

А.І. Самчук¹, В.М. Загнітко², Т.В. Огар¹, Е.С. Попенко¹

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

МІКРОЕЛЕМЕНТИ У ВОДОРОСТЯХ АКВАТОРІЇ ЧОРНОГО МОРЯ

*Проведено дослідження водоростей Чорного моря, як індикаторів забруднення чорноморського басейну важкими металами. Показано, що водорості роду *Cystoseira sp* перспективні для проведення еколого-геохімічного моніторингу акваторії.*

Вступ

Басейн Чорного моря відіграє винятково важливу роль у становленні України як високорозвиненої європейської держави, є районом стратегічних інтересів України. Внутрішні і зовнішні транспортні зв'язки, колосальний рекреаційний потенціал узбережжя моря, обумовлений сприятливими і різноманітними кліматичними умовами, запаси морепродуктів, які мають промислове значення, сировини для хімічної промисловості, будматеріалів, корисних копалин і багато чого іншого [1].

У той же час водні ресурси моря піддаються істотному антропогенному навантаженню, що вносить помітний внесок у динаміку формування екологічного стану не тільки морських акваторій, але й приморських регіонів. Погіршення екосистем Чорного моря і виснаження його морських ресурсів протягом останніх десятиліть сприяє погіршенню якості навколишнього середовища у прибережних районах і, як наслідок, зниженню рівня їх рекреаційного потенціалу. Для збереження Чорного моря, країни Чорноморського басейну підписали Конвенцію про захист Чорного моря від забруднення (1992, Бухарест, Румунія).

В розвиток положень Конвенції 22 березня 2001 р. Верховною Радою України була прийнята державна „Програма охорони та відтворення довкілля Чорного моря”, яка є першою національною програмою, що має статус закону в країнах Чорноморського басейну. Для ефективною реалізації положень цієї програми, а також зобов'язань України по Конвенції, необхідно мати сучасну систему моніторингу внутрішніх морських вод, територіального моря та виключної (морської) економічної зони України на Чорному морі, а також чинників антропогенного впливу на них. Елементи такої системи функціонують в рамках „Порядку державного моніторингу вод”, згідно цього Порядку, первинною інформацією про екологічний стан морських вод, яку одержують суб'єкти державного моніторингу, є дані спостережень, оснований на періодичному відборі проб води на визначених ділянках моря з наступним лабораторним аналізом складу і кількості розчинених і зважених в них речовин [2]. Окрім дослідження води й донних відкладів перспективним для моніторингу забруднення акваторії є використання чорноморських водоростей.

Головні чинники забруднення акваторії Чорного моря

До головних чинників забруднення українського сектору прибережної зони Чорного моря відносяться:

1. Річковий стік;
2. Скиди промислових, побутових та каналізаційних стічних вод;
3. Аварійні скиди нафтопродуктів при їх транспортуванні танкерним флотом або підводними трубопроводами, морські платформи пошуку і розробки родовищ вуглеводнів, підводні викиди нафти та газу;
4. Безпосереднє надходження забруднюючих речовин внаслідок господарської діяльності на шельфі;
5. Атмосферні опади.

Чинники 1, 2 впливають на рівень забруднення територіального моря постійно, а 3-5 - епізодично, в залежності від характеру не прогнозованого збігу обставин природного і техногенного походжень.

Проведені в останні роки комплексні дослідження стану водних екосистем Чорного моря свідчать про суттєвий вплив на них антропогенних чинників. Як наслідок, морська вода й донні відкладення містять у різних концентраціях забруднюючі речовини, які найчастіше перевищують граничнодопустимі й зустрічаються, найчастіше, в районах великих міст і, особливо, в гирлах великих річок (табл.1).

