

УДК 550.47:504.054:582.272

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ В ВОДОРΟΣЛЯХ-ИНДИКАТОРАХ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ЯПОНСКОГО МОРЯ

© 2016 г. Е. Н. Чернова<sup>1,2</sup>, С. И. Коженкова<sup>1</sup><sup>1</sup>Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

e-mail: elena@tig.dvo.ru, svetlana@tig.dvo.ru

Поступила в редакцию 12.01.2015 г.

Рассчитаны фоновые концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni в талломах массовых видов водорослей-индикаторов родов *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* из северо-западной части Японского моря за период 1987–2008 гг. В качестве верхнего порогового уровня фоновой концентрации металла использовали значение медианы плюс две медианы абсолютных отклонений от медианы ( $Me + 2MAD$ ). Нижний пороговый уровень фоновой концентрации, совпадающий с физиологически необходимым количеством элемента, — это медиана из 15% минимальных значений выборки минус двойная медиана абсолютных отклонений от медианы ( $Me_{15} - 2MAD_{15}$ ). Диапазон  $Me_{15} \pm 2MAD_{15}$  рассматривали как природно-фоновый диапазон концентраций.

DOI: 10.7868/S0030157416030023

### ВВЕДЕНИЕ

Важным этапом разработки и реализации стратегии комплексного управления прибрежными зонами является создание системы показателей — индикаторов устойчивого природопользования и развития прибрежных зон разных типов. В настоящее время в разных странах ведутся исследования по выработке комплекса индикаторов, которые могут использоваться для оценки состояния среды, динамики и взаимодействия экосистем всех уровней, степени техногенного воздействия на экосистемы и т.д. Индикатор — это такой параметр (или значение), который характеризует явление или процесс, позволяет судить о состоянии или изменении экономической, социальной или экологической переменных, а также в определенной степени оценивать в каком направлении следует ожидать их развития [8].

Среди методов оценки экологического состояния морских прибрежных вод важное значение имеют методы биологического мониторинга, и в частности использование бурых водорослей-макрофитов, являющихся аккумулярующими индикаторами загрязнения среды тяжелыми металлами. Изучение экологического состояния акваторий на основе данного метода позволяет одновременно решать несколько задач:

— изучать пространственную изменчивость содержания различных элементов в морской среде и выявлять основные источники загрязнения;

— оценивать масштабы влияния хозяйственной деятельности на морскую среду;

— выявлять долговременные изменения качества морской среды, делать экологический прогноз с учетом различных сценариев развития экономики и реализации природоохранных мероприятий, обосновывать необходимость принятия тех или иных мер по охране окружающей среды;

— определять районы возможной добычи массовых видов бурых водорослей, используемых в технических, медицинских и пищевых целях;

— выявлять акватории, пригодные для марикультуры и участки побережья, требующие дополнительных мер по улучшению их экологического состояния.

Использование бурых водорослей в целях мониторинга качества среды ведется с 70-х годов XX столетия [10, 18, 20, 21]. Однако проблемой осуществления биоиндикации тяжелых металлов в водной среде при помощи организмов является отсутствие статистически определенных законных предельных величин концентраций данных элементов, при превышении которых следует говорить о загрязнении ими акватории или местообитания. Чтобы определить степень загрязнения макрофитов конкретного местообитания, исследователи рассчитывают, как правило, величины кратности превышения концентраций микроэлементов в объекте биоиндикации над таковыми в аналогичном образце с фоновыми уровнями элементов — обычно наименьшими концентрация-

ми, обнаруженными для данной акватории. Для прибрежных вод Японского моря за фоновые принимали концентрации микроэлементов в организмах, обитающих в наиболее удаленных от источников загрязнения районах [2, 4].

В настоящее время для определения диапазона фоновых концентраций элементов в компонентах абиотической среды и организмах из определенного, геохимически однородного пространства, исследователи используют статистические величины: либо среднюю арифметическую, при условии нормально распределенных данных, либо среднюю геометрическую, при условии логнормального распределения, плюс–минус одно или два стандартных отклонения [25, 27]. В качестве пороговой концентрации применяют также величину 85-го перцентиля ( $P_{85}$ ) [19]. В последнее время для расчета фоновых значений элементов рекомендуют использовать непараметрическую величину, не зависящую от типа распределения данных – медиану концентраций, плюс–минус величина, равная двойной медиане абсолютных отклонений от медианы (double Median of the Absolute Deviations):  $Me \pm 2MAD$  [7, 9, 25].

Целью данной работы было определить современный (80–90-е годы XX и первое десятилетие XXI столетия) биогеохимический фон металлов в массовых видах бурых водорослей-индикаторов родов *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* из северо-западной части Японского моря, установить пороговые концентрации Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, а также выделить природную составляющую содержания этих металлов из общего биогеохимического фона в данных видах водорослей.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом послужили выборки данных по содержанию микроэлементов в массовых видах бурых водорослей – представителей семейств Sargassaceae (*Cystoseira crassipes*, *Sargassum miyabei*, *Sargassum pallidum*) и Fucaceae (*Fucus evanescens*, *Silvetia babingtonii*) – биоиндикаторах соединений металлов в морской среде. Образцы водорослей собирали в июле–августе 1987, 1995, 1996, 1998, 2001–2004, 2008 гг. вдоль морского побережья Приморского края со 115 станций (рис. 1). Саргассумы (*S. miyabei* и *S. pallidum*) отобраны в акватории зал. Петра Великого на юге и вдоль восточного побережья Приморского края на север до зал. Ольги; фукус (*F. evanescens*) – от б. Киевка на север вдоль восточного побережья края до м. Олимпиады, цистозира (*C. crassipes*) и сильвеция (*S. babingtonii*) – вдоль всей береговой линии Приморья. С одного места отбирались 3–5 экземпляров произрастающих видов водорослей, талломы отмывались от взвеси морской водой, очищались от эпифитов, высушивались при темпера-

туре 85°C, из них составлялась объединенная проба.

