

Опасность возникновения металлотоксикозов при использовании в пищу морских гидробионтов

Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург

Резюме. Рассматриваются морские гидробионты (водоросли, морские травы и беспозвоночные) Белого и Баренцева морей, которые способны накапливать и удерживать тяжелые металлы. Показано, что морские растения и беспозвоночные животные синтезируют полисахариды (альгинаты, фукоиданы, каррагинаны, пектины и хитозаны), способные поглощать из окружающей среды тяжелые металлы. Эти вещества, будучи выделены в чистом виде, обладают ценными лечебными и профилактическими свойствами. В условиях антропогенного загрязнения роль полисахаридов является негативной. В результате процесса биоконцентрирования содержание токсичных элементов в гидробионтах может многократно превышать их концентрации в морской воде. Гидробионты становятся потенциально опасными, как особый вид пищи, используемый людьми в условиях автономного существования. Выявлено, что концентрации тяжелых металлов в гидробионтах Баренцева и Белого морей не достигают значений, опасных для здоровья человека. Исключения отмечены лишь в зонах промышленного стока. Однако районы интенсивной промышленной деятельности и портовые акватории не могут рассматриваться в качестве зон автономного существования военнослужащих. Берега остальных морей арктического бассейна в зоне ответственности Российской Федерации в промышленном плане освоены слабо. Это позволяет в руководствах по выживанию рассматривать всю береговую зону Арктики в перечне природных источников пищи. В качестве профилактической меры рекомендуется осуществлять периодический контроль содержания металло-токсикантов в составе гидробионтов, в том числе, используемых в качестве источников пищи в полевых условиях.

Ключевые слова: морские гидробионты, водоросли, морские травы, моллюски, некрахмальные полисахариды, тяжелые металлы, автономное существование, профилактика металлотоксикозов в полевых условиях.

Использование в пищу отдельных видов природной флоры и фауны является одним из условий выживания военнослужащих в отрыве от мест постоянной дислокации. Главной задачей в этих обстоятельствах является обеспечение безопасности питания. Факторами риска в море и на морском побережье могут быть доступные источники пищи и высокая вероятность их загрязнения токсичными веществами и элементами, переносимыми ветром и морской водой на большие расстояния. Данное обстоятельство особенно актуально, поскольку в последние 200 лет мировая промышленная эмиссия токсичных элементов возросла до огромных размеров и значительно превысила их выделение из природных источников [15].

Биохимические основы способности морских гидробионтов к аккумуляции тяжелых металлов. Морские гидробионты (водоросли, травы и беспозвоночные) обладают способностью синтезировать и накапливать обширный спектр химических веществ, не характерных, либо редко встречающихся в тканях и клетках организмов, населяющих сушу. На данный момент из морских организмов удалось выделить около 20 тыс. соединений разных классов. Многие из этих веществ обладают выраженным действием на организм человека. По своим биофармацевтическим ресурсам обитатели моря значительно превосходят аналогичные возможности наземной

флоры и фауны. Биохимическое разнообразие морских гидробионтов определяется их макротаксономическим разнообразием [8]. Из 33 типов многоклеточных животных лишь 11 обитают на суше, 17 живут в пресных водах, а морская вода является естественной средой обитания для представителей 31 типа. В результате дивергентной биохимической эволюции представители разных таксонов получили возможность синтезировать осмотически активные вещества, различающиеся структурой и свойствами, полимеры оболочек клеток и другие соединения, нетоксичные для млекопитающих и обладающие при этом лекарственными и профилактическими свойствами. В профилактике ряда неинфекционных заболеваний и токсикозов особую роль могут играть некрахмальные полисахариды. Они не гидролизуются амилазами пищеварительной системы человека, но в толстой кишке подвергаются частичной деградации ферментами местной микрофлоры до короткоцепочечных окисленных производных [29]. В нативном состоянии все некрахмальные полисахариды способны удерживать за счет водородных связей большое число молекул воды, а в присутствии двухвалентных ионов образуют гели. Процессы сорбции тяжелых металлов некрахмальными полисахаридами происходят в соответствии с моделью Лэнгмюра [7]. К некрахмальным полисахаридам относятся альгинаты, каррагинаны и фукоиданы

водорослей, хитозаны морских беспозвоночных и пектины морских трав.

