В составе особей других исследованных видов, отличающихся пластичностью в питании (табл. 1), Na/K ~ 1.

В микроэлементном составе амфипод наиболее широкий диапазон колебаний содержания установлен для Al, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Cd (табл. 3). Самой высокой концентрацией Cu, I, Cd (p < < 0.001) отличается симбионт байкальских губок Eulimnogammarus violaceus. Только у этого вида отмечены близкие величины содержания Cu и Zn, в остальных амфиподах, как и во многих морских ракообразных [6, 36], накапливается больше Zn (p < 0.001). Отношение Zn/Cu в исследованных амфиподах составляет 1.3–4.6.

Уровень содержания Zn и Cd в байкальских амфиподах соответствует общей закономерности распределения этих элементов в земной коре, в которой Zn содержится в ~400 раз больше, чем Cd [7]. В каменном субстрате литорали Байкала Zn/Cd ~570, в водной среде – 130. В Eulimnogammarus cruentus, E. violaceus, E. czerskii, E. lividus, P. maximus, A. victorii, Brandtia parasitica, B. latissima Zn/Cd составляет 60–250, в других видах – 400–1600. В амфиподах из относительно незагрязненных и слабозагрязненных водных экосистем европейской части России, горных потоков Кавказа и Тянь-Шаня это отношение – в пределах 90–200 [23].

Е. violaceus выделяется также минимальной величиной отношения Fe/Mn — 1.5 (p < 0.05). В Е. lividus, Е. fuscus, В. latissima, С. wagii pallidus Fe/Mn составляет 2–3 (p < 0.05), в остальных видах — 5–20 (p < 0.01) (табл. 3). В усредненном составе живого вещества и морских ракообразных Fe/Mn ~ 10 [7, 36]. Самым высоким содержанием Fe (p < 0.01) отличаются Р. maximus, Eulimnogammarus grandimanus и Pallasea kesslerii (табл. 3). У первого вида на поверхности кутикулы между сложных микротрих сорбируется большое коли-

чество твердых частиц и поселяются диатомовые водоросли (рис. 6). По данным А.П. Виноградова [6], диатомовые-эпифиты, нередко использующие амфипод в качестве субстрата, концентрируют Fe и Mn.

Указанные особенности элементного состава E. violaceus в большой степени связаны с их образом жизни и пищевым рационом. Рачки живут на байкальских губках, в которых при помощи мошных мандибул выгрызают норки [30, 45]. Х. Морино и соавторы [45] считают этот вид спонгиофагом, так как в их кишечниках обнаружены кусочки губки со спаянными спикулами. Г.Б. Гаврилов [8] пишет, что у всех вскрытых им особей кишечники оказались пустыми. По данным И.В. Механиковой, только у двух из 34 исследованных экземпляров кишечники заполнены фрагментами губки, у 11 – фрагменты губки найдены в небольшом количестве, а у 21 рачка кишечники пустые [43]. Вероятно, пищей Е. violaceus служат симбионтные водоросли, клетки губки, простейшие, грибы, бактерии с высоким содержанием Mn, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, I [18, 47]. Много Mn, Cu, Zn, Cd и малая величина отношения Zn/Cu установлены и в элементном составе байкальских гастропод Megalovalvata baicalensis [16], собирающих пищу с поверхности губок [51]. Накопление Си и Zn прибрежными видами морских амфипод также в основном связано с элементным составом пищи, в которой преобладают водоросли, обогащенные этими элементами [42].

Содержание Cu, Zn, As, Cd, Pb и Hg в байкальских амфиподах не превышает содержание этих элементов в амфиподах из относительно незагрязненных и слабозагрязненных водоемов [23].

Повышенным содержанием литофильных элементов (Al, Si, Sc, Ti, Ga, Y, Zr, Nb, Cs, Hf, Th и РЗЭ) при их очень низкой концентрации в водной среде выделяются (p < 0.01) Р. maximus, E. grandimanus, P. kesslerii, B. latissima (табл. 3; рис. 3). Из РЗЭ в составе амфипод преобладают La и Ce, их самые высокие концентрации и наибольшее суммарное количество РЗЭ (p < 0.01) установлены в Eulimnogammarus maackii, E. grandimanus, E. verucosus, P. maximus, P. kesslerii, B. latissima (рис. 3). Потенциальный источник литофильных и других элементов – минеральные мелкодисперсные частицы, поглощаемые амфиподами вместе с пищей. В элементном составе В. latissima с неочищенным пищеварительным трактом заметно больше Al, Ti, Ga, Y, Zr, Nb, Cd, Рь и РЗЭ, чем в особях, выдержанных без пищи (рис. 4). Часть химических элементов из поглощенных минеральных частиц в результате пищеварения может переходить в раствор и включаться в метаболические процессы [39, 40] Экспериментально установлено, что вышелачивание элементов из минеральных частиц размером

<0.25 мм активизируется кислородом, диоксидом углерода, органическими кислотами и другими продуктами метаболизма гидробионтов [27]. Повышенное содержание литофильных элементов может быть связано и с процессами сорбции на поверхности хитинового экзоскелета [38].

Процессы биоаккумуляции и минерализации составляют единый биологический круговорот химических элементов. Биоаккумуляция способствует снижению содержания и уменьшению миграции химических элементов в окружающей среде. Минерализация органических остатков, напротив, повышает миграционную способность элементов и обогащает ими поверхностные воды [25].

Широкий спектр химических элементов, накопленных в экзоскелете амфипод (рис. 5), периодически возвращается в биогеоценозы мелководной зоны в результате линек. Часть экзувиев поедается гидробионтами, часть аккумулируется в береговых скоплениях детрита, который активно перерабатывается организмами заплесковой зоны [32]. Из тканей погибших амфипод, также являющихся постоянным компонентом береговых скоплений, в первую очередь вымываются соединения Na, Cl и K (рис. 2).

Изученные амфиподы относительно мало отличаются друг от друга по способности аккумулировать S, Cl, щелочноземельные (Ca, Mg, Sr, Ba) и щелочные (Na, K, Rb) элементы. При более высоком содержании Na в воде литоральной зоны (Na/K - 3.2-3.5) байкальские амфиподы, как и морские ракообразные [6, 36], в большей степени концентрируют K (табл. 4).

В почти равной степени исследованные амфиподы аккумулируют P, Br, Zn. Более выражена разница в степени концентрирования Cu и Cd разными видами. Максимальные КБН Си и Cd, в ~2 раза превосходящие КБН у других амфипод, характерны для E. violaceus. Этот вид выделяется и по степени аккумуляции І. Особи других видов накапливают его в 3-8 раз меньше (табл. 4). Е. violaceus входит в группу самых активных концентраторов Mn (КБН ~ 3500) и Se (КБН ~ 1750). Умногих исследованных амфипод КБН_{Мп} и КБН_{se} – 400–1000. Перечисленные элементы в большом количестве накапливаются в бентосных макроводорослях литоральной зоны [17, 19], являющихся важным компонентом пищи большинства исследованных видов амфипод (табл. 1). Из всех элементов в наименьшей степени относительно воды амфиподы концентрируют В (КБН < < 10), Li и Bi (10–50), а также Mo, Mg, U, Si, W, Sc, Fe, V, Sn (КБН ~ 10–100).

По величине КБН > 2 относительно каменного субстрата [23] исследованные амфиподы относятся к макроконцентраторам Br, P, I, Ca, S, Cl и, за исключением A. victorii, C. wagii pallidus, E. violaceus, As. Кроме этих элементов, многие виды амфипод аккумулируют Se. К деконцентраторам Se (КБН < 1) относятся A. victorii и C. wagii pallidus. Максимальной величиной КБН_{Си} отличается E. violaceus. В составе особей остальных видов Cu столько же или немного больше, чем в ДО. Многие виды амфипод относятся к микроконцентраторам (КБН – 1–2) или деконцентраторам (КБН < 1) Сd. В наибольшей степени этот элемент аккумулируют E. violaceus, P. maximus, E. cruentus, E. czerskii. В их составе Cd в 3-7 раз больше, чем в каменном субстрате (табл. 5). Си и Cd относительно грубодетритного ила нередко концентрируют и амфиподы незагрязненных и слабо загрязненных пресноводных экосистем (КБН_{Си} – 1.0–1.8, КБН_{Сd} – 0.6–1.5) [23]. Относительно каменного субстрата КБН остальных элементов в исследованных амфиподах ≪1, и, как правило, КБН уменьшается по мере увеличения порядкового номера элемента в периодической таблине.

выводы

В макроэлементном составе исследованных видов амфипод преобладают Ca > P \ge S > K \ge Na > > Cl > Mg; из микроэлементов – Sr, Br, Si, Ba, Fe, Zn, Al, Cu, Mn. Минимальные концентрации установлены для Be, Nb, Pd, Sb, Cs, Eu, Tb, Tm, Lu, Au, Hf, Ta, Bi. B 2003–2006 гг. содержание в байкальских амфиподах Cu, Zn, As, Cd, Pb, Hg, токсичных в повышенных концентрациях, не превышало содержание этих элементов в амфиподах из относительно незагрязненных водных экосистем.

В элементном составе большинства исследованных видов амфипод со сходными спектрами питания, обитающих в одном диапазоне глубины на однотипных грунтах, нет ярко выраженных различий.

По микроэлементному составу из всех изученных видов выделяется симбионт байкальских губок Е. violaceus. Самая высокая концентрация Cu, I, Cd в его составе и минимальные значения Cu/Zn, Fe/Mn связаны с его образом жизни и спецификой питания.

Содержание определяемых элементов в амфиподах литоральной зоны Байкала значительно превосходит содержание элементов в водной среде. В наибольшей степени относительно воды амфиподы концентрируют P > Br > Cu > Zn > Cd, относительно каменного субстрата — $Br > P \ge I >$ $> Ca > S > Cl \ge As > Sr$, многие виды аккумулирует также Se, Cu и Cd.

Полученные данные по макро- и микроэлементному составу амфипод могут быть использованы в качестве фоновых значений при экологическом мониторинге литоральной зоны Байкала со сверхнизкими содержаниями в воде многих химических элементов. Из исследованных видов для этого наиболее перспективны симбионты байкальских губок (B. parasitica, E. violaceus) и широко распространенные на каменистой литорали Байкала B. latissima, E. viridis, E. verrucosus. Перечисленные виды имеют относительно небольшие размеры, могут быть собраны в достаточном количестве, тесно связаны с субстратом, а в питании B. parasitica, B. latissima, E. viridis, E. verrucosus значительную роль играют водоросли и детрит. В тканях видов-гигантов, способных совершать протяженные перемещения и избегать загрязненных участков побережья, накопление перечисленных элементов может оставаться на уровне фоновых значений.

Авторы выражают благодарность сотрудникам и водолазам ЛИН СО РАН, экипажам НИС "Верещагин" и "Титов" за помощь в отборе проб, С.С. Воробьевой (ЛИН СО РАН) — за определение диатомовых, А.В. Курылеву (Иркутский государственный университет) — за обеспечение работы на электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базикалова А.Я. Амфиподы озера Байкала // Тр. Байкальской лимнол. ст. 1945. Т. 11. 440 с.
- 2. Байкал: Атлас. М.: ФС геодезии и картографии России, 1993. 160 с.
- Бекман М.Ю. Некоторые закономерности распределения и продуцирования массовых видов зообентоса в Малом Море // Тр. Байкальской лимнол. ст. АН СССР. 1959. Т. 17. С. 342–481.
- Бекман М.Ю., Деньгина Р.С. Население бентали и кормовые ресурсы рыб Байкала // Биологическая продуктивность водоемов Сибири. М.: Наука, 1969. С. 42–47.
- 5. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГМ, 1997. 234 с.
- 6. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. М.: Наука, 2001. 620 с.
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
- Гаврилов Г.Б. Макрофауна прибрежной платформы Южного Байкала в районе Лиственичного. Дис. ... канд. биол. наук. Л.: Зоол. ин-т АН СССР, 1950. 115 с.
- Камалтынов Р.М. Амфиподы (Amphipoda: Gammaroidea) // Аннотированный список фауны озера Байкал и его водосборного бассейна. 2001. Т. 1. Кн. 1. С. 572–831.
- Каплина Г.С. Макрозообентос каменистых грунтов литорали оз. Байкал и его сезонная динамика (данные 1963–1968 гг., район Больших Котов) // Продуктивность Байкала и антропогенные изменения его природы. Иркутск: ИГУ, 1974. С. 126–137.