Таблиця 1. Результати статистичної обробки даних про вміст хімічних елементів в пляжових і донних відкладах (мкг/г) узбережжя Чорного моря [3]

	Hg	Pb	Zn	Fe	Mn	Cr	Co	As	Li	Ba	Sr	Cu
Кларк	0,033	16	51	36000	700	34	7,3	1,6	30	680	230	22
Вміст												
Максимальний	0,09	66,6	102	26,4	81,3	52,4	8,4	7,0	16,8	401	983	34,0
Мінімальний	0,017	7,5	7,0	1,3	34,5	2,5	3,3	2,0	1,9	14,0	41,0	2,0
Середній	0,05	11,6	21,0	4,4	300	9,4	5,2	3,6	4,2	184	449	8,0
Медіанний	0,05	7,5	18,0	2,7	302	5,3	5,0	4,0	2,8	167	398	5,0
Модальний	0,03	7,5	18	1,4	294	2,5	4,7	4,0	2,4	121	288	2,0
Коефіцієнт варіації, %	40,0	90,8	73,8	122	51,7	113	24,3	29,7	85,4	65,0	53,0	100
Частота зустрічі, %	99,9	98,0	99,9	99,9	99,9	92,0	99,9	99,9	99,9	98,0	98,0	82,0
Стандартне відхилення	0,02	10,5	15,4	5,4	155	10,6	1,3	1,1	3,6	120	238	8,0
Довірчий інтервал	0,01	3,0	4,0	1,5	43,0	3,0	0,4	0,3	1,0	33,0	66,6	2,0
Максимальний кларк концентрації	2,7	4,2	2,0	7,3	1,2	1,5	1,2	4,4	0,6	0,6	4,3	1,5

Серед забруднювачів акваторії Чорного моря метали (в першу чергу важкі) відносяться до найважливіших. Серед металів-токсикантів виділена пріоритетна група – кадмій, мідь, арсен, ртуть, свинець, цинк як найбільш небезпечні для здоров'я живих істот. Підвищені концентрації цих мікроелементів у воді і 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, обумовлюється виникненням стійких техногенних аномалій з відповідними ареалами екологічного ризику для бентосних угруповань і районами імовірного вторинного забруднення.

Крім антропогенних джерел надходження важких металів у акваторію Чорного моря важливе значення мають природні чинники.

Природна седиментаційна обстановка на шельфі Чорного моря за останні тисячоліття склалась під впливом цілого ряду незмінних факторів, головними з яких є:

1) Геологічна будова дна акваторії – зв'язок розподілу фракцій та накопичення абсолютних мас теригенного компоненту з морфологією дна, обумовленою неотектонічними рухами та загальними особливостями геологічної будови.

2) Геолого-географічні особливості водозбірних площ – нерівномірне розташування джерел надходження елементів та обумовлений геологічними факторами специфічний склад різних частин водозбору.

3) Специфіка міграції кожного елементу як в середовищах переносу, так і в водному шарі акваторії – наявність геохімічних бар'єрів, ступінь асиміляції біотою;

4) Гідродинамічні особливості акваторії.

Накладання активного антропогенного впливу на сталий природний геохімічний розподіл елементів за останні десятиліття внесло зміни різного ступеня в величини природного фону. В екосистему Чорного моря надходять такі метали, як Cu, Ni, Pb, Cr, V, As, Co, Zn, Cd, Hg. В цілому чорноморський шельф можна назвати умовно чистим (як воду, так і донні відклади), окрім деяких районів.

Вміст важких металів у чорноморській геосистемі залежить від гранулометричного і мінералогічного складу твердого компоненту, кількості у екосистемі органічної речовини, типу джерела надходження забруднювача, процесів діагенетичних перетворень і життєдіяльності бентосних організмів [4].

Метою роботи є визначення сучасного рівня забруднення акваторії Чорного моря важкими металами (а саме східної ділянки південного узбережжя). Ставилась задача за результатами роботи встановити селективність накопичення різних металів різними відділами водоростей, виявити певні закономірності динаміки вмісту важких металів у чорноморській екосистемі та порівняти ступінь забруднення різних ділянок акваторії.