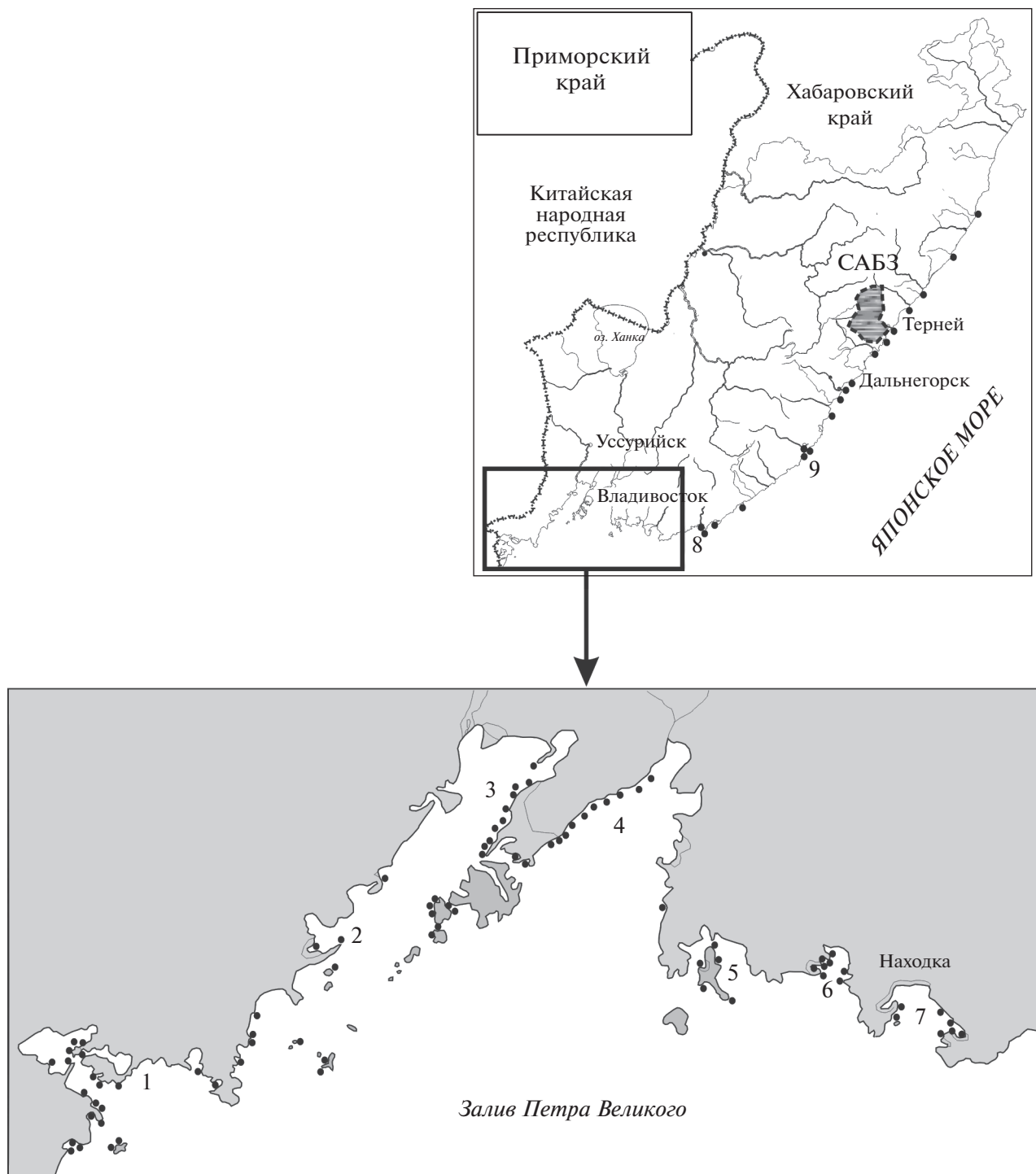
Далее пробы гомогенизировались, навески проб минерализовались азотной кислотой марки о.с.ч. в 3-х повторностях. Определение металлов проводилось атомно-абсорбционным методом на приборах Hitachi 180–70, Shimadzu 6800 с пламенным и электротермическим с графитовой трубкой (Pb) атомизаторами. Ошибка определения для содержания железа, марганца, меди, цинка и кадмия – 10%, свинца, никеля – до 30%. Контроль точности определения концентраций металлов проводился по анализу стандартных образцов (СДО-1, NIST-2976, NIES-9(Sargasso)). Контроль загрязнения реактивов проводился с помощью холостых проб, включаемых в партию подготавливаемых к анализу образцов. Все концентрации определены для сухой массы водорослей.

В расчетах, кроме собственных, использованы данные коллег, полученные по тем же методикам, на том же оборудовании и опубликованные ранее [11, 12, 23].

