

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАКОПЛЕНИЯ МЕДИ И КАДМИЯ МАКРОФИТАМИ ГУБЫ ЧУПА КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

© 2019 г. В. П. Андреев¹, *, Ж. В. Плахотская¹

¹Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова, Россия 194044 Санкт-Петербург,
ул. акад. Лебедева, д. 6, литера Ж

*e-mail: vrandreev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2017 г.

После доработки 19.06.2017 г.

Принята к публикации 24.07.2017 г.

Изучено содержание сухого вещества, меди (Cu) и кадмия (Cd) у пяти видов бурых водорослей (*Fucus vesiculosus*, *F. serratus*, *Pelvetia canaliculata*, *Chorda filum* и *Saccharina latissima*) и одного высшего растения (*Triglochin maritimum*) на шести станциях губы Чупа Кандалакшского залива Белого моря. На едином природном геохимическом фоне виды водорослей близкие по систематическому положению сильно различались по содержанию Cu и Cd. Не установлена функциональная зависимость между содержанием сухого вещества и металлов. Признаки влияния Cu на накопление Cd выявлены лишь при относительно высоком содержании Cu. Наиболее эффективными накопителями Cu и Cd были представители сем. Fucaceae (*Fucus vesiculosus*, *F. serratus* и *Pelvetia canaliculata*). Минимальное содержание Cd зарегистрировано в листьях *Triglochin maritimum*.

Ключевые слова: Cu, Cd, бурые водоросли, Fucales, Laminariales, *Triglochin maritimum*, сухое вещество, биоаккумуляция, тяжелые металлы

DOI: 10.1134/S0320965219010029

Наиболее эффективными накопителями тяжелых металлов (ТМ) в морских водах считаются водоросли [9], поскольку в ходе эволюции они приобрели способность концентрировать некоторые элементы в количествах, превышающих в 10^3 – 10^4 раз их содержание в воде [11]. Актуальным является поиск связей между структурно-функциональными свойствами водорослей, принадлежащих разным таксонам, и аккумуляцией ими ТМ, совместно встречающихся в среде [6]. В связи с попытками объяснить количественную сторону процесса биоаккумуляции простыми основаниями [4], для их проверки применимы простые двухкомпонентные системы конкурирующих ТМ. Cu и Cd часто сопутствуют друг другу при добыче и промышленной переработке полиметаллических руд [1]. В процессе поглощения водными растениями этих ТМ наблюдается антагонизм. Например, высокий уровень Cu в морской воде снижает накопление Cd в водорослях вдоль побережий, загрязненных отходами добычи медной руды. Пересадка водорослей в воду, обогащенную Cu, вызывает выведение из них Cd [10]. В лабораторных опытах по токсическому действию ТМ на морские водоросли показаны антагонистические эффекты Cu и Cd при их сов-

местном присутствии в среде. Однако проявление антагонизма или синергизма ионов этих металлов зависит от дозы, применяемой в эксперименте [6].

Цель работы – сравнение биоаккумуляции Cu и Cd в макрофитах, близких по систематическому положению и содержанию сухого вещества, из прибрежной зоны Белого моря, одного из металлогенетических районов севера России.

Исследования проводили в акватории губы Чупа Кандалакшского залива Белого моря, представляющей собой фьорд, вдающийся в материковую сушу на ~30 км. Гидрологическая характеристика губы дана в работе [3]. Карельский берег Кандалакшского залива относят к зоне низкого атмосферного загрязнения ТМ [7]. Однако в придонных водах в районе, примыкающем к Кандалакшскому заповеднику, отмечены повышенные концентрации ТМ, особенно Cu, что объясняется металлогенетической спецификацией региона [8]. Материал собирали на шести прибрежных станциях (см. табл. 1) с 29 июля по 15 августа 2013 г.

Объектами исследования служили пять видов бурых водорослей (*Fucus vesiculosus* L., *F. serratus* L., *Pelvetia canaliculata* (L.) Dene et Thur (сем. Fucaceae), *Chorda filum* (L.) Lam. и *Saccharina latissima* (L.)

