

Могут ли “зеленые приливы” влиять на содержание металлов в донных отложениях прибрежной зоны? Исследование на примере восточной части Финского залива Балтийского моря

Ю. И. ГУБЕЛИТ¹, Ю. М. ПОЛЯК^{2, 3}, Т. Д. ШИГАЕВА², Л. Г. БАКИНА², В. А. КУДРЯВЦЕВА²

¹Зоологический институт РАН
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 1
E-mail: gubelit@list.ru

²Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр
экологической безопасности РАН
197110, Санкт-Петербург, ул. Корпусная, 18

³Санкт-Петербургский государственный университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Статья поступила 09.09.2019

После доработки 01.10.2019

Принята к печати 14.10.2019

АННОТАЦИЯ

Изучение “зеленых приливов” проводили в прибрежной зоне восточной части Финского залива в течение трех лет. Установлено, что накопление биомассы макроводорослей, которое происходит в результате “зеленых приливов”, оказывает заметное влияние на содержание металлов в поверхностных донных отложениях прибрежной зоны. Концентрации металлов в донных отложениях достоверно различались под водорослевыми матами и на участках, где водоросли отсутствовали. Выявленные значимые различия между концентрациями металлов (Zn, Cd и Pb) в разные годы исследований, а также между станциями отбора проб объясняются, по-видимому, влиянием портов – порта Высоцк и введенного в эксплуатацию нового порта Бронка. Анализ главных компонент выделил два основных фактора, оказывающих влияние на распределение металлов в донных отложениях прибрежной зоны. Факторы можно интерпретировать, как связанные с расстоянием от устья реки и точечными антропогенными источниками загрязнения. Принимая во внимание глобальные изменения климата и результаты проведенных исследований, можно предположить, что дальнейшее усиление “зеленых приливов” может стать причиной интенсивного загрязнения поверхностных донных отложений органическим веществом и тяжелыми металлами.

Ключевые слова: “зеленые приливы”, содержание металлов, ферментативная активность, зеленые макроводоросли, Балтийское море, донные отложения.

Эстуарий р. Невы является частью Финского залива, который находится в восточной части Балтийского моря. Высокая антропогенная нагрузка на эстуарий связана с влиянием расположенного на побережье Финского залива г. Санкт-Петербурга, интенсивным судоход-

ством, строительством новых портов, а также насыпными и дноуглубительными работами. Согласно данным проекта BASE ежегодное поступление биогенных элементов с водами р. Невы составляет 2700 т общего фосфора и 63000 т общего азота [Korzun et al., 2014]. Это приводит к интенсивному эвтрофированию и загрязнению восточной части Финского залива [Рыбалко, Федорова, 2008; Telesh et al., 2008; Golubkov et al., 2018].

Несмотря на высокую антропогенную нагрузку, оказываемую на эстуарий, данные о загрязнении этого района тяжелыми металлами и реакции донных организмов на загрязнение были опубликованы в международных научных изданиях только в последние несколько лет [Gubelit et al., 2016; Emelyanov et al., 2017; Polyak et al., 2017; Ryabchuk et al., 2017]. Высокая биогенная нагрузка в сочетании с особенностями рельефа приводит к регулярным так называемым “зеленым приливам” – явлению, вызванному интенсивным ростом зеленых макроводорослей и накоплением их биомассы в прибрежной зоне [Berezina et al., 2017]. Эта ситуация хорошо известна своими негативными последствиями, такими как массовое накопление гниющей водорослевой биомассы, дефицит кислорода и массовая гибель макрозообентоса [Valiela et al., 1997; Cloern, 2001]. Кроме того, макроводоросли обладают способностью к накоплению металлов в биомассе [Zbikowsky et al., 2007].

Ранее мы предположили [Gubelit et al., 2016], что массовое накопление биомассы зеленых макроводорослей может привести к повышенному загрязнению донных отложений тяжелыми металлами, поскольку дефицит кислорода под водорослевыми матами способствует переходу накопленных ранее металлов в подвижную форму [Gubelit et al., 2016]. Кроме того, в местах накопления водорослей происходит выход металлов и биогенных элементов из разлагающейся биомассы в воду и придонный слой, что создает дополнительную нагрузку на прибрежную зону [Lill et al., 2012; Lenzi et al., 2013]. Одной из задач исследований являлось определение межгодовой динамики распределения некоторых металлов в поверхностных донных отложениях прибрежной зоны восточной части Финского залива, изучение их взаимосвязи с донными микроорганизмами и их активностью. Цель