Альгинатами называют полисахариды, состоящие из остатков *D*-маннуроновой кислоты, соединённых β -1,4-связями и остатков *L*-гулуруновой кислоты, соединённых α -1,4-связями. Соотношение между маннуронатами и гулурунатами может меняться в ходе онтогенеза и различно в участках слоевищ разного возраста [14]. В то время как полиманнуриновая структура расположена в одной плоскости, полигулуруриновая цепь образует объёмную структуру, в пространственные ячейки которой могут встраиваться ионы кальция, взаимодействующие с карбоксильными группами полимерной основы. В связи с этим прочность образующегося геля тем выше, чем в большей степени в структуре альгината гулурунаты преобладают над маннуронатами. Лучшей гелеобразующей способностью обладают полимеры с наибольшей молекулярной массой [18].

По показателям аффинитета и удерживающей способности альгинаты обладают очень хорошей связывающей способностью относительно ионов тяжёлых металлов. Альгинаты натрия и кальция располагают примерно одинаковым количеством связывающих центров в расчёте на молекулу, а альгинат натрия связывает ионы меди, например, эффективнее, чем альгинат кальция. Последнее объясняется конкуренцией кальция за связывающие центры, и меньшей прочностью образующихся с ними связей [7].

Содержание и качественный состав альгинатов различны у разных видов водорослей. Например, в *Laminaria bongardiana* содержание альгиновых кислот в расчёте на сухую массу может составлять 20,6–28,6%. У *Alaria angusta* этот показатель достигает 32% [4]. Альгинаты *Fucus vesiculosus* отличаются относительно низким содержанием остатков гулуруновой кислоты и обладают, в связи с этим, невысокой вязкостью. Однако применение методов выделения, исключающих воздействие высоких температур, увеличивает выход наиболее ценных фракций альгинатов [27]. Кроме морских бурых водорослей альгинаты присутствуют в оболочках клеток представителей семейства *Corallinaceae* красных водорослей.

Фукоиданами называют полисахариды, полимерные цепи которых построены на основе остатков α -*L*-фукопиранозы. Различают 2 типа фукоиданов. Структура фукоиданов первого типа создается повторяющимися по всей длине цепи 1,3-гликозидными связями. У фукоиданов второго типа остатки α -*L*-фукопиранозы связаны регулярно чередующимися 1,3- и 1,4-гликозидными связями. С основной цепью того и другого типа обычно связаны минорные компоненты в виде остатков галактозы, глюкозы, маннозы и ксилозы. В цепи встречаются и остатки глюкуроновой кислоты. Сложноэфирными связями к полимерному ком-

плексу присоединяются сульфатные и ацетильные группы [8]. Отмечаются также видовые особенности и различия в строении фукоиданов разных водорослей [25].

Сравнительный анализ связывающей активности различных полимеров в отношении меди показал, что фукоиданы обладают наибольшим количеством связывающих центров. Однако коэффициенты аффинитета и прочности возникающих связей, как и показатель интенсивности сорбционных процессов у других полисахаридов (хитозан, альгинаты и пектин) достоверно выше. Аналогичные результаты получены при оценке связывающей способности по отношению к кадмию и свинцу [7]. Кроме оболочек бурых водорослей фукоиданы также встречаются в яйцах морских ежей и в структурах тела кукумарий.

Каррагинанами называют полисахариды, линейные цепи которых построены на основе остатков *D*-галактозы, связанных между собой чередующимися β -1,4- и α -1,3-связями. Кроме галактозы участниками цепи могут быть остатки её производных. Значительная часть мономеров цепи сульфатирована. Молекулы некоторых каррагинанов построены из регулярно чередующихся остатков разной природы. Это приводит к возникновению в цепи повторяющихся дисахаридных фрагментов. Например, структура κ -каррагинана создана чередованием β -*D*-галактопиранозы и 3,6-ангидро- α -*D*-галактозы. Будучи соединены β -1,4-связью, эти два остатка являются регулярной дисахаридной основой всей цепи. Однако большинство природных каррагинанов представляют собой комбинации двух и более предельных структур в одной макромолекуле массой от 500 до 1000 кДа. Полисахариды данного типа с массой менее 100 кДа составляют менее 25% смеси выделяемых полимеров [8].

