### УДК: 550.47:504.054

# РТУТЬ В ВОДОРОСЛЯХ-БИОИНДИКАТОРАХ ИЗ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД Г. ВЛАДИВОСТОКА ЛЕТОМ 2020 Г.

### Е.Н. Чернова <sup>1,2</sup>, Д.Д. Гредюха <sup>1,2</sup>, С.Г. Юрченко <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток; <sup>2</sup>Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток

Аннотация. Определены концентрации ртути в талломах массовых видов водорослей-биоиндикаторов родов *Ulva lactuca*, *Ulvaria splendens*, *Sargassum miyabei*, *Sargassum pallidum*, из прибрежных вод вокруг г. Владивостока Японского моря за летний период 2020 г. Содержание Нд варьируется от 5,8 до 41,4 нг/г сухой массы. Наибольшая концентрация наблюдается в ульве, отобранной из района бывшего полигона ТБО «Горностай», где ранее отмечались повышенные концентрации Cu, Pb, Fe, Zn. Отмечена тенденция уменьшения концентраций ртути в водорослях с июня по июль, как для ульвы, так и для саргассума. Водоросли вокруг Владивостока содержат очень низкие концентрации ртути и не превышают ПДК промысловых водорослей — 500 нг/г сухой массы. Полученные концентрации соответствуют величине Q1 — 25 процентилю общемировой выборки для зеленых и в основном Q1 для бурых, что говорит об отсутствии загрязнения ртутью литоральной зоны вокруг г. Владивосток в исследуемый период.

**Ключевые слова**: ртуть, биоиндикаторы, г. Владивосток, зеленые водоросли, бурые водоросли.

# MERCURY IN BIOINDICATORS OF THE COASTAL WATERS OF VLADIVOSTOK IN SUMMER 2020

### Chernova E.N., Gredyukha D.D., Yurchenko S. G.

Pacific geographical institute of FEB RAS, Vladivostok Far East Federal University, Vladivostok

**Abstract.** The concentrations of mercury in mass species of algae - bioindicators of the genera Ulva lactuca, Ulvaria splendens, Sargassum miyabei, Sargassum pallidum, from coastal waters around Vladivostok, the Sea of Japan in summer of 2020 were determined. The Hg concentrations varies from 5.8 to 41.4 ng / g dry weight. The highest concentration is observed in the Ulva, taken from the area of the former landfill "Gornostay", where previously there were increased concentrations of Cu, Pb, Fe, Zn in algae. A tendency of a decrease in mercury concentrations in algae from June to July was noted for both Ulva and Sargassum in connection of atmosphera precipitations decreasing. Algae around Vladivostok contained very low concentrations of mercury and did not exceed the MPC for commercial algae - 500 ng / g dry weight. The obtained concentrations correspond to the value of Q1 - the 25th percentile of the global sample for green algae and mainly Q1 for brown ones, which indicates the absence of mercury contamination of the littoral zone around Vladivostok during the study period.

**Keyword:** mercury, bioindicators, Vladivostok, green algae, brown algae.

#### Введение.

Ртуть – высокотоксичный химический элемент, попадание которого в окружающую среду чревато экологическими проблемами. Бурые и зеленые водоросли-макрофиты давно используются в качестве организмов-биомониторов тяжелых металлов в морской среде [2, 3, 5, 8, 9, 18, 19, 21, 25, 26, 29, 31], в том числе и ртути [7,12, 23, 24]. Однако ртуть определяли не всегда, так как для ее определения необходима другая пробоподготовка. В прибрежных водах Японского моря ртуть в водорослях определяли в основном с целью установления

качества водорослевого сырья [15]. В свою очередь, ртуть в довольно высоких концентрациях найдена в донных отложениях Уссурийского, Амурского заливов и прол. Босфор Восточный [6, 10, 11, 13, 14, 16]. Как было показано ранее [22], загрязненные донные осадки локализованы в радиусе 1—5 км от свалки ТБО. В условиях активной гидродинамики вероятны процессы взмучивания донных отложений и десорбция поллютантов. Загрязненные донные осадки являются источником вторичного загрязнения морской среды в течение многих десятилетий. Например, как отмечал Чакли с коллегами [28], даже через 30 лет после закрытия мощного источника загрязнения морской среды металлами — медной шахты в Англии, концентрации металлов в донных отложениях и гидробионтах оставались повышенными.

