

УДК. 574.589; 550.47

**ВЛИЯНИЕ “ЗЕЛЁНЫХ ПРИЛИВОВ” НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ
ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**
Ю. И. Губелит^{1,*}, Ю. М. Поляк^{2,3}, Т. Д. Шигаева², В. А. Кудрявцева²

Представлено академиком РАН О.Н. Пугачевым 09.07.2019 г.

Поступило 02.08.2019 г.

Впервые подтверждена гипотеза, что под водорослевыми матами происходит дополнительное накопление тяжёлых металлов в донных отложениях, а также высвобождение подвижных форм тяжёлых металлов, что усиливает загрязнение прибрежной зоны. Полученные результаты дают новое направление в исследованиях общемировой проблемы “зелёных приливов”.

Ключевые слова: “зелёные приливы”, зелёные макроводоросли, тяжёлые металлы, загрязнение прибрежной зоны, *Cladophora*, *Ulva*.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524893321-324>

Явление массового развития зелёных макроводорослей в водоёмах в связи с эвтрофированием прибрежной зоны в последние десятилетия приобрело масштабный характер. Впервые на него обратили внимание на Великих Американских озёрах несколько десятилетий назад [1]. С тех пор это явление описано для многих побережий морей и озёр, включая озеро Байкал, оно получило название “зелёных приливов”. Видами, которые формируют это явление, как правило, являются виды родов *Cladophora*, *Ulva* и *Spirogyra* [2]. Образование, накопление и последующее разложение водорослевой биомассы во время этого явления приводит к ряду серьёзных негативных последствий, таких как дефицит кислорода в прибрежной зоне, массовая миграция и гибель гидробионтов и накопление энтеробактерий в водорослевой биомассе [3, 4].

В российской части Финского залива мониторинг “зелёных приливов” ведётся в течение последних двух десятилетий, что позволило выделить “горячие” точки, где ежегодно образуются водорослевые маты, а биомасса зелёных макроводорослей *Cladophora glomerata* (L) Kutz. может достигать до нескольких килограммов сырой массы на квадратном метре [5]. При гниении водорослевых матов образуются анаэробные условия, изменяющие протекание окисли-

тельно-восстановительных процессов, что способствует высвобождению ионов тяжёлых металлов из поверхностных донных отложений, тем самым повышая их доступность для организмов [6]. Кроме того, водоросли накапливают металлы в биомассе, а при разложении могут служить источником поступления тяжёлых металлов в придонные слои, усиливая загрязнение [7]. Цель данной работы — выявить влияние “зелёных приливов” на накопление тяжёлых металлов в донных отложениях и выход лабильных форм тяжёлых металлов из донных осадков в придонные слои.

Материал для исследования отобран в июне–августе 2016–2018 гг. на девяти станциях восточной части Финского залива (рис. 1). На каждой станции отбирали по три пробы водорослей *C. glomerata* и донных отложений. При наличии водорослевых матов и условий гипоксии донные отложения отбирались на одной и той же станции отдельно под матами и в местах без водорослевого покрова. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и pH измеряли с помощью прибора pH 410 (“Аквилон”, Россия). Талломы очищали от песка и эпифитов, высушивали при температуре 30 °С. Подготовку проб для определения тяжёлых металлов проводили по методике [8]. Валовые концентрации тяжёлых металлов (Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Cu) в водорослях и донных отложениях определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Agilent 7700x. Определение концентрации лабильных форм металлов проводили инверсионно-вольтамперометрическим методом на приборе АВА-3 (НПП “Буревестник”, Россия).

¹ Зоологический институт

Российской Академии наук, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской Академии наук, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский государственный университет