Таблица 1. Содержание Cu и Cd в прибрежных растениях губы Чупа

Вид	Станция	Cu		Cd	
		мкг/г сырой массы	мкг/г сухой массы	мкг/г сырой массы	мкг/г сухой массы
<i>Fucus vesiculosus</i>	пос. Чупа	0.447 ± 0.167	1.453 ± 0.478	0.211 ± 0.049	0.692 ± 0.126
	губа Медвежья	0.250 ± 0.039	0.935 ± 0.151	0.186 ± 0.035	0.658 ± 0.115
	мыс Картеш	0.572 ± 0.194	1.992 ± 0.407	0.132 ± 0.036	0.478 ± 0.067
	бухта Левая	0.261 ± 0.054	0.982 ± 0.157	0.180 ± 0.029	0.660 ± 0.091
	бухта Летняя	0.278 ± 0.107	0.930 ± 0.398	0.212 ± 0.066	0.632 ± 0.148
<i>F. serratus</i>	губа Медвежья	0.059 ± 0.017	0.253 ± 0.052	0.367 ± 0.064	1.609 ± 0.181
	бухта Летняя	0.038 ± 0.009	0.146 ± 0.053	0.351 ± 0.055	1.388 ± 0.318
<i>Pelvetia canaliculata</i>	губа Медвежья	0.064 ± 0.012	0.259 ± 0.033	0.135 ± 0.053	0.532 ± 0.209
	бухта Левая	0.125 ± 0.038	0.506 ± 0.133	0.071 ± 0.024	0.460 ± 0.191
<i>Chorda filum</i>	мыс Картеш	0.271 ± 0.098	2.663 ± 0.98	0.022 ± 0.008	0.223 ± 0.093
	бухта Левая	0.149 ± 0.076	1.448 ± 0.532	0.018 ± 0.008	0.198 ± 0.092
<i>Saccharina latissima</i>	мыс Картеш	0.0230 ± 0.0066	0.256 ± 0.074	0.078 ± 0.028	0.912 ± 0.347
<i>Triglochin maritimum</i>	бухта Круглая	0.205 ± 0.124	1.328 ± 0.877	0.008 ± 0.004	0.051 ± 0.025
	бухта Левая	0.129 ± 0.042	1.112 ± 0.411	0.005 ± 0.002	0.038 ± 0.013

(сем. Laminariaceae) и один вид высших растений триостренник морской (*Triglochin maritimum* L.) (сем. Juncaginaceae). Промытые пресной водой участки слоевищ водорослей и листьев *T. maritimum* обсушивали обеззоленной фильтровальной бумагой, нарезали на фрагменты и взвешивали на аналитических весах. После высушивания при 80°C до постоянной массы определяли их сухую массу с точностью до 1 мг. Образцы минерализовали с помощью СВЧ-минерализатора МС-6 (производитель фирма "Вольта", Россия) в три этапа с подъемом температуры и давления от 120°C и 15 атм до 180°C и 25 атм. Общее время процесса 12 мин. Элементный анализ осуществляли в термически полученном атомном паре на атомном спектрометре МГА-915М ("Люмэкс", Россия). Содержание Cu и Cd определяли в параллельных измерениях одних и тех же образцов. Результаты измерений статистически обрабатывали. В качестве членов случайных выборок использовали результаты ≥ 10 измерений индивидуальных образцов растительного материала, сгруппированные по видам растений и местам сбора. Вычисляли нормированные величины асимметрии и эксцесса, средние значения и величины доверительных интервалов ($p = 0.05$).

Анализ содержания сухого вещества позволил выделить две группы водорослей по сходству показателей. У *Fucus serratus* и *Pelvetia canaliculata* на долю сухого вещества приходится ~24% сырой массы, у *Chorda filum* и *Saccharina latissima* ~9–10%. *Fucus vesiculosus* содержит 30% сухого вещества.

Максимальное содержание Cu в расчете на сырую массу также обнаружено у *F. vesiculosus* (см. табл. 1), несколько меньше его у *Chorda filum* и *Pelvetia canaliculata*. При этом на каждой станции содержание Cu у *Fucus vesiculosus* было достоверно выше, чем у любого из видов сравнения. Значимых различий по содержанию Cu между *Pelvetia canaliculata*, *Chorda filum* и *Triglochin maritimum* не обнаружено. Низкие значения содержания Cu отмечены у *Fucus serratus* и *Saccharina latissima*, различия в данной паре видов статистически значимы. Таким образом, группы сходства, выделенные по содержанию сухого вещества, распадаются, если виды сравнивать по содержанию Cu в сырой массе растений. При пересчете содержания Cu на сухую массу выявлено существенное отставание *Pelvetia canaliculata* от *Chorda filum* и от *Triglochin maritimum*. Напротив, различия между *Chorda filum* и *Fucus vesiculosus* не подтверждены. В целом сопоставление концентрации Cu в сухой массе растений с таковой в сырой массе, показало сближение расчетных величин во всех парах сравниваемых видов и на всех станциях. Например, в бухте Летняя содержание Cu у *F. vesiculosus* в 7.32 раза превышало таковое у *Fucus serratus* при расчете на сырую массу, и в 6.37 – на сухую (см. табл. 1), показатель сближения был равен $7.32/6.37 \approx 1.15$. Максимальные изменения различий отмечены у мыса Картеш при сравнении наиболее отдаленных по систематическому положению видов: *Fucus vesiculosus* и *Chorda filum*, а также *Fucus vesiculosus* и *Saccharina latissima*.