- Карабанов Е.Б. Структура подводных ландшафтов // Подводные ландшафты Байкала. Новосибирск: Наука, 1990.С. 3–66.
- 12. Кожов М.М. Биология озера Байкал. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 315 с.
- Кожов М.М. К познанию фауны Байкала, ее распределения и условий обитания // Изв. БГНИИ при ИГУ. 1931. Т. 5. № 1. С. 3–170.
- Корнакова Э.Ф. Микроэлементный состав гидробионтов // Прогнозирование экологических процессов. 1986. С. 121–124.
- Кравцова Л.С., Карабанов Е.Б., Камалтынов Р.М., Механикова И.В. и др. Макрозообентос субаквальных ландшафтов мелководной зоны Южного Байкала. 2. Структура сообществ макробеспозвоночных животных // Зоол. журн. 2003. Т. 82. № 3. С. 547–557.
- 16. Куликова Н.Н., Максимова Н.В., Сутурин А.Н. и др. Биогеохимическая характеристика доминирующих моллюсков каменистой литорали Южного Байкала // Геохимия. 2007. № 5. С. 535–546.
- 17. Куликова Н.Н., Парадина Л.Ф., Сутурин А.Н. и др. Микроэлементный состав круглогодично вегетирующих макроводорослей каменистой литорали оз. Байкал // Альгология. 2008. Т. 18. № 3. С. 244– 255.
- Куликова Н.Н., Сайбаталова Е.В., Бойко С.М. и др. Биогеохимия корковых губок сем. Lubomirskiidae (Южный Байкал) // Геохимия. 2013. № 4. С. 366– 377.
- 19. Куликова Н.Н., Сайбаталова Е.В., Козырева Е.И. Химический элементный состав Ulothrix zonata (Web. et Mohr) Киtz. залива Большие Коты оз. Байкал // Биоразнообразие, проблемы экологии Горного Алтая и сопредельных регионов: настоящее, прошлое, будущее. Материалы II междунар. конф. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2010. С. 108–112.
- Куренных Э.П. О химическом составе гаммарид озера Байкал // Тр. ИГУ. Гидрохимические исследования природных вод Восточной Сибири. 1970. Т. 50. Вып. 3. Ч. 1. С. 85–90.
- Механикова И.В. Сравнительное изучение питания двух видов рода Pallasea (Crustacea, Amphipoda) из озера Байкал // Экологические, физиологические и паразитологические исследования пресноводных амфипод. Иркутск: ИГУ, 2002. С. 5–17.
- 22. Механикова И.В., Тахтеев В.В. Микрокутикулярные несенсорные структуры байкальских амфипод (Crustacea: Amphipoda), их таксономическое и адаптивное значение // Зооология беспозвоночных. 2008. Т. 5. № 1. С. 17–37.
- 23. *Никаноров А.М., Жулидов А.В.* Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 312 с.
- 24. Руднева Н.А. Тяжелые металлы и микроэлементы в гидробионтах Байкальского региона. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. 135 с.
- 25. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М.: Недра, 1968. 331 с.
- Сайбаталова Е.В., Куликова Н.Н., Сутурин А.Н. и др. Влияние способов пробоподготовки на результаты определения элементного состава пресноводных

ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ том 44 № 3 2017

губок методом ИСП-МС // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 691–698.

- Сутурин А.Н., Куликова Н.Н., Бойко С.М., Сайбаталова Е.В. Извлечение химических элементов из горных пород байкальской водой и органическими соединениями // Геохимия. 2013. № 5. С. 471–480.
- Таганов И.Н., Горев И.А., Сиринек В.А., Денисов Н.Л., Бринкен А.О. Тяжелые металлы в доминирующих гидробионтах оз. Байкал. Сообщение I // Изв. РГО. 2002. Т. 134. Вып. 2. С. 78–85.
- Таганов И.Н., Денисов Н.Л., Тимофеев М.А., Бринкен А.О. Микроэлементы и тяжелые металлы в доминирующих гидробионтах оз. Байал. Сообщение II // Изв. РГО. 2005. Т. 137. Вып. 2. С. 66–72.
- Тахтеев В.В. Очерки о бокоплавах озера Байкал: систематика, сравнительная экология, эволюция. Иркутск: ИГУ, 2000. 355 с.
- Тимошкин О.А., Вишняков В.С., Волкова Е.А. и др. Биология прибрежной зоны озера Байкал. Сообщение 2. Береговые скопления заплесковой зоны: классификация, сезонная динамика количественных и качественных показателей их состава // Изв. ИГУ. Сер. Биология. Экология. 2012. Т. 5. № 1. С.40–91.
- 32. Тимошкин О.А., Томберг И.В., Куликова Н.Н. и др. Биология прибрежной зоны озера Байкал. Сообщение 3. Сезонная динамика инфауны береговых скоплений; гидрохимическая, микробиологическая характеристика интерстициальных вод зоны заплеска // Изв. ИГУ. Сер. Биология. Экология. 2012. Т. 5. № 1. С. 92–110.
- 33. Толмачева Ю.П. Сравнительная характеристика питания трех видов Cottoidei в литорали Южного Байкала (мыс Березовый) // Вопр. ихтиол. 2008. Т. 48. № 4. С. 501–506.
- 34. Тугарина П.Я., Козлова Н.И. Значение бокоплавов (Crustacea, Amphipoda) в трофике некоторых лососевидных рыб озера Байкал // Экологические, физиологические и паразитологические исследования пресноводных амфипод. Иркутск: ИГУ, 2002. С. 101–110.
- 35. Яковлев В.А., Латыпова В.З., Яковлева А.В. Оценка качества вод верхних плесов Куйбышевского водохранилища по зообентосу // Вода: химия и экология. 2012. № 7. С. 3–6.
- 36. *Bowen H.J.M.* Trace elements in biochemistry. N. Y.; London: Acad. Press, 1966. 241 p.
- Bryan G.W., Gibbs P.E. Zinc a major inorganic component of Nereid polychaete jaws // J. Mar. Biol. Ass. UK. 1979. V. 59. P. 969–973.
- 38. Carvalho R.A., Benfield M.C., Santschi P.H. Comparative bioaccumulation studies of colloidally complexed and free-ionic heavy metals in juvenile brown shrimp *Penaeus aztecus* (Crustacea: Decapoda: Penaeidae) // Limnol. Oceanogr. 1999. V. 44. № 2. P. 403–414.
- Luoma S.N. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? // Hydrobiologia. 1989. V. 176/177. P. 379–396.
- Luoma S.N., Fisher N.S. Uncertainties in assessing contaminant exposure from sediments // Ecological Risk Assessments of Contaminated Sediments. Pensacola, FL: SETAC Press, 1997. P. 211–237.

- Luoma S.N., Johns C., Fisher N.S., Steinberg N.A., Oremland R.S., Reinfelder J.R. Determination of selenium bioavailability to a benthic bivalve from particulate and solute pathways // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 485–491.
- Marsdena I.D., Rainbow P.S. Does the accumulation of trace metals in crustaceans affect their ecology – the amphipod example? // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 2004. V. 300. P. 373–408.
- 43. *Mekhanikova I.V.* Morphology of mandible and lateralia in six endemic amphipods (Amphipoda, Gammaridea) from Lake Baikal, in relation to feeding // Crustaceana. 2010. V. 83. № 7. P 865–887.
- 44. Mekhanikova I.V., Andreev D.S., Belozerova O.Yu. et al. Specific features of mandible structure and elemental composition in the polyphagous amphipod Acanthogammarus grewingkii endemic to Lake Baikal // PLOS ONE. 2012. V. 7. I. 8. e43073.
- 45. Morino H., Kamaltynov R.M., Nakai K., Mashiko K. Phenetic analysis, trophic specialization and habitat partitioning in the Baikal amphipod genus Eiulmnogammarus (Crustacea) // Advances in Ecological Research. Ancient Lakes: biodiversity, ecology and evolution. London: Academic Press, 2000. V. 31. P. 355– 376.
- 46. Neues F, Ziegler A., Epple M. The composition of the mineralized cuticle in marine and terrestrial isopods: A comparative study // Crys. Eng. Comm. 2007. V. 9. № 12. P. 1245–1251.
- Paradina L.F., Kulikova N.N., Suturin A.N., Saibatalova Ye.V. The distribution of chemical elements in sponges of the family Lubomirskiidae in Lake Baikal // Berliner Paläobiologische Abhandlungen. 2003. № 4. P. 151–156.
- Rainbow P.S., Amiard-Triquet C., Amiard J.C., Smith B.D., Langston W.J. Observations on the interaction of zinc and cadmium uptake rates in crustaceans (amphipods and crabs) from coastal sites in UK and France differentially enriched with trace metals // Aquat. Toxicol. 2000. V. 50. P. 189–204.

- 49. *Rainbow P.S., White S.L.* Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle // Hydrobiologia. 1989. V. 174. P. 245–262.
- Roer R.D., Dillaman R.M. The structure and calcification of the crustacean cuticle // Amer. Zool. 1984. V. 24. P. 893–909.
- Röpstorf P., Sitnikova T.Ya., Timoshkin O.A., Pomazkina G.V. Observation on stomach contents, food uptake and feeding strategies of endemic Baikalian Gastropods // Berliner Paläobiologische Abhandlungen. 2003. V. 4. P. 151–156.
- Schofield R.M.S. Metals in Cuticular Structures // Scorpion Biology and Research / Eds. Brownell P., Polis G. Oxford, UK: Oxford University Press, 2001. P. 234–256.
- 53. Schofield R.M.S., Niedbala J.C., Nesson M.H., Tao Ye, Shokes J.E. Br-richtips of calcified crab claws are less hard but more fracture resistant: A comparison of mineralized and heavy-element biological materials // J. Structural. Biol. 2009. V. 166. P. 272–287.
- 54. Suturin A.N., Paradina L.F., Epov V.N., Semenov A.R., Lozhkin V.I., Petrov L.L. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water // Spectrochim. Acta. 2003. Pt B. № 58. P. 277–288.
- 55. Suturin A.N., Timoshkin O.N., Paradina L.F. et al. Biogeochemical processes on the stony litoral – unlimited element and nutrient source for Baikal ecosystem // Berliner Paläobiologische Abhandlungen. Berlin. 2003. № 4. P. 129–139.
- 56. Takhteev V.V., Berezina N.A., Sidorov D.A. Checklist of the Amphipoda (Crustacea) from continental waters of Russia, with data on alien species // Arthropoda Selecta. 2015. V. 24. № 3. P. 335–370.
- 57. *Timoshkin O.A., Samsonov D.P., Yamamuro M. et al.* Rapid ecological change in the coastal zone of Lake Baikal (East Siberia): Is the site of theworld's greatest freshwater biodiversity in danger? // J. Great Lakes Res. 2016. V. 42. № 3. P. 487–497.

= WATER QUALITY AND PROTECTION: _ ENVIRONMENTAL ASPECTS

Chemical Element Composition and Amphipod Concentration Function in Baikal Littoral Zone

N. N. Kulikova*, I. V. Mekhanikova, E. P. Chebykin, E. V. Vodneva, O. A. Timoshkin, and A. N. Suturin

Limnological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

**E-mail: kulikova@lin.irk.ru* Received September 13, 2016

Abstract—Mass-spectrometry with inductively coupled plasma was used to determine the element composition of 19 amphipod species, most of which are widespread in the stony littoral of Lake Baikal. Amphipod composition was found to be dominated by $Ca > P \ge S > K \ge Na > Cl > Mg > Sr \ge Br \ge Si$. The concentrations of all elements determined in amphipods is greater than the respective concentrations in water. The amphipods were found to concentrate P > Br > Cu > Zn > Cd to the greatest extent relative to the element composition of water and $Br > P \ge I > Ca > S > Cl \ge As > Sr$ relative to that of the stone substrate. The concentrations of Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, and Hg in 2003–2006 in the amphipods of the stony littoral of Baikal was not greater than their concentrations in the amphipods from conventionally non-polluted or weakly polluted aquatic ecosystems. The obtained results can be used as background values in environmental monitoring.