*E-mail: gubelit@list.ru; yulia.gubelit@zin.ru

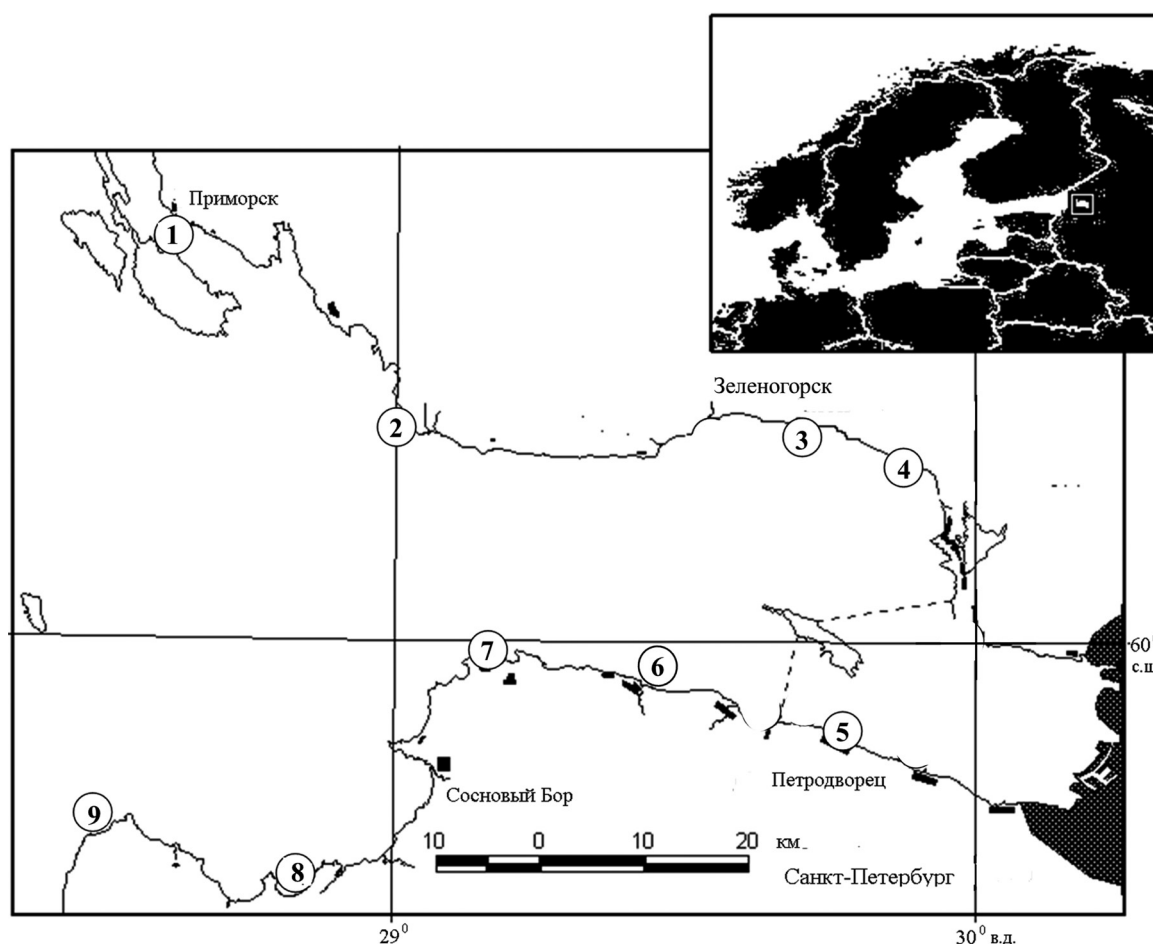


Рис. 1. Карта-схема восточной части Финского залива и станций отбора проб в июле 2016–2018 гг.

по методике [8]. Статистический анализ выполняли в программе Statistica 10.0. Была рассчитана корреляция Спирмена между содержанием тяжёлых металлов в водорослевой биомассе и лабильными формами металлов в донных отложениях. Различия в содержании тяжёлых металлов оценивали с помощью критерия Тьюки.

Изучение физико-химических свойств донных отложений девяти станций прибрежной зоны восточной части Финского залива показало, что верхний слой донных отложений в основном состоял из песчаных фракций и характеризовался низкой концентрацией органического углерода (0,1–0,8%) и незначительным содержанием глинистых частиц [9]. Величины pH донных отложений составляли $6,7 \pm 0,3$. Измеренные величины Eh указывали на формирование восстановительных условий в поверхностном слое донных отложений ряда станций: 1, 2, 5, 7 и 8. При этом на станциях 7 и 8, где каждый год происходит формирование мощных водорослевых матов, окислительно-восстановительный потенциал во все годы исследования был отрицательным ($-136 \pm 36,4$ и $-44 \pm 17,4$ мВ соответственно).

