УДК 664.86.014:582.272

## ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

© 2013 Т.И. Вишневская, И.А. Кадникова, Е.Л. Конева, О.Н. Гурулева, Н.М. Аминина

Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр

Поступила в редакцию 10.10.2013

Исследованы бурые водоросли прибрежных вод Дальнего Востока (зал. Анива, Авачинский залив, прибрежные воды Приморского края) по содержанию токсичных элементов (мышьяк, кадмий, свинец), радионуклидов, пестицидов и их метаболитов. Выявлены районы с повышенным содержанием свинца и мышьяка в водорослях. Количество токсичных элементов выше в водорослях из порядка *Fucales* по сравнению с порядком *Laminariales*. Количество мышьяка в большинстве образцов значительно превышает установленную норму 5,0 мг/кг и варьирует в пределах 5,11-19,26 мг/кг сырой водоросли. Максимальное количество свинца (2,5 мг/кг сырой водоросли) определено в ламинариевых водорослях из прибрежных вод Приморского края. Содержание пестицидов и радионуклидов в бурых водорослях не превышает предельно допустимый уровень.

Ключевые слова: бурые водоросли, токсичные элементы, мышьяк, свинец, кадмий, радионуклиды, пестициды

В последнее время морские экосистемы подвергаются все большему антропогенному воздействию посредством химических токсикантов. Среди них выделяют нефтяные углеводороды, пестициды, радионуклиды и токсичные элементы (мышьяк, свинец, кадмий), которые негативно влияют на существование гидробионтов [6, 9, 11, 16]. Морские водоросли – это уникальное сырье. Они образуют большую биомассу и синтезируют различные биологически активные вещества [1]. Поскольку водоросли реагируют на токсические воздействия среды, извлекая из морской воды и концентрируя многие элементы, в том числе и токсичные, данные свойства макрофитов позволяют рекомендовать их в качестве организмов-мониторов [17, 21]. На Дальнем Востоке одним из основных объектов промысла являются бурые водоросли [19]. Традиционными районами их добычи являются: зал. Анива (Охотское море, южное побережье о. Сахалин),

Вишневская Татьяна Ивановна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: vishnevskaya@tinro.ru

Кадникова Ирина Арнольдовна, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: <u>k</u>adnikova@tinro.ru

Конева Елена Леонидовна, кандидат технических наук, научный сотрудник. E-mail: koneva@tinro.ru Гурулева Ольга Николаевна, кандидат технических наук, научный сотрудник. E-mail: guruleva@tinro.ru Аминина Наталья Михайловна, кандидат биологических наук, заведующая лабораторией проблем рационального использования водорослей. E-mail: aminina@tinro.ru

Авачинский залив (Тихий океан, юго-восточное побережье п-ова Камчатка), прибрежные воды Приморского края (Японское море) [7, 8, 18, 19]. Эти акватории подвержены значительному антропогенному загрязнению вследствие работы различных промышленных и сельскохозяйственных предприятий, а также деятельности крупных торговых портов [2, 3, 16, 20]. В связи с этим необходимо проведение регулярного мониторинга промысловых и потенциально промысловых водорослей.

**Цель работы:** исследование безопасности бурых водорослей прибрежных вод Дальнего Востока как пищевого сырья.

Объектами исследований служили бурые водоросли порядка Laminariales - Saccharina bongardiana (сахарина Бонгарда), Saccharina gurjanovae (сахарина Гурьяновой), Alaria angusta (алария узкая), Alaria marginata (алария окаймлённая), Saccharina japonica (сахарина японская); порядка Fucales – Cystoseira crassipes (цистозира толстоногая), Fucus evanescens (фукус исчезающий). Все водоросли были заготовлены в 2011-2012 гг. в промысловый период в различных районах: Авачинский залив (п-ов Камчатка) – литораль о. Старичков, бух. Большая Лагерная, прибрежные воды м. Маячный, а также акватория о. Беринга; зал. Анива (о. Сахалин) – акватории м. Скальный, м. Мраморный, пос. Пригородное; прибрежные воды Приморского края – бухты Киевка, Анна, Мелководная и Тунгус, прибрежные воды м. Поворотный, м. Кузьмина и м. Лисученко.