работы заключалась в выявлении возможного влияния “зеленых приливов” на распределение металлов в поверхностных донных отложениях и оценке накопления металлов в биомассе водорослей в условиях восточной части Финского залива.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Район исследования. Особенности рельефа и гидрологические условия восточной части Финского залива (эстуария р. Невы) позволяют условно разделить ее на верхнюю (Невская губа) и нижнюю (внутренний и внешний эстуарий) части (рис. 1). Внутренний эстуарий можно рассматривать как транзитную зону, где условия изменяются от пресноводных к солоноватоводным. Внешний эстуарий включает мелководный солоноватоводный и восточный глубоководный районы [Остов, 1971]. Исследования были проведены в 2014, 2016 и 2017 гг. на девяти станциях, расположенных на северном и южном побережьях восточной части Финского залива во всех вышеозначенных районах (см. рис. 1). Описание станций отбора проб приведено в табл. 1.

Сбор проб. Пробы поверхностных донных отложений (ДО) и макроводорослей отбирали на глубине 0,5 м на расстоянии 20–30 м от берега в июле 2014, 2016 и 2017 гг. В 2016 и 2017 гг. на станциях, где ежегодно наблюдалось накопление биомассы (ст. S7 и S8), отобраны две серии проб: под водорослевыми матами и на “чистых” участках, где водоросли отсутствовали. ДО для химического анализа отбирали в трех повторностях пластиковым цилиндром и помещали в пластиковые пакеты. Водоросли, прикрепленные к твердым субстратам, также отбирали в трех повторностях с использованием металлической трубы площадью 0,03 м² согласно ранее описанному методу [Berezina et al., 2005]. В 2017 г. для анализа содержания металлов в биомассе отобраны пробы водорослей *Cladophora glomerata* (L.) Kutz (ст. S6, S7, S9), *Ulva intestinalis* L. (S7) и *Fucus vesiculosus* L. (S9). Водоросли отмывали чистой водой, удаляли животных, после чего высушивали до постоянного веса при температуре 60 °С. Для микробиологических исследований три пробы ДО (100 г каждая) в стерильных пластиковых пробирках транспортировали в лабораторию при 4 °С. В свя-