Участие в выборке данных разных лет является необходимостью, так как большая протяженность побережья Приморского края и отсутствие вдоль его территории программы, аналогичной “Mussel Watch”, осуществляемой Национальным Комитетом по проблемам Океана и Атмосферы США (Program of the U. S. National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA), не позволили отобрать пробы макрофитов с одних точек, равномерно разнесенных по побережью в течение ограниченного времени. За несколько десятков лет был накоплен сравнительно большой статистический материал, который позволяет нивелировать межгодовые отличия в накоплении микроэлементов макрофитами и получить интегральные усредненные значения концентраций металлов для будущих биоиндикационных работ.

Для статистического анализа содержания металлов в талломах бурых водорослей были обработаны выборки из 44 проб *C. crassipes*, 19 проб *F. evanescens*, 97 проб *S. miyabei*, 72 проб *S. pallidum* и 34 проб *S. babingtonii*. Ряд определений Pb, Ni и Cd пришлось выбраковать в связи с тем, что полученные концентрации в силу технических причин оказались завышенными.

Описательная статистика осуществлена в программе “Excel”, нормальность распределения концентраций или логарифмов концентраций металлов проверяли по критическим коэффициентам асимметрии и эксцесса [6]. После выбраковки статистических выбросов, не вошедших в диапазон нормального или логнормального распределения, для оставшейся выборки рассчитывали величины  $Me \pm 2MAD$ . Верхней пороговой концентрацией считали  $Me + 2MAD$ . Для выделения нижнего фонового порога концентрации



**Рис. 1.** Карта-схема станций отбора проб бурых водорослей в северо-западной части Японского моря. 1 – зал. Посыета, 2 – Славянский залив, 3 – Амурский залив, 4 – Уссурийский залив, 5 – зал. Стрелок, 6 – зал. Восток, 7 – зал. Находка, 8 – б. Киевка, 9 – зал. Ольги. САБЗ – Сихотэ-Алинский Государственный Природный Биосферный заповедник. Точками указаны места отбора проб.

элемента в водорослях (понимаемого нами как минимальный физиологический уровень) были рассчитаны значения  $Me_{15} - 2MAD_{15}$  для 15% наименьших значений в выборке. Диапазон  $Me_{15} \pm$

$\pm 2MAD_{15}$  принимается нами как физиологически необходимое количество элемента в водорослях, сравнимое с собственно природно-фоновым диапазоном, с минимальным участием антропо-

генного пресса, по сравнению с фоновым диапазоном, рассчитанным с помощью  $Me \pm 2MAD$ , который включает антропогенную составляющую [14].

Для выявления и количественной оценки влияния различных факторов на накопление тяжелых металлов бурыми водорослями, данные были подвергнуты факторному анализу методом главных компонент (МГК) пакета программ STATISTICA 6.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фоновая концентрация элемента в живых организмах представляет собой сумму физиологически необходимого количества и некоторого нетоксичного избытка, накопленного из окружающей среды с регионально-фоновым содержанием микроэлементов [15, 16], к которому организмы адаптированы. Особи даже одного вида, взятые из одного и того же места обитания, могут различаться по содержанию микроэлементов, что связано с генетической неоднородностью популяции и с наличием в ее составе некоторого процента как гипо-, так и гиперконцентраторов химических элементов [24]. В связи с этим фоновая концентрация микроэлемента в живых организмах, как и в абиотических природных объектах, должна находиться в некотором диапазоне величин. Нижний порог этого диапазона должен соответствовать минимальному физиологически необходимому количеству для биофильных элементов (Cu, Zn, Ni, Fe и Mn) и нулевой концентрации для токсичных элементов (Pb, Cd), а верхний – пороговой величине концентрации элемента в организме, к которой вид адаптировался в данных геохимических условиях, но после превышения которой у части популяции происходит срыв физиологических механизмов [1].

Биологическая потребность представителей конкретного вида в том или ином элементе закреплена генетически. Тем не менее, обитая в определенных условиях среды биоиндикаторы аккумулируют такое количество тяжелых металлов, которое отражает геохимическую специфику данного района Мирового океана. Таким образом, способность аккумулировать тяжелые металлы – есть проявление одновременного действия внутренних (генотип, биохимический состав и др.) и внешних (сорбция, удельная поверхность, форма нахождения и количество металла в морской среде) факторов [10].

Анализ распределения химических элементов в почвах и в пресноводных моллюсках [7, 25] показал, что для определения фонового диапазона концентрации металла в компонентах среды и биоте, независимо от типа распределения значений в выборке, подходит медиана (Me) плюс–ми-

нус двойная величина медианы абсолютных отклонений от медианы ( $Me \pm 2MAD$ ). Статистические выбросы влияют на медиану в меньшей степени, чем на среднее значение.

Хотя при определении фоновых диапазонов концентраций металлов этим методом тип распределения данных не имеет значения [7, 25], проверка соответствия концентраций или их логарифмов нормальному распределению бывает необходима для отбраковки наиболее высоких значений – статистических выбросов, не характерных для фоновых районов, которые в условиях сложной динамики морской среды не могут быть выявлены физико-географическими методами.

Распределение концентраций Ni и трансформированных в десятичные логарифмы концентраций Fe, Mn, Cu, Zn и Pb в водорослях западной части Японского моря соответствовало нормальному распределению, согласно сравнению коэффициентов эксцесса и асимметрии с критическими табличными значениями [6] при исключении из выборки некоторых выбросов. Например, для приведения логарифмов концентраций Zn всех видов водорослей к нормальному распределению, из них были исключены данные, полученные для водорослей из б. Рудной (*C. crassipes*, *F. evanescens*, *S. babingtonii*), а также для района свалки г. Владивостока (Уссурийский зал. – *S. miyabei*, *S. pallidum*).