Каррагинаны легко желеируются в присутствии ионов кальция, в связи с чем находят широкое применение в пищевой промышленности [16]. Выявлено, что ионы калия и кальция конкурентно вытесняют более тяжёлые ионы из структуры геля. Кроме того, каррагинаны по показателям связывания меди, свинца и кадмия уступают даже фукоиданам [7]. Установлено, что даже неживая биомасса красной водоросли *Kappaphycus alvarezii*, содержащая остаточный каррагинан, может использоваться для высокоэффективного связывания из морской воды кадмия, кобальта, хрома и меди [20]. Каррагинаны характерны только для клеточных стенок красных водорослей.

Пектинами называют полимеры окисленных производных галактозы, цепи которых состоят из остатков α -*D*-галактуриновой кислоты, соединённых 1,4-гликозидными связями. Помимо гомогалактуронанов существуют пектины с участием остатков рамнозы и других, в том числе окисленных, моносахаров [8].

Химические свойства пектинов определяются обилием карбоксильных групп, значительная часть

которых может быть эстерифицирована метиловым спиртом. Свободные карбоксильные группы способствуют формированию вдоль цепи полимера мощных гидратных оболочек и удержанию таким образом воды в структуре клеточной стенки. Кроме того, ионы двухвалентных металлов, особенно Ca^{2+} , могут взаимодействовать с карбоксильными группами двух соседних полимеров, формируя между ними «кальциевые мостики». Последние способствуют желированию растворов выделенных пектинов. Существует точка зрения, что взаимодействие ионов с полигалактуроновой кислотой происходит согласно модели объемной структуры, описанной для альгинатов [13]. Водородные связи и гидрофобные взаимодействия создают условия для образования гелей даже из высокометоксилированных пектинов [22].

Из всех изученных форм пектинов наибольшей связывающей активностью в отношении тяжелых металлов обладает пектин, деэстерифицированный химической обработкой. В отличие от него природный низкоэстерифицированный пектин морской травы *Zostera marina* способен связать меньшее количество ионов из-за снижения аффинитета и низкой прочности образующихся связей. По мере роста доли эстерифицированных метильными остатками карбоксильных групп, сорбционная способность пектина снижается, так как уменьшается число свободных карбоксилатов. Снижение аффинитета также объясняется тем, что эффективная структура формируется при наличии четырех близко расположенных неэстерифицированных групп. Метилирование приводит к трансформации связывающих центров в содержащие лишь по 2–3 свободные карбоксильные группы, прочность связи тяжелых металлов с которыми ниже [7]. Пектины являются характерными структурными компонентами клеточных стенок наземных растений. Однако некоторые вторичноводные растения, например, морская трава *Zostera marina*, также содержат значительные количества пектинов.

Хитозанами называют полимеры β -1,4-2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкозы, получаемые из фрагментов наружного скелета ракообразных и насекомых путём химической деградации хитина. В основе процесса – частичное N-деацетилирование концентрированным раствором щёлочи. Образующийся продукт по структуре напоминает целлюлозу, но в положении C-2 вместо гидроксильной группы содержит аминогруппу. Большое число свободных аминогрупп определяет способность хитозанов связываться с отрицательно заряженными частицами, в том числе с липидами. Высокая степень деацетилирования хитозанов является характеристикой, влияющей на эффективность сорбирования ионов из растворов [8]. Установлено, что при низких концентрациях металлов в растворах хитозаны их связывают менее эффективно, чем альгинаты. Напротив, при высоких концентрациях

сорбционная ёмкость хитозанов превышает таковую альгинатов [7].

Нативный хитин также способен поглощать токсичные элементы из водных растворов. Например, мышьяк эффективно поглощается частицами панциря краба *Portunus sanguinolentus* в условиях кислой реакции среды. Помещение этих частиц в щелочную среду приводит к быстрой десорбции мышьяка [28]. Не только ракообразные, но и морские моллюски обладают высокой способностью накапливать тяжелые металлы внутри раковины, что позволяет их рассматривать в качестве факторов самоочищения воды [3, 5]. Например, *Crassostrea plicatula* поглощает из морской воды ряд элементов, способность к аккумуляции которых убывает в последовательности: $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Hg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni}$. Биологические периоды полувыведения металлов этим организмом составляют: Pb – 23,1 суток; Zn – 13–13,7 суток; Cd – 67,7 суток; Cr – 32,9 суток; Hg – 36,1 суток [12].