Содержание свинца определяли на атомноабсорбционном спектрофотометре АА-6800. В качестве атомизатора использовали однощелевую горелку, в качестве горючей смеси – ацетилен-воздух. Концентрацию мышьяка и кадмия определяли на этом же приборе, атомизатором служила графитовая кювета. Фон корректировался дейтериевой лампой. Подготовку проб проводили согласно методическим рекомендациям к атомно-абсорбционному определению токсичных металлов [10]. Определение активности искусственных радионуклидов Sr-90 и Cs-137 в пробах проводили в соответствии с методиками радиационного контроля [14, 15]; пестицидов – методом газо-жидкостной хроматографии [4,

12, 13]. Результаты исследований по данным трехкратных повторностей обрабатывались с помощью метода статистического анализа с определением среднеарифметического значения изучаемого признака.

Авачинский залив, на берегах которого сосредоточен основной промышленный потенциал Камчатской области, является самым загрязненным районом [2]. Максимальное количество свинца обнаружено у А. marginata из вод бух. Большая Лагерная; мышьяка — у А. marginata, А. angusta и S. gurjanovae из акватории около м. Маячный; кадмия — во всех исследованных видах водорослей из прибрежных вод м. Маячный (табл. 1).

**Таблица 1.** Содержание токсичных элементов в промысловых водорослях из разных мест Авачинского залива и акватории о. Беринга

Образец	Место добычи	Содержание мг/кг сырой водоросли		
		свинец	кадмий	мышьяк
S. bongardiana	о. Старичков	$0,19\pm0,02$	$0,05\pm0,003$	3,83±0,3
	бух. Большая Лагерная	$0,21\pm0,02$	$0,04\pm0,003$	4,08±0,4
	о. Беринга	$0,19\pm0,02$	$0.08\pm0.005$	6,97±0,5
	м.Маячный	$0,44\pm0,03$	$0,13\pm0,01$	4,21±0,4
A. marginata	о. Старичков	$0,31\pm0,03$	$0,06\pm0,004$	8,85±0,7
	бух. Большая Лагерная	1,12±0,05	$0,08\pm0,005$	5,11±0,5
	м.Маячный	$0,32\pm0,03$	$0,1\pm0,01$	12,41±1,1
A. angusta	м.Маячный	$0,25\pm0,02$	$0,1\pm0,01$	12,4±1,2
S. gurjanovae	м.Маячный	$0,45\pm0,03$	0,15±0,01	10,12±1,0
Допустимое количество, мг/кг, не более		0,5	1,0	5,0

Содержание мышьяка в большинстве исследованных водорослей превышает установленную СанПиН 2.3.2.1078-01 [5] норму (5 мг/кг) и колеблется от 5,1 до 12,4 мг/кг сырых водорослей. Исключение составляет bongardiana из бух. Большая Лагерная, акваторий о. Старичков и м. Маячный. Установлено, что A. marginata, A. angusta и S. gurjanovae накапливает мышьяка больше в 2,5-3,0 раза, чем S. bongardiana (табл. 1). Превышение предельно допустимого уровня (ПДУ) свинца (0,5 мг/кг) в два раза обнаружено только у A. marginata из бух. Большая Лагерная (1,12 мг/кг водорослей), а в остальных образцах он находится в пределах нормы, установленной СанПиН 2.3.2.1078-01 (табл. 1). Содержание кадмия во всех образцах на один-два порядка ниже ПДУ (1,0 мг/кг) и находится в интервале 0,04-0,15 мг/кг водорослей (табл. 1). Изучение химического состава водорослей из акватории Авачинского залива показало, что в среднем, S. bongardiana аккумулирует токсичных элементов меньше, чем другие виды исследованных водорослей.