Диапазоны фоновых концентраций металлов ( $Me \pm 2MAD$ ) без экстремальных значений, экстремальные и пороговые значения, а также некоторые другие показатели представлены в табл. 1–3. Как видно, верхние пороговые концентрации фонового диапазона  $Me \pm 2MAD$  близки или несколько ниже величины 85-го перцентиля, используемого в качестве пороговой величины в программах “Mussel Watch” [19].

Статистические расчеты фоновых концентраций Fe, Mn, Cu, Zn, Pb и Ni по формуле  $Me \pm 2MAD$  хорошо согласуются с фактическим материалом, т.е. на станциях, где действительно наблюдается поступление загрязняющих веществ, содержание металлов в талломах водорослей в несколько раз превышают расчетные значения фона. Однако для Cd эта ситуация не характерна. Нередко концентрации Cd в растениях из “чистых” мест равны или даже выше, чем в загрязненных акваториях. Особенно заметно это для саргассумов (табл. 4).

Проверка соответствия концентраций Cd или их логарифмов нормальному распределению для пяти исследуемых видов водорослей выявила значительное смещение показателей асимметрии и эксцесса. Попытка привести данные к нормальному распределению путем сокращения выборки за счет высоких концентраций (на 30%) сопро-

**Таблица 1.** Некоторые статистические показатели и фоновый диапазон концентраций Fe и Mn в бурых водорослях северо-западной части Японского моря, мкг/г сух. массы

Вид	Показатель						
	Av ± St	Min–Max	Me ± 2MAD	Me <sub>15</sub> ± ± 2MAD <sub>15</sub>	$\frac{\text{Фон}}{\text{Фон}[7]}$	P <sub>85</sub>	n
Fe							
<i>C. crassipes</i>	65 ± 28	25–150 (204–5417)	57 ± 24	37 ± 8	$\frac{19-81}{40-80}$	85	36
<i>F. evanescens</i>	77 ± 44	40–182 (372)	61 ± 39	40 ± 1	$\frac{39-100}{40-90}$	154	18
<i>S. miyabei</i>	501 ± 477	54–2722	353 ± 393	116 ± 37	$\frac{79-746}{40-100}$	838	97
<i>S. pallidum</i>	319 ± 703	40–4397	317 ± 355	92 ± 31	$\frac{61-672}{20-100}$	799	72
<i>S. babingtonii</i>	58 ± 51	13–258	44 ± 10	20 ± 7	$\frac{13-54}{30-50}$	106	34
Mn							
<i>C. crassipes</i>	9 ± 3	5–18 (26–903)	9 ± 3	6 ± 1	$\frac{5-12}{5-10}$	11	31
<i>F. evanescens</i>	55 ± 36	8–129	59 ± 10	9 ± 1	$\frac{8-69}{10-50}$	85	19
<i>S. miyabei</i>	484 ± 770	9–5863	266 ± 448	16 ± 13	$\frac{3-714}{40-100}$	813	97
<i>S. pallidum</i>	157 ± 338	6–1435	168 ± 287	21 ± 9	$\frac{12-455}{10-50}$	673	72
<i>S. babingtonii</i>	18 ± 30	2–175	13 ± 10	2 ± 1	$\frac{1-33}{5-15}$	23	32

Примечание. Av ± St – среднее ± стандартное отклонение; Min–Max – диапазон концентраций, используемый при расчете фоновых значений, в скобках – аномальные значения (статистический выброс), не вошедшие в выборку для расчета фонового диапазона; P<sub>85</sub> – 85-й перцентиль; n – величина выборки.

вождалась снижением уровней статистических расчетных величин.

С целью выявления особенностей накопления Cd бурьми водорослями из северо-западной части Японского моря был проведен факторный анализ данных (табл. 5). Этот метод выделил две главные компоненты (ГК), влияющие на содержание металлов в *C. crassipes*, *S. miyabei* и *S. babingtonii*, и три ГК для *F. evanescens* и *S. pallidum*. ГК1 положительно коррелирует с накоплением Zn, Pb и Cu и в меньшей степени с содержанием других элементов, имеет положительные значения на станциях в кутовых частях заливов (бухт) и вбли-

зи выпусков сточных вод, поэтому может рассматриваться как общая антропогенная и терригенная нагрузка на морскую среду, аналогично результатам ранее проведенного факторного анализа в отношении выборки *Ulva fenestrata* из зал. Петра Великого [5].

Кадмий чаще всего выделяется в отдельную ГК (табл. 5, рис. 2), либо с Mn (*C. crassipes*), либо с Cu и Zn (*S. babingtonii*). Таким образом, существуют некие объективные причины специфического накопления Cd макрофитами, которые приводят к нарушению нормального распределения данных в выборке и нередко более высоким

**Таблица 2.** Некоторые статистические показатели и фоновый диапазон концентраций Zn и Cu в бурых водорослях северо-западной части Японского моря, мкг/г сух. массы