Таким образом, разнообразные полисахариды клеточных оболочек морских водорослей, внешних покровов и мягких тканей беспозвоночных животных являются природными концентраторами различных тяжелых металлов, обеспечивающими накопление и удержание токсичных элементов в составе потенциальной пищи, используемой в экстремальных ситуациях. Более того, обменную адсорбцию ионов тяжелых металлов в морской воде осуществляют даже мёртвые гидробионты [23, 24]. Способность к аккумуляции металлов погибшими водорослями сохраняется, поскольку сохраняются сорбирующие вещества матрикса их клеточных стенок. Именно явление биоконцентрирования металлов морскими гидробионтами является основной потенциальной опасности использования их в пищу.

Загрязнённость морских вод и организмов металло-токсикантами. Ведущим фактором, определяющим накопление элементов в талломах водорослей и тканях морских беспозвоночных, является содержание тяжелых металлов в морской воде. При этом аккумуляция элемента линейно коррелирует с высокой его концентрацией в морской воде [30]. Особенно актуален данный фактор вблизи центров горно-металлургической и добывающей промышленности [9]. Сточные воды различных металлургических предприятий содержат в своём составе медь. При этом стоки свинцово-цинкового производства содержат 0,4–8 мг/дм³ меди и 1,5–5 мг/дм³ кадмия. Медь в водах оловянных заводов присутствует в концентрации 0,1 мг/дм³. Молибдено-вольфрамовое производство даёт в среднем 27 мг/дм³, а никелево-кобальтовое – 1–1,5 мг/дм³ этого элемента. Стоки собственно медных заводов способны дать 400–500 мг/дм³ меди [1]. Металлургическое производство является далеко не единственным источником тяжелых металлов. Например, в результате поступления сточных вод кожевенного производства в реку Моуттас

(Алжир, Джиджел, Средиземное море) содержание хрома в воде и донных отложениях ниже выпускных коллекторов в 860 раз превышает фоновые концентрации на акватории выше завода [21]. Акватории вблизи крупных городов также являются очагами загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Установлено, например, что содержание марганца, меди, цинка, кадмия и свинца в водорослях, произрастающих в прибрежных водах вблизи г. Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море), выше, чем в макрофитах, собранных севернее или южнее этого города [11]. Способность макроводорослей аккумулировать металлы из воды может быть использована в целях биологической очистки морской среды и промышленных стоков. Например, для очистки морской воды, содержащей ртуть в концентрациях от 5 до 50 мкг/л, предлагают использовать зелёную водоросль *Ulva lactuca* [17]. Красная водоросль *Gracilaria sp.* может служить биофильтром в отношении хрома и цинка. Её фильтрационный потенциал к этим элементам составлял в экспериментах 52,5–83,4% и 36,5–91,7%, соответственно [19]. Приведенные выше факты ставят под сомнение возможность использования морских моллюсков и водорослей в качестве источников пищи без предварительной оценки содержания в них тяжелых металлов и вынуждают провести анализ литературных сведений по данному вопросу применительно к морям Российского Севера, начиная с первых результатов.

В Белом море элементный состав воды изучен в Кандалакшском заливе [2]. На выходе из залива содержание ртути в придонных водах превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в 2 раза. Концентрации никеля и железа в воде также были выше ПДК во всех местах отбора проб кроме реки Кереть. Так как антропогенные источники этих металлов в Белом море крайне невелики, авторы соответствующих исследований склонны объяснять полученные данные проявлением особенностей местного природного фона. Концентрации остальных изученных элементов не превышали ПДК. Аналогичная ситуация сложилась и в воде Палкиной губы, расположенной значительно ближе к вершине Кандалакшского залива. Но в ряде крупных рек, впадающих в Белое море, например в р. Онега, в 1994 г. концентрации меди, цинка и железа были соответственно в 3–20, 2 и 2–4 раза выше ПДК, а концентрация меди в воде р. Северная Двина была выше ПДК в 27 раз. В отличие от контроля качества воды, систематический контроль загрязнённости гидробионтов непосредственно в местах их обитания не организован. Первые данные о содержании загрязняющих веществ в организме беломорской мидии были получены в 1977 г. на двух станциях в Кандалакшском заливе [26]. В пересчете на сухую массу концентрации марганца, меди и свинца составляли 7,9; 4,6 и 1,3 мкг/г соответственно. Эти величины были близки к таковым, характерным для мидий Беренцева моря. Напротив, концентрации железа и цинка – соответственно 611 и 92 мкг/г –

