

УДК 582.273:504.054:669.018.674:(262.5)

К ВОПРОСУ О ФОНОВЫХ УРОВНЯХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АГАРОФИТАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

О.А. Беленикина, В.И. Капков

(кафедра гидробиологии; e-mail: vvanss@list.ru)

Проблема экологических стандартов промысловых гидробионтов становится чрезвычайно актуальной в связи с возрастающим антропогенным загрязнением морских прибрежных экосистем. Это относится в первую очередь к бентосным водорослям из-за их высокой способности концентрировать тяжелые металлы, в том числе и токсичные — свинец, кадмий и никель. В этой связи определение фоновых уровней этих металлов в агаросодержащих красных водорослях и потенциальных объектах марикультуры становится крайне необходимым.

В Черном море произрастает более 130 видов красных водорослей, среди которых встречаются потенциальные источники фикоколлоидов — *Gelidium latifolium* (Grev.) Born. et Thur., *Gelidium crinale* (Turn.) Lamour., *Gracilaria verrucosa* (Huds.) Parenf., *Phyllophora nervosa* (DC.) Grev., *Laurencia obtusa* (Huds.) Lamour. и др. Наиболее ценными продуктами переработки красных водорослей являются агар и каррагинаны. Выделенные из разных видов водорослей, они существенно различаются по химическим свойствам. Высококачественный агар, используемый в микробиологической промышленности, получают из водорослей рода *Gelidium* (Santos, 1980). К настоящему времени каррагинаны выделены из более чем 80 видов красных водорослей. Основные типы представлены формами β-, κ-, λ- и ω-каррагинаны. В зависимости от стадии роста водорослей и технологии их переработки можно получать различные типы каррагинанов (Abbott, Chapman, 1981; Mollion et al., 1988). При производстве агара и каррагинанов в последнее время используют марикультуру красных водорослей-агарофитов, поскольку повышенное содержание тяжелых металлов существенно меняет физико-химические свойства фикоколлоидов, снижая их способность к гелеобразованию (Hansen et al., 1981; Капков и др., 1987).

В данной работе определяли содержание тяжелых металлов в талломах основных агарофитов сублиторали северо-восточного района моря. Такая информация может послужить основой при установлении экологических стандартов содержания токсичных металлов в промысловых водорослях Черного моря.

Материал и методы исследования

Водоросли для анализов отбирали в прибрежной зоне северо-восточного побережья моря. Для

идентификации водорослей использовали определитель А.Д. Зиновой (1967). Пробы готовили методом мокрого озоления с помощью "Digester system". Навеску 0,5—1,0 г обрабатывали концентрированной HNO_3 и 30%-й H_2O_2 по следующей схеме: 20 мин при 30°, 5 час при 75° и 30 мин при 150°. Затем пробы отфильтровывали через беззольный фильтр и доводили объем проб до 10 мл.

Воду для анализов отбирали с поверхностного горизонта и у дна пластиковым батометром емкостью 5 л. Пробы воды последовательно фильтровали через мембранные фильтры с разным размером пор с конечным фильтром 0,23 мкм и фиксировали HNO_3 до концентрации кислоты 0,5% по объему. Пробы хранили в пластиковых сосудах, предварительно отмытых 25%-м HCl . Экстракцию металлов из воды проводили раствором 0,01 М гексаметилдитиокарбоната-гексаметиламмония в метилизобутилкетоне в 4 N ацетатном буфере при pH 6,0. Пробы седиментов отбирали с помощью стратометра с тефлоновыми трубками во избежание контакта грунта с металлическими частями прибора. Колонку грунта (~10 см) делили на части, отделяли иловую составляющую, сушили и доводили до постоянного веса при 105°. Экстракцию металлов из седиментов осуществляли модифицированным методом последовательного фракционирования (Ageman, Chan, 1977; Капков, Тришина, 1990).

Содержание металлов определяли методом ААС на приборах "Perkin Elmer" (модель 403) и "Hitachi" (модель 207), используя для калибровки стандарты CRM (Капков, Каргинцев, 1998).