Увеличение антропогенной нагрузки в зал. Анива в последние годы связано со строительством и эксплуатацией завода (пос. Пригородное) по сжижению природного газа и морских

терминалов по отгрузке нефти и газа [3]. В ходе исследований выявлены высокие концентрации свинца в водорослях, добытых в прибрежных водах около пос. Пригородное и м. Мраморный – 0,57 и 0,76 мг/кг водорослей, соответственно (табл. 2). Содержание мышьяка превышает установленную СанПиН 2.3.2.1078-01 норму во всех исследованных образцах водорослей, за исключением S. japonica, произрастающей около м. Скальный и м. Мраморный. Максимальное количество мышьяка обнаружено у C. crassipes из акватории около м. Мраморный – 19,26 мг/кг водорослей, что почти в 4 раза превышает допустимый уровень (табл. 2).Количество кадмия во всех исследованных образцах находится в диапазоне от 0.07 мг/кг (в *S. japonica*) до 0.52 мг/кг (в *C.* crassipes) и не превышает ПДУ (табл. 2).

Прибрежные воды Приморского края испытывают наибольшую антропогенную нагрузку [16, 20]. Показано, что в *S. јаропіса* количество свинца превышает допустимую норму в 2,8-5,0 раз в 5 исследованных районах. В бух. Киевка и бух. Анна концентрация свинца находится в пределах ПДУ (табл. 3). Максимальная концентрация мышьяка установлена в водорослях из бух. Киевка (14,5 мг/кг) и бух. Анна (10,7 мг/кг), свинца – из акваторий около м. Поворотный и м.

Лисученко (2,5 мг/кг). Содержание Cd в *S. japonica* из прибрежных вод Приморского края находится в интервале от 0,02 до 0,12 мг/кг водорослей, что на один-два порядка ниже предельно допустимого уровня (1,0 мг/кг) по Сан-

ПиН 2.3.2.1078-01 (табл. 3). Содержание ДДТ и его метаболитов в сахарине японской из прибрежных вод Приморского края и зал. Анива незначительно и находится в интервале 0,0010-0,0014 мг/кг.

**Таблица 2.** Содержание токсичных элементов в бурых водорослях, добытых в прибрежных водах зал. Анива

Образец	Место добычи	мг/кг сырой водоросли		
		свинец	кадмий	мышьяк
S. japonica	пос. Пригородное	$0,68\pm0,04$	$0,10\pm0,001$	$7,73 \pm 0,7$
	м. Мраморный	$0,47\pm0,03$	$0,07\pm0,001$	4,53±0,4
	м. Скальный	0,03±0,001	0,11±0,001	0,94±0,9
C. crassipes	пос. Пригородное	$0,18\pm0,02$	$0,38\pm0,003$	13,0±1,5
	м. Мраморный	$0,76\pm0,05$	$0,52\pm0,004$	19,26±1,8
F. evanescens	пос. Пригородное	$0,57\pm0,04$	$0,25\pm0,002$	5,68±0,5
	м. Скальный	$0,10\pm0,02$	$0,14\pm0,001$	6,45±0,7
Допустимое количество, мг/кг, не более		0,5	1,0	5,0

**Таблица 3.** Токсичные элементы в *S. japonica* из прибрежных вод Приморского края

Образец	Место добычи	мг/кг сырой водоросли		
		свинец	кадмий	мышьяк
S. japonica	м. Кузьмина	1,4±0,05	0,07±0,001	5,37±0,5
	бух. Анна	$0,49\pm0,03$	$0,12\pm0,001$	10,7±1,1
	бух. Киевка	0,51±0,03	$0,11\pm0,001$	14,5±1,3
	м. Поворотный	2,5±0,06	$0,10\pm0,001$	$7,0\pm0,6$
	бух.Мелководная	2,0±0,06	0,02±0,001	$7,7\pm0,7$
	м. Лисученко	2,5±0,07	0,07±0,001	$4,7\pm0,4$
	бух. Тунгус	1,5±0,05	$0,08\pm0,001$	$6,7\pm0,7$
Допустимое количество, мг/кг,		0,5	1,0	5,0
не более				

Уровень содержания радионуклидов в водорослях из разных мест произрастания мало отличается. Содержание стронция-90 и цезия-137 в водорослях из прибрежных вод Приморского края составляет 0,12-0,18 и 0,6-0,9 Бк/кг водорослей, соответственно. Водоросли из акватории зал. Анива накапливают стронция-90 – 0,3-0,5 Бк/кг, цезия-137 –1,6-2,0 Бк/кг. Эти значения на три порядка ниже гигиенических нормативов (100 и 200 Бк/кг сырья), соответственно, установленных СанПиН 2.3.2.1078-01.