были выше у беломорских мидий. Более детальное исследование было проведено в 1987 и 1989 гг. в Кандалакшском и Онежском заливах [9]. Было установлено, что содержание железа и цинка в мидиях из Онежского залива существенно выше такового у мидий, взятых на любой из станций Кандалакшского залива. Более того, содержание тяжелых металлов в мягких тканях мидий оказалось различно в разных местах одного и того же залива. Однако превышения уровней ПДК ни по одному из элементов у беломорских мидий выявлено не было. В 1989–1991 гг. было проведено подробное исследование содержания тяжелых металлов в беломорских мидиях разного размера и возраста из различных мест обитания и в разные сезоны. Работа проводилась как в естественных местообитаниях, так и в хозяйствах по культивированию моллюсков на искусственных субстратах, где имелись экземпляры разного размера и возраста. Была обнаружена зависимость содержания тяжелых металлов от возраста и физиологического состояния мидий, но превышения ПДК отмечено не было [10]. Установлено, что на одних и тех же участках акватории губы Чупа в 1995 г. содержание свинца оказалось в 2–4 раза выше, чем в 1989 г. и соответствовало 10,1 мкг/г сухой массы, но не достигло величины ПДК (50 мкг/г) [26].

В 2008 г. получены данные по содержанию потенциально токсичных элементов в беломорских водных растениях. Было также показано, что в макрофитах содержание железа достигало 2295, а марганца 931,4 мкг/г сухой массы. В *Laminaria saccharina*, *Fucus vesiculosus* и представителей *Rhodophyta* содержание мышьяка составило 28, 21,5 и 8,5 мкг/г соответственно. У *Zostera marina* оно не достигало 5 мкг/г. Содержание меди в красных водорослях достигало 21,3 мкг/г. Минимальные показатели характерны для кадмия и ртути. Установлено, что во всех организмах металлы и мышьяк образуют следующий ряд в порядке убывания их концентраций: Fe > Zn > As > Mn > Cu > Pb > Cd > Hg. По мнению Л.Л. Деминой [3], это отражает в первом приближении соответствующий ряд концентраций в морской воде.

Исследование концентраций тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb и Cu) в гидробионтах Баренцева моря (сельдь, морские звёзды, двустворчатые и брюхоногие моллюски, полихеты, креветки, ламинарии) также показало общее их низкое содержание. Однако в мягких тканях гастропод концентрация металлов была выше, по сравнению с остальными животными и водорослями. На этом основании брюхоногих моллюсков рекомендовано использовать в качестве тест-объектов при токсикологическом мониторинге морской среды [6].

Таким образом, гидробионты, обитающие вдоль большей части береговой линии Белого и Баренцева морей, не содержат тяжелых металлов в количествах, способных вызвать отравления у лиц, оказавшихся в условиях автономного существования и вынужденных

использовать в пищу исключительно представителей морской флоры и фауны. Условий для возникновения металлотоксикозов на малозаселённых участках побережий Северных морей нет. Побережья Двинского, Онежского, Кандалакшского и Кольского заливов, портовых акваторий и районов вблизи расположения нефтебаз, где содержание металло-токсикантов существенно выше допустимой величины, плотно заселены людьми и не могут рассматриваться в качестве зон автономного существования [2, 26]. В остальной части полярного бассейна Российской Федерации заселённость и уровень промышленного освоения береговой зоны ещё ниже. Следовательно, вероятность возникновения металлотоксикозов при питании гидробионтами на безлюдных берегах северных морей Российской Федерации очень незначительна. Это позволяет утверждать, что в охваченный профильными исследованиями период сохранение гидробионтов в перечне природных источников пищи в руководствах по выживанию было вполне оправданным. Однако, поскольку концентрации тяжелых металлов и металлоидов в морских водах в дальнейшем могут увеличиваться, требуется продолжать контроль содержания металло-токсикантов в составе гидробионтов, в том числе, используемых в качестве источников пищи в автономных условиях.