Именно такие условия способствуют накоплению в придонной воде марганца, железа в концентрациях, намного превышающих их содержание в контактирующей воде, насыщенной кислородом [10]. С выходящими из донных отложений железом и марганцем в придонные воды могут выходить и другие металлы, адсорбированные на соединениях железа и марганца. Лабильные формы металлов захватываются органическим веществом и водорослями, находящимися в придонном слое [11]. В нашем исследовании коэффициенты корреляции между содержанием тяжёлых металлов в водорослях и лабильными формами металлов в донных отложениях достигали высоких значений и составили для Cu 0,87; Zn 0,94; Cd 0,95 и Pb 0,40, что свидетельствует о биодоступности этих металлов для организмов, а в данном случае водорослей, при вторичном загрязнении водной среды. Во время предыдущих мониторинговых исследований станции 7 и 8 были отмечены как “горячие” точки, которые каждый год подвержены массовому образованию водорослевых матов с сопутствующими условиями дефицита кислорода.

Таблица 1. Содержание металлов (мг/кг) в донных отложениях под водорослевыми матами (1) и на чистых участках дна (2)

Станция	Год	Металл											
		Mn		Fe		Cu		Zn		Cd		Pb	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
7	2017	405 ±36	206 ±14	10930 ±765	8800 ±704	5,23 ±0,89	4,22 ±0,09	32,3 ±3,45	25,4 ±0,44	0,08 ±0,02	0,037 ±0,004	17,71 ±2,08	13,8 ±0,4
	2018	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2,44 ±0,05	1,14 ±0,05	12,7 ±0,67	10,02 ±1,12	0,082 ±0,01	0,075 ±0,01	16,61 ±0,52	13,07 ±1,51
8	2016	1240 ±98*	318 ±25	21160 ±1481*	6570 ±460	14,5 ±0,97	12,97 ±0,25	61,8 ±5,45*	16,33 ±0,45	0,11 ±0,01*	0,057 ±0,005	11,46 ±0,8*	6,22 ±0,34
	2017	260 ±21	263 ±18	6430 ±509	4790 ±335	3,01 ±0,3	2,34 ±0,04	11,44 ±1,02*	8,13 ±0,08	0,096 ±0,009*	0,047 ±0,004	8,05 ±0,57	9,47 ±0,25
	2018	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2,86 ±0,3	1,49 ±0,16	17,36 ±1,94*	6,38 ±0,67	0,13 ±0,008*	0,06 ±0,004	5,28 ±0,06	4,37 ±0,27
Лабильные формы металлов													
7	2018	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,44 ±0,78*	0,44 ±0,05	8,21 ±1,3*	5,37 ±0,25	0,11 ±0,01*	0,04 ±0,01	0,19 ±0,02*	0,12 ±0,01
8	2018	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,73 ±0,19*	0,63 ±0,07	12,6 ±1,3*	2,54 ±0,26	0,38 ±0,04*	0,08 ±0,01	0,94 ±0,1	0,84 ±0,1

Примечание. * Значимое отличие при $p < 0,05$, критерий Тьюки; н.д. — нет данных.

Наши результаты подтвердили ранее выдвинутую гипотезу [12], что под водорослевыми матами происходит дополнительное накопление тяжёлых металлов в донных отложениях, а также высвобождение лабильных форм металлов. Согласно нашим данным, полученным на станциях 7 и 8, валовые концентрации металлов под матами значительно превышали таковые на соседних участках, где водоросли отсутствовали, а для лабильных форм металлов различия были достоверными (табл. 1).

Таким образом, исходя из полученных данных по Eh и содержанию металлов, можно заключить, что во время “зелёных приливов” под образовавшимися массами водорослей, в условиях дефицита кислорода и формирования анаэробных условий, на границе раздела донные отложения — вода преобладают процессы восстановления, а это является одним из важнейших факторов повышения миграционной подвижности химических элементов в донных отложениях и их перехода в придонную воду.

Основываясь на полученных результатах и литературных данных [7], можно заключить, что, помимо тех последствий, которые были описаны ранее в литературе [2–4], “зелёные приливы” способны усиливать загрязнение прибрежной зоны тяжёлыми металлами за счёт возникающих условий дефицита кислорода и выхода ионов металлов как из донных отложений, так и из разлагающейся водорослевой биомассы. Поскольку “зелёные приливы” в последние годы приобрели масштабный характер [13], а прибрежные экосистемы играют огромную роль для питания и размножения многих видов живот-

ных, а также в качестве зоны рекреации, требуется разработка эффективных мер для управления прибрежной зоной и предотвращения “зелёных приливов” и их последствий.