Keywords: Lake Baikal, littoral zone, amphipods, element chemical composition, concentration function **DOI:** 10.1134/S0097807817030125

INTRODUCTION

The formation of the element composition of living organisms and their concentration function are closely related with the concentration of chemical elements in their habitat [23, 48]. By absorbing and accumulating vital macro- and microelements, Baikal aquatic organisms contribute to the formation of water element composition in the littoral (shallow zone), which extends from water edge to 20 m [3, 11–13]. Stony littoral is the richest zone in terms of the number of plant and animal species, their density and biomass [4, 8, 12, 13]. A dominating benthic group in this zone is amphipods, whose density can reach 6-8 thous. org./m² [10, 13, 15].

The benthic invertebrates consume chemical elements mostly with food, often accompanied by fine components of bottom sediments (BS) and water, containing dissolved and suspended forms of element compounds [41]. Most Baikal amphipods eat any organic material of plant or animal origin, commonly, with admixtures of mineral particles, detritus, and sponge spicules debris [21, 43]. In the chemical composition of crustaceans, a small portion is macro- and microelements of inert particles, absorbed by externalskeleton surface [49]. The tissues of aquatic invertebrates, along with biophilic, always contain elements Cd, Hg, Ag, Pb, which are toxic for organisms, even when in low concentrations [23]. Some metals (Fe, Mn, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb) accumulate in the exoskeleton and are disposed with exuvia [38, 42].

The basic component of the nutrient budget of many Baikal fish species [33, 34], amphipods are a source of vital macro- and microelements for them. Dead amphipods and their exuvia, containing a wide range of chemical elements are always present in the coastal detritus accumulations [31].

Benthic invertebrates can be an objective biogeochemical indicator of bottom water and BS pollution [35], and the chemical element composition of benthic organisms reflects the bioavailability of microelements in the habitats [42]. Currently, under the increasing anthropogenic pollution of Baikal coastal zone [57], data on amphipod element composition, representing natural biogeochemical background, are of particular importance. In the recent 5-6 years, many coastal areas of the lake show anomalously high development of filamentous alga of Spirogyra genus. mass disease and death of endemic Baikal sponges (from 30 to 100%), fouling of damaged sponges by cyanobacteria of Phormidium genus [57]. The data on the element composition of Baikal amphipods, published before, can be used as background values; however, they are few and fragmentary and embrace a limited number of species [5, 6, 14, 20, 24, 28, 29, 55].

The objective of this study is to determine the accumulation level of chemical elements in Baikal endemic amphipods in different life forms, collected under



Fig. 1. Scheme of sampling transects. (1) Berezovyi Cape, (2) Bol'shie Koty Bay, (3) Birkhin Bay, (4) Ol'khonskie Vorota Strait, (5) Izhimei Cape, (6) Bol'shoi Ushkanii Isl.

background natural biogeochemical conditions, to identify the elements that are concentrated by littoral amphipods to the greatest extent, and to choose the species most promising for biomonitoring.

MATERIALS AND METHODS

The material of the study was 19 amphipod species, collected in the littoral of the Southern and Middle Baikal, the water areas of the islands of Ol'khon and Bol'shoi Ushkanii (Fig. 1; Table 1). The BS in these areas are dominated by boulder—pebble and pebble—sand soils. Considerable bed-rock outcrops can be seen [11].

Adult amphipods were collected from Baikal sponges and rock debris, taken by divers from depths of 1.5 to 12 m on six transects (Fig. 1) in 2003, 2004, and 2006. Once amphipods are determined, they were placed in aquariums with Baikal water, filtered through polypropylene element filters with pore diameter of 0.45 μ m and exposed in a refrigerator for two days. By the end of this time, their digestive tract had got free of the undigested food remains. The samples were taken to consist of several specimens of large species and dozens of specimens of middle and small-size species; the remaining soiling was removed under MBS-10 binocular, and the samples were washed by

distilled water. The crustaceans that died on the second day were isolated in separate samples. In addition, live Brandtia latissima with not empty intestines were also used to form samples. A big species Pallasea cancellus was used to analyze the element composition of the exoskeleton (cuticle) and inner tissue. The amphipods were cut along the central back line under a binocular and their soft tissues were extracted. All amphipod samples were dried in a desiccator at 30°C until air-dry, packed into polyethylene bags and placed in an exsiccator. Overall, 80 samples with 879 amphipods were taken. Before the analysis, the samples were pulverized in an agate mortar and dried until constant weight at 105°C. The preparation to the analysis was made by acid mineralization (70% HNO₃, 30% H_2O_2) [26]. The nitric-acid decomposition of large-size amphipod samples, kept without food, left undissolved residue (up to 5% of sample mass). The residue after the decomposition of small species never exceeded 1%. The obtained residue was dissolved in 50% HF solution [26]. The component composition of the residue was determined under Carl Zeiss Jena light microscope with a magnification of $\times 50-640$. The surface of amphipod exoskeleton was examined by scanning electron microscope (Tesla BS-300).

The rock samples, after the collection of amphipods and the removal of fouling, were cleared to remove the weathered surface with following morphological and petrographic description. To determine the element composition, averaged samples of single-type rocks were crushed to particles 1-3 mm in size on a jaw crusher Pulverisette 1 (FRITSCH, Germany); quartering was used to take 5-g samples, which were pulverized in an agate mortar. The samples were prepared to the analysis by alkaline fusion of rocks with Li₂BO₃ and leaching by 5% HNO₃.

Water samples were taken by divers into plastic syringes at the same transects (Fig. 1). Water was filtered through acetate-cellulose filters with pore diameter of 0.2 μ m into polypropylene test tubes and preserved by HNO₃ extra-pure grade.

The element composition of the samples was determined by ICP-MS method. The analysis was carried out on mass-spectrometer Agilent 7500ce (Agilent Technologies) in Ultramikroanaliz Center at the Limnological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. The determinations of the element composition of the samples were verified using certified standard samples of muscle tissue of Baikal perch (Bok-2), garnet-biotite plagiogneiss (GBPg-1) (Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences), and abyssal Baikal water [54].

The concentration function of amphipods was evaluated with respect to water and BS by the formula: BAC = C_1/C_2 . BAC is the biological accumulation coefficient, evaluated with respect to the element composition of water or a stone substrate; accordingly,

acteristics – [30]; occu	Irrence, habitat depth and body length -	- [1, 9, 30]; nutritior	n - [8, 21, 43]; straight swimmers 1	means swim its dor	sum upward)
Таха	Habitat; soil	Depth, m	Life form	Body length, mm	Food composition
Acanthogammarus	Southern Baikal up to Selenga shal-	3—90	Epibenthic, walking, straight	Up to 67	Catches chironomids,
victorii (Dybowsky)	lows; sand, stones		swimmers		crustaceans; eats dead fish
Brandtia latissima	Entire Baikal; stones with sponges	1–65, commonly	Walking, lithophillous, with	Up to 18.7	Benthic and planktonic
(Dybowsky)	and algae, rarer sand	2-40	armed body		diatoms, filamentous algae,
					macrophytes, oligo-
					chaetes, rotifers, crusta-
	Dellador Calanda for Calanda			10 11 5	ceans, detritus
b. parasuica	balkal, except for selenga shallows;	1-00, rarely up	Obligate symolom (epipiom)	C.11-01	Flant and animal organ-
(Lybuowsky)	on sponges	10 200	UI DAIKAI SPUIIGES		and cettling from water
					column. Various algae are
					major food
Propachygammarus	Middle Baikal (western shore	3 - 160	Nek, straight swimmer	Up to 67	I
maximus (Garjajew)	of Svyatoi Nos Peninsula), Northern				
	Baikal (Ushkan'i Isls., Chivyrkuiskii				
	Bay and further north to Sukhoi Cr.);				
	stones, pebble, rare sand				
Carinogammarus wagii pallidus (Doro-	Southern Baikal, Selenga shallows; silt. stones. sand	14-400	I	Up to 57	I
gostaisky)					
Eulimnogammarus	Baikal, except for Selenga shallows;	0.5–35, rarely up	Benthic, smooth-bodied swim-	20–23	Amphipods, ento-
cruentus (Doro-	stones, rarer sand, stones with	to 100	mers form		mostracans, oligochaetes,
gostaisky)	sponges and algae				diatoms, detritus, fish
E. czerskii	Entire Baikal; stones, rarer sand;	1.5–25, rarer	Benthic lithophilous, smooth-	17 - 30	Detritus, filamentous
(Dybowsky)	sponges, sometimes in hollows	40-125	bodied swimmers form		and diatom algae, rotifers,
	on sponge branches				oligochaetes; crustaceans
					dominate
E. grandimanus Bazi-	Baikal, except for Barguzinskii,	0–15, rarely up	Benthic lithophilous, smooth-	6-8	Detritus, filamentous
kalova	Chivyrkuiskii Bay, Selenga shallows;	to 102	bodied swimmers form		and diatom algae, macro-
	stones, pebble with sand and detritus,				phytes, rotifers, ento-
	sponges, macrophytes				mostracans, amphipods,
					may be fish
E. lividus (Dybowsky)	Baikal, except for Selenga shallows;	0–10, rarely up	Benthic lithophilous, smooth-	Up to 20–30	Detritus, diatom, oligo-
	stones	to 100	bodied swimmers form		chaetes, fish, also eats
					young amphipods
E. maackii (Gerst-	Entire Baikal; stones, pebbles	0–15, rarely up	Benthic lithophilous, smooth-	Up to 27	Diatoms, oligochaetes,
feldt)	with sand and detritus, drowned	to 40	bodied swimmers form		crustaceans (many amphy-
	wood, algae				pods), fish

Table 1. Taxonomic position, occurrence, and ecological characteristic of the examined amphipods (dash means no data available) (taxonomy – [56]; live form char-

Table 1. (Contd.)					
Таха	Habitat; soil	Depth, m	Life form	Body length, mm	Food composition
E. verrucosus (Gerst- feldt)	Baikal, except for Selenga shallows; stones, pebble with sand and detritus,	0-12, most often at the shore	Benthic lithophilous, smooth- bodied swimmers form	Up to 36	Filamentous algae Ulotrix, benthic diatoms occur,
	drowned wood, algae	under stones			crustaceans, detritus parti- cles
E. capreolus (Dybowsky)	Southern Baikal, Middle Baikal (Ol'khonskie Vorota), Northern Bai-	7–200, commonly below 25	Varying way of life	12–21	Rotifers, diatoms
E. fuscus (Dybowsky)	Entire Baikall 1 1885.), sallu, stolles Entire Baikal; sand, rarer silty sand,	2-273, most often,	I	25-35	Ι
E. violaceus	sult and stones Baikal, excent for Selenga shallows:	up to 20 1.5—140.	Symbiont biting holes in Baikal	18 - 30	In addition to sponge
(Dybowsky)	stones with sponges	commonly up to 10–30	soundes		pieces, also recorded were individual benthic and
					planktonic diatoms, roti- fers, and oligochaete's chaetae
E. marituji Bazikalova	Southern Baikala, Middle and Northern Baikal; sand, drowned	0-30	Benthic lithophilous, smooth- bodied swimmers form	16—20	Crustaceans, oligochaetes, some benthic diatoms,
	wood, stones				tungi hyphae
E. viridis (Dybowsky)	Entire Baikal; stones	0-30, rarely up to 100	Benthic lithophilous, smooth- bodied swimmers form	20–26	Detritus, diatoms and fila- mentous algae. macro-
					phytes, infusoria, rotifers,
					crustaceans, chironomids, terrestrial insects, fish
Heterogammarus sophianosii (Dybowsky)	Entire Baikal; stones, rare silt and sand, algae	1 - 100	I	Up to 40	I
Pallasea cancellus (Pallas)	Entire Baikal; stones and sand with vegetation, silt with sand and detritus	1–52, commonly 2–10	Phytophilous	Up to 63–65	Detritus, benthic and planktonic diatoms, fila- mentous and chrysophy-
					cean algae, rotifers, oligochaetes, crustaceans. In winter, under food defi- ciency, occurs in nets with fish
P. kesslerii (Dybowsky)	Entire Baikal, most often in the Maloe More and Ol'khonskie Vorota	1 - 100	Phytophilous	Up to 33	Tubificidae
	Strait; sand, silt with crust, stones, sandy soil with plants				

500

KULIKOVA et al.