Об'єкти та методи дослідження

Для відбору проб закладалась сітка станцій м. Краб'ячий- м. Актинометричний – 208 причал (східна межа карадазького природного заповідника) – м. Кіік-Атлама. Станції вибирались за своєю наближеністю до антропогенних джерел забруднення. Мис Краб'ячий та мис Актинометричний знаходяться безпосередньо поряд з Курортним, 208 причал – біля містечка Коктебель, та мис Кіік-Атлама – біля поселення Орджонікідзе.

Проби відбирались при безхмарній погоді з помірним вітром, температура води становила 12-13 °С, глибина відбору 1,5 метри.

На обраній глибині закладалась пробна ділянка 1x1 м, на якій відбирались водорості різних таксонів (по кілька кущиків кожного виду-домінанту). В якості видів-моніторів забруднення було обрано наступні: *Cystoseira barbata*, *C. crinita*, *C. sp.* (Phaeophyta); *Coralina laurencia*, *C. rubrun*, *C. sp.* (Rhodophyta); Euglenophyta. У *C. barbata*, *C. crinita* для аналізу брали лише стебла, так як лише ця частина міцно прикріплена до субстрату (бічні гілки підчас шторму відриваються).

Підсушені та розібрані проби по видам досушувались в сушильній шафі, зважувались та озольовались в муфельній печі при температурі 400° С протягом 30 хвилин. Золу, що залишилась після спалювання, зважували на аналітичних терезах для визначення зольності.

Подальший аналіз вмісту важких металів у пробах проводився методом мас-спектрометрії на Element – 2 (визначення Se) та спектральним аналізом.

Результати і їх обговорення.

Всього у пробах визначено 8 видів водоростей з чотирьох станцій відбору (рисунок), з них Rhodophyta – 3 види, Phaeophyta – 3 види, Euglenophyta – 1 вид. Слід відзначити, що *Cystoseira sp.* та вид відділу Euglenophyta зустрічались у всіх пробах де зустрічалась *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.

Також, варто наголосити, що на 208 причалі було надзвичайно багато Euglenophyta, та взагалі не було *Laurencia*. Це може опосередковано вказувати на органічне забруднення даної зони акваторії, що не виключає такої можливості забруднення важкими металами.

Проаналізувавши отримані дані по зольності, можна зробити висновок, що: найбільш зольними є водорості роду *Coralina sp.*, найменш зольними – представники виду *C. rubrun*. Найбільші концентрації у всіх пробах Mn та Ti найменші – Co та Sn. Концентрації інших досліджуваних катіонів мають приблизно однакове значення, і знаходяться в межах природного фону. У багатьох пробах Zn та Sn знаходились у концентрації нижче за межу визначення (табл. 2).