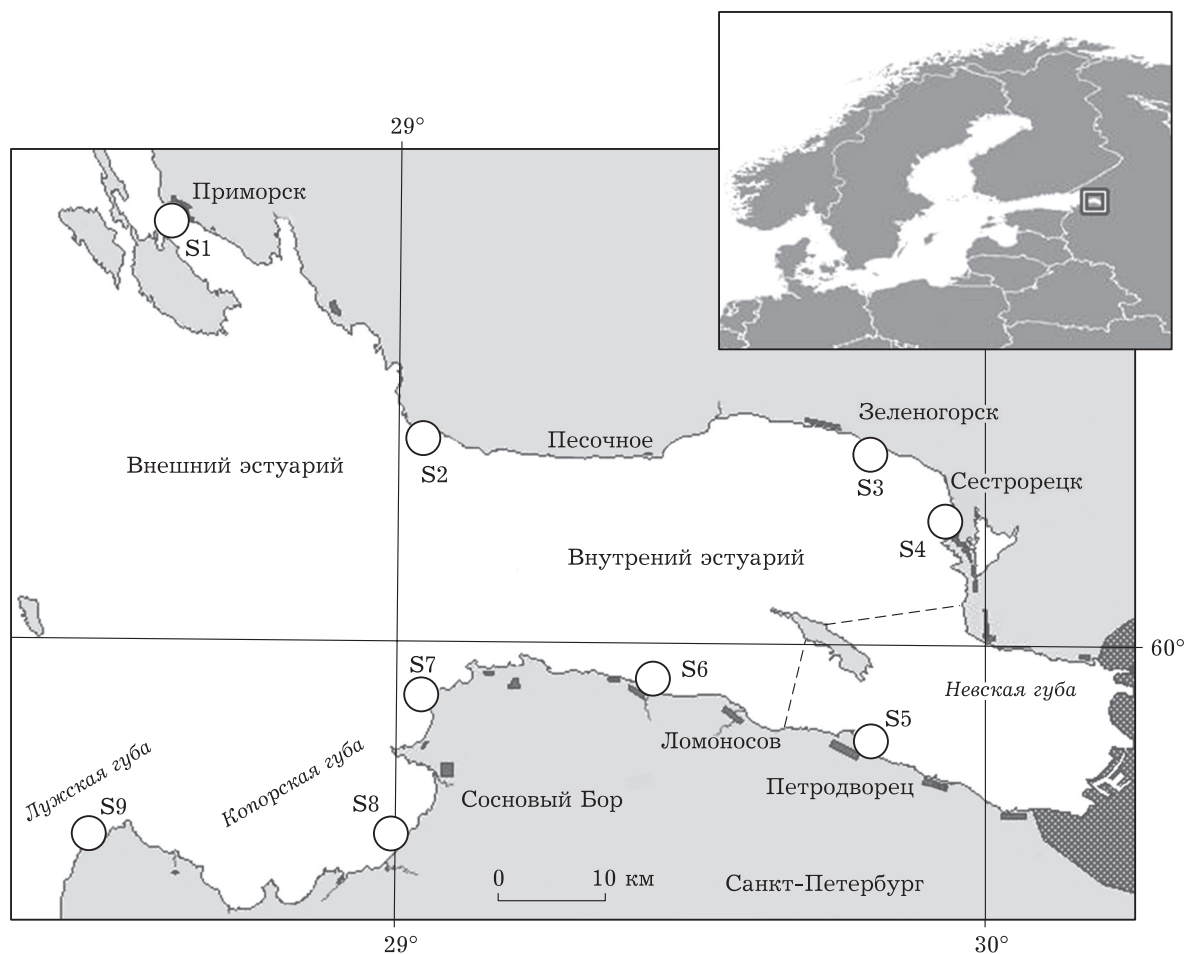


Рис. 1. Расположение станций наблюдения в восточной части Финского залива

зи с тем что время хранения проб оказывает большое влияние на результаты микробиологического анализа, определение ферментативной активности и подсчет гетеротрофных бактерий проводили не позднее чем через 24 часа после отбора проб.

Определение биомассы водорослей. Пробы водорослей высушивали до постоянного веса и взвешивали на весах с точностью 0,01 г. Биомассу водорослей выражали как среднее арифметическое сухой массы (DW) \pm SE (ошибка средней) для каждой станции и рассчитывали на 1 м² каменистого субстрата.

Измерение физико-химических параметров. Содержание влаги в ДО определяли гравиметрически путем высушивания 5 г влажных ДО в течение 48 ч при 105 °С. Содержание общего органического углерода (ТОС) определяли методом Тюрина, основанным на окислении органического вещества до углекислоты [Аринушкина, 1970], содержание аммонийно-

го азота – спектрофотометрическим методом, лабильного фосфора – молибдатным методом с использованием хлорида аммония [Аринушкина, 1970]. Редокс-потенциал и pH измеряли на pH-метре pH410 (Аквилон, Россия).

Для определения содержания металлов ДО высушивали при 30 °С и просеивали через пластиковое сито с диаметром пор 1 мм. Просеянную фракцию измельчали в агатовой ступке и растворяли смесью кислот HCl/HF/HNO₃ (1 : 1 : 1) в микроволновой печи Mars 5 (CEM, USA). Раствор переносили в полипропиленовые сосуды, объем каждой пробы доводили до 50 мл деионизированной водой и хранили при -20 °С. Пробы анализировали на содержание Cu, Zn, Pb, Cd, Fe и Mn на масс-спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, Japan) с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) [Karandashev et al., 2008]. Точность определения контролировали по стандартам CRM 5365-90. Поскольку уни-