WATER RESOURCES Vol. 44 No. 3 2017

Sample names	Na	Mg	Р	S	Cl	K	Ca
Water $(n = 12)$	2600 ± 200	2400 ± 100	60 ± 10	470 ± 50	240 ± 30	750 ± 40	12600 ± 500
Stone substrate* $(n = 12)$	28300 ± 1600	1100 ± 60	50 ± 10	600 ± 90	200 ± 60	29000 ± 2600	5100 ± 1600
A. victorii $(n = 3)$	2300 ± 350	350 ± 50	2000 ± 140	2200 ± 330	870 ± 80	1330 ± 200	36000 ± 5400
B. latissima $(n = 9)$	1800 ± 700	750 ± 200	2400 ± 600	3100 ± 600	970 ± 240	1430 ± 370	57300 ± 6000
B. parasitica $(n = 4)$	1350 ± 340	500 ± 80	2600 ± 380	2400 ± 70	330 ± 70	1400 ± 220	45800 ± 8400
P. maximus $(n = 3)$	3500 ± 530	850 ± 130	2700 ± 400	3300 ± 170	1400 ± 210	1900 ± 100	76000 ± 6800
C. wagii pallidus $(n = 3)$	1330 ± 90	460 ± 40	2000 ± 280	2300 ± 160	520 ± 30	1220 ± 100	35000 ± 5200
E. cruentus $(n = 7)$	1800 ± 800	550 ± 80	2500 ± 270	3000 ± 400	840 ± 230	1500 ± 300	39800 ± 3200
E. czerskii ($n = 5$)	1600 ± 300	680 ± 30	3300 ± 250	3400 ± 300	600 ± 70	1500 ± 400	63600 ± 6600
E. grandimanus $(n = 3)$	1400 ± 140	650 ± 70	3000 ± 300	3100 ± 270	400 ± 30	1600 ± 140	48000 ± 4600
E. lividus $(n = 3)$	2000 ± 60	560 ± 60	2400 ± 400	3100 ± 250	660 ± 30	1600 ± 150	37000 ± 5000
E. maackii $(n = 3)$	1750 ± 200	550 ± 80	2000 ± 150	3300 ± 60	430 ± 30	1300 ± 100	35000 ± 4600
E. verrucosus $(n = 5)$	2200 ± 330	700 ± 170	2800 ± 200	3500 ± 180	720 ± 150	1800 ± 120	40000 ± 7000
E. capreolus $(n = 3)$	2100 ± 150	600 ± 30	3200 ± 150	3150 ± 150	770 ± 50	2000 ± 120	39000 ± 2300
E. fuscus $(n = 3)$	3200 ± 300	610 ± 65	3100 ± 300	3300 ± 300	1100 ± 120	2000 ± 170	51000 ± 6000
E. violaceus $(n = 4)$	2200 ± 500	520 ± 60	2800 ± 350	3600 ± 480	620 ± 140	1800 ± 170	37000 ± 5700
E. marituji ($n = 4$)	1500 ± 180	560 ± 80	2500 ± 350	3000 ± 350	450 ± 90	1600 ± 140	33500 ± 5000
E. viridis $(n = 8)$	2100 ± 600	540 ± 140	2500 ± 470	3300 ± 510	750 ± 170	1800 ± 220	37100 ± 8600
H. sophianosii $(n = 3)$	2500 ± 300	740 ± 120	3300 ± 500	3000 ± 300	800 ± 70	1900 ± 170	48000 ± 6000
P. cancellus $(n = 4)$	1700 ± 200	470 ± 75	2000 ± 160	2600 ± 250	870 ± 30	1400 ± 20	40500 ± 2000
P. kesslerii ($n = 3$)	1270 ± 40	680 ± 35	2200 ± 140	2500 ± 70	360 ± 30	1330 ± 70	46500 ± 700

Table 2. Mean concentration (\pm standard deviation) of macroelements in water, $\mu g/L$, stone substrate and amphipods, $\mu g/g$ dry mass (the concentrations of elements in water, stone substrate, and amphipods are rounded; in Tables 2, 3, *n* is the number of samples)

* Stone substrate of granitoid composition.

 C_1 is the mean concentration of the element in the wet or dry mass of amphipods; C_2 is the mean concentration of the element in water or rocks of granitoid composition, which are widespread all over the Baikal coast both as small outcrops and vast deposits [2]. The concentrations of water and ash in amphipod bodies were determined by thermobalance method.

The obtained data were processed by STATIS-TICA-7 software package. The significance of the differences between the mean concentrations of chemical elements in the samples under study was evaluated by Mann-Whitney test (U).

RESULTS OF STUDIES

Chemical elements occur in water in Baikal shallow zone in very low concentrations. A potential source of macro- and microelements, required for aquatic organisms, is stone substrate (Table 2, 3), which suffers intense destruction under littoral conditions [55].

The organisms of the examined amphipod consist of water (80-90%) and dry mass (ash residue) (20-24%). In the element composition, in the order of

WATER RESOURCES Vol. 44 No. 3 2017

abundance, H, C, O, N are followed by Ca (several percent). The concentrations of S, P, Na, and K > 1000, and Cl and Mg > 300 μ g/g dry mass (Table 2). In the amphipods died on the second day, kept in aquariums without food, the amount of Na, K, and Cl is appreciably less (Fig. 2).

The largest differences were detected in the microelement composition of the amphipods. The concentrations of Sr, Br, Si in organisms of different species vary from 60 to 400 μ g/g dry mass. A wide variation range is typical of the concentrations of Al, Cu, Mn, and Fe. Ba, Zn, I, and Rb show similar concentrations. The concentrations of Ti, Cr, Co, Ni, As, Se, Mo vary within 0.1–3.0; and V, Cd, Pb, U, Th, within 0.02–0.10 μ g/g dry mass (Table 3). Low values are also typical of the concentrations of Li (0.06–0.19), B (0.01–0.36), Sc (0.03–0.12), Ga (0.007–0.033), Ge (0.002–0.010), Y (0.005–0.086), Zr (0.002–0.053), Ag (0.006–0.044), Sn (0.005–0.053), W (0.003– 0.016), Tl (<0.002–0.010), Hg (0.007–0.040 μ g/g dry mass).

As typical of natural objects, the compositions of all examined amphipods showed higher concentrations of rare-earth elements (REE) with even atomic