Целью нашей работы было определить содержание ртути в водоросляхбиоиндикаторах загрязнения металлами в морской среде из прибрежных вод вокруг г. Владивостока.

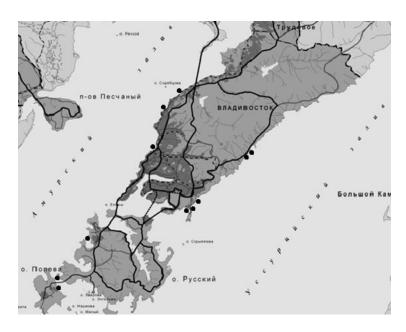


Рис. 1. Станции отбор проб водорослей летом 2020 г. (Черные точки)

Водоросли *Ulva lactuca, Sargassum miyabei, S. pallidum* были отобраны 30 июня и 27 июля 2020 г. вдоль побережья п-ова Муравьева-Амурского с 11 станций (рис. 1) в количестве 4 - 13 экземпляров (проб) на станцию водорослей одного вида. Водоросли тщательно очищали от взвеси и эпифитов, промывали морской и дистиллированной водой, подсушивали на фильтровальной бумаге при температуре 20-25 °C, при необходимости – в сушильном шкафу при температуре не выше 30 °C, упаковывали, этикетировали. Далее пробы измельчались вручную до мелких частиц (<0,5 см) и на высокоскоростной роторной мельнице Pulverizette 14. Концентрацию ртути в каждой пробе водорослей определяли методом ААС на ртутном анализаторе «ПИРО-915», путем перевода ртути, находящейся в анализируемой пробе, в атомарное состояние методом термического разложения. Данные определения представлены в таблице 1 в нг/г воздушно-сухой массы. Расчет среднего и стандартного отклонения осуществляли в программе Excel. Достоверность различий – с помощью пакета PAST 4.02.

Таблица 1 Концентрация ртути в водорослях прибрежных вод вокруг г. Владивостока в 2020 г. (среднее  $\pm$  стандартное отклонение, нг/г сух. массы)

	station	data	№ ст	Hg, нг/г	n
U. lactuca	О. Попова,	23.07.2020	1	20,0±6,0	10
	Прол. Старка, гл. 1,5 м				

U. lactuca	О. Русский, М. Рогозина, Прол. Старка, литораль	23.07.2020	2	24,3±7,9	10
U. lactuca	Амурский зал., о. Русский, М. Кошелева, литораль	09.07.2020	3	29,8±18,4	4
U. lactuca	Амурский зал., между м. Фирсова и Грозный, гл. 2 м	15.07.2020	5	10,7±4,4	5
U. lactuca	Амурский зал., между м. Фирсова и Грозный, литораль	15.07.2020	5	28,0±6,9	5
Ulvaria splendens	Амурский зал., между м. Фирсова и Грозный, гл. 2 м	15.07.2020	5	16,4±4,2	4
U. lactuca	Амурский зал., пр. 100-летия Владивостоку (Нефтебаза), гл. 1,5-2 м.	16.07.2020	4	23,5±7,8	4
U. splendens	Амурский зал., пр.100-летия Владивостоку (Нефтебаза), гл. 1,5-2 м.	16.07.2020	4	9,9±4,7	4
U. lactuca	Амурский зал., м. Красный, гл. 1,5-2 м.	15.07.2020	6	5,8±2,2	5
U. lactuca	Уссурийский зал., Б. Соболь, гл. 1,5-2 м	22.07.2020	7	24,5±4,4	10
U. lactuca	Уссурийский зал., Б. Патрокл, гл. 1 м	22.07.2020	8	21,1±9,9	10
U. lactuca	Уссурийский зал., Б. Сухопутная, гл. 1,5-2 м	22.07.2020	9	28,0±9,8	10
U. lactuca	Уссурийский зал., пос. Рыбачий, сев. мыс, литораль	01.07.2021	10	23,4±9,8	5
U. lactuca	Уссурийский зал., пос. Рыбачий, сев. мыс, литораль	24.07.2021	10	14,8±10,9	5
U. lactuca	Уссурийский зал., напротив свалки, Гл. 1,5-2м	24.07.2020	11	41,4±11,7	8
S. miyabei	Амурский зал., между м. Фирсова и Красный, гл. 2м	15.07.2020	5	30,4±7,9	12
S. miyabei	Амурский зал., между м. Фирсова и Красный, гл. 2м	15.07.2020	5	37,0±8,3	8
S. miyabei	Амурский зал., м. Красный, гл. 1.5-2 м.	15.07.2020	6	23,3±9,8	7
S. pallidum	Уссурийский зал., пос. Рыбачий, сев. мыс, литораль	30.06.2021	10	38,2±0,1	2
S. miyabei	Уссурийский зал., пос. Рыбачий, сев. мыс, литораль	30.06.2021	10	32,6±9,7	6
S. miyabei	Уссурийский зал., пос. Рыбачий, сев. мыс, литораль	24.07.2021	10	26,2±9,6	13
S. miyabei	Уссурийский зал., пос. Рыбачий, сев. мыс, литораль	24.07.2021	10	24,6±6,6	3