Вид	Показатель						
	Av ± St	Min–Max	Me ± 2MAD	Me <sub>15</sub> ± ± 2MAD <sub>15</sub>	$\frac{\text{Фон}}{\text{Фон}[7]}$	P <sub>85</sub>	n
Zn							
<i>C. crassipes</i>	30.1 ± 16.5	11.3–95.8 (225)	26.1 ± 16.6	15.9 ± 0.9	$\frac{15.0-42.7}{10-30}$	45.3	43
<i>F. evanescens</i>	51.4 ± 31.8	20.0–130 (215–915)	43.0 ± 37.0	20.2 ± 0.4	$\frac{19.8-80.0}{20-60}$	77.0	15
<i>S. miyabei</i>	17.8 ± 6.4	8.8–40.8 (42–49)	16.6 ± 7.3	10.7 ± 1.8	$\frac{8.9-23.9}{10-15}$	22.6	95
<i>S. pallidum</i>	16.3 ± 7.8	5.1–40.0 (112–129)	14.5 ± 9.3	7.1 ± 0.9	$\frac{6.2-23.8}{10-20}$	24.1	70
<i>S. babingtonii</i>	33.0 ± 21.0	10.0–104 (123–412)	24.0 ± 15.0	15.0 ± 11.0	$\frac{4.0-39.0}{15-30}$	47.0	29
Cu							
<i>C. crassipes</i>	2.8 ± 1.3	1.1–6.2 (14–236)	2.4 ± 1.2	1.3 ± 0.4	$\frac{0.9-3.6}{10-30}$	4.6	41
<i>F. evanescens</i>	3.0 ± 1.9	1.0–8.9	2.5 ± 1.6	1.3 ± 0.4	$\frac{0.9-4.1}{20-60}$	4.8	19
<i>S. miyabei</i>	3.2 ± 1.8	1.1–10.2 (11–18)	2.9 ± 1.8	1.5 ± 0.2	$\frac{1.3-4.7}{10-15}$	4.2	93
<i>S. pallidum</i>	2.5 ± 1.9	0.9-8.9 (12.4–176)	2.3 ± 1.6	1.1 ± 0.2	$\frac{0.9-3.9}{10-20}$	4.4	65
<i>S. babingtonii</i>	2.8 ± 2.0	0.5–9.2	2.2 ± 1.3	1.0 ± 0.2	$\frac{0.8-3.5}{15-30}$	4.5	34

Примечание. Обозначения см. табл. 1.

концентрациям Cd в растениях из “чистых” мест, по сравнению с антропогенно-нарушенными местообитаниями.

Общеизвестно, что величина терригенного стока, определяемая природными процессами и антропогенным воздействием, является важным фактором, влияющим на уровень концентраций металлов в водорослях. В зоне смешения морских и пресных вод наблюдается повышение содержания тяжелых металлов в гидробионтах в связи с вкладом пресных вод, обогащенных микроэлементами [13, 17]. С продвижением к мористым участкам уровни содержания металлов, как в воде, так и в организмах снижаются, за исключением кадмия. Так, сравнение микроэлементного со-

става бурых водорослей из внешних и внутренних частей фьрдов западной Гренландии показало, что на фоне уменьшения концентраций различных металлов в тканях макрофитов по направлению к открытым водам, количество Cd в растениях из более мористых районов выше, чем во внутренних частях заливов [26]. Такие закономерности прослеживаются не только в фоновых, но и в импактных районах [22], но причины этого явления до конца не выяснены. Возможно, оно обусловлено сменой формы существования Cd и, соответственно, доступности для макрофитов. Известно, что в мористой части возрастает количество биогенной взвеси, имеющей большее сродство к кадмию, и уменьшается количество терригенной взве-

**Таблица 3.** Некоторые статистические показатели и фоновый диапазон концентраций Pb и Ni в бурых водорослях северо-западной части Японского моря, мкг/г сух. массы

Вид	Показатель						
	$Av \pm St$	Min–Max	$Me \pm 2MAD$	$Me_{15} \pm \pm 2MAD_{15}$	$\frac{\Phi_{OH}}{\Phi_{OH}[7]}$	$P_{85}$	$n$
Pb							
<i>S. miyabei</i>	$2.8 \pm 3.1$	0.06–18.8	$1.7 \pm 2.1$	$0.3 \pm 0.4$	$\frac{0-3.8}{5-9}$	2.6	61
<i>S. pallidum</i>	$2 \pm 3.7$	0.1–14.3 (34–114)	$2.4 \pm 3.1$	$0.3 \pm 0.4$	$\frac{0-5.5}{3-10}$	7.4	43
Ni							
<i>C. crassipes</i>	$3.2 \pm 1.5$	1.5–7.6	$2.8 \pm 1.4$	$1.6 \pm 0.3$	$\frac{1.3-4.2}{2-3}$	4.8	33
<i>S. miyabei</i>	$2.4 \pm 1.0$	0.2–5.2	$2.3 \pm 1.3$	$1.2 \pm 0.4$	$\frac{0.8-3.6}{-}$	3.6	81
<i>S. pallidum</i>	$2.0 \pm 1.1$	0.5–4.5 (5.6–6.2)	$2.0 \pm 1.8$	$0.6 \pm 0.2$	$\frac{0.4-3.8}{2-3}$	3.2	57
Cd							
<i>C. crassipes</i>	$2.4 \pm 0.8$	1.2–4.7	$2.2 \pm 1.0$	$1.5 \pm 0.1$	$\frac{1.4-3.2}{1-3}$	3.2	44
<i>F. evanescens</i>	$2.5 \pm 1.9$	1–7.8	$1.8 \pm 1.3$	$1.1 \pm 0.3$	$\frac{0.8-3.1}{1-4}$	5.0	19
<i>S. miyabei</i>	$1.6 \pm 1.7$	0.6–4.5	$1.6 \pm 1.3$	$0.8 \pm 0.1$	$\frac{0.7-2.9}{2-3}$	1.8	94
<i>S. pallidum</i>	$1.2 \pm 0.8$	0.5–4.0	$1.1 \pm 0.6$	$0.6 \pm 0.1$	$\frac{0.5-1.7}{1-3}$	2.0	65
<i>S. babingtonii</i>	$1.3 \pm 1.2$	0.1–7.0	$1.1 \pm 0.5$	$0.3 \pm 0.1$	$\frac{0.2-1.6}{1-2}$	1.8	34

Примечание. Обозначения см. табл. 1.