Выводы: по результатам анализа токсичных элементов в бурых водорослях прибрежных вод Приморского края, акваторий зал. Анива, Авачинский залива и о. Беринга установлено, что накопление мышьяка, кадмия и свинца зависит от их вида и места произрастания. Количество мышьяка и свинца в водорослях из порядка фукусовые превосходит их содержание в водорослях из порядка ламинариевые. Бурые водоросли – S. bongardiana из Авачинского залива (бух. Большая Лагерная и акватории около о. Старичков и м. Маячный) и S. japonica из зал. Анива (м. Скальный и м. Мраморный) по показателям безопасности (токсичные элементы, пестициды и радионуклиды) соответствуют нормам СанПиН 2.3.2.1078-01. S. japonica из прибрежных вод юга Приморского края по показателям безопасности (свинца и мышьяка) не соответствует нормам СанПиН 2.3.2.1078-01. На основании проведенного мониторинга установлено, что благополучными районами для промысла *S. bongardiana* в Авачинском заливе являются акватории бухт Большая Лагерная, м. Маячный и о. Старичков; *S. japonica* в зал. Анива – акватории около м. Скальный и м. Мраморный.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории прикладной экологии и токсикологии Борисенко Г.С. и Кику Д.П. за помощь в получении данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Аминина, Н.М. Биологическая ценность морских водорослей дальневосточного побережья // Рыбпром. 2010. №3. С. 32-35.
- 2. *Березовская, В.А.* Авачинская губа. Гидрохимический режим, антропогенное воздействие. Петропавловск-Камчатский: Изд-во КГАРФ, 1999, 156 с.
- Ведерникова, А.А. Оценка качества вод в заливе Анива по содержанию нефтепродуктов / А.А. Ведерникова, Е.М. Латковская, Т.Г. Коренева // Тезисы докладов 4 междун. научно-практич. конф. «Морские прибрежные экосистемы. Водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки». Южно-Сахалинск, 2011. С. 20-21.

- Временные методические указания по определению хлорорганических пестицидов (ДДТ, ДДЕ, ДДД, Альфа – и Гамма ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии № 2142-80. 1981.
- 5. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарноэпидемиологические правила и нормативы (Сан-ПиН 2.3.2.1078-01). – Москва, 2002. С. 34-35.
- 6. *Гусарова, И.С.* Адаптивные реакции ламинарии японской (Laminaria japonica Aresch.) к условиям хронического загрязнения среды тяжелыми металлами / И.С. Гусарова, Н.В. Иванова, Т.В. Шапошникова // Изв. ТИНРО. 2005. Т. 143. С. 140-148.
- Евсеева, Н.В. Ресурсы промысловых водорослей Сахалино-Курильского региона / Н.В. Евсеева, А.Р. Репникова // Рыбпром. 2010. № 3. С. 14-21.
- 8. *Клочкова, Н.Г.* Водоросли Камчатского шельфа. Распространение, биология, химический состав / *Н.Г. Клочкова, В.А. Березовская.* Владивосток П етропавловск-Камчатский: Дальнаука, 1997. С. 54.
- Ковековдова, Л.Т. Особенности распределения мышьяка в компонентах морских прибрежных экосистем Приморья / Л.Т. Ковековдова, Н.В. Иваненко, М.В. Симоконь // Электронный журнал «Исследовано в России». 2002. С. 1437-1445.
- Ковековдова, Л.Т. Методические рекомендации по подготовке проб объектов внешней среды и рыбной продукции к атомно-абсорбционному определению токсичных металлов / Л.Т. Ковековдова, Л.Н. Лучшева. – Владивосток: изд-во ТИНРО, 1987. 23 с
- Ковековдова, Л.Т. Токсичные элементы в промысловых гидробионтах прибрежных акваторий северо-западной части Японского моря / Л.Т. Ковековдова, М.В. Симоконь, Д.П. Кику // Вопросы рыболовства. 2006. Т. 7, №1 (25). С. 185-190.
- 12. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания в кормах и внешней среде.