Th, and U, whose co	oncentration	in water is <	:0.1 µg/g dr	y mass, are	IIOL BIVCII III	ו וווכ ומטוכ, וו	vinue of the second	c values ale	givui III UIU	(2122)		
Sample name	N	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	uZ	As
Water $(n = 12)$	4.4 ± 1.1	510 ± 110	0.15 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.18 ± 0.03	1.03 ± 0.43	90.3 ± 8.5	0.04 ± 0.01	0.74 ± 0.20	0.4 ± 0.1	0.80 ± 0.15	0.18 ± 0.02
Stone substrate $(n = 12)$	42700 ± 2500	120000 ± 5800	900 ± 50	4.22 ± 1.30	1.90 ± 0.60	170 ± 90	11000 ± 2400	2.07 ± 0.50	0.82 ± 0.23	11.2 ± 2.1	45.8 ± 5.9	0.25 ± 0.08
A. victorii $(n = 3)$	3.3 ± 0.7	60 ± 20	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.75 ± 0.04	14.2 ± 0.7	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.004	7.3 ± 1.1	24.0 ± 3.6	0.32 ± 0.05
B. latissima $(n = 9)$	31.0 ± 3.9	270 ± 60	1.07 ± 0.31	0.23 ± 0.08	0.41 ± 0.17	19.5 ± 7.5	39.1 ± 7.6	0.25 ± 0.06	0.61 ± 0.20	11.0 ± 2.7	25.4 ± 8.7	1.18 ± 0.39
B. parasitica $(n = 4)$	20.3 ± 5.7	150 ± 30	0.68 ± 0.23	0.16 ± 0.04	0.24 ± 0.05	4.75 ± 0.85	35.3 ± 4.1	0.15 ± 0.03	0.40 ± 0.04	17.0 ± 0.8	31.0 ± 7.3	0.82 ± 0.07
P. maximus $(n = 3)$	110 ± 20	300 ± 60	3.20 ± 0.48	0.33 ± 0.04	0.41 ± 0.05	15.8 ± 2.2	100 ± 20	0.43 ± 0.04	2.30 ± 0.32	6.1 ± 0.4	28.0 ± 4.2	0.91 ± 0.14
C. wagii pallidus $(n = 3)$	17.9 ± 3.0	180 ± 30	0.42 ± 0.06	0.09 ± 0.01	0.21 ± 0.03	5.80 ± 0.87	19.0 ± 1.5	0.11 ± 0.01	0.08 ± 0.01	3.6 ± 0.5	21.0 ± 1.3	0.34 ± 0.07
E. cruentus $(n = 7)$	9.0 ± 3.4	140 ± 60	0.41 ± 0.11	0.11 ± 0.03	0.35 ± 0.04	4.28 ± 1.13	20.4 ± 3.4	0.17 ± 0.04	0.58 ± 0.20	13.7 ± 3.3	31.9 ± 4.8	0.83 ± 0.22
E. czerskii $(n = 5)$	29.7 ± 7.6	220 ± 55	0.68 ± 0.20	0.19 ± 0.06	0.64 ± 0.26	8.48 ± 1.88	42.2 ± 17.8	0.25 ± 0.04	0.51 ± 0.12	13.1 ± 2.1	37.0 ± 4.4	1.03 ± 0.13
E. grandimanus $(n = 3)$	80.0 ± 6.6	240 ± 80	3.30 ± 0.42	0.21 ± 0.02	0.37 ± 0.08	7.60 ± 2.36	74.5 ± 4.9	0.22 ± 0.06	0.59 ± 0.07	21.5 ± 3.5	40.3 ± 7.1	1.00 ± 0.17
E. lividus $(n = 3)$	8.2 ± 0.8	140 ± 30	0.40 ± 0.09	0.10 ± 0.03	0.27 ± 0.02	7.30 ± 2.47	19.5 ± 0.7	0.13 ± 0.02	0.40 ± 0.04	14.0 ± 3.9	24.0 ± 4.6	0.89 ± 0.15
E. maackii $(n = 3)$	26.0 ± 12	130 ± 40	1.08 ± 0.39	0.08 ± 0.03	0.19 ± 0.06	6.00 ± 1.12	32.0 ± 11.3	0.30 ± 0.03	0.86 ± 0.21	8.8 ± 1.6	27.3 ± 2.3	0.96 ± 0.05
E. verrucosus $(n = 5)$	36.3 ± 8.5	140 ± 20	1.35 ± 0.30	0.12 ± 0.02	0.36 ± 0.08	5.50 ± 1.68	31.6 ± 7.3	0.26 ± 0.07	0.59 ± 0.18	13.4 ± 2.2	37.6 ± 5.7	1.24 ± 0.14
E. capreolus $(n = 3)$	20.0 ± 1.0	160 ± 20	0.72 ± 0.05	0.12 ± 0.01	0.33 ± 0.01	4.45 ± 0.25	35.5 ± 3.5	0.12 ± 0.01	0.38 ± 0.04	19.4 ± 0.3	25.0 ± 1.0	1.11 ± 0.06
E. fuscus $(n = 3)$	7.0 ± 1.8	120 ± 20	0.67 ± 0.27	0.19 ± 0.01	0.46 ± 0.05	11.8 ± 1.2	34.0 ± 3.0	0.21 ± 0.02	0.59 ± 0.05	13.1 ± 1.1	32.5 ± 2.5	1.18 ± 0.11
E. violaceus $(n = 4)$	4.4 ± 1.1	70 ± 20	0.30 ± 0.05	0.11 ± 0.02	0.19 ± 0.02	22.3 ± 6.5	34.0 ± 2.2	0.17 ± 0.06	0.19 ± 0.08	43.5 ± 11.6	32.8 ± 4.6	0.33 ± 0.07
E. marituji ($n = 4$)	6.7 ± 1.6	60 ± 10	0.38 ± 0.13	0.05 ± 0.01	0.22 ± 0.03	3.80 ± 0.71	18.9 ± 3.0	0.29 ± 0.05	0.67 ± 0.13	16.0 ± 2.4	33.5 ± 4.9	0.94 ± 0.13
E. viridis $(n = 8)$	9.1 ± 1.8	80 ± 20	0.50 ± 0.13	0.09 ± 0.02	0.32 ± 0.10	4.34 ± 1.15	25.7 ± 5.0	0.17 ± 0.03	0.81 ± 0.20	15.3 ± 3.1	28.1 ± 3.3	1.04 ± 0.24
H. sophianosii $(n = 3)$	5.1 ± 1.9	80 ± 10	0.30 ± 0.10	0.06 ± 0.01	0.18 ± 0.04	3.35 ± 0.65	29.0 ± 4.0	0.31 ± 0.05	0.16 ± 0.02	14.1 ± 1.6	32.0 ± 5.0	0.69 ± 0.12
P. cancellus $(n = 4)$	15.1 ± 1.7	80 ± 25	0.39 ± 0.18	0.04 ± 0.01	0.18 ± 0.02	3.30 ± 0.70	27.0 ± 5.3	0.16 ± 0.03	0.36 ± 0.11	7.6 ± 3.0	27.8 ± 4.5	1.03 ± 0.17
P. kesslerii $(n = 3)$	60.0 ± 9.9	210 ± 10	2.85 ± 0.07	0.15 ± 0.02	0.26 ± 0.01	5.1 ± 0.28	66.5 ± 10.6	0.19 ± 0.01	0.14 ± 0.01	12.1 ± 1.8	40.5 ± 2.9	0.82 ± 0.02
Sample name	Se	Br	Rb	Sr	Мо	Cd	Ι	Ba	Ъb	Th	n	
Water $(n = 12)$	0.08 ± 0.01	5.9 ± 0.4	0.43 ± 0.02	79.8 ± 4.1	0.73 ± 0.04	0.01 ± 0.002	1.26 ± 0.12	10.1 ± 1.7	0.09 ± 0.03	0.001 ± 0.0001	0.39 ± 0.02	
Stone substrate ($n = 12$)	0.24 ± 0.05	0.48 ± 0.10	82.8 ± 9.5	150 ± 20	0.53 ± 0.05	0.08 ± 0.03	0.05 ± 0.03	960 ± 300	12.6 ± 4.2	12.2 ± 4.6	0.92 ± 0.30	
A. victorii $(n = 3)$	0.20 ± 0.02	220 ± 20	2.3 ± 0.16	200 ± 20	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.01	1.56 ± 0.31	23.0 ± 4.6	0.02 ± 0.004	0.005 ± 0.001	<0.002	
B. latissima $(n = 9)$	0.30 ± 0.11	260 ± 60	2.45 ± 0.60	270 ± 90	0.19 ± 0.05	0.10 ± 0.04	3.97 ± 0.90	36.8 ± 11.1	0.09 ± 0.02	0.017 ± 0.007	0.13 ± 0.04	
B. parasitica $(n = 4)$	0.43 ± 0.11	160 ± 20	2.87 ± 0.23	220 ± 40	0.13 ± 0.02	0.15 ± 0.04	3.15 ± 0.66	26.5 ± 4.2	0.14 ± 0.03	0.006 ± 0.002	0.12 ± 0.06	
P. maximus $(n = 3)$	0.66 ± 0.06	200 ± 30	3.00 ± 0.24	360 ± 50	0.18 ± 0.01	0.35 ± 0.04	3.50 ± 0.32	41.0 ± 3.7	0.30 ± 0.02	0.014 ± 0.001	0.18 ± 0.01	
C. wagii pallidus $(n = 3)$	0.18 ± 0.02	320 ± 20	1.85 ± 0.22	170 ± 25	0.15 ± 0.01	0.05 ± 0.007	1.76 ± 0.16	28.0 ± 4.2	0.07 ± 0.014	0.004 ± 0.001	0.018 ± 0.003	
E. cruentus ($n = 7$)	0.35 ± 0.09	240 ± 30	2.78 ± 0.68	200 ± 20	0.16 ± 0.03	0.24 ± 0.08	2.69 ± 0.38	30.9 ± 4.8	0.11 ± 0.04	0.004 ± 0.001	0.049 ± 0.016	
E. czerskii $(n = 5)$	0.39 ± 0.10	270 ± 70	2.80 ± 0.24	320 ± 20	0.16 ± 0.02	0.24 ± 0.08	3.30 ± 0.43	42.6 ± 5.7	0.06 ± 0.02	0.005 ± 0.002	0.062 ± 0.023	
E. grandimanus $(n = 3)$	0.50 ± 0.07	280 ± 20	2.77 ± 0.25	230 ± 20	0.16 ± 0.03	0.11 ± 0.03	4.03 ± 0.42	41.0 ± 6.2	0.16 ± 0.02	0.022 ± 0.013	0.13 ± 0.02	
E. lividus $(n = 3)$	0.27 ± 0.06	210 ± 20	2.67 ± 0.12	180 ± 40	0.14 ± 0.02	0.11 ± 0.03	2.50 ± 0.46	24.7 ± 3.8	0.03 ± 0.01	0.004 ± 0.001	0.040 ± 0.014	
E. maackii $(n = 3)$	0.30 ± 0.05	280 ± 60	2.05 ± 0.23	170 ± 20	0.12 ± 0.03	0.05 ± 0.01	2.15 ± 0.36	18.3 ± 2.4	0.10 ± 0.02	0.012 ± 0.002	0.029 ± 0.001	
E. verrucosus $(n = 5)$	0.32 ± 0.04	250 ± 40	2.90 ± 0.14	200 ± 30	0.16 ± 0.04	0.06 ± 0.006	1.88 ± 0.22	29.0 ± 2.9	0.12 ± 0.05	0.010 ± 0.001	0.028 ± 0.004	
E. capreolus $(n = 3)$	0.46 ± 0.01	190 ± 10	3.20 ± 0.10	190 ± 10	0.17 ± 0.01	0.04 ± 0.001	1.77 ± 0.04	32.0 ± 2.0	0.23 ± 0.02	<0.001	0.043 ± 0.004	
E. fuscus $(n = 3)$	0.49 ± 0.04	240 ± 20	3.35 ± 0.25	240 ± 30	0.19 ± 0.003	0.06 ± 0.005	2.55 ± 0.25	30.5 ± 3.5	0.06 ± 0.003	<0.001	0.053 ± 0.004	
E. violaceus $(n = 4)$	0.84 ± 0.17	230 ± 30	2.55 ± 0.13	180 ± 20	0.25 ± 0.05	0.57 ± 0.19	11.70 ± 2.40	20.8 ± 4.6	0.12 ± 0.04	0.005 ± 0.001	0.021 ± 0.010	
E. marituji ($n = 4$)	0.31 ± 0.06	180 ± 40	2.40 ± 0.14	170 ± 25	0.11 ± 0.02	0.05 ± 0.01	1.23 ± 0.15	21.5 ± 3.6	0.02 ± 0.006	<0.001	0.020 ± 0.004	
E. viridis $(n = 8)$	0.27 ± 0.03	210 ± 40	3.00 ± 0.52	190 ± 50	0.18 ± 0.04	0.06 ± 0.01	2.45 ± 0.47	24.4 ± 4.0	0.06 ± 0.01	0.003 ± 0.001	0.027 ± 0.005	
H. sophianosii $(n = 3)$	0.54 ± 0.05	260 ± 20	2.95 ± 0.25	250 ± 30	0.14 ± 0.02	0.07 ± 0.01	2.30 ± 0.30	47.5 ± 5.5	0.05 ± 0.004	<0.001	0.025 ± 0.005	
P. cancellus $(n = 4)$	0.26 ± 0.05	190 ± 40	2.55 ± 0.50	230 ± 70	0.10 ± 0.02	0.03 ± 0.01	2.05 ± 0.40	24.1 ± 7.2	0.07 ± 0.03	0.004 ± 0.001	0.017 ± 0.006	
P. kesslerii $(n = 3)$	0.50 ± 0.02	120 ± 10	2.35 ± 0.10	260 ± 10	0.11 ± 0.01	0.03 ± 0.002	1.84 ± 0.057	37.5 ± 1.0	0.19 ± 0.02	0.020 ± 0.04	0.016 ± 0.004	

502

KULIKOVA et al.



Fig. 2. Mean concentration (\pm standard deviation) of Na, Cl, and K in three amphipod species (n = 3): (1) B. latissima alive, (2) dead; (3) E. czerskii alive, (4) dead; (5) E. cruentus alive, (6) dead. U=0; $U_{kr}=2$, p < 0.05 for all compared pairs. The samples were taken on March 26, 2003, at Berezovyi Cape at a depth of 10–12 m.



Fig. 3. General regularities of REE distribution and their mean concentration (± standard deviation) in amphipods: (*1*) B. latissima, P. maximus, E. grandimanus, E. maackii, E. verrucosus, P. kesslerii; (*2*) B. parasitica, E. cruentus, E. czerskii, E. violaceus, E. marituji, E. viridis, A. victorii, C. wagii pallidus, E. lividus, E. fuscus, E. capreolus, H. sophianosii, P. cancellus.

numbers (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb), as compared with elements with odd numbers (Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu), and enrichment by light REE (La, Ce, Pr, Nd) relative to higher ones (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), the concentration of which lies in the range of very low values (Fig. 3). At the similar distribution of these elements in amphipod composition, some species have relatively high (B. latissima, P. maximus, E. grandimanus, E. maackii, E. verrucosus, P. kesslerii) and relatively low (B. parasitica, E. cruentus, E. czerskii, E. violaceus, E. marituji, E. viridis, A. victorii, C. wagii pallidus, E. lividus, E. fuscus, E. capreolus, H. sophianosii, P. cancellus) REE concentrations (p < 0.001) (Fig. 3).

The lowest concentrations in amphipods are those of Be (<0.003), Nb (<0.0008-0.0078), Pd (<0.0001-0.0009), Sb (<0.006-0.008), Cs (<0.002), Eu (0.0004-0.0043), Tb (0.0001-0.0033), Tm

WATER RESOURCES Vol. 44 No. 3 2017



Fig. 4. Mean concentration (\pm standard deviation) of chemical elements in B. latissima (n = 4): (1) with digestive tract not emptied; (2) with emptied digestive tract. U = 0, $U_{kr} = 1$, p < 0.05 for all elements. The samples were taken on March 13, 2006 at Berezovyi Cape at a depth of 8.5 m.

(<0.0002–0.0013), Lu (<0.0001–0.0023), Au (<0.0008), Hf (<0.0003–0.0008), Ta (0.0003–0.0050), Bi (<0.0003–0.0040 μ g/g dry mass). Higher concentration of Al, Ti, Ga, Y, Zr, Nb, Cd, P3 \ni , Pb was found in the composition of B. latissima with not emptied intestines (Fig. 4).

