

**А.І. Самчук, Е.С. Попенко, Т.В. Огар**

Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

## **ПОГЛИНАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА СЕЛЕНУ ВОДОРОСТЯМИ АКВАТОРІЇ ЧОРНОГО МОРЯ**

---

*Встановлено, що водорості *C. barbata* і *C. crinite* перспективні для проведення еколого-геохімічного моніторингу забруднення вод Чорного моря.*

*Ключові слова: важкі метали, водорості, екологія.*

### **Вступ**

Водні екосистеми Чорного моря зазнають на сьогоднішній день значного техногенного навантаження. Забруднення акваторії Чорного моря та виснаження морських ресурсів приводить також до погіршення екологічного стану прибережних районів і зниження їх рекреаційного потенціалу. Внаслідок забруднення гідросфери різко зменшилася продуктивність Світового океану, під загрозою збереження його біорізноманіття [1].

Для забезпечення та збереження екологічної стійкості геологічного середовища Чорного моря в Україні у 2001 році було прийнято Загальнодержавну програму охорони та відтворення довкілля Азовського і Чорного морів, а в країнах Чорноморського басейну прийнято конвенцію про захист Чорного моря від забруднення (1992 р. Бухарест, Румунія). Все це обумовлює актуальність теми досліджень. В Україні видатні морські геологи Шнюков Є.Ф., Ємельянов В.О., Митропольський О.Ю. та їх учні проводять всебічні дослідження особливостей геології та геоекології Чорноморсько-Азовського басейну [1–3].

Серед забруднювачів акваторії Чорного моря найбільш пріоритетними є важкі метали: кадмій, ртуть, свинець, цинк, мідь, арсен, хром, нікель. Підвищені концентрації цих мікроелементів у воді й донних відкладах створюють загрозу аномального розвитку не тільки для окремих особин, але й для цілих популяцій. Небезпека накопичення важких металів у донних відкладах, особливо у верхньому шарі, обумовлює виникнення стійких техногенних аномалій з відповідними ореолами екологічного ризику для бентосних угруповань і районами ймовірного вторинного забруднення.

© А.І. САМЧУК, Е.С. ПОПЕНКО, Т.В. ОГАР, 2014

Окрім води і донних відкладів перспективним для моніторингу забруднення акваторії Чорного моря є використання водоростей, хоча цьому питанню присвячено малу кількість літературних даних [4].

Метою даної роботи є визначення вмісту важких металів та селену, а також інтенсивності їх біогеохімічного поглинання різноманітними видами водоростей, поширених на ділянках мілководної зони шельфу Чорного моря, прилеглих до узбережжя Кримського півострова.

### Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами досліджень були водорості акваторії Чорного моря. У роботі використовували: концентровані кислоти HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ос. ч.), які додатково очищали за допомогою системи Subboiling. Воду із опором 18,2 мОм/см одержували за допомогою системи DIRECT-03 фірми MILLIPORE. Для побудови градуувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів Fluka (фірми SIGMA-OLDRICH, Швейцарія).

Розчинення проб проводили в мікрохвильовій печі ETNOS фірми MILISTONE (Італія). Робоча частота мікрохвильового випромінювання — 2450 МГц, максимальна потужність — 1600 Вт. Значення температури, часу розкладу природних об'єктів та контроль за параметрами при проходженні реакції в автоклавах задається та здійснюється сенсором із керамічним і тефлоновим покриттям і керується терміналом із кольоровим монітором (VGA 640—480).

Перебіг реакції в автоклавах здійснюється автоматично відповідно до заданої програми і відображується на екрані комп'ютера.

Вміст селену визначали мас-спектрометром з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) аналізатора Element-2 (Німеччина). В якості внутрішнього стандарту використовували індій (115In), в якості зовнішнього — стандарти (Інститут геохімії ім. А.П. Виноградова СВ РАН) [5]. Внаслідок проведення пробопідготовки селен може втрачатися під час операції розкладу випаруванням. Для пробопідготовки водоростей для ICP-MS аналізу найбільш раціонально використовувати суміш азотної та сірчаної кислот, азотної і хлорної кислот.

*Аналітична схема розкладу.* Метод ґрунтується на розкладанні проб в суміші азотної, фтористоводневої і сірчаної кислот в МХ-печі. Наважку проби 0,1—0,2 г клали в тефлоновий автоклав, доливали 5 мл азотної, 2 мл фтористоводневої і 1 мл сірчаної або хлорної кислоти. Автоклав нагрівали за програмою [4] протягом 60 хв. Операцію розкладу речовини повторювали в суміші HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> (1:1). Після охолодження автоклаву, обмивали кришку посудини водою і випаровували розчин до вологих солей. Залишок розчиняли в 10 мл азотної кислоти (5%), переливали розчин у мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки водою. Цей розчин використовували для ICP-MS аналізу.