си [17]. Другой возможной причиной увеличения содержания Cd в гидробионтах из мористых районов является поступление металла с водами апвеллинга [3].

Таким образом, в современной науке существуют разные точки зрения о причинах повышенного накопления кадмия в гидробионтах из мористых районов и однозначно трактовать причины выделения Cd в отдельную ГК при проведении факторного анализа затруднительно. В табл. 3 представлены диапазоны фоновых концентраций Cd в разных видах бурых водорослей из северо-западной части Японского моря, рассчитанные по формуле  $Me \pm 2MAD$  без приведения выборки в соответствие с нормальным распределением.

Верхний фоновый уровень кадмия для *C. crassipes* составил 3.2, *F. evanescens* – 3.1, *S. miyabei* – 2.9, *S. pallidum* – 1.7, *S. babingtonii* – 1.6 мкг/г сух. массы.

Фоновый диапазон концентраций микроэлементов в биоте конкретной акватории, рассчитанный как  $Me \pm 2MAD$ , – это суммарная оценка природной и антропогенно-обусловленной геохимической ситуации. Для сравнения природных биогеохимических особенностей двух акваторий – Японского и Белого морей – мы использовали минимальные концентрации металлов в выборках гидробионтов [15, 16], представляющие собой сумму физиологически необходимого количества элемента и минимального количества, получен-

**Таблица 4.** Примеры концентраций Cd в водорослях из “чистых” и “грязных” районов у побережья Приморского края, мкг/г сух. массы

“Чистые” районы			“Грязные” районы		
станция	дата	Cd	станция	дата	Cd
<i>Sargassum pallidum</i>					
Б. Калевала	08.2003	1.26 ± 0.69	Амурский зал., б. Федорова	08.1995 07.2002	0.67 ± 0.01 0.92 ± 0.30
О. Большой Пелис	08.1995	2.14 ± 0.03	Амурский зал., м. Токаревского	08.1995 07.2002	1.06 ± 0.04 1.93 ± 0.44
О. Путятина, юг	08.2004	2.13 ± 0.30	Зал. Славянка, б. Славянка, кут	07.2002	1.15 ± 0.20
Зал. Восток, м. Елизарова	07.1995	1.48 ± 0.05	Прол. Босфор Восточный, б. Улисс	07.2002	1.60 ± 0.70
Зал. Находка, м. Петровского	07.1995	1.07 ± 0.02	Уссурийский зал., район свалки “Горностай”	07.2002	1.04 ± 0.01
Б. Киевка, о. Второй	08.2004	2.14 ± 1.11	Уссурийский зал., м. Зеленый	08.2004	1.01 ± 0.22
<i>Sargassum miyabei</i>					
О. Антипенко	08.2003	2.46 ± 0.30	Амурский зал., м. Кузнецова	08.1995	0.79 ± 0.03
Амурский зал., п-ов Янковского	07.2002	3.58 ± 0.40	Амурский зал., м. Токаревского	08.1995 07.2002	0.84 ± 0.06 2.85 ± 0.68
О. Рейнеке	07.2002	1.30 ± 0.13	Уссурийский зал., б. Горностай	08.2004	0.87 ± 0.21
О. Путятина, юг	08.2004	1.79 ± 0.29	Зал. Стрелок, б. Абрек	08.2004	0.94 ± 0.10
Зал. Восток, м. Пещурова	07.2002 07.2003 07.2004	2.12 ± 0.42 1.59 ± 0.20 2.05 ± 0.18	Зал. Восток, б. Гайдамак	07.2002 07.2003 07.2004	2.17 ± 0.53 0.63 ± 0.07 1.43 ± 1.02
Б. Киевка, о. Второй	08.2003 08.2004	2.89 ± 0.21 1.77 ± 0.15	Зал. Находка, м. Астафьева	07.1995 07.2003 07.2004	1.06 ± 0.06 1.82 ± 0.53 1.21 ± 0.48

**Таблица 5.** Матрица факторных нагрузок концентраций тяжелых металлов в талломах бурых водорослей из северо-западной части Японского моря