The analysis of the composition of the exoskeleton and the body with removed cuticle covers of a common phytophilous species P. cancellus showed that the exoskeleton, in addition to Ca, contains much P, S, Mg, Na, Br, Si, Sr, and appreciable amounts of Cl. Ba, Fe, Al, Zn, Mn, I, and Cu (Fig. 5). The concentrations of Ti, As, Rb, Ni Mo, Cr, B, V, Co, Se, and Sc are <1; and those of other analyzed elements are $<0.1 \mu g/g dry$ mass. Compared with the body, the element composition of exoskeleton contains 4-7 times more Ca, Sr, Ba, Si, and Br, 1.5–2 times more Na, I, Mg, Al, and less P, S, Cl, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb; similar concentrations were recorded for K, Co, Rb, and Mo (Fig. 5). The overall chemical element composition of exoskeleton also contains elements accumulated by diatom algae, which colonize amphipod surfaces, as well as elements of fine solid particles, absorbed by exoskeleton surface (Fig. 6). Thus, the proportion of precipitate after the decomposition by nitric acid of samples consisting of Propachygammarus maximus specimens, kept without food for two days, was 3-5%; they were represented by diatom valves and an admixture of mineral particles <0.001 mm in size. The element composition of the precipitate included 2-3% Si, large amounts of Al (1000–1100), Fe (600–700), Ti (120–70), Zr (2.5– 3.0), and V ($1.70-2.90 \mu g/g dry mass$).

The formation of the element composition of hydrosphere takes place in the system: water \leftrightarrows rocks \Leftrightarrow living matter [23]; therefore, the ability of amphipods to concentrate chemical elements was characterized by the ratio of their concentration in crustaceans to the mean concentration in water and rock substrate. This ratio characterizes the degree of element concentration in the living organism relative to the habitat [5]. The concentration of all analyzed elements in the amphipods of Baikal littoral is much greater than their concentrations in water. The degree of concentration by the examined amphipods relative to water is largest for P, Br, and Cu and similar in chemical properties Zn and Cd; and that relative to stone substrate is largest for $Br > P \ge I > Ca > S > Cl \ge$ As > Sr (Table 4, 5).

DISCUSSION OF RESULTS

A characteristics feature of crustaceans is their exoskeleton, i.e., a layered chitin—protein complex. The two inner layers are impregnated by calcium carbonate. During moulting, some calcium is removed with exuvia, and some is accumulated in the pre-moulting period in caecum intestinal [46, 50]. The surface of amphipod cuticles has microscopic projections (microtriches) [22], which increase the specific surface of the exoskeleton and, accordingly, its sorption capacity.

All amphipod species, examined by the authors, show high Ca content, which is 3–5 times the total concentration of other elements (Table 2). The largest amount of Ca was recorded in P. maximus, B. latissima, Eulimnogammarus czerskii; the former two,



Fig. 5. Mean concentration (\pm standard deviation) of macro- and microelements: (*1*) in internal tissues, (*2*) in the exoskeleton of P. cancellus (n = 3). U = 0.5, $U_{kr} = 2$, p < 0.05. The symbol * marks insignificant differences. The samples were taken on July 5, 2004 at Berezovyi Cape at a depth of 3 m.



Fig. 6. Diatom algae, bacteria, and fine solid particles on the surface of an amphipod cuticle: (a, b) detritus particles and colonies of benthic diatoms Gomphonema on B. parasitica, (c) colonies of benthic diatom fouling on P. maximus, (d) H. sophianosii with microorganisms and detritus particles. Scale of $10 \,\mu$ m.

despite of the difference in size, have very thick cuticular covers with a complex microsculpture, which increases exoskeleton strength. The variations in the concentration of Ca and many other elements can be due to the physiological state and the morphological features of the species, as well as their habitat conditions, dietary habits, mineral composition, and the amount of suspension adsorbed on exoskeleton surface. Among the examined large-size species with thick exoskeleton, the highest Ca concentration (p < 0.05) was found in P. maximus. Unlike other giant species—Acanthogammarus victorii and Carinogammarus wagii pallidus—this one lives in Baikal zones

WATER RESOURCES Vol. 44 No. 3 2017

(Table 1) with a wide occurrence of carbonate rocks, the dissolution of which enriches the bottom layer with alkaline-earth elements [27].

The ratio Ca/Mg in the examined species is 60–100. The flexibility and rigidity of the cuticular covers of crustaceans are determined by the optimal proportions of these elements [46]. According to averaged data, the ratio of Ca and Sr, closely correlated in the biosphere, in living matter, is 250 [7], and that in the examined amphipods and water in Baikal shallow zone is 160–200.

The concentration of Br, which also concentrates mostly in exoskeletons (Fig. 5), varies from 120 to

Species	Na	Mg	Р	S	Cl	K	Ca	Cu	Zn	Br	Cd
A. victorii	150	30	5800	800	610	300	490	3400	5100	6300	3700
B. latissima	119	50	7000	1100	680	330	780	5200	5400	7600	2700
B. parasitica	90	40	7500	870	230	330	620	8000	6600	4600	4100
P. maximus	230	60	7800	1200	960	430	1030	2900	5900	5800	9900
C. wagii pallidus	90	30	5800	800	360	280	470	1700	5800	9200	1400
E. cruentus	120	40	7200	1100	590	350	540	6500	6800	6900	6800
E. czerskii	110	50	9700	1200	420	340	860	6200	7900	7800	6800
E. grandimanus	90	50	8800	1100	280	370	650	10100	8600	8100	3000
E. lividus	130	40	7000	1100	460	380	500	6600	5100	6100	3100
E. maackii	110	40	5700	1200	300	290	470	4100	7100	8100	1500
E. verrucosus	150	50	8100	1280	500	410	540	6300	8000	7200	1600
E. capreolus	130	40	9300	1100	540	450	530	9100	5300	5400	1100
E. fuscus	210	40	9000	1200	780	460	690	6200	6900	6700	1600
E. violaceus	150	40	8000	1300	430	420	510	20500	7000	6700	16000
E. marituji	100	40	7200	1100	320	370	450	7500	4500	5200	1500
E. viridis	140	40	7400	1200	530	420	500	7200	6000	5900	1800
H. sophianosii	160	50	9600	1100	550	440	650	6600	6800	7300	1900
P. cancellus	110	30	5900	950	610	330	550	3600	5900	5500	770
P. kesslerii	80	50	6400	900	250	300	630	5700	8590	3500	710

Table 4. BAC of microelements with high accumulation degree (>1000) and macroelements in amphipod wet mass relative to water element composition

320 μ g/g dry mass. High concentrations of Br were found in many marine invertebrates in their dactyli, claws, and other "instruments," subject to considerable mechanical loads [37, 52]. In addition to Ca, an important role in the strengthening of the cutting part of mandible in deep-water species Acanthogammarus grewingkii belongs to Br and Si [44]. The main advantage of brominated over calcareous cuticle is its resistance to cracking [53]. The ability to accumulate enough Br (Table 3) is of great importance for Baikal amphipods, living in low-mineralization water.

The concentration of Si in the organisms of most of the examined species is $>120 \ \mu\text{g/g}$ dry mass (Table 3). The amount of Si in amphipods can reflect not only its concentration in animal tissues, but also the density of diatoms living on them and the suspension precipitated onto exoskeleton surface (Fig. 6).

All amphipods accumulate nearly equal amounts of vital elements, such as S and P. P. maximus, A. victorii, and Eulimnogammarus fuscus show higher concentrations of Na and K (Na/K of 1.6 to 1.8; p < 0.05). Such relationship is clearly due to the predominance of animal food, which generally contains more Na than vegetable food does. Thus, A. victorii is known to prey and to eat dead fish [8]. In the composition of the organisms of other examined species, showing flexible feeding behavior (Table 1), Na/K ~1.

In amphipod microelement composition, the range of concentration variations was widest for Al, Ti,

Mn, Fe, Ni, Cu, Cd (Table 3). The highest concentrations of Cu, I, Cd (p < 0.001) were recorded in a symbiont of Baikal sponges Eulimnogammarus violaceus. Only this species shows similar concentrations of Cu and Zn, while other amphipods, as well as many marine crustaceans [6, 36], accumulate more Zn (p < 0.001). The ratio Zn/Cu in the examined amphipods is 1.3–4.6.

The concentration of Zn and Cd in Baikal amphipods follows the general regularity in the distribution of these elements in the Earth crust, whose Zn content is ~400 times greater than that of Cd [7]. In the stony substrate of Baikal littoral, Zn/Cd is ~570, and that in water is 130. In Eulimnogammarus cruentus, E. violaceus, E. czerskii, E. lividus, P. maximus, A. victorii, Brandtia parasitica, B. latissima, the ratio Zn/Cd is 60-250, while in other species, it is 400-1600. The same ratio on amphipods from relatively nonpolluted and weakly polluted aquatic ecosystems of European Russian and the mountain streams in the Caucasus and Tien-Shan, this ratio varies within 90-200 [23].

E. violaceus shows the minimal value of the ratio Fe/Mn - 1.5 (p < 0.05). In E. lividus, E. fuscus, B. latissima, C. wagii pallidus, the ratio Fe/Mn is 2-3 (p < 0.05), while in other species, it is 5-20 (p < 0.01) (Table 3). In the averaged composition of living matter and marine crustaceans, Fe/Mn ~ 10 [7, 36]. The concentration of Fe is highest (p < 0.01) in P. maximus, Eulimnogammarus grandimanus, and Pallasea kessle-

CHEMICAL ELEMENT COMPOSITION

						- ,			F			
Species	Р	S	Cl	Ca	Ni	Cu	As	Se	Br	Sr	Cd	Ι
A. victorii	44.4	4.00	4.58	7.13	0.072	0.65	1.27	0.83	460	1.34	1.63	28.9
B. latissima	53.4	5.62	5.08	11.4	0.74	0.99	4.68	1.25	550	1.83	1.19	73.5
B. parasitica	57.2	4.36	1.74	9.06	0.49	1.52	3.25	1.79	330	1.47	1.83	58.3
P. maximus	60.0	6.00	7.26	15.0	2.80	0.55	3.60	2.75	420	2.42	4.38	64.8
C. wagii pallidus	44.4	4.18	2.74	6.93	0.10	0.32	1.35	0.75	670	1.17	0.64	32.6
E. cruentus	55.1	5.48	4.42	7.89	0.70	1.23	3.27	1.44	500	1.33	3.03	49.7
E. czerskii	74.2	6.15	3.16	12.6	0.62	1.17	4.08	1.63	560	2.17	3.00	61.1
E. grandimanus	67.4	5.64	2.09	9.50	0.72	1.93	3.97	2.10	590	1.55	1.34	74.7
E. lividus	53.3	5.70	3.47	7.33	0.48	1.26	3.54	1.11	440	1.23	1.35	46.3
E. maackii	43.8	6.06	2.28	6.93	1.05	0.79	3.82	1.25	590	1.15	0.66	39.7
E. verrucosus	62.2	6.44	3.76	7.92	0.72	1.20	4.90	1.34	520	1.31	0.72	34.8
E. capreolus	71.1	5.73	4.03	7.72	0.46	1.74	4.38	1.92	400	1.29	0.48	32.7
E. fuscus	68.9	6.00	5.87	10.1	0.71	1.17	4.67	2.02	490	1.61	0.70	47.2
E. violaceus	61.1	6.59	3.24	7.38	0.23	3.90	1.31	3.51	490	1.21	7.09	217
E. marituji	55.6	5.36	2.37	6.63	0.82	1.43	3.72	1.29	380	1.16	0.67	22.7
E. viridis	56.6	5.95	3.97	7.36	0.98	1.37	4.12	1.10	430	1.29	0.81	45.4
H. sophianosii	73.3	5.45	4.16	9.50	0.20	1.26	2.73	2.25	530	1.68	0.83	42.6
P. cancellus	45.0	4.79	4.55	8.02	0.44	0.68	4.09	1.06	400	1.53	0.34	37.9
P. kesslerii	48.9	4.45	1.89	9.21	0.16	1.08	3.23	2.06	250	1.71	0.31	34.1

Table 5. BAC \geq 1 of macro- and microelements in amphipod dry mass relative to the element composition of stone substrate

rii (Table 3). In the former species, the cuticle surface between complex microtriches, adsorbs many solid particles and shelter diatom algae (Fig. 6). According to Vinogradov's data [6], diatoms—epiphytes, often using amphipods as a substrate, concentrate Fe and Mn.