Результаты и их обсуждение

Сезонная динамика концентраций тяжелых металлов в воде, седиментах и талломе красной водоросли *Gracilaria verrucosa* из северо-восточного района моря представлена на рис. 1. Содержание кадмия и свинца в воде сублиторальной зоны характеризуется двухвершинной кривой с весенними и осенними максимумами концентраций, а никеля соответственно с летними и зимними. Наибольшее содержание этих металлов в талломе грацилярии приходится на сентябрь, когда наблюдается интенсивный рост этой тропическо-бореальной водоросли. Как следует из приведенных результатов, в этот

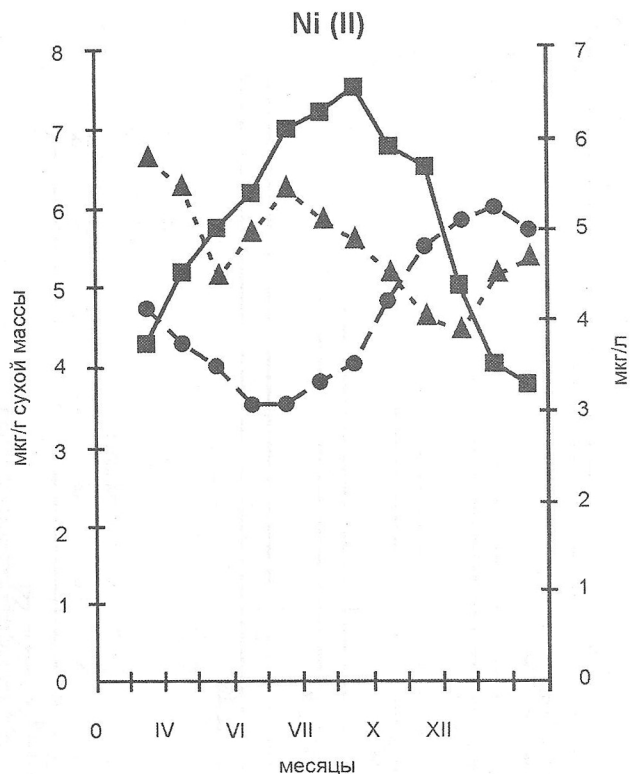
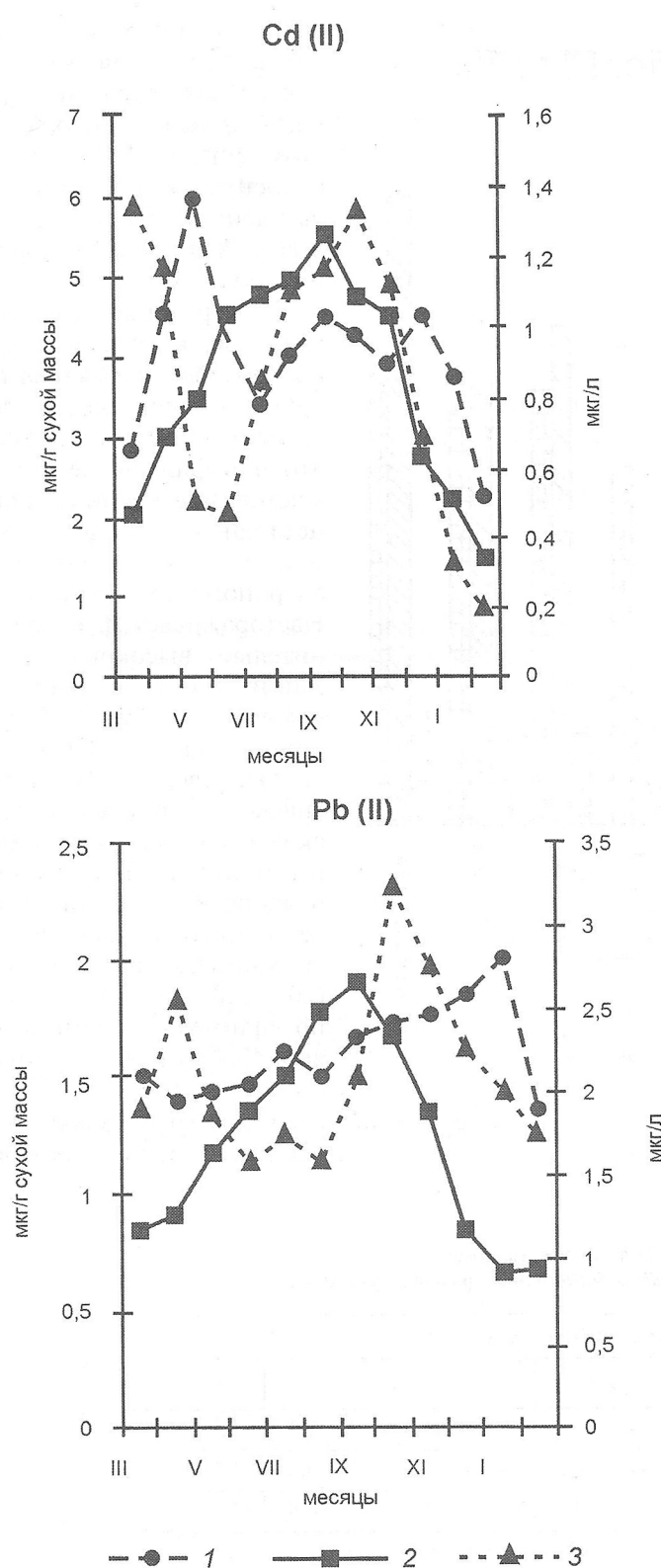