Металл	Сем. Sargassaceae							Сем. Fucaceae				
	<i>C. crassipes</i>		<i>S. miyabei</i>		<i>S. pallidum</i>			<i>F. evanescens</i>			<i>S. babingtonii</i>	
	ГК1	ГК2	ГК1	ГК2	ГК1	ГК2	ГК3	ГК1	ГК2	ГК3	ГК1	ГК2
Fe	<b>0.96</b>	0.03	<b>0.83</b>	-0.18	0.56	-0.20	0.64	-0.02	<b>0.98</b>	0.09	0.01	<b>0.83</b>
Mn	0.21	<b>0.76</b>	0.64	-0.31	0.12	0.14	<b>0.88</b>	<b>0.75</b>	0.53	-0.27	0.18	<b>0.83</b>
Cu	<b>0.96</b>	0.11	<b>0.79</b>	0.26	<b>0.96</b>	0.02	0.04	<b>0.92</b>	0.04	0.17	<b>0.70</b>	0.44
Zn	<b>0.98</b>	0.10	<b>0.84</b>	0.06	<b>0.77</b>	-0.19	0.42	<b>0.90</b>	-0.24	0.30	<b>0.91</b>	0.20
Cd	-0.17	<b>-0.85</b>	-0.21	<b>-0.81</b>	-0.13	<b>0.93</b>	-0.03	0.31	0.08	<b>0.93</b>	<b>0.87</b>	-0.20
Pb	<b>0.98</b>	0.04	<b>0.82</b>	0.31	<b>0.93</b>	0.03	-0.09	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Ni	<b>0.79</b>	-0.16	0.66	-0.60	0.50	0.62	0.36	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Процент*	65.0	18.0	49.0	20.0	49.0	20.0	15.0	51.0	26.0	17.0	48.0	27.0

Примечание. Жирным выделены значения коэффициентов корреляции, достоверных при  $P = 0.01$ .

\*Процент изменчивости, описываемый ГК.



ного из среды с регионально-фоновыми концентрациями. Данный метод оказался достаточно информативным, но статистически уязвимым. В то же время, при расчете нижнего порогового уровня фоновых концентраций микроэлементов в выборке с использованием  $Me-2MAD$  эта величина иногда оказывается ниже нуля даже для физиологически значимых элементов (Fe и Mn), имеющих широкий природный размах концентраций (табл. 1), что не соответствует действительности.

Чтобы выделить собственно природные фоновые концентрации микроэлементов в гидробионтах, а также точнее определить их нижний пороговый уровень, следует использовать величину, полученную на основе статистической оценки выборочных данных. В качестве диапазона, включающего физиологически необходимое количество микроэлемента в тканях макроводорослей и природный фоновый уровень концентраций металлов, отражающий минимальный вклад антропогенных источников, мы предлагаем использовать диапазон  $Me_{15} \pm 2MAD_{15}$  — медиана концентраций микроэлементов, рассчитанная на основе 15% наименьших значений, плюс–минус двойная медиана абсолютных отклонений от медианы (табл. 1–3). При этом величина  $Me_{15}-2MAD_{15}$  является нижним пороговым уровнем фоновых концентраций [14], поскольку она близка к минимальной концентрации микроэлемента в гидробионтах в условиях данного региона, не равна нулю и не принимает отрицательных значений (табл. 1–3). Исключение составляет Pb, но этот металл не является биологически значимым и его минимальная концентрация может стремиться к нулю.

Определенные с помощью  $Me_{15} \pm 2MAD_{15}$  величины природно-фоновых концентраций Fe, Mn, Cu, Zn хорошо соотносятся с полученными эмпирическим путем и опубликованными ранее [4]. Для Cd, Pb и Ni вычисленные значения “природного фона” оказались ниже, чем эмпирически найденные.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны фоновые концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Cd в выборках пяти видов, Pb и Ni — соответственно для двух и трех видов бурых водорослей из северо-западной части Японского моря за период 1987–2008 гг. Верхний пороговый уровень, предельный для фоновых концентраций, рассчитан как  $Me+2MAD$ ; нижний, представляющий собой физиологически необходимый уровень элемента, — как  $Me_{15}-2MAD_{15}$ . Диапазон  $Me_{15} \pm 2MAD_{15}$  предлагается принять за природно-фоновый диапазон концентраций элемента, не измененный антропогенным влиянием.

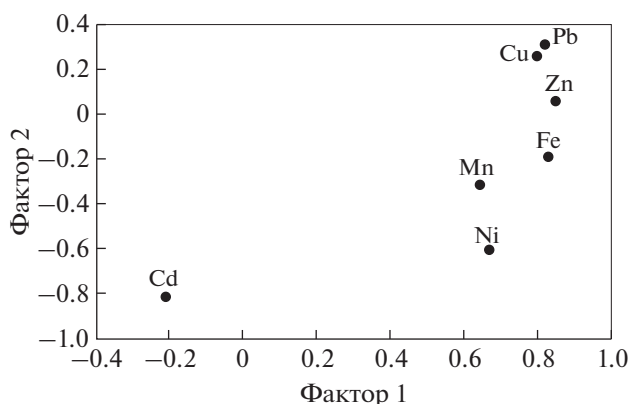


Рис. 2. Факторные нагрузки концентраций металлов в *S. miyabei*. Метод вращения: кватримакс.

Учитывая в дальнейших биоиндикационных исследованиях полученные нами природно-фоновые значения микроэлементов Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd и Ni можно с большей долей достоверности определять природные геохимические особенности морских прибрежных акваторий; учет пороговых величин фоновых концентраций в водорослях позволит оценить с их помощью степень антропогенного влияния на акватории.

Авторы благодарят инженеров-аналитиков Лаборатории геохимии ТИГ ДВО РАН А.М. Плотникову, Г.А. Власову, Т.Л. Примак за помощь в пробоподготовке и при анализе материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-50-00034).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 315 с.
2. Кавун В.Я. Микроэлементный состав массовых видов митилид северо-западной части Тихого океана в связи с условиями существования: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: ИБМ, 1991. 24 с.
3. Кавун В.Я., Христофорова Н.К., Шулькин В.М. Микроэлементный состав тканей мидии съедобной из прибрежных вод Камчатки и Северных Курил // Экология. 1989. № 3. С. 53–58.
4. Коженкова С.И. Мониторинг состояния прибрежно-морских вод Приморья по содержанию тяжелых металлов в бурых водорослях: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2000. 24 с.
5. Коженкова С.И., Чернова Е.Н., Шулькин В.М. Микроэлементный состав зеленой водоросли *Ulva fenestrata* из залива Петра Великого Японского моря // Биология моря. 2006. Т. 32. № 5. С. 346–352.
6. Лакин Г.Ф. Биометрия: Учеб. пособие для биол. спец. Вузов. 4-е изд. М.: Высш. шк., 1990. 352 с.