Литература

- Алыков, Н.М. Влияние тяжелых токсичных металлов на окружающую среду / Н.М. Алыков, Е.Ю. Шачнева // Наука Красноярья. – 2012. – № 4 (04). – С. 35–48.
- Бергер, В.Я. Биологические ресурсы Белого моря: изучение и использование / В.Я. Бергер, А.Д. Наумов, А.А. Сухотин // Исследования фауны морей. – 2012. – № 69 (77). – С. 320–325.
- Демина, Л.Л. Тяжелые металлы в глобальных биофильтрах океана / Л.Л. Демина // Мат. 18-й междунар. конф. (школы) по морской геологии «Геология морей и океанов». – М. – 2009. – Т. 4. – С. 56–61.
- Кальченко, Е.И. Оценка некоторых ламинариевых водорослей, произрастающих у восточного побережья Камчатки, как источника биологически активных веществ / Е.И. Кальченко [и др.] // Морские прибрежные экосистемы. Водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки: тезисы докл. 3-й междунар. науч.-практич. конф. – Владивосток. – 2008. – С. 321.
- Остроумов, С.А. Экологическая биогеохимия и элементы (мышьяк, кобальт, железо, марганец, цинк, медь, кадмий, хром) в цистозире и биогенном детрите в морской модельной экосистеме: определение методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии / С.А. Остроумов, Л.Л. Демина // Экологические системы и приборы. – 2009. – № 9. – С. 42–45.
- Светашова, Е.С. Исследование содержания тяжелых металлов в гидробионтах Баренцева моря / Е.С. Светашова // Междунар. науч.-практич. конф. «Проблемы изучения, сохранения и восстановления водных биологических ресурсов в XXI веке» – Астрахань. – 2007. – С. 189–192.
- Хотимченко, М.Ю. Сорбционные свойства и фармакологическая активность некрахмальных полисахаридов: автореф. дис. ... д-ра мед. наук / М.Ю. Хотимченко. – Владивосток, – 2011. – 46 с.
- Хотимченко, Ю.С. Противоопухолевые свойства некрахмальных полисахаридов / Ю.С. Хотимченко // Биология моря. – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 399–409.
- Христофорова, И.К., Бурые водоросли-макрофиты как индикаторы загрязнения вод бухты Рудной тяжелыми металлами / И.К. Христофорова, А.Д. Кобзарь // Известия ТИНРО. – Владивосток. – 2012. – Т. 168. – С. 220–231.
- Чернова, Е.Н. Изменение концентрации металлов в тканях мидии *Mytilus edulis* из Белого моря в ходе репродуктивного цикла / Е.Н. Чернова // Биология моря. – 2010. – Т. 36, № 1. – С. 63–69.
- Чернова, Е.Н. Концентрация металлов в саргассовых водорослях из прибрежных вод залива Нячанг (Южно-Китайское море) / Е.Н. Чернова, О.С. Сергеева // Биология моря. – 2008. – Т. 34, № 1. – С. 58–64.
- Ang-lu Sh. Nongye huanjing kexue xuenbao / Sh. Ang-lu [et al.] // J. Agro-Environ. Sci. – 2009. – Vol. 28, № 4. – P. 783–788.
- Caffall, K.H. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides / K.H. Caffall, D. Mohnen // Carbohydr. Res. – 2009. – Vol. 344. – P. 1879–1900.
- Cardozo, K.H. Metabolites from algae with economical impact / K.H. Cardozo, T. Guaratini, M.P. Barros // Comp. biochem. Physiol. c toxicol. pharmacol. – 2007. – Vol. 146. – P. 60–78.
- Clemens, S. Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants / S. Clemens // Biochimic. – 2006. – Vol. 88, № 11. – P. 1707–1719.
- Coll n, P.N. Enzymatic degradation of -carrageenan in aqueous solution / P.N. Coll n [et al.] // Biomacromolecules. – 2009. – Vol. 10. – P. 1757–1767.
- Costa, S. Kinetics of mercury accumulation and its effects on *Ulva lactuca* growth rate at two salinities and exposure conditions / S Costa [et al.] // Water, air, and soil pollut. – 2011. – Vol. 217, № 1 4. – P. 689–699.
- d'Ayala, G.G. Marine derived polysaccharides for biomedical applications: chemical modifications approaches / G.G. d'Ayala, M. Malinconico, P. Laurienzo // Molecules. – 2008. – Vol. 13. – P. 2069–2106.
- Kang Kyoung Ho. Removal of eutrophication factors and heavy metal from a closed cultivation system using the macroalgae, *Gracilaria sp. (Rhodophyta)* / Kang Kyoung Ho, Sui Zhenghong // Oceanol. and limnol. – 2010. – Vol. 28, № 6. – P. 1127–1130.
- Kumar, K. Heavy metal chelation by non-living biomass of three colc forms of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty / K. Kumar, K. Ganesan, P.V. Rao // J. Appl. phycol. – 2008. – Vol. 2, № 1. – P. 63–66.
- Leghouchi, E. Evaluation of chromium contamination in water, sediment and vegetation caused by the tannery of *Jijel (Algeria)*: a case studi / E. Leghouchi, E. Laib, M. Guerbet // Environ. monit. and assess. – 2009. – Vol. 153, № 1-4. – P. 111–117.
- O'Brien, A.B. Gelation of high-methoxy pectin by enzymic de-esterification in the presence of calcium ions: a preliminary evaluation / A.B. O'Brien, K. Philp, E.R. Morris // Carbohydr. res. – 2009. – Vol. 344. – P. 1818–1823.
- Patron-Prado, M. Copper and cadmium biosorption by dried seaweed *Sargassum sinicola* in saline wastewater / M. Patron-Prado [et al.] // Water, air, and soil pollut. – 2010. – Vol. 210, № 1 4. – P. 197–202.
- Patron-Prado, M. Biosorption capacity for cadmium of brown seaweed *Sargassum sinicola* and *Sargassum lapazeanum* in the Gulf of California / M. Patron-Prado [et al.] // Water, air, and soil pollut. – 2011. – Vol. 221, № 1 4. – P. 137–144.
- Pomin, V.H. Structure, biology, evolution and medical importance of sulfated *fucans* and *galactans* / V.H. Pomin, P.A.S. Mour o // Glycobiology. – 2008. – Vol. 18. – P. 1016–1027.
- Savinov, V. Contaminants / V Savinov, T. Savinova, S. Dahle // White sea. Ecology and environment: ed. by V. Berger, S. Dahle. – S.Pt.: Trosno. – 2001. – P. 123–137.
- Truus, K. Algal biomass from *Fucus vesiculosus (Phaeophyta)*: invertigation of the mineral and alginate components / K. Truus, M. Vahe, K. Taure // Proc. estonian acad. sci. chem. – 2001. – Vol. 50, № 2. – P. 95–103.
- Vijayaraghavan, K. Biosorption of As (V) onto the shells of the crab (*Portunus sanguinolentus*): equilibrium and kinetic studies / K.