Итак, летом 2020 г. концентрация ртути в водорослях вокруг г. Владивостока варьировала в зеленой ульве с  $5.8\pm2.2$  до  $41.1\pm11.7$  нг/г воздушно-сухой массы. В саргассумах – от  $23.3\pm9.8$  до  $38.2\pm0.1$  нг/г. Как и ожидалось, самая высокая концентрация ртути наблюдалась в ульве, отобранной из района бывшего полигона ТБО «Горностай» - источника металлов с суши периодического действия. Что подтверждает поступление

элемента с дренажными водами. Ранее на этой же станции неоднократно обнаруживались повышенные концентрации и других элементов – Cu, Pb, Fe, Zn [18, 20].

Анализ проб макрофитов южнее полигона ТБО – в районе пос. Рыбачий с интервалом в 3 недели – 30 июня и 24 июля 2020 г. показал тенденцию уменьшения концентраций ртути в водорослях с июня по июль (различия недостоверны при р=0,05, согласно критерию Манна-Уитни). Тем не менее, тенденция проявляется как для ульвы, так и для саргассума. Причиной этому может быть неравномерное распределение атмосферных осадков за месяц до отбора – в июне их выпало 283 мм, тогда как в августе – всего 63 мм [1]. В результате большого количества осадков в июне был хорошо промыт полигон ТБО, и дренажные воды, содержащие повышенные концентрации металлов поступили в морскую среду и усвоились биотой. Осадки июля были невелики, и после месяца активного вымывания подвижных форм металлов из тела полигона дренажные воды были уже обеднены металлами. Как было экспериментально установлено [27], накопление металлов живыми водорослями на два порядка величин из загрязненной среды происходит в течение 1.5–5 суток.

Такое воздействие атмосферных осадков, и, соответственно, количества дренажных вод в море, мы наблюдали в 2016 и 2017 гг. по отношению к концентрациям других тяжелых металлов в водорослях из района, соседствующего с полигоном ТБО [20]. Так, в июле 2017 г., по сравнению с июлем 2016 г., в саргассумах из бухточки у пос. Рыбачий, тоже произошло увеличение концентраций меди и свинца. В 2017 г. ливневые дожди прошли накануне отбора водорослей, что, при пониженном уровне осадков в предшествующий период, очевидно способствовало активному вымыванию из тела полигона подвижных форм металлов дренажными водами, их вдольбереговому переносу и фиксации организмами [20].

Как было показано в таблице, пробы водорослей, собранные на литорали (U. lactuca, ст. 5) содержали более высокие концентрации металлов, чем они же, собранные с глубины 2 м. Это свидетельствует о поступлении металла с суши.

Водоросли активно используются как в пишу, так и в качестве сырья для получения биологически активных веществ, полисахаридов [15, 17], поэтому водорослевое сырье должно содержать токсичные элементы в количествах, безопасных для человека. В большинстве государственных законодательств нормированы концентрации Cd, Pb, Hg и As [4]. В водорослях концентрация ртути не должна превышать 100 нг/г сырой массы, что при переводе на сухую массу примерно равно 500 нг/г. Как видно, водоросли вокруг Владивостока содержат очень низкие концентрации этого токсичного элемента.

Сравнение полученных концентраций ртути в водорослях из прибрежных вод вокруг Владивостока с мировой медианой этого элемента в зеленых и бурых водорослях [30] показало, что полученные нами данные значительно ниже общемировой медианы — 100 и 70 нг/г сух. массы и соответствуют величине Q1 - 25 процентилю общемировой выборки для зеленых — 50 нг/г и в основном соответствует Q1 для бурых - 30 нг/г (табл. 1). Это говорит об отсутствии загрязнения этим элементом литоральной зоны вокруг г. Владивостока летом 2020 г.