Рис. 1. Динамика концентраций тяжелых металлов в воде, седиментах и талломе *Gracilaria verrucosa* в сублиторали северо-восточного района Черного моря:

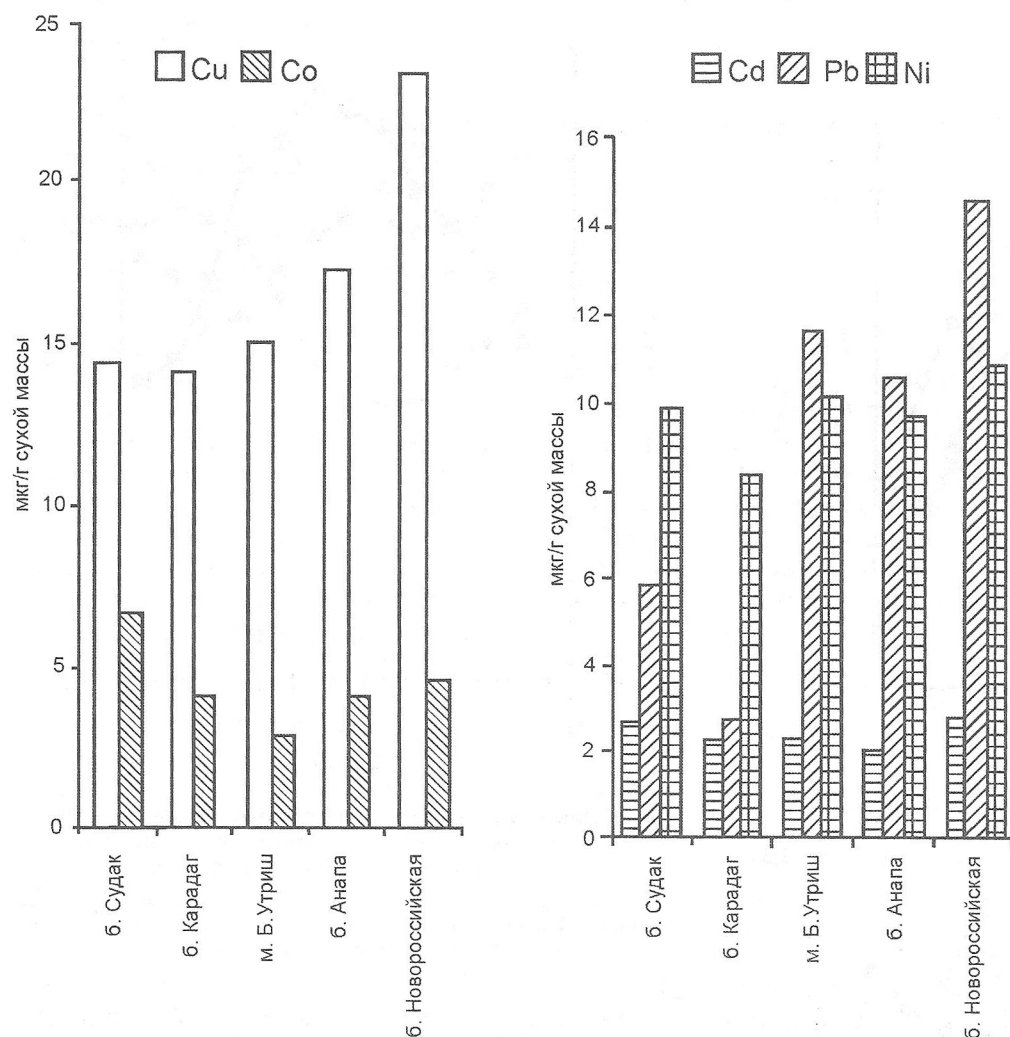
1 — концентрация металла в седиментах (мкг/г сухой массы); 2 — содержание металла в талломе водоросли (мкг/г сухой массы); 3 — концентрация металла в воде (мкг/л)