Таблиця 2. Концентрації мікроелементів у водоростях мкг/г

Вид	Місце відбору	Маса золи	Зольність %	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn	Se
C. barbata	м. Актинометричний	0,4755	23,78	800	10	2	1000	8	5	8	60	6	100		80
	м. Кіік-Атлама	0,6646	33,23	300	20	3	1000	20	6	40	30	5		3	4
	208 причал	0,2947	29,47	700	30	6	800	20	9	20	40	5	300	3	6
	м. Краб'ячий	0,143	28,60	400	50	8	500	10	6	10	30	4			6
C. crinita	м. Актинометричний	0,5387	26,94	1000	40	4	1000	8	5	5	40	2			10
	м. Кіік-Атлама	0,2937	29,37	500	30	4	600	8	8	6	40	10	80	5	6
	208 причал	0,2947	29,47	800	20	6	800	30	10	10	50	5	300	3	10
	м. Краб'ячий	0,127	25,40	50	10	1	100	6	4	6	10	3			4
Cladostephus sp.	м. Кіік-Атлама	0,6242	62,42	800	20	3	1000	80	10		30	8		4	6
	208 причал	0,6824	68,24	500	20	3	800	50	8	8	30	3		5	8
	м. Краб'ячий	0,292	58,40	600	40	5	2000	50	20	6	20	6			
	м. Кіік-Атлама	0,4982	83,03	80	2		80	3	3	3	8	2			2
Coralina sp.	208 причал	0,4147	82,94	200	5	1	600	20	5	10	8	3		5	3
	м. Краб'ячий	0,4134	82,68	80	100	6	80	6	2	20	5	2			1
	м. Актинометричний	0,9277	46,39	500	30	2	800	6	8	10	20	1			8
laurencia sp.	м. Кіік-Атлама	0,7783	38,92	100	6	1	300	8	4	8	30	3	40	3	1
	м. Краб'ячий	0,515	51,50	200	8		450	40	4	10	30	6		4	0,50
	м. Кіік-Атлама	1,0842	54,21	1000	20	3	1000	100	10	20	40	30		50	10
	208 причал	0,1226	6,13	300	20	3	800	40	10	8	35	400		10	12
C. rubrum	м. Краб'ячий	0,0548	27,40	200	100	5	200	10	10	8	10	10			6
	м. Актинометричний	0,0416	59,43	1000	250	4	3000	50	30	10	80	4000	40		1,8
	м. Кіік-Атлама	1,0916	54,58	300	3		100	5	6	5	20	3		10	2
E. linza	208 причал	0,498	49,80	350	6	1	800	30	8	8	20			5	4
	м. Краб'ячий	0,116	58,00	150	3		600	30	8	30	10	30		5	2

*ppb на висушену масу

В середньому, представники одного відділу водоростей однаково накопичують різні метали, однак *C. crinita* та *C. barbata* більше, ніж *Cladostephus sp.* накопичують Zn. *C. rubrun*, порівняно з іншими досліджуваними представниками *Rhodophyta*, інтенсивніше накопичує Pb. Так як відділ *Euglenophyta* був представлений у пробах лише одним видом, неможливо встановити відмінності у накопиченні важких металів на видовому рівні.

Що ж до відмінностей на рівні відділу, то можна зазначити, що Ti, Co, Zn та Mn найбільше накопичують бурі водорості, Ni, V, Sn, Cu, Mo, Pb червоні, що відповідає опублікованим результатам інших дослідників [5].



Рисунок Схема розміщення станцій відбору проб:

1.– м. Кіік-Атлама; 2. – 208 причал; 3. – м. Актинометричний; 4. – м. Краб'ячий

Однозначно не можна сказати, яка з досліджуваних точок була найзабруднішою, але найвищі концентрації більшості важких металів спостерігались на мисі Актинометричному та на 208 причалі. Найчистішою точкою виявився мис Краб'ячий.

Розраховані коефіцієнти біологічного поглинання елементів (Cu, Zn, Pb, Co, Mn) у водоростях відповідно до концентрації в донних відкладах. Коефіцієнти біологічного поглинання більші за 1 вказують на сильне накопичення елементів водоростями (Перельман О.І., 1979). Для всіх водоростей коефіцієнти біологічного поглинання Cu, Zn, Mn переважно вищі за 1 (табл. 3), високі коефіцієнти біологічного поглинання можуть вказувати на антропогенне надходження цих елементів в акваторію Чорного моря.

Таблиця 3. Коефіцієнти біологічного поглинання мікроелементів водоростями Чорного моря

Вид	Cu	Zn	Pb	Co	Mn
м. Актинометричний					
<i>Cystoseira barbata</i>	7,5	4,8	0,5	0,38	2,7
<i>Cystoseira crinita</i>	5	-	0,2	0,76	3,3
<i>Cladostephus sp.</i>	-	-	-	0,58	-
Вид	Cu	Zn	Pb	Co	Mn
<i>Laurencia sp.</i>	2,5	-	0,08	0,38	1,6
<i>Euglenophyta</i>	10	1,9	34,8	0,77	3,3
м. Кіік-Атлама					
<i>Cystoseira barbata</i>	3,75	-	0,43	0,57	1
<i>Cystoseira crinita</i>	5	3,8	0,43	0,76	1,7
<i>Cladostephus sp.</i>	3,75	-	0,7	0,58	2,7
<i>Coralina sp.</i>	1	-	0,2	0,38	0,27
<i>Laurencia sp.</i>	3,75	1,9	0,25	1,15	0,34