Максимальное содержание Cd в сырой массе зарегистрировано у *Fucus serratus*. Второе и третье места по этому показателю также занимали представители сем. Fucaceae (*Fucus vesiculosus* и *Pelvetia canaliculata*). Менее всего Cd выявлено в листьях *Triglochin maritimum*. Ламинариевые (*Chorda filum* и *Saccharina latissima*) содержали Cd в количествах, больших по сравнению с высшим растением, но в меньших, чем любой из представителей фукусовых. Такая тенденция наблюдалась на всех станциях, где произрастали сравниваемые виды водной растительности. Пересчет содержания Cd на сухую массу показал, что оно максимально у *Fucus serratus*. Достаточно близкие величины получены для *Fucus vesiculosus* и *Pelvetia canaliculata*. У *Triglochin maritimum* в сухой массе листьев Cd было меньше всего. Заметно больше, чем у *T. maritimum*, этого элемента в *Chorda filum*. Таким образом, в группе перечисленных видов прибрежной морской растительности сохраняются соотношения в распределении Cd, выявленные при расчете на сырую массу. Из общей тенденции выпадает *Saccharina latissima*. При пересчете на сухую массу этот вид занял второе место. Сближение величин содержания Cd при переходе от расчетов на сырую массу к расчету на сухое вещество близко к аналогичным данным для Cu, но полного совпадения показателей не наблюдается. Этот факт не укладывается в систему представлений, рассматривающую накопление металлов в водорослях как функцию сухого вещества [4]. Данные авторов (см. табл. 1) свидетельствуют, что расчет содержания ТМ на сухое вещество в разных водорослях приводит к статистически различным результатам. Более того, при одинаковой доле сухого вещества в сырой массе *Fucus serratus* и *Pelvetia canaliculata* отмечается совпадение содержания только Cu. Поскольку в губе Медвежья *Fucus serratus* содержит Cd в 3 раза больше, чем *Pelvetia canaliculata*, было бы некорректно утверждать, что между сухим веществом и содержанием элемента имеет место простая однофакторная зависимость. Также между *Chorda filum* и *Saccharina latissima* по содержанию сухого вещества нет значимых различий, но способность сорбировать ТМ они проявляют противоположным образом. У мыса Картеш содержание Cu выше в слоевищах *Chorda filum*, а Cd – *Saccharina latissima*. Выраженные различия между видами в части накопления Cu и Cd могут объясняться различиями состава полисахаридов, ответственных за аккумуляцию ТМ [2]. Кроме того, помимо полисахаридного связывания, для некоторых элементов, например Cu, у водорослей отмечен также механизм белкового связывания [5]. Таким образом, полученные данные демонстрируют индивидуальные особенности водорослей, как биоаккумуляторов ТМ, и свидетельствуют, что даже близкие по системати-

ческому положению виды существенно различаются как накопители Cu и Cd.

Почти повсеместное присутствие *Fucus vesiculosus* в районе исследований позволило оценить степень устойчивости отношения Cu/Cd в пределах одного вида. Показательно, что на трех станциях (губа Медвежья, бухты Левая и Летняя) в слоевищах *F. vesiculosus* отмечены весьма стабильные значения содержания обоих элементов (см. табл. 1). Отношение Cu/Cd укладывается в пределы 1.42–1.49. Этим показателям соответствуют средние величины содержания Cu 0.930–0.982 и Cd 0.632–0.660 мкг/г сухой массы. При достижении содержания Cu величины 1.453 мкг/г сухой массы (пос. Чупа), отношение Cu/Cd возрастает до 2.10, при величине 1.992 (мыс Картеш) – до 4.17. Очевидно, в талломах *F. vesiculosus* антагонистическое действие Cu по отношению к Cd присутствует при повышенных концентрациях меди и отсутствует при низких, что в целом соответствует наблюдениям других авторов [10]. Вероятно, природный фон по Cu и Cd на обследованных участках в губе Чупа невысокий, а его геохимические аномалии, в том числе вызываемые возможными техногенными загрязнениями, отсутствуют, либо ограничены по площади.