Для відбору проб закладалася сітка полігонів у прибережній зоні, при цьому станції вибиралися з урахуванням наближеності до антропогенних джерел забруднення. Мис Краб'ячий та мис Актинометричний містяться безпосередньо поряд з с. Курортне, 208 причал — біля містечка Коктебель, мис Кіік-Атлама — біля сел. Орджонікідзе (рисунок).

Проби відбиралися при безхмарній погоді з помірним вітром, температура води становила 22—23 °С, глибина відбору 1,5 м. Всього на полігонах дослідження



1 — Мис Кієк-Атлама, 2 — Бухта Коктебель, 3 — Мис Актинетричний, 4 — Мис Краб'ячий, 5 — м. Сімеїз, 6 — м. Кацевелі, 7 — Феодосійська затока

відібрано 6 видів водоростей, з них Rhodophyta — 3 види, Phaeophyta — 3 види, Euglenophyta — 1 вид. Слід відзначити, що *Cystoseira sp.* та вид відділу Euglenophyta траплялися у всіх пробах, де була *Laurencia*. У пробах за кількістю переважали *C. barbata* та *C. crinita*, причому *C. crinita* було на порядок більше, ніж *C. barbata*, що, власне, є закономірним для східної частини акваторії Кримського півострова.

На обраній глибині закладалася пробна ділянка 1 × 1 м, на якій відбирались водорості різних таксонів (по декілька екземплярів кожного виду-домінанту). В якості видів-моніторів забруднення було обрано: *Cystoseria barbata*, *C. crinita*, *Cystoseria sp.* (Phaeophyta); *Coralina laurencia*, *C. rubrun*, *Cystoseria sp.* (Rhodophyta); Euglenophyta. У *C. barbata* і *C. crinita*. Для аналізу відбиралися лише стебла, так як лише ця частина водорості міцно прикріплена до субстрату (бічні гілки під час шторму часто відриваються).

Підсушені та розібрані по видах проби досушувалися у сушильній шафі, зважувалися та озоловалися в муфельній печі при температурі 400 °C протягом 30 хв. Золу, що залишилася після спалювання, зважували на аналітичних терезах для визначення зольності. Подальше визначення вмісту важких металів у пробах проводилося методом мас-спектрометрії на Element-2, (визначення Se) [5].

## Результати та їх обговорення

Макроводорості Чорного моря перспективно використовувати для моніторингу забруднення акваторії важкими металами, так як вони чисельні, багаторічні, широко ареальні, стаціонарно мешкають на певній локалізованій території, стоять на початку трофічних зв'язків. Таким вимогам, зокрема, відповідають бурі водорості цистозіри — *C. Crinita* та *C. Barbata* [6], які ростуть на прибережних скелях та камінні на глибинах від 0,5 до 32 метрів та є домінуючими на глибинах 0,5—15 метрів [7]. Довжина дорослих рослин досягає 170 см, зазвичай — 60—70 см.

Червоні водорості *C. rubrun* досить поширені в Чорному морі. Це однорічний вид, який росте у прибережній частині акваторії, на глибині від 0,5 до 5 метрів.

Таблиця 1. Пересічний вміст мікроелементів у водоростях, мг/кг

Вид	Тип	Mn	Ni	Cr	Mo	Cd	Cu	Pb	Zn	Se	As
<i>Феодосійська затока</i>											
<i>C. Barbata</i>	б	860	38	22	36	1,5	48	180	212	2,9	2,8
<i>C. Crinita</i>	б	780	30	14	42	1,8	28	116	196	2,6	2,4
<i>Cordina</i> sp.	ч	680	31	12	38	1,6	28	118	178	2,4	2,6
<i>C. Rubrum</i>	ч	780	36	16	40	2,0	34	182	180	2,8	2,6
<i>E. Linza</i>	з	560	18	8	18	0,8	20	44	60	2,0	1,5
<i>U. Rigida</i>	з	650	20	6	16	0,8	16	42	56	1,9	1,4
<i>Мис Краб'ячий</i>											
<i>C. Barbata</i>	б	440	18	10	12	20	0,6	28	50	1,12	2,1
<i>C. Crinita</i>	б	440	18	11	14	22	0,8	16	48	1,10	2,0
<i>Cordina</i> sp.	ч	380	10	12	11	0,9	20	59	46	1,10	8,4
<i>C. Rubrum</i>	ч	410	18	10	12	0,9	22	58	48	1,11	2,2
<i>E. Linza</i>	з	160	14	8	6	0,4	6,8	16	20	0,28	0,9
<i>U. Rigida</i>	з	180	14	6	4	0,3	7,1	14	22	0,39	0,8

Водорості досягають великих розмірів, часто масово колонізують скелясті субстрати, у зонах з добре розвинутими течіями.