These features of the element composition of E. violaceus are largely related to their life pattern and diet. Crustaceans live on Baikal sponges, in which they carve out holes with the use of their strong mandibles [30, 45]. H. Morino and coauthors [45] consider this species a spongiofage because of fragments of sponges with packed spicules found in their intestines. G.B. Gavrilov [8] found the intestines of all specimens he dissected to be empty. According to I.V. Mekhanikova's data, only two out of the 34 examined specimens had intestines filled with sponge fragments, 11 had few sponge fragments, and 21 specimens had their intestines empty [43]. The food for E. violaceus is most likely symbiote algae, sponge cells, protozoa, fungi, and bacteria with high concentrations of Mn, Cu, Zn, Se, Mo, Cd, I [18, 47]. Large concentrations of Mn, Cu, Zn, Cd and small ratio Zn/Cu were also recorded in the element composition of Baikal gastropods Megalovalvata baicalensis [16], gathering their food from sponge surface [51]. The accumulation of Cu and Zn by coastal species of marine amphipods is mostly due to the element composition of the food, dominating in which are algae enriched with these elements [42].

WATER RESOURCES Vol. 44 No. 3 2017

The concentrations of Cu, Zn, As, Cd, Pb, and Hg in Baikal amphipods never exceeds the concentration of these elements in amphipods from relatively nonpolluted or weakly polluted water bodies [23].

P. maximus, E. grandimanus, P. kesslerii, and B. latissima show higher concentrations of lithophylous elements (Al, Si, Sc, Ti, Ga, Y, Zr, Nb, Cs, Hf, Th, and REE) (p < 0.01) against their very low concentrations in water (Table 3; Fig. 3). Among REE, dominating in amphipod composition are La and Ce, their highest concentration and largest REE amounts (p < 0.01) were recorded in Eulimnogammarus maackii, E. grandimanus, E. verucosus, P. maximus, P. kesslerii, B. latissima (Fig. 3). A potential source of lithophylous and other elements is fine mineral particles, consumed by amphipods with food. In the element composition of B. latissima with uncleaned alimentary canal, the concentrations of Al, Ti, Ga, Y, Zr, Nb, Cd, Pb, and REE are much higher than those in organisms kept without food (Fig. 4). Some chemical elements from consumed mineral particles can be transferred into solution by digestion and enter metabolic processes [39, 40]. Experiments show that the leaching of elements from mineral particles <0.25 mm in size is intensified by oxygen, carbon dioxide, organic acids, and other metabolic products of aquatic organisms [27]. The higher concentration of lithophilous elements can be due to the processes of sorption on the surface of chitinous exoskeleton [38].

The processes of bioaccumulation and mineralization form a single biological cycle of chemical elements. Bioaccumulation contributes to a decrease in the concentrations and reduces the migration of chemical elements in the environment. Conversely, the mineralization of organic residues increases the migration capacity of elements and enriches surface water with them [25].

The wide spectrum of chemical elements, accumulated in amphipod exoskeleton (Fig. 5), periodically returns into biogeocenoses of the shallow zone as the result of moulting. Some exuviae are ate by aquatic organisms, while some others accumulate in coastal detritus deposits, which are actively consumed by organisms of the splash zone [32]. Compounds of Na, Cl, and K are most rapidly washed out from the tissues of dead amphipods, which also are a common component of coastal accumulations (Fig. 2).

The examined amphipods show little variations in their ability to accumulate S, Cl, alkaline-earth (Ca, Mg, Sr, Ba) and alkaline (Na, K, Rb) elements. At higher Na concentration in littoral zone water (Na/K of 3.2–3.5), Baikal amphipods, as well as marine crustaceans [6, 36] concentrate more K (Table 4).

The examined amphipods accumulate P, Br, and Zn in nearly the same amounts. The difference between Cu and Cd concentration by different species is more pronounced. The maximal BACs of Cu and Cd, which are ~2 times higher than the BACs of other amphipods, are typical of E. violaceus. This species also shows higher degree of I accumulation. The specimens of other species accumulate 3–8 times lesser amounts of this element (Table 4). E. violaceus is among the most active concentrators of Mn (BAC \sim 3500) and Se (BAC \sim 1750). Many among the examined amphipods show BAC_{Mn} and BAC_{Se} of 400-1000. The above elements accumulate in large amounts in benthic macroalgae of the littoral zone [17, 19], which form an important food component of the majority of the examined amphipod species (Table 1). Among all elements, those concentrated by amphipods to the least extent relative to water are B (BAC \leq 10), Li and Bi (10–50), as well as Mo, Mg, U, Si, W, Sc, Fe, V, and Sn (BAC ~ 10-100).

By the value of BAC > 2 relative to the stone substrate [23], the examined amphipods are macroconcentrators of Br, P, I, Ca, S, Cl, and (except for A. victorii, C. wagii pallidus, and E. violaceus), As. In addition to these elements, many amphipod species accumulate Se. Deconcentrators of Se (BAC < 1) are A. victorii and C. wagii pallidus. The BAC_{Cu} was maximal for E. violaceus. In the composition of organisms of other species, the concentration of Cu is the same or slightly greater than that in BS. Many amphipod species are microconcentrators (BAC of 1–2) or deconcentrators (BAC < 1) of Cd. To the greatest extent, this element is accumulated by E. violaceus, P. maximus, E. cruentus, E. czerskii. In their composition, Cd concentration is 3–7 times that in the stone substrate (Table 5). Cu and Cd is often concentrated relative to coarse-detritus silt by amphipods of non-polluted and weakly polluted freshwater ecosystems (BAC_{Cu} is 1.0–1.8, and BAC_{Cd} is 0.6–1.5) [23]. Relative to the stone substrate, the BAC of other elements in the examined amphipods is \ll 1 and, as a rule, the BAC decreases with the atomic number of the element.

CONCLUSIONS

The dominating macroelements in the composition of the examined amphipod species are Ca > P \ge S > K \ge Na > Cl > Mg; the dominating microelements are Sr, Br, Si, Ba, Fe, Zn, Al, Cu, Mn. The minimal concentrations were recorded for Be, Nb, Pd, Sb, Cs, Eu, Tb, Tm, Lu, Au, Hf, Ta, and Bi. In 2003–2006, the concentrations in Baikal amphipods of Cu, Zn, As, Cd, Pb, and Hg, which are toxic in higher concentrations, never exceeded the concentrations of these elements in amphipods from relatively non-polluted aquatic ecosystems.

No pronounced differences were found in the element composition of the majority of the examined amphipods with similar food spectra, living within the same depth range on the same soil types.

Among all examined species, a symbiont of Baikal sponges E. violaceus can be isolated by its microelement composition. The highest concentration of Cu, I, and Cd in its composition and the minimal values of Cu/Zn and Fe/Mn are due to its mode of life and the specifics of nutrition.

The concentrations of the analyzed elements in the amphipods of Baikal littoral zone is far in excess of their concentration in water. The degrees of concentration in amphipods relative to water are largest for P > Br > Cu > Zn > Cd, and those relative to stone substrate are largest for $Br > P \ge I > Ca > S > Cl \ge As > Sr$, many species also accumulate Se, Cu, and Cd.

The obtained data on the macro- and microelement composition of amphipods can be used as background values in the environmental monitoring of Baikal littoral zone with super-low concentrations of many chemical elements in water. Among the examined species, the most promising are symbionts of Baikal sponges (B. parasitica, E. violaceus) and B. latissima and E. viridis, E. verrucosus, widespread on the stony littoral of Baikal. These species are of relatively small size, can be collected in a sufficient amount, and are closely related with the substrate; algae and detritus are important food components of B. parasitica, B. latissima, E. viridis, and E. verrucosus. In the tissues of giant species, which can move over considerable distances and avoid polluted coastal areas, the accumulation of the elements under consideration can remain at the background level.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was carried out under governmentfinanced projects "The Effect of Varying Natural and Anthropogenic Factors on the Biogeochemical Processes on the Stony Baikal Littoral (0345-2016-0010)" and "Large-Scale Changes in the Ecology and Biodiversity of Lake Baikal Coastal Communities: Interdisciplinary Study, Identification of Causes, and Development Forecast (0345-2016-0009)."

The authors are grateful to colleagues and divers from the Limnological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, the crews of R/V Vereshchagin and R/V Titov for their help in sampling; S.S. Vorob'eva (Limnological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences) for determination of diatoms; and A.V. Kurylev (Irkutsk State University) for support in the works at electronic microscope.

REFERENCES

- 1. Bazikalova, A.Ya., Amphipods of Lake Baikal, Tr. Baikal'skoi Limnol. St., 1945, vol. 11.
- 2. Baikal: Atlas (Baikal: Atlas), Moscow: FS geodezii i kartografii Rossii, 1993.
- 3. Bekman, M.Yu., Some regularities in the distribution and production of mass zoobenthos species in the Maloe More, Tr. Baikal'skoi Limnol. St. AN SSSR, 1959, vol. 17, pp. 342-481.
- 4. Bekman, M.Yu. and Den'gina, R.S., Benthal population and food resources of Baikal fishes, in Biologicheskava produktivnost' vodoemov Sibiri (Biological Production of Siberian Water Bodies), Moscow: Nauka, 1969, pp. 42-47.
- 5. Vetrov, V.A. and Kuznetsova, A.I., Mikroelementy v prirodnykh sredakh regiona ozera Baikal (Microelements in Natural Media in Baikal Region), Novosibirsk: Izd. Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, NITs OIGM, 1997.
- 6. Vinogradov, A.P., Khimicheskii elementarnyi sostav organizmov morya (Chemical Element Composition of Marine Organisms), Moscow: Nauka, 2001.
- 7. Voitkevich, G.V., Kokin, A.V., Miroshnikov, A.E., and Prokhorov, V.G., Spravochnik po geokhimii (Handbook on Geochemistry), Moscow: Nedra, 1990.
- Gavrilov, G.B., Macrofauna of the coastal platform of 8. Southern Baikal near Listvennichnyi, Cand. Sci. (Biol.) Dissertation, Leningrad: Zool. Inst. Akad. Nauk. SSSR, 1950.
- 9. Kamaltynov, R.M., Amphipods (Amphipoda: Gammaroidea), Annotirovannyi Spisok fauny ozera Baikal i ego vodosbornogo basseina (Annotated List of the Fauna of Lake Baikal and Its Drainage Basin), 2001, vol. 1, B. 1, pp. 572–831.
- 10. Kaplina, G.S., Macrozoobenthos of stony soils of Lake Baikal littoral and its seasonal dynamics (data of 1963-1968, Bol'shie Koty area), in Produktivnost' Baikala i antropogennye izmeneniya ego prirody (Baikal Productivity and Anthropogenic Changes of Its Nature), Irkutsk: IGU, 1974, pp. 126-137.