Выводы. В прибрежье губы Чупа наиболее эффективные накопители Cu и Cd – виды сем. Fucaceae. Между содержанием сухого вещества в водорослях и количеством сорбированной Cu и (или) Cd не обнаруживается признаков простой функциональной зависимости, если сравниваются разные виды. Даже на одном природном фоне виды, близкие по систематическому положению и содержанию сухого вещества, существенно различаются как биоаккумуляторы Cu и Cd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алыков Н.М., Шачнева Е.Ю. Влияние тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Наука Красноярья. 2012. № 4 (04). С. 35–48.
2. Андреев В.П., Андриянов А.И., Плахотская Ж.В. Опасность возникновения металлотоксикозов при использовании в пищу морских гидробионтов // Вестн. Рос. военно-мед. акад. 2016. № 2(54). С. 217–222.
3. Бабков А.И. Краткая гидрологическая характеристика губы Чупа Белого моря // Исследования фауны морей. Л.: Изд-во Зоол. ин-та РАН, 1982. Т. 27(35). С. 3–16.
4. Бурдин К.С., Золотухина Е.Ю. Аккумуляция тяжелых металлов морскими макроводорослями как функция содержания сухого вещества в талломах // Вестн. МГУ. 2000. № 4. С. 34–39.
5. Воскобойников Г.М. Тяжелые металлы в морских макрофитах // Исследование содержания тяжелых металлов в Авачинской губе и разработка метода биологической очистки прибрежных морских вод от техногенных загрязнений с помощью водорослей-

- макрофитов. Петропавловск-Камчатский: Камчатск. гос. ун-т им. Витуса Беринга, 2011. С. 23–50.
6. *Канков В.И.* Водоросли как биомаркеры загрязнения тяжелыми металлами морских прибрежных экосистем: Дис. ... докт. биол. наук. М., 2003. 342 с.
 7. *Красовская Т.М., Тикунов В.С.* Оценка перспектив размещения сети фоновый мониторинга в Заполярье // География и природные ресурсы. 1992. № 5. С. 37–41.
 8. О состоянии среды прибрежно-шельфовых зон Баренцева, Белого и Балтийского морей в 2013 г.: Информ. бюл. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2014. 136 с.
 9. *Потанов В.В., Мурадов С.В., Каплина А.М.* Водоросли макрофиты как концентраторы тяжелых металлов: Матер. 1-й Всерос. науч.-практ. конф. “Экология Камчатки и устойчивое развитие региона”. Петропавловск-Камчатский: Камчатск. гос. ун-т им. Витуса Беринга, 2013. С. 230–233.
 10. *Andrade S., Medina M.H., Moffett J.W., Correa J.A.* Cadmium-copper antagonism in seaweeds inhabiting coastal areas affected by copper mine waste disposals // Environ. Sci. and Technol. 2006. V. 40. № 14. P. 4382–4387.
 11. *Bailey R.S., Stokes P.M.* Evaluation of filamentous algae as biomonitors of metal accumulation on softwater lakes: a multivariate approach // Aquat. Toxicol. and Hazard Assessment 7th symp., Milwaukee. Wis. Philadelphia, 1985. 177 p.

Comparative Analysis of Copper and Cadmium Accumulation by Macrophytes of the Chupa Inlet, Kandalaksha Bay, White Sea

V. P. Andreev^a, * and Zh. V. Plakhotskaya^a

^aKirov Military-Medical Academy, Russia 194044 Saint-Petersburg, ul. Akad. Lebedeva, 6

*e-mail: vpandreev@mail.ru

It was studied the content of dry matter, copper (Cu) and cadmium (Cd) in five species of brown algae (*Fucus vesiculosus*, *F. serratus*, *Pelvetia canaliculata*, *Chorda filum* and *Saccharina latissima*) and one species of higher plants (*Triglochin maritimum*) in the six collection points samples of the Chupa inlet of the Kandalaksha Bay of the White sea. The single natural geochemical background types, similar to systematic position, variation in the content of Cu and Cd are found. A simple functional relationship between the dry matter content and metals could not be established. The signs of influence of Cu on accumulation of Cd are revealed only at rather high content of Cu. The most effective storage Cu and Cd are the species in the family Fucaceae (*Fucus vesiculosus*, *F. serratus* and *Pelvetia canaliculata*). The minimum content of Cd is found in the leaves of *Triglochin maritimum*.

Keywords: copper, cadmium, brown algae, Fucales, Laminariales, *Triglochin maritimum*, dry substance, bio-accumulation, heavy metals