сяцев уровень металла резко падал до минимальных величин. Содержание свинца в седиментах постепенно возрастало с весны до января и также существенно снижалось к февралю. Динамика концентраций никеля в донных осадках описывается S-образной кривой с минимумом в июле и максимумом в феврале. При этом относительно высокие концентрации никеля летом в воде соответствуют его минимальному уровню в седиментах. Установленные закономерности сезонной динамики токсичных металлов свидетельствуют о том, что в зоне сублиторали происходит постоянный обмен металлов между абиотической и биотической компонентами экосистемы, существенная роль в котором принадлежит как гидробионтам сублиторали, так и волновым явлениям в этой зоне моря. Выявленный характер изменения концентраций исследованных металлов в седиментах связан, по-видимому, с тем, что в процессе осаждения металлов кроме бентосных водорослей участвуют и другие гидробионты, включая бактерио-, фито- и зоопланктон.

На рис. 2 приведены данные содержания биометаллов (Cu и Co) и металлов-ксенобиотиков (Cd, Pb и Ni) в талломе красной водоросли *Phyllophora nervosa*. Пробы водорослей были отобраны в разных бухтах крымского и кавказского побе-

период пики исследованных металлов в воде и талломе водоросли практически совпадают.

В донных отложениях наиболее высокие концентрации кадмия отмечались в мае, свинца — в феврале, а никеля — в январе. Летом и осенью изменения концентраций кадмия были незначительны (около 4 мкг/л), затем в течение зимних ме-

Рис. 2. Содержание тяжелых металлов в талломе *Phyllophora nervosa*

режий в сентябре, когда обычно производится сбор агарофитов. В талломах филлофоры из бухт кав-

казского побережья моря обнаружены относительно высокие концентрации свинца, который в приоритетном списке FAO (1976) относится к поллютантам высшей категории опасности для морских организмов.

Содержание тяжелых металлов в другой красной водоросли *Gelidium latifolium* в общих чертах сохраняет ту же тенденцию, что и в филлофоре: отмечаются повышенные концентрации свинца в пробах из бухт с большой антропогенной нагрузкой. Настораживает факт сравнительно высокого содержания цинка в талломах водоросли в бухтах Б. Утриша, Анапы и Новороссийска (табл. 1). И хотя в списке токсичных для морской среды металлов цинк имеет лишь III категорию опасности, высокий уровень этого металла в воде кавказского побережья (20–52,0 мкг/л) связан, по-видимому, с демпинговым сбросом загрязненных сточных вод в море.

Способность водорослей концентрировать химические элементы определяется отношением их

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов в талломе многолетней красной водоросли *Gelidium latifolium* из разных бухт моря