#### Список литературы.

- 1. Архив погоды во Владивостоке [Сайт] / Разработчик : ООО Расписание погоды. URL: https://rp5.ru/%D0%90%D1%80%D1%85%D0%B8%D0%B2\_%D0%BF%D0%BE%D0%B8%D0%B8%D0%B8%D0%B0%D0%B4%D0%B8 %D0%B2%D0%BE%D0%BE%D0%BE%D0%B8%D0%B5 . Загл . с экрана.
- 2. Боголицын, К. Г. Оценка содержания свинца и ртути в водах Белого и Баренцева морей / К. Г. Боголицын, А. В. Малков, Н. Л. Иванченко// Химия. -2013. -№ 4. С. 119-124.
- 3. Бурдин, К. С. Тяжелые металлы в водных растениях (аккумуляция и токсичность) / К. С. Бурдин, Е. Ю. Золотухина // Москва : Диалог МГУ, 1998. 202 с. ISBN 5-89209-179-1.

- 4. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Решение Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299 [Сайт] / Разработчик : Евразийская экономическая комиссия. URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2\_299.aspx/. Загл. с экрана.
- 5. Коженкова, С. И. Микроэлементный состав зеленой водоросли Ulva fenestrata из залива Петра Великого Японского моря / С. И. Коженкова, Е. Н. Чернова, В. М. Шулькин // Биология моря. -2006. Т. 32, № 5. С. 346-352.
- 6. Лосев, О. В. Содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях залива Углового (залив Петра Великого, Японское море) / О. В. Лосев. DOI 10.37102/08697698.2020.213.5.009 // Вестник ДВО РАН. 2020. № 5. С. 104-115.
- 7. Мурадов, С. В. Воздействие тяжелых металлов на водоросли-макрофиты Авачинской губы / С. В. Мурадов // Фундаментальные исследования. -2014. -№ 9. C. 1998-2002.
- 8. Облучинская, Е. Д. Сравнительная оценка загрязнения металлами губ и заливов Мурмана по индексу MPI (metal pollution index) / Е. Д. Облучинская, Е. Г. Алешина, Д. Г. Матишов. DOI: 10.7868/S0869565213050216 // Доклады академии наук. 2013. Т. 448, № 5. С. 588-591.
- 9. Особенности минерального состава бурых водорослей Белого и Баренцева морей / К. Г. Боголицын, П. А. Каплицин, Е. М. Кашина, Н. Л Иванченко, Н. М. Кокрятская, Д. В. Овчинников. DOI: 10.14258/jcprm.1401243 // Химия растительного сырья. 2014. 10.14258/усргм.1401243 // Химия растительного сырья. 10.14258/усргм.1401243 // Химия растительного сырья (10.14258/усргм.1401243 // Химия растительного сырья (10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм.10.14258/усргм
- 10. Оценка уровня загрязнения донных осадков Амурского залива (Японское море) и их потенциальной токсичности / М. А. Ващенко, П. М. Жадан, Т. Н. Альмяшова, А. Л. Ковалева, Е. Н. Слинько // Биология моря. -2010.- Т. 36, № 5. С. 354-361.
- 11. Петухов, В. И. Тяжелые металлы и нефтепродукты в водах залива Угловой (Амурский залив, Японское море) в теплый и холодный периоды года / В. И. Петухов, Е. А. Петрова, О. В. Лосев // Вестник ДВО РАН. 2019. N 1. С. 85-93.
- 12. Подкорытова, А. В. Химический состав бурых водорослей Черного моря / А. В. Подкорытова, Л. Х. Вафина // Технология переработки водных биоресурсов. 2013. Т. 150. С. 100-107.
- 13. Поляков, Д. М. Накопление тяжелых металлов осадками Амурского залива (Японское море) под влиянием биохимических факторов / Д. М. Поляков, А. А. Марьяш, А. В. Можеровский. DOI 10.31857/S0321-0596462172-177 // Водные ресурсы. 2019. Т. 46, № 2. С. 172-177.
- 14. Современное загрязнение донных отложений и экологическое состояние макрозообентоса в прибрежной зоне Владивостока (залив Петра Великого Японского моря) / А. В. Мощенко, Т. А. Белан, Б. М. Борисов, Т. С. Лишавская, А. В. Севастьянов // Известия ТИНРО. 2019. Т. 196. С. 155-181.
- 15. Состав и возможности использования бурых водорослей дальневосточных морей / Н. М. Аминина, Т. И. Вишневская, О. Н. Гурулева, Л. Т. Ковековдова // Вестник ДВО РАН. -2007. -№ 6. С. 123-130.
- 16. Симоконь, М. В. Загрязнение донных отложений Уссурийского залива металлами и металлоидами / М. В. Симоконь // Дальневосточный государственный университет. -2009.-C.35-38.
- 17. Титлянов, Э. А. Морские растения стран Азиатско-тихоокеанского региона, их использование и культивирование / Э. А. Титлянов, Т. В. Титлянова // Владивосток: Дальнаука. 2012. С. 377.
- 18. Христофорова Н. К. Уссурийский залив: загрязнение прибрежных вод тяжелыми металлами и его оценка с использованием бурых водорослей / Н. К.