Найпоширенішими макробентофітами відділу зеленних водоростей є *U. Rigida* та *E. Linza*. *U. Rigida*: слань від темно- до світло-зеленого кольору, пластинчаста, двошарова, в довжину 10—30 см і більше, сильно перфорована, має неправильну видовжену форму, по краях закручується та прикріплюється до субстрату за допомогою ризоїдів темного кольору. *E. Linza*: слань темно-зелена або жовтувато-зелена, двошарова, пласка, ліній-на, лінійно-ланцетовидна або овальна, хвиляста по краях, має трубчасту ніжку. Довжина 20—45 см, ширина 4—12 см, товщина 55—65 мкм. Не галузиться, інколи утворює ніжки та вирости. Росте на скелястих або мулистопіщаних субстратах. Ці водорості трапляються в забруднених зонах вод пересичених органікою.

Проведені останніми роками комплексні дослідження стану водних екосистем Чорного моря свідчать, що внаслідок антропогенних чинників, морська вода і донні відклади містять у різних концентраціях забруднюючі речовини, які найчастіше перевищують гранично допустимі, в районах великих міст і, особливо, причалів, портів та в гирлах великих річок. Результати досліджень поглинання важких металів різними видами водоростей показують, що найбільш інтенсивно накопичуються мікроелементи бурими та червоними водоростями *C. barbata*, *C. crinita* та *C. rubrum*. Це, очевидно, пояснюється тим, що у біомасі бурих водоростей головним компонентом клітинної стінки, яка відповідає за сорбцію, є альгінати; вони перебувають у формі гелю, який є дуже пористим та проникним, і альгінова кислота взаємодіє з катіонами металів по іонообмінному механізму при рН (4—8,5).

В середньому, представники одного відділу водоростей практично однаково накопичують різні метали, однак бурі водорості інтенсивніше акумулюють важкі метали порівняно із зеленими водоростями. Що ж до відмінностей на рівні відділу, то можна зазначити, виходячи із одержаних нами раніше даних [4], а також в даній роботі, що Ti, Co, Zn, Mn найбільше накопичують бурі водорості (табл. 1, 2), Ni, V, Mo, Pb — червоні, що відповідає результатам інших дослідників

Таблиця 2. Пересічний вміст важких металів та селену у *Cystoseira barbata* акваторії Чорного моря, мг/кг

Місце відбору	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo	Cu	Cd	Pb	Zn	Se	As
Бухта Коктебель (акваторія причалу)	818	18	26	860	16	110	0,8	120	180	2,8	1,2
Мис Актинометричний	810	16	28	880	12	112	1,0	116	192	2,6	1,1
Мис Караб'ячий	448	10	18	200	11	18	0,6	26	28	2,2	0,82
Мис Киїк-Атлама	880	11	28	760	18	28	0,9	10	120	2,8	1,1
м. Кацевелі (Голубой залив)	660	9	18	410	12	26	0,6	8	80	1,2	0,8
Сімеїз	612	8	16	820	12	32	0,9	10	82	1,6	0,7
Феодосійська затока	860	22	32	880	34	134	1,4	118	162	1,8	1,2

Таблиця 3. Коефіцієнт біологічного поглинання мікроелементів водоростями Чорного моря

Вид	Тип	Mn	Ni	Cr	Cu	Cd	Pb	Zn	Se
<i>Феодосійська затока</i>									
<i>C. Barbata</i>	б	1,3	1,7	1,8	7,5	2,2	15,0	9,2	16,1
<i>C. Crinita</i>	б	1,1	1,4	1,2	9,0	1,3	9,7	8,5	14,4
<i>Cordina</i> sp.	ч	1,0	1,4	1,0	8,0	1,3	9,8	7,7	13,3
<i>C. Rubrum</i>	ч	1,0	1,6	1,3	10,0	1,5	15,2	7,8	15,5
<i>E. Linza</i>	з	0,8	0,8	0,7	4,0	0,9	3,7	2,6	11,1
<i>U. Rigida</i>	з	0,9	0,9	0,5	4,0	0,7	3,5	2,4	10,6
<i>Мис Краб'ячий</i>									
<i>C. Barbata</i>	б	0,6	0,8	0,8	3,0	0,9	2,3	2,2	6,2
<i>C. Crinita</i>	б	0,6	0,8	0,9	4,0	1,0	5,5	2,1	6,1
<i>Cordina</i> sp.	ч	0,5	0,4	1,0	4,5	0,9	4,9	2,0	6,1
<i>C. Rubrum</i>	ч	0,6	0,8	0,8	4,5	1,0	4,8	2,1	6,2
<i>E. Linza</i>	з	0,2	0,6	0,6	2,0	3,1	1,3	0,9	1,6
<i>U. Rigida</i>	з	0,3	0,6	0,5	1,5	0,3	1,1	0,9	2,2