Т а б л и ц а 1
Физико-химические параметры на исследованных станциях

Станция	Местоположение		Год*	ТОС, %	pH	Eh, мВ	P ₂ O ₅ , мг·кг ⁻¹	N-NH ₄ , мг·кг ⁻¹
S1	Приморск	60°21'54 с. ш.	2014	0,78 ± 0,08	6,88	160	н. д.	н. д.
		28°36'42 в. д.	2017	0,78 ± 0,040	7,15	90	150,0 ± 1,5	10,0 ± 0,5
S2	Мыс Флотский	60°09'44 с. ш.	2014	0,74 ± 0,10	6,74	344	н. д.	н. д.
		29°09'07 в. д.	2017	0,04 ± 0,01	6,19	290	55,0 ± 0,5	6,0 ± 0,3
S3	Репино	60°09'44 с. ш.	2014	0,07 ± 0,03	6,90	-53	н. д.	н. д.
		29°51'16 в. д.	2016	0,12 ± 0,01	7,31	56	61,46 ± 1,40	9,7 ± 0,6
S4	Дубки	60°05'24 с. ш.	2014	0,40 ± 0,05	6,95	-68	н. д.	н. д.
		29°55'11 в. д.	2016	0,07 ± 0,01	6,76	33	45,17 ± 0,50	7,3 ± 0,4
			2017	0,25 ± 0,03	6,92	81	75,0 ± 0,8	19,0 ± 0,9
S5	Ломоносов	59°89'29 с. ш.	2014	0,24 ± 0,03	6,80	40	н. д.	н. д.
		29°34'14 в. д.	2016	0,24 ± 0,05	7,02	44	57,37 ± 2,7	10,4 ± 0,4
			2017	0,18 ± 0,01	7,19	-40	70,0 ± 4,5	6,0 ± 0,3
S6	Большая Ижора	59°56'04 с. ш.	2014	0,15 ± 0,03	5,86	104	н. д.	н. д.
		29°54'18 в. д.	2017	0,18 ± 0,02	6,68	30	20,0 ± 0,1	10,0 ± 0,5
S7	Графская бухта	59°58'85 с. ш.	2014	0,20 ± 0,02	7,08	248	н. д.	н. д.
		29°12'51 в. д.	2016	0,33 ± 0,02	6,76	-103	41,99 ± 1,60	32,73 ± 3,30
			2017	0,16 ± 0,01	6,61	-170	108,5 ± 3,7	14,5 ± 2,7
S8	Копорская губа	59°48'25 с. ш.	2014	0,17 ± 0,02	7,60	-83	н. д.	н. д.
		28°53'48 в. д.	2016	0,3 ± 0,07	7,41	-60	56,01 ± 3,60	28,93 ± 8,20
			2017	0,18 ± 0,02	6,83	-28	79,0 ± 22,3	13,0 ± 1,1
S9	Лужская губа	59°46'54 с. ш.	2014	0,12 ± 0,03	6,86	69	н. д.	н. д.
		28°26'41 в. д.	2016	0,08 ± 0,01	6,81	73	41,5 ± 0,5	13,80 ± 0,90
			2017	0,02 ± 0,01	6,96	29	90,0 ± 0,1	11,0 ± 0,6

П р и м е ч а н и е. н. д. – нет данных. Значения Eh указаны относительно ВЭС.

* Некоторые данные за 2014 г. были опубликованы в [Berezina et al., 2017; Polyak et al., 2017].

версальные показатели оценки качества ДО по содержанию металлов пока отсутствуют, использовали показатель Low Effect Level (LEL) – уровень загрязнения ДО, который не оказывает влияния на жизненные функции большинства бентосных организмов [Persaud et al., 1993].

Культивирование и определение численности Ме-толерантных бактерий. Численность Ме-толерантных бактерий выражали в процентах от общего числа гетеротрофных бактерий. Численность микроорганизмов в ДО определяли методом высева на плотные питательные среды [Цыбань, 1980]. Для оценки численности гетеротрофных бактерий готовили ряд последовательных 10-кратных разведений донных отложений (1 г) в стерильном растворе NaCl и высевали 0,1 мл каждого разведения в три чашки Петри на сухой питательный агар (СПА), разбавленный водой в соотношении 1 : 10 [Кузнецов, Дубинина,

1989]. Для расчета численности Ме-толерантных бактерий использовали среду СПА (1 : 10) с добавлением 1 мМ металлов (Cu, Zn, Pb). Для приготовления растворов меди, цинка и свинца использовали сульфаты соответствующих солей (Sigma) и воду высокой степени очистки (ISO 3696). Растворы металлов стерилизовали фильтрованием. Инкубацию микроорганизмов приводили при 22 °С в течение 7–10 сут.

Определение ферментативной активности донных отложений. Для определения ферментативной активности ДО использовали методы, описанные Ф. Х. Хазиевым [2005], с небольшими модификациями. Дегидрогеназную активность определяли методом, основанным на восстановлении 2,3,5-трифенилтетразолия хлорида (ТТХ) до 2,3,5-трифенилформазана (ТФФ), имеющего красную окраску. В качестве субстрата дегидрирования в ДО вносили глюкозу, образовавшийся формазан экстраги-

ровали метанолом. Полученные растворы анализировали на спектрофотометре Genesis 10 UV (ThermoSpectronic, USA) при длине волны 484 нм. Температура инкубирования донных отложений 30 °С, продолжительность инкубирования 24 ч. Дегидрогеназную активность выражали в миллиграммах восстановленной соли тетразолия (трифенилформазана) на 1 г сухого вещества (с. в.). Активность каталазы в ДО определяли методом перманганатометрического титрования Джонсона и Темпле [Хазиев, 2005], основанным на измерении количества перекиси водорода, не разложившейся через 20 мин после ее внесения в ДО. Каталазную активность выражали в мл 0,1 н КМnO₄ на 1 г с. в. за 20 мин. Все измерения повторялись трехкратно.