<i>Coralina rubrun</i>	5	-	2,5	0,57	3,3
Euglenophyta	2,5	-	0,26	-	1
208 причал					
<i>Cystoseira barbata</i>	5	14,27	0,43	1,15	2,3
<i>Cystoseira crinita</i>	6,25	14,27	0,43	1,15	2,6
<i>Cladostephus</i> sp.	2,5	-	0,26	0,57	1,6
<i>Coralina</i> sp.	1	-	0,26	0,19	0,67
<i>Coralina rubrun</i>	4,38	-	34,5	0,58	1
Euglenophyta	2,5	-	-	-	1,16
м. Краб'ячий					
<i>Cystoseira barbata</i>	3,75	-	0,34	1,53	1,3
<i>Cystoseira crinita</i>	1,25	-	0,26	0,19	0,17
<i>Cladostephus</i> sp.	2,5	-	0,51	0,96	2
<i>Coralina</i> sp.	0,62	-	0,17	1,15	0,26
<i>Laurencia</i> sp.	5	-	0,5	-	0,67
<i>Coralina rubrun</i>	1,25	-	0,86	0,96	0,67

Висновки.

Порівнявши здатність різних видів водоростей накопичувати мікроелементи, слід відзначити, що представники роду *Cystoseira* sp найкраще відображають концентрування більшості елементів в екосистемі і придатні для моніторингу забруднення акваторії важкими металами. У дослідженому районі виявлено аномальні концентрації титану та мангану, вірогідно, це пояснюється надходженням цих елементів у акваторію з ювенільними водами з місць видобутку. В цілому, шельф Чорного моря можна назвати чистим, окрім районів розміщення морських платформ, поглиблення дна, тралового промислу, та ділянок активного промислового забруднення.

1. Шнюков Е.Ф., Зиборов А.П. Минеральные богатства Черного моря. Киев, 2004. 280 с.
2. Стан довкілля Чорного моря. Національна доповідь України 1996-2000роки. Український науковий центр екології моря. – Одеса: «Астропринт», 2002, 84 с.
3. Чепіжко О.В. Вплив техногенного навантаження на узбережно-морські геосистеми Чорноморського регіону / О.В Чепіжко, Н.М. Баранова// Геолого-мінералогічний вісник.– 2001.– №2.- С. 21-27
4. Емельянов В.А. Геоэкология черноморского шельфа Украины /В.А. Емельянов, А.Ю. Митропольский. – Киев : «Академперіодика», 2004 – 293 с.
5. Güven K.C. Metal Uptake by Black Sea Algae / K. C. Güver, S. Topcuoğlu, D. Kut // Botanica Marina, Vol. 35, 1992, pp. 337-340

Самчук А.И., Загнитко В.Н., Огарь Т.В., Попенко Э.С. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДОРОСЛЯХ АКВАТОРИИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Проведены исследования водорослей Черного моря, как индикаторов загрязнения черноморского бассейна тяжелыми металлами. Показано, что водоросли рода Cystoseira sp перспективны для проведения экологического геохимического мониторинга акватории.

Samchyk A.I., Zagnitko V.M., Ogar T.V., Popenko E.S. OLIGOELEMENTS ARE IN WATER-PLANTS OF AQUATORIUM OF BLACK SEA

Researches of water-plants of the Black sea as indicators of contamination of the sea pool with heavy metals have shown that the water-plants of Cystoseira species are a promising material for the ecological-geochemical monitoring of the aquatorium.