- 11. Karabanov, E.B., Structure of Underwater Landscapes, in Podvodnye landshafty Baikala (Baikal Underwater Landscapes), Novosibirsk: Nauka, 1990, pp. 3-66.
- 12. Kozhov, M.M., Biologiya ozera Baikal (Lake Baikal Biology), Moscow: Izd. Akad. Nauk SSSR, 1962.
- 13. Kozhov, M.M., Studying Baikal Fauna, its distribution and habitat conditions, Izv. BGNII pri IGU, 1931, vol. 5, no. 1, pp. 3–170.
- 14. Kornakova, E.F., Microelement composition of aquatic organisms, Prognozirovanie ekologicheskikh protsessov (Forecasting Ecological Processes), 1986, pp. 121-124.
- 15. Kravtsova, L.S., Karabanov, E.B., Kamaltynov, R.M., Mekhanikova, I.V., et al., Macrozoobenthos of subaqual landscapes of Southern Baikal shallow zone. 2. Structure of macroinvertebrate animal communities, Zool. Zh., 2003, vol. 82, no. 3, pp. 547-557.
- 16. Kulikova, N.N., Maksimova, N.V., Suturin, A.N., et al., Biogeochemical characteristics of dominant gastropod species from the stony littoral of Southern Baikal, Geochem. Int., 2007, no. 5, pp. 478-489.
- 17. Kulikova, N.N., Paradina, L.F., Suturin, A.N., et al., Microelement composition of year-round-vegetating macroalga of Baikal stony littoral, Algologiya, 2008, vol. 18, no. 3, pp. 244-255.
- 18. Kulikova, N.N., Saibatalova, E.V., Boiko, S.M., et al., Biogeochemistry of encrusting sponges of the family Lubomirskiidae in Southern Lake Baikal, Geochem. Int., 2013, no. 4, pp. 326-337.
- 19. Kulikova, N.N., Saibatalova, E.V., and Kozyreva, E.I., Chemical element composition of Ulothrix zonata (Web. et Mohr) Kutz. Bol'shie Koty Bay, Lake Baikal, Bioraznoobrazie, Problemy ekologii Gornogo Altaya i sopredel'nykh regionov: nastoyashchee, proshloe, budushchee. Materialv II mezhdunar. konf. (Proc. II Intern. Conf. Biodiversity, Ecological Problems of Mountain Altai and Nearby Regions: Present, Past, Future), Gorno-Altaisk: RIO GAGU, 2010, pp. 108-112.
- 20. Kurennykh, E.P., Chemical composition of freshwater hoppers in Lake Baikal, Gidrokhim. Issled. Prir. Vod Vost. Sib., 1970, vol. 50, no. 3, P. 1, pp. 85-90.
- 21. Mekhanikova, I.V., Comparative study of the nutrition of two species n Pallasea genus (Crustacea, Amphipoda) from Lake Baikal, in Ekologicheskie, fiziologicheskie i parazitologicheskie issledovaniya presnovodnykh amfipod (Ecological, Physiological, and Parasitological Studies of Freshwater Amphipods), Irkutsk: IGU, 2002, pp. 5–17.
- 22. Mekhanikova, I.V. and Takhteev, V.V., Microcuticular nonsensor structures of Baikal amphipods (Crustacea: Amphipoda), their taxonomic and adaptive role, Zool. Bespozv., 2008, vol. 5, no. 1, pp. 17-37.
- 23. Nikanorov, A.M. and Zhulidov, A.V., Biomonitoring metallov v presnovodnykh ekosistemakh (Biomonitoring Metals in Freshwater Ecosystems), Leningrad: Gidrometeoizdat, 1991.
- 24. Rudneva, N.A., Tyazhelye metally i mikroelementy v gidrobiontakh Baikal'skogo regiona (Heavy Metals and Microelements in Aquatic Organisms of Baikal Region), Ulan-Ude: Bur. Nauch. Ts., Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2001.

WATER RESOURCES Vol. 44 2017 No 3

- 25. Perel'man, A.I., *Geokhimiya epigeneticheskikh prot*sessov (zona gipergeneza) (Geochemistry of Epigenetic Processes: Hypergene Zone), Moscow: Nedra, 1968.
- 26. Saibatalova, E.V., Kulikova, N.N., Suturin, A.N., et al., Influence of sample preparation on the determination of the elemental composition of fresh water sponges by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Zh. Anal. Khim.*, 2010, vol. 65, no. 7, pp. 674–681.
- 27. Suturin, A.N., Kulikova, N.N., Boiko, S.M., and Saibatalova, E.V., Extraction of chemical elements from rocks by Baikal water and organic compounds, *Geochem. Int.*, 2013, no. 5, pp. 421–430.
- Taganov, I.N., Gorev, I.A., Sirinek, V.A., Denisov, N.L., and Brinken, A.O., Heavy metals in dominating aquatic organisms in Lake Baikal: Report I, *Izv. Russ. Geogr. Ob.*, 2002, vol. 134, no. 2, pp. 78–85.
- 29. Taganov, I.N., Denisov, N.L., Timofeev, M.A., and Brinken, A.O., Microelements and heavy metals in dominating aquatic organisms of Lake Baikal: Report II, *Izv. Russ. Geogr. Ob.*, 2005, vol. 137, no. 2, pp. 66–72.
- Takhteev, V.V., Ocherki o bokoplavakh ozera Baikal: sistematika, sravnitel'naya ekologiya, evolyutsiya (Amphipoda of Lake Baikal: Systematics, Comparative Ecology, Evolution), Irkutsk: IGU, 2000.
- 31. Timoshkin, O.A., Vishnyakov, V.S., Volkova, E.A., et al., Biology of the coastal zone of Lake Baikal. Report 2. Coastal accumulations in overwash zone: classification, seasonal dynamics of quantitative and qualitative characteristics of their composition, *Izv. Irk. Gos. Univ., Ser. Biol., Ecol.*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 40– 91.
- 32. Timoshkin, O.A., Tomberg, I.V., Kulikova, N.N., et al., Biology of the coastal zone of Lake Baikal. Report 3. Seasonal dynamics of infauna of coastal accumulations; hydrochemical, microbiological characteristic of interstitial water in overwash zone, *Izv. Irk. Gos. Univ., Ser. Biol., Ecol.*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 92– 110.
- Tolmacheva, Yu.P., Comparative characteristic of nutrition of three Cottoidei species in Southern Baikal littoral (Berezovyi Cape), *Vopr. Ikhtiol.*, 2008, vol. 48, no. 4, pp. 501–506.
- 34. Tugarina, P.Ya. and Kozlova, N.I., The role of freshwater shrimp (Crustacea, Amphipoda) in the trophic processes of some salmon-type fish in Lake Baikal, in *Ekologicheskie, fiziologicheskie i parazitologicheskie issledovaniya presnovodnykh amfipod* (Ecological, Physiological, and Parasitological Studies of Frehswater Amphipods), Irkutsk: IGU, 2002, pp. 101–110.
- Yakovlev, V.A., Latypova, V.Z., and Yakovleva, A.V., Assessing water quality in the upper pools of the Kuibyshev Reservoir by zoobenthos, *Voda: Khim. Ekol.*, 2012, no. 7, pp. 3–6.
- 36. Bowen, H.J.M., *Trace Elements in Biochemistry*, New York:; London: Acad. Press, 1966.
- Bryan, G.W. and Gibbs, P.E., Zinc a major inorganic component of nereid polychaete jaws, *J. Mar. Biol. Ass. UK*, 1979, vol. 59, pp. 969–973.
- 38. Carvalho, R.A., Benfield, M.C., and Santschi, P.H., Comparative bioaccumulation studies of colloidally complexed and free-ionic heavy metals in juvenile

brown shrimp *Penaeus aztecus* (Crustacea: Decapoda: Penaeidae), *Limnol. Oceanogr.*, 1999, vol. 44, no. 2, pp. 403–414.

- Luoma, S.N., Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?, *Hydrobiologia*, 1989, vol. 176/177, pp. 379–396.
- Luoma, S.N. and Fisher, N.S., Uncertainties in assessing contaminant exposure from sediments, *Ecological Risk Assessments of Contaminated Sediments*, Pensacola, FL: SETAC Press, 1997, pp. 211–237.
- 41. Luoma, S.N., Johns, C., Fisher, N.S., Steinberg, N.A., Oremland, R.S., and Reinfelder, J.R., Determination of selenium bioavailability to a benthic bivalve from particulate and solute pathways, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, vol. 26, pp. 485–491.
- 42. Marsdena, I.D. and Rainbow, P.S., Does the accumulation of trace metals in crustaceans affect their ecology—the amphipod example?, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 2004, vol. 300, pp. 373–408.
- 43. Mekhanikova, I.V., Morphology of mandible and lateralia in six endemic amphipods (Amphipoda, Gammaridea) from Lake Baikal, in relation to feeding, *Crustaceana*, 2010, vol. 83, no. 7, pp. 865–887.
- 44. Mekhanikova, I.V., Andreev, D.S., Belozerova, O.Yu., et al., Specific features of mandible structure and elemental composition in the polyphagous amphipod *Acanthogammarus grewingkii* endemic to Lake Baikal, *PLOS ONE*, 2012, vol. 7. I. 8. E43073
- 45. Morino, H., Kamaltynov, R.M., Nakai, K., and Mashiko, K., Phenetic analysis, trophic specialization and habitat partitioning in the Baikal amphipod genus Eulimnogammarus (Crustacea), *Advances in Ecological Research. Ancient Lakes: Biodiversity, Ecology and Evolution,* London: Academic Press, 2000, vol. 31, pp. 355–376.
- 46. Neues, F., Ziegler, A., and Epple, M., The composition of the mineralized cuticle in marine and terrestrial isopods: A comparative study, *Crys. Eng. Comm.*, 2007, vol. 9, no. 12, pp. 1245–1251.
- Paradina, L.F., Kulikova, N.N., Suturin, A.N., and Saibatalova, Ye.V., The distribution of chemical elements in sponges of the family Lubomirskiidae in Lake Baikal, *Berl. Paläobiol. Abhand.*, 2003, no. 4, pp. 151– 156.
- Rainbow, P.S., Amiard-Triquet, C., Amiard, J.C., Smith, B.D., and Langston, W.J., Observations on the interaction of zinc and cadmium uptake rates in crustaceans (amphipods and crabs) from coastal sites in UK and France differentially enriched with trace metals, *Aquat. Toxicol.*, 2000, vol. 50, pp. 189–204.
- 49. Rainbow, P.S. and White, S.L., Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle, *Hydrobiologia*, 1989, vol. 174, pp. 245–262.
- 50. Roer, R.D. and Dillaman, R.M., The structure and calcification of the crustacean cuticle, *Am. Zool.*, 1984, vol. 24, pp. 893–909.
- Ropstorf, P., Sitnikova, T.Ya., Timoshkin, O.A., and Pomazkina, G.V., Observation on stomach contents, food uptake and feeding strategies of endemic Baikalian Gastropods, *Berl. Paläobiol. Abhandl.*, 2003, vol. 4, pp. 151–156.

WATER RESOURCES Vol. 44 No. 3 2017

511

- 52. Schofield R.M.S. Metals in cuticular structures, in *Scorpion Biology and Research*, Oxford, UK: Oxford University Press, 2001, pp. 234–256.
- 53. Schofield, R.M.S., Niedbala, J.C., Nesson, M.H., Tao, Ye., and Shokes, J.E., Br-richtips of calcified crab claws are less hard but more fracture resistant: A comparison of mineralized and heavy-element biological materials, *J. Structural. Biol.*, 2009, vol. 166, pp. 272– 287.
- 54. Suturin, A.N., Paradina, L.F., Epov, V.N., Semenov, A.R., Lozhkin, V.I., and Petrov, L.L., Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water, *Spectrochim. Acta*, 2003, Pt. B, no. 58, pp. 277–288.
- 55. Suturin, A.N., Timoshkin, O.N., Paradina, L.F., et al., Biogeochemical processes on the stony litoral–unlim-

ited element and nutrient source for Baikal ecosystem, *Berl. Paläobiol. Abhandl.*, Berlin, 2003, no. 4, pp. 129–139.

- 56. Takhteev, V.V., Berezina, N.A., and Sidorov, D.A., Checklist of the Amphipoda (Crustacea) from continental waters of Russia, with data on alien species, *Arthropoda Selecta*, 2015, vol. 24, no. 3, pp. 335–370.
- 57. Timoshkin, O.A., Samsonov, D.P., Yamamuro, M., et al., Rapid ecological change in the coastal zone of Lake Baikal (East Siberia): Is the site of the world's greatest freshwater biodiversity in danger?, *J. Great Lakes Res.*, 2016, vol. 42, no. 3, pp. 487–497.

Translated by G. Krichevets