[8]. Порівняння вмісту важких металів, селену та коефіцієнту біологічного поглинання (Кб) в акваторії східної частини із Південним узбережжям (ПБК) показує що в першому випадку він є вищим (табл. 3). Коефіцієнт біологічного поглинання (КБП) — це відношення вмісту елемента у золі сухої біомаси до його вмісту в гірській породі.

Аналіз одержаних даних показує, що для більшості металів Кб понад 1 вказує на активне поглинання мікроелементів водоростями (табл. 1). Високі коефіцієнти біологічного поглинання важких металів можуть вказувати на антропогенне джерело цих елементів. Порівняння  $K_b$  поглинання, пересічного вмісту металів у бурих водоростях показує, що східна частина досліджуваної ділянки більш забруднена важкими металами порівняно з акваторією південного узбережжя Криму.

## ВИСНОВКИ

Порівняння сорбційної здатності різних видів водоростей свідчить про те, що водорості *C. barbata*, *C. crinita* найактивніше концентрують важкі метали та селен і придатні для моніторингу забруднення акваторії Чорного моря важкими металами.

Пересічний вміст і коефіцієнти поглинання макрофітами важких металів для східної частини дослідженої ділянки прикримського шельфу Чорного моря вищі, ніж ці показники для аналогічних видів макрофітів шельфу південної частини Криму.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Шнюков Е.Ф., Зибиров А.П. Минеральные богатства Черного моря // Киев, 2004. — 280 с.
2. Емельянов В.А., Митропольский А.Ю. Геоэкология черноморского шельфа // Киев: «Академперіодика», 2004. — 293 с.
3. Шнюков Е.Ф., Емельянов В.А., Никитина А.А. Глубоководные пелоиды Черного моря // Киев: «Академперіодика», 2012. — 239 с.
4. Самчук А.І., Попенко Е.С., Огар Т.В. Мікроелементи у водоростях акваторії Чорного моря // Збірник наукових праць, Інститут геохімії навколишнього середовища, 2012. — Вип. № 21. — С. 97—103.
5. Пономаренко О.М. Визначення Se в об'єктах довкілля за допомогою методу мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою / А.І. Самчук, Т.В. Огар, Е.С. Попенко // Пошукова та екологічна геохімія, 2012. — № 1(12). — С. 29—32.
6. Заклецький О.А., Кадошніков В.М. Дослідження вмісту важких металів у біотичній складовій бентосних екосистем акваторії Карадзького заповідника // Наукові записки. Т. 43, Біологія та екологія. Нац. унів. «Кієво-Могилянська академія». К: «КМ Академія», 2005.
7. Костенко Н.С., Дикий Е.А. Макрофитобентос // НАН України, Карадзький природний заповідник Летопись природы. — т. XXII, Симферополь: «Сонат», 2007.
8. Дятлов С.Е., Петросян А.Г. Биологический мониторинг загрязнения в устьях рек и приустьевых участках моря // Одесский гос. центр науч.-тех. и эконом. информации, 1999. — С. 88—92.

Стаття надійшла 06.02.2014

А.И. Самчук, Э.С. Попенко, Т.В. Огарь

#### ПОГЛОЩЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕЛЕНА ВОДОРОСЛЯМИ АКВАТОРИИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Установлено, что водоросли *C. barbata* и *C. crinita* перспективны для проведения эколого-геохимического мониторинга загрязнения Черного моря.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, водоросли, экология.

A.I. Samchuk, E.S. Popenko, T.V. Ogar

#### ABSORPTION OF HEAVY METALS AND SELENIUM BY ALGAE IN THE BLACK SEA

It is established that algae *C. barbata* and *S. crinita* are perspective for environmental and geochemical monitoring pollution in the Black Sea.

**Key words:** heavy metals, algae, ecology.