- Vijayaraghavan [et al.] // Ind. and eng. chem. res. – 2009. – Vol. 48, № 7. – P. 3589–3594.
29. Wang, J.M. Colonic health: fermentation and short chain fatty acids / J.M. Wang [et al.] // J. Clin. gastroenterol. – 2006. – Vol. 40. – P. 235–243.
30. Ytreberg, E. Effect of organic complexation on copper accumulation and toxicity to the estuarine red macroalga *Ceramium tenuicorne*: a test of the free ion activity model / E. Ytreberg [et al.] // Environ. sci. and technol. – 2011. – Vol. 45, № 7. – P. 3145–3153.

V.P. Andreev, A.I. Andriyanov, Z.V. Plakhot'skaya

The risk of metal toxicity when used in food of marine hydrobionts

Abstract. Discusses marine aquatic organisms (algae, sea grasses and invertebrates) White and Barents seas, which are able to accumulate and retain heavy metals. It is shown that marine plants and invertebrate animals synthesize polysaccharides (alginates, fucoidans, carrageenans, pectins and chitosans), able to absorb heavy metals from the environment. These substances, being isolated in pure form, possess valuable therapeutic and prophylactic properties. In conditions of anthropogenic pollution the role of polysaccharides is negative. As a result of the process of bioconcentration the contents of toxic elements in aquatic organisms can be many times greater than their concentration in seawater. Established that the concentrations of heavy metals in hydrobionts of the Barents and White seas do not reach the values dangerous for human health. Exceptions are noted only in the zones of industrial discharge. However, areas of intensive industrial activities and the port area cannot be considered as zones of Autonomous existence of the military. The shores of other seas of the Arctic basin in the area of responsibility of the Russian Federation in the industrial plan were mastered poorly. This allows you to use of hydrobionts of the entire coastal zone of the Arctic as natural food sources. As a preventive measure, it is recommended to perform periodic monitoring of the content of metal toxicants in the composition of aquatic organisms, including those used as sources of food in the field.

Key words: marine hydrobionts, algae, sea grass, mollusks, non-starch polysaccharides, heavy metals, independent functioning, prevention of metal toxicosis in the field.

Контактный телефон: +7-911-812-5950; e-mail: vpandreev@mail.ru