- Справочник: *М.А. Клисенко, А.А. Калинина, К.Ф. Новикова* и др. М.: изд.: Колос, 1992, 567 с.
- 13. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое № 2142-80, 1980.
- Методика измерения активности радионуклидов в счетных образцах на сцинтилляционном гаммаспектрометре с использованием программного обеспечения «Прогресс». – М.: ГП «ВНИИФТРИ», 1999. 27 с.
- Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного бетаспектрометра с программным обеспечением «Прогресс». – М.: ГНМЦ «ВНИИФТРИ», 2004. 30 с.
- Огородникова, А.А. Оценка антропогенного сброса в Уссурийский залив (зал. Петра Великого, Японское море) / А.А. Огородникова, Л.В. Нигматулина // Изв.ТИНРО, 2003. Т. 133. С. 256-263.
- Саенко, Г.Н. Металлы и галогены в морских организмах. М.: Наука, 1992. 200 с.
- 18. Состояние промысловых ресурсов. Прогноз общих допустимых уловов по тихоокеанскому бассейну (Краткая версия). Владивосток: ФГУП ТИНРО-Центр, 2012. 322 с.
- Суховеева, М.В. Промысловые водоросли и травы Дальневосточных морей: биология, распространение, запасы, технологии переработки / М.В. Суховеева, А.В. Подкорытова. – Владивосток: ТИНРО-Центр, 2006. 243 с.
- Христофорова, Н.К. Экологическое состояние дальневосточных морей России //Человек в прибрежной зоне: Материалы междунар. науч. конф. (г. Петропавловск Камчатский, 18-20 сентября. 2001 г.). – Владивосток: ТИНРО-Центр, 2002. С. 15-21.
- 21. *Shiber, J.* Lead, mercury and certain nutrient element in Ulva lactuca (linnaeus) from Ras Beurut, Lebanon / *J. Shiber, F. Wasburn* // Hydrobiologia. 1978. Vol. 61, №2. P. 187-192.

## ASSESSMENT THE SAFETY STATUS OF BROWN ALGAS AT FAR EAST COASTAL WATERS

© 2013 T.I. Vishnevskaya, I.A. Kadnikova, E.L. Koneva, O.N. Guruleva, N. M. Aminina Pacific Scientific Research Fishery Center

Brown algas at Far East coastal waters (Aniva bay, Avach bay, coastal waters of Primorskiy krai) according to the maintenance of toxic elements (arsenic, cadmium, lead), radionuclides, pesticides and their metabolites are investigated. Areas with the raised content of lead and arsenic in algas are revealed. The quantity of toxic elements is higher in *Fucales* algas in comparison with *Laminariales*. The amount of arsenic in the majority of samples considerably exceeds the established norm of 5,0 mg/kg and varies within 5,11-19,26 mg/kg in raw alga. The maximum quantity of lead (2,5 mg/kg in raw alga) is defined in laminariales algas from coastal waters in Primorskiy krai. The content of pesticides and radionuclides in brown algas doesn't exceed maximum permissible level.

Key words: brown algas, toxic elements, arsenic, lead, cadmium, radionuclides, pesticides

Tatiana Vishnevskaya, Candidate of Technical Sciences, Senior Research Fellow. E-mail: vishnevskaya@tinro.ru: Irina Kadnikova, Doctor of Technical Sciences, Leading Research Fellow. E-mail: kadnikova@tinro.ru; Elena Koneva, Candidate of Technical Sciences, Research Fellow. E-mail: koneva@tinro.ru; Olga Guruleva, Candidate of Technical Sciences, Research Fellow. E-mail: guruleva@tinro.ru; Nataliya Aminina, Candidate of Biology, Chief of the Laboratory of Algae Rational Use. E-mail: aminina@tinro.ru