7. Лукашев Д.В. Метод расчета фоновых концентраций тяжелых металлов в мягких тканях двустворчатых моллюсков для оценки загрязнения р. Днепр // Биология внутренних вод. 2007. № 4. С. 97–106.
8. Прибрежно-морское природопользование: теория, индикаторы, региональные особенности. Владивосток: Дальнаука, 2010. 308 с.
9. Симоков М.В. Загрязнение донных отложений Уссурийского залива металлами и металлоидами // Уссурийский залив: современное состояние, ресурсы и перспективы природопользования. Материалы международной научно-практической конференции. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2009. С. 35–38.
10. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
11. Христофорова Н.К., Маслова Л.М. Сравнительная оценка загрязнения тяжелыми металлами морских прибрежных вод Атлантики и западной Пацифики по минеральному составу фукусовых водорослей // Биология моря. 1983. № 1. С. 3–11.
12. Христофорова Н.К., Нгуен Хыу Зинь, Шулькин В.М. и др. Сравнение минерального состава саргассовых водорослей Японского и Южно-Китайского моря // Биология моря. 1983. № 3. С. 48–54.
13. Христофорова Н.К., Шулькин В.М., Кавун В.Я., Чернова Е.Н. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. Владивосток: Дальнаука, 1994. 296 с.
14. Чернова Е.Н. Определение фоновых концентраций металлов в бурой водоросли *Sargassum pallidum* из северо-западной части Японского моря // Биология моря. 2012. Т. 38. № 3. С. 249–256.
15. Чернова Е.Н., Христофорова Н.К. Сравнительная оценка микроэлементного состава мидий Японского и Белого морей // Проблемы региональной экологии. 2008. № 1. С. 64–69.
16. Чернова Е.Н., Христофорова Н.К., Гонохов А.П. К вопросу о фоновых концентрациях микроэлементов в гидробионтах окраинных морей и островов открытого океана // Проблемы морской палеоэкологии и биогеографии в эпоху глобальных изменений. Комплексные исследования природы архипелага Шпицберген. М.: ГЕОС, 2009. Вып. 9. С. 177–188.
17. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 2004. 279 с.
18. Bryan G.W., Hummerstone L.G. Brown seaweeds as an indicator of heavy metals in estuaries in south-west England // J. Mar. Biol. Assoc. U. K. 1973. V. 53. P. 705–720.
19. Cantillo A.Y. Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with worldwide Mussel Watch studies // Mar. Pollut. Bull. 1998. V. 36. № 2. P. 712–717.
20. Fowler S.W. Use of macroalgae as a reference material for pollution monitoring and specimen banking // Monit. Environ. Mater. Specimen Banking. Proc. Int. Workshop, 1978. The Hague, Neth. 1979. P. 247–260.
21. Fuge R., James K.H. Trace metal concentration in *Fucus* from the Bristol Channel // Mar. Poll. Bull. 1974. V. 5. № 1. P. 9–12.
22. Johansen P., Hansen M.M. et al. Marine organisms as indicators of heavy metal pollution – experience from 16 years of monitoring at a lead zinc mine in Greenland // Chemistry and Ecology. 1991. V. 5. P. 35–55.
23. Khristoforova N.K., Przhemenetskaya V.F. Sargassaceae as promoting objects for sanitary mariculture // Proc. of the Intern. Symp. “Earth-Water-Humans”. Kanazawa. Japan. (30 May–1 June 1999). 1999. P. 335–341.
24. Lobel P.B., Wright D.A. Frequency distribution of zinc concentrations in the common mussel, *Mytilus edulis* (L.) // Estuaries. 1983. V. 6. № 2. P. 154–159.
25. Reinmann C., Filzmoser P., Garrett R.G. Background and threshold critical comparison of methods of determination // Sci. of the Total Env. 2005. V. 346. P. 1–16.
26. Riget F., Johansen P., Asmund G. Baseline levels and natural variability of elements in three seaweed species from west Greenland // Mar. Poll. Bull. 1997. V. 34. № 3. P. 171–176.
27. Second Summary of data on Chemical Contaminants in Sediments from the National Status and Trends Program. NOAA Technical memorandum NOS OMA 59. Rockville, Maryland, April 1991. 162 p.

## Definition of the Threshold Concentrations of Trace Metals in Seaweeds of the North-Western Sea of Japan

E. N. Chernova, S. I. Kozhenkova

The background concentration ranges of trace metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, and Ni) in seaweeds belonging to the *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* genera from the Sea of Japan over the period from 1987 to 2008 were estimated. The upper threshold of background concentration range was assumed as  $Me + 2MAD$  (median value plus double median of absolute deviations from the median). The lower threshold value corresponding to the physiological norm of the trace metal was  $Me_{15} - 2MAD_{15}$  (a median of the 15% of minimum values minus double median of the absolute deviations from the median). The range  $Me_{15} \pm 2MAD_{15}$  was considered as the natural background range.