- Христофорова, А. Д. Кобзарь, Р. А. Григоров. DOI: 10.37102/08697698.2020.211.3.012 // Морские особо охраняемые природные территории мира. 2020. № 3. C. 116-125.
- 19. Чернова, Е. Н. Биогеохимический фон и особенности накопления металлов фукусовыми водорослями в прибрежных водах Японского, Охотского и Белого морей / Е. Н. Чернова // Биология моря. -2016.-T.42, Neltonetrian 1.00 C.60-68.
- 20. Чернова, Е. Н. Мониторинг загрязнения металлами западной части Уссурийского залива после рекультивации свалки с помощью водорослей / Е. Н. Чернова, С. И. Коженкова, А. А. Грищенко // Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 20-летию Международной кафедры ЮНЕСКО «Морская экология» ДВФУ «Прибрежно-морская зона Дальнего Востока России: от освоения к устойчивому развитию», 8-10 ноября 2018 г. сборник научных трудов. Владивосток: Дальневосточный Федеральный ун-т, 2018. С. 126-128.
- 21. Чернова, Е. Н. Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-западной части Японского моря / Е. Н. Чернова, С. И. Коженкова. DOI: 10.7868/S0030157416030023 // Океанология. 2016. Т. 56, № 3. С. 393-402.
- 22. Шулькин, В. М. Металлы в экосистемах морских мелководий / В. М. Шулькин // Владивосток: Дальнаука. 2004. С. 279.
- 23. Akcali, I. A biomonitoring study: Heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas / I. Akcali, F. Kucuksezgin. DOI 10.1016/j.marpolbul.2010.12.021 // Marine Pollution Bulletin. 2011. Vol. 62. P. 637-645.
- 24. Algae based biotopes of the Azores (Portugal): spatial and seasonal variation / Francisco M. Wallenstein, Ana I. Neto, Nuno V. Alvaro, Catarina I. Santos. DOI 10.1007/s10452-007-9134-y // Aquatic Ecology. 2008. P. 547-559.
- 25. Chakraborty, S. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: a biomonitoring approach for pollution assessment / S. Chakraborty, T. Bhattacharya, G. Singh, J. Prakash. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.003 // Ecotoxicology and environmental safety. 2013. P. 61-68.
- 26. Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil / GM. Amado-Filho, LT. Salgado, MF. Rezende, CS. Karez, WC. Pfeiffer // Biology. 2008. P. 95-100.
- 27. Kumar, K. S. Phycoremediation of heavy metals by the three-color forms of Kappaphycus alvarezii / K. S. Kumar, K. Ganesan, P. V. S. Rao. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.061 // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 143. P. 590-592.
- 28. Macroalgae as spatial and temporal bioindicators of coastal metal pollution following remediation and diversion of acid mine drainage / R. Chalkley, F. Child, K. Al-Thaqafi, A. P. Dean, K. N. White, J. K. Pittman. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109458 // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. V. 132. P. 1-10.
- 29. Sales, M. Pollution impacts and recovery potential in three species of the genus Cystoseira (Fucales, Heterokontophyta) / M. Sales, E. Cebrian, F. Tomas, E. Ballesteros. DOI: 10.1016/j.ecss.2011.01.008 // Estuarine, coastal and shelf science. 2011. P. 347-357.
- 30. Sanchez, D. Q. Trace metal accumulation in marine macrophytes: Hotspots of coastal contamination worldwide / D. Q. Sanchez, N. Marba, A. Tovar. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.144 // Science of the Total Environment. 2016. P. 520-527.
- 31. Sawidis, T. Trace metal concentration in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea / T. Sawidis, M. T. Brown, G. Zachariadis, I. Sratis // Environment international. 2001. P. 43-47.