Место и время отбора проб из бухт, месяцы		Металлы (мкг/г сухой массы)					
		Cu	Co	Zn	Cd	Ni	Pb
Судак	VI	12,0 ± 2,1	4,5 ± 0,7	36,8 ± 4,5	1,7 ± 0,3	7,1 ± 1,3	6,8 ± 0,2
	IX	13,2 ± 3,0	8,2 ± 1,5	40,1 ± 6,5	4,7 ± 1,0	8,8 ± 0,9	8,2 ± 1,3
Капсель	VI	8,2 ± 1,9	4,3 ± 0,7	50,0 ± 5,7	2,0 ± 0,2	5,8 ± 0,6	7,3 ± 1,1
	IX	14,4 ± 3,8	6,7 ± 1,6	60,5 ± 13,0	2,6 ± 0,6	9,9 ± 1,5	8,8 ± 0,6
Карадаг	VI	4,2 ± 0,9	1,3 ± 0,4	27,2 ± 1,4	1,3 ± 0,3	7,5 ± 2,0	6,9 ± 0,8
	IX	14,1 ± 1,2	4,1 ± 0,4	42,7 ± 12,0	2,2 ± 0,4	8,3 ± 1,2	7,7 ± 0,9
Б. Утриш	VI	12,5 ± 1,2	2,5 ± 0,4	136,8 ± 9,0	1,9 ± 0,3	9,8 ± 1,3	10,0 ± 1,8
	IX	15,0 ± 1,8	2,8 ± 0,5	158,1 ± 9,6	2,2 ± 0,4	10,1 ± 0,9	11,6 ± 2,0
Анапа	IX	17,3 ± 3,6	4,1 ± 0,7	160,5 ± 12,1	1,9 ± 0,5	9,6 ± 0,7	10,5 ± 1,3
Новороссийск	IX	23,3 ± 5,0	4,6 ± 1,0	181,3 ± 10,2	2,7 ± 0,6	10,8 ± 0,8	14,5 ± 2,0

содержания в клетке к концентрации в воде и выражается коэффициентом накопления, который представляет собой одну из важнейших характеристик водных организмов. Рассчитанные на массу сырого, сухого вещества и зольный остаток, коэффициенты накопления несут определенный смысл (Морозов, 1983). В табл. 2 приведены коэффициенты накопления агарофитами металлов-ксенобиотиков, рассчитанные на сухую массу, позволяющие оценить роль органического вещества водорослей в аккумуляции токсичных металлов. Полученные коэффициенты накопления тяжелых металлов у разных видов агарофитов заметно различаются, что обусловлено как изменениями концентрации определенного металла в воде, так и величиной его накопления в талломе в зависимости от темпов роста водорослей в разные сезоны года.

Таблица 2

**Коэффициенты накопления тяжелых металлов
в талломах красных водорослей-агарофитов**

Виды водорослей	Коэффициенты накопления тяжелых металлов на массу сухого вещества		
	Cd	Ni	Pb
<i>Phyllophora nervosa</i>	$1,5-2,1 \times 10^3$	$1,7-2,2 \times 10^3$	$1,0-4,7 \times 10^3$
<i>Gelidium crinale</i>	$1,3-2,5 \times 10^3$	$0,9-1,6 \times 10^4$	$3,5-6,8 \times 10^3$
<i>Gelidium latifolium</i>	$1,1-2,5 \times 10^3$	$1,2-2,3 \times 10^3$	$2,2-4,6 \times 10^3$
<i>Gracilaria verrucosa</i>	$1,3-4,6 \times 10^3$	$0,8-1,5 \times 10^3$	$0,2-0,6 \times 10^3$
<i>Laurencia obtusa</i>	$1,0-3,3 \times 10^3$	$0,7-1,4 \times 10^3$	$0,5-0,8 \times 10^3$

Полученные результаты позволяют предположить, что одним из факторов, определяющих аккумуляцию морскими агарофитами тяжелых металлов, является наличие в окружающей среде их биологически активных форм в определенных соотношениях. На величине накопленного металла сказыва-

ется и конкуренция за места связывания в клетке в соответствии с рядом стабильности комплексов тяжелых металлов с органическим веществом, которые располагаются следующим образом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (Sillen, Martell, 1971). Известно также, что у многих морских водорослей в период активного роста в процессе фотосинтеза в клетке содержание одних металлов возрастает, а других — уменьшается (Саенко, Добромыслова, 1979).