Статистический анализ. Для определения достоверности различий содержания металлов и биомассы водорослей между станциями и годами исследования использовали тест Краскала – Уоллиса и однофакторный анализ ANOVA, а также тест Фишера или Тьюки пост-хок тест. Возможную связь между распределением металлов в ДО и другими биотическими и абиотическими факторами выявляли методом анализа главных компонент, применяя классификацию (РССА) и коэффициент корреляции Спирмена. Статистический анализ выполняли в программе Statistica 10.0 (StatSoft, Inc., USA). Различия считались достоверными при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Содержание металлов в ДО. Концентрации металлов в ДО значительно различались между станциями и во времени. Содержание Al колебалось от 5920 до 51320 мг·кг⁻¹, Fe – от 11810 до 2160, Mn – от 57,7 до 405, Zn – от 7,13 до 77,61, Pb – от 6,22 до 240 мг·кг⁻¹, Cu варьировал в интервале 1,35–55,7 мг·кг⁻¹, Cd – 0,03–0,53 мг·кг⁻¹. Наиболее высокой была концентрация алюминия, остальные металлы расположились в последовательности Fe < Mn < Zn < Pb < Cu < Cd. Самые высокие концентрации алюминия обнаружены на северном побережье (S2, S3), самые высокие концентрации Fe – в Приморске (S1) и на двух южных станциях (S7, S8). Для южных станций наблюдения характерно и наиболее высокое содержание марганца в ДО (табл. 2).

Концентрация меди была наиболее высокой в Приморске (S1) и превышала LEL в 1,5–3,0 раза. Концентрация цинка была наибольшей в Приморске, но в 2017 г. она также резко возросла в Ломоносове (S5). Высокое содержание свинца отмечено в Приморске (S1). В 2017 г. концентрация Pb достоверно возросла на мысе Флотский (S2) и в Ломоносове (S5) (см. табл. 2). Наиболее высокая концентрация кадмия обнаружена в Ломоносове (S5) в 2017 г.

Статистический анализ выявил значительные изменения концентрации некоторых металлов на одних и тех же станциях в разные годы (см. табл. 2). На северном побережье наблюдалось значительное снижение концентраций цинка и меди на станции S1 (Приморск). Концентрации других металлов также снизились, но незначительно. В 2016 г. значительное снижение концентраций металлов выявлено на станциях S3 и S4. Для Cu и Zn наблюдалась противоположная тенденция (станции S5, S7, S8 и S9 на южном побережье). Существенный рост концентраций металлов в ДО был выявлен на станциях S5, S7 и S8 в 2016 и 2017 гг. Значительное повышение концентрации трех металлов, Zn, Cd и Pb, было характерно для ст. S5 (см. табл. 2).

При ранжировании мест отбора проб от наиболее к наименее загрязненным металлам получена следующая зависимость: (S1, S5, S7) > (S2, S3, S4) > (S6, S8, S9). Таким образом, к наиболее загрязненным участкам относятся станции S1 – Приморск (Cu, Zn, Pb), S5 – Ломоносов (Zn, Cd, Pb), S7 – Графская бухта (Zn, Cd, Pb). Наименее загрязненными являлись донные отложения станций S6 (Большая Ижора), S8 (Копорская губа) и S9 (Лужская губа).

Макроводоросли и содержание металлов в биомассе. Биомасса макроводорослей варьировала в широких пределах на большинстве станций отбора проб. На северном побережье наиболее высокая биомасса водорослей отмечена в 2014 г. на ст. S1 (Приморск) – 494 ± 323 г сух. массы·м⁻², максимальная – 932 г сух. массы·м⁻². Однако дисперсионный анализ не выявил значимых различий для этой станции.