Источники финансирования. Работа поддержана государственными темами Зоологического института РАН № АААА-А19-119020690091-0 и НИЦЭБ РАН № АААА-А19-119020190122-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Auer M.T., Canale R.P. Ecological and Mathematical Modeling of Cladophora in Lake Huron: The Dependence of Growth Rates on Internal Phosphorus Pool Size // J. Great Lakes Res. 1982. V. 8. № 1. P. 93–99.
2. Gladyshev M.I., Gubelit Yu.I. Green Tides: New Consequences of the Eutrophication of Natural Waters (Invited Review) // Contemp. Problems of Ecology 2019. V. 12. № 2. P. 109–125.
3. Valiela I., McClelland J., Hauxwell J., et al. Macroalgal Blooms in Shallow Estuaries: Controls and Ecophysiological and Ecosystem Consequences // Limnol. Oceanogr. 1997. V. 42. № 5. P. 1105–1118.
4. Byappanahalli M.N., Sawdey R., Ishii S., et al. Seasonal Stability of Cladophora-Associated Salmonella in Lake Michigan Watersheds // J. Wat. Res. 2009. V. 43. № 3. P. 806–814.
5. Gubelit Yu.I. Climatic Impact on Community of Filamentous Macroalgae in the Neva Estuary (Eastern Baltic Sea) // Mar. Poll. Bull. 2015. V. 91. № 1. P. 166–172.
6. Kremling K. The Behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in Anoxic Baltic Waters // Mar. Chemistry. 1983. V. 13. № 2. P. 87–108.

7. Lill J.-O., Salovius-Lauren S., Harju L., Rajander J., Saarela K.-E., Lindroos A., Heselius S.-J. Temporal Changes in Elemental Composition in Decomposing Filamentous Algae (*Cladophora glomerata* and *Pilayella littoralis*) Determined with PIXE and PIGE // *Sci. Total Environ.* 2012. V. 414. P. 646–652.
8. Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д. Влияние гуминовых веществ на аналитический отклик в анодной инверсионной вольтамперометрии // *Научное приборостроение.* 1999. Т. 9. № 4. С. 73–77.
9. Поляк Ю.М., Губелит Ю.И., Шигаева Т.Д. и др. Мониторинг Финского залива Балтийского моря: влияние антропогенных факторов на биогеохимические процессы в прибрежной зоне // *Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем.* 2018. Т. 29. № 2. С. 99–117.
10. Жежеря В.А., Жежеря Т.П., Линник П.Н. Миграция химических элементов в системе “донные отложения — вода” поверхностных водоемов при воздействии различных факторов среды // *Экологическая химия.* 2016. Т. 25. № 4. С. 222–240.
11. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Кадмий. Сер. Экология. В. 99. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2012.
12. Gubelit Yu., Polyak Yu., Dembska G., et al. Nutrient and Metal Pollution of the Eastern Gulf of Finland Coastline: Sediments, Macroalgae, Microbiota // *Sci. Tot. Env.* 2016. V. 550. P. 806–819.
13. Smetacek V., Zingone A. Green and Golden Seaweed Tides on the Rise // *Nature.* 2013. V. 504. 7478. P. 84–88.

THE “GREEN TIDES” INFLUENCE ON THE HEAVY METAL POLLUTION OF THE COASTAL ZONE

Yu. I. Gubelit¹, Yu. M. Polyak^{2, 3}, T. D. Shigaeva², V. A. Kudryavtseva²

¹*Zoological Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation*

²*Saint-Petersburg Scientific Research Centre for Ecological Safety of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation*

³*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS O.N. Pugachev July 9, 2019

Received August 2, 2019

We confirmed the hypothesis that algal mats provoke additional accumulation of heavy metals in the bottom sediments and release of labile metals. This process, in turn, enforces a pollution of the coastal zone. Our results give a new direction to the studies of the “green tides” worldwide problem.

Keywords: “green tides”, green macroalgae, heavy metals, pollution of the coastal zone, *Cladophora*, *Ulva*.