Таким образом, изучение динамики содержания тяжелых металлов в воде, седиментах и основных агарофитах Черного моря показало, что в разные сезоны года высоким концентрациям металлов в абиотической компоненте не всегда соответствуют их максимальные уровни в талломах водорослей. В то же время в конце лета, когда происходит заготовка промысловых водорослей, содержание тяжелых металлов в их талломах достигает максимальных величин. Сопоставляя полученные данные с результатами о содержании тяжелых металлов в красных водорослях порядка *Gigartinales* из района Индийского океана (о. Мадагаскар), где практически отсутствуют локальные источники загрязнения сублиторали, следует отметить, что концентрации меди, кобальта, кадмия и никеля в талломе черноморской грацилярии достаточно близки и могут быть условно приняты за фоновые (Капков, 2003). Содержание других металлов — свинца, никеля и цинка в талломах филлофоры и гелидиума из бухт кавказского побережья вызывают опасения. Подытоживая вышесказанное, необходимо подчеркнуть, что экологически безопасные уровни токсичных и канцерогенных тяжелых металлов следует учитывать при добыче промысловых водорослей и культивировании объектов ма-рикультуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зинова А.Д. 1967. Определитель зеленых, бурых и красных водорослей южных морей СССР. М.; Л. 396 с.
- Капков В.И. 2003. Водоросли как биомаркеры загрязнения тяжелыми металлами морских прибрежных экосистем: Автореф. докт. дис. М. 48 с.
- Капков В.И., Блинова Е.И., Тришина О.А., Максимов В.Н. 1987. Использование макрофитов в системе биологического мониторинга загрязнения морской среды тяжелыми металлами // Тез. докл. III съезда океанологов. Л. С. 48—49.
- Капков В.И., Тришина О.А. 1990. Содержание поливалентных металлов в промысловых макрофитах Белого моря // Гидробиол. журн. 24. Вып. 1. 71—75.
- Капков В.И., Каргинцев А.В. 1998. Содержание макро- и микроэлементов в промысловой бурой водоросли *Laminaria saccharina* (L.) Lam. // Проблемы изучения, рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря. СПб. С. 86—87.
- Морозов Н.П. 1983. Химические элементы в гидробионтах и пищевых цепях // Биогеохимия океана. М. С. 127—165.
- Саенко Г.Н., Добромыслова И.Г. 1979. Влияние освещенности на химический состав морских растений // III Всесоюз. совещ. по морской альгологии — макрофитобентосу. Киев. С. 112—113.
- Abbott G., Chapman F. 1981. Evaluation of kappa carrageenan as a substitute for agar in microbiological media // Arch. Microbiol. 128. 355—359.
- Ageman H., Chan A.S.I. 1977. Studies of different analytical methods of extraction heavy metals from water sediments // Arch. Environ. Contamin. and Toxicol. 6. 69—82.
- Hansen E., Packard J., Doyle W. 1981. Mariculture of red seaweeds // Techn. Rep. Sea Grant College Program, UCSD. La Jolla, CA P. 1—42.
- Mollion J., Morvan H., Bellanger F., Moreau S. 1988. ^{13}C NMR study of heterogen in the carrageenan system from *Rissoella verruculosa* // Phytochemistry. 27. N 7. 2023—2026.

Santos G.A. 1980. Quality of carrageenan and agar // Pacific seaweed aquaculture / Eds. I. Abbott, M. Foster, L. Eklund. La Jolla. P. 123—129.

Sillen L., Martell A. 1971. Stability constants of metallion complexes // Suppl. N 1. Special Publ. N 25. London. 865 p.

Поступила в редакцию
3.05.05

ABOUT BACKGROUND LEVELS OF HEAVY METALS IN THE BLACK SEA AGAROPHYTES

O.A. Belenikina, V.I. Kapkov

Ecological standards for commercial seaweeds is very actual owing to anthropogenic pollution of sea sublitoral. The content of heavy metals in red algae-agarophytes, sea water and sediments have been investigated by atomic-absorption spectroscopy method. It has been found that the level of Cd, Pb and Ni was low in *Gracilaria verrucosa* while the level of Zn, Pb and Ni was increased in *Gelidium latifolium* and *Phyllophora nervosa* especially in region of Caucasus nearshore zone. There is no relationship between environmental metal concentration and agarophytes metal level. The problem of background levels of dangerous metals is discussed in connection of red algae commercial usage.