На южном побережье значительные различия показаны в биомассе водорослей. Минимум биомассы наблюдался на ст. S6 (Большая Ижора), максимум – на станциях S7

Содержание металлов (мг·кг⁻¹) в поверхностных ДО на исследованных станциях восточной части Финского залива

Станция	Год	Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Mn	Al
Северный берег								
S1	2014	55,70 ± 7,12	66,12 ± 7,20	0,16 ± 0,04	32,67 ± 6,59	8875 ± 621	н. д.	н. д.
	2017	22,91 ± 3,43	45,41 ± 3,63	0,09 ± 0,03	25,21 ± 5,04	10510 ± 736	167 ± 10	44730 ± 447
S2	2014	3,51 ± 0,64	17,81 ± 1,43	0,05 ± 0,01	20,03 ± 1,51	2380 ± 167	н. д.	н. д.
	2017	2,52 ± 0,46	13,11 ± 1,84	0,04 ± 0,01	240 ± 60	3390 ± 237	58 ± 4	51320 ± 4619
S3	2014	3,91 ± 0,44	27,38 ± 5,16	0,09 ± 0,03	15,42 ± 0,91	н. д.	н. д.	н. д.
	2016	2,89 ± 0,43	19,22 ± 3,84	0,04 ± 0,01	9,54 ± 0,85	4140 ± 290	78 ± 5	50200 ± 4520
	2017	3,01 ± 0,51	24,86 ± 2,98	0,06 ± 0,02	16,89 ± 3,38	н. д.	н. д.	н. д.
S4	2014	3,59 ± 1,25	26,32 ± 4,14	0,06 ± 0,02	15,60 ± 1,84	4060 ± 284	н. д.	н. д.
	2016	3,42 ± 0,68	16,09 ± 3,22	0,10 ± 0,03	19,81 ± 4,75	4620 ± 323	205 ± 13	46180 ± 4156
	2017	3,54 ± 1,28	26,22 ± 4,98	0,51 ± 0,15	19,01 ± 4,75	8740 ± 612	255 ± 17	45900 ± 4131
Южный берег								
S5	2014	6,87 ± 1,82	45,67 ± 3,89	0,15 ± 0,11	16,78 ± 2,10	8060 ± 562	н. д.	н. д.
	2016	11,51 ± 2,02	44,10 ± 4,51	0,19 ± 0,09	22,71 ± 4,48	8570 ± 685	326 ± 26	34360 ± 3092
	2017	6,23 ± 1,56	77,61 ± 7,01	0,53 ± 0,16	34,01 ± 5,11	7550 ± 528	271 ± 19	32900 ± 3290
S6	2014	2,54 ± 0,49	13,04 ± 2,45	0,05 ± 0,02	12,69 ± 3,08	8505 ± 680	н. д.	н. д.
	2017	2,14 ± 0,43	12,41 ± 2,61	0,05 ± 0,02	12,53 ± 2,51	11810 ± 827	95 ± 7	26410 ± 2905
S7	2014	3,32 ± 0,92	38,69 ± 5,31	0,29 ± 0,05	12,97 ± 2,39	9350 ± 6545	н. д.	н. д.
	2016	8,93 ± 2,23	40,81 ± 4,49	0,13 ± 0,03	18,92 ± 4,73	8700 ± 609	202 ± 16	38520 ± 4230
	2017	5,35 ± 1,34	32,32 ± 5,87	0,08 ± 0,03	17,71 ± 3,54	10930 ± 765	405 ± 36	40680 ± 3661
S8	2014	7,13 ± 0,44	11,22 ± 2,28	0,09 ± 0,01	6,22 ± 1,78	6430 ± 450	н. д.	н. д.
	2016	13,10 ± 1,44	16,30 ± 3,59	0,11 ± 0,03	9,54 ± 2,86	6570 ± 460	318 ± 25	5920 ± 532
	2017	3,01 ± 0,51	11,10 ± 2,78	0,10 ± 0,04	8,05 ± 0,97	6430 ± 509	260 ± 18	14890 ± 1638
S9	2014	1,90 ± 0,87	7,13 ± 0,86	0,08 ± 0,03	14,78 ± 1,12	2580 ± 180	н. д.	н. д.
	2016	1,35 ± 0,41	9,24 ± 1,48	0,05 ± 0,01	16,21 ± 1,45	3350 ± 234	86 ± 7	37970 ± 380
	2017	1,63 ± 0,58	7,81 ± 1,56	0,03 ± 0,01	15,32 ± 1,64	2160 ± 151	43 ± 3	43560 ± 4792
LEL		16	120	0,6	31	н. д.	460	н. д.

Примечание. Выделены значения, достоверно различающиеся при $p < 0,05$ после Тьюки HSD пост-хок теста; LEL – Low Effect Level [Persaud et al., 1993], н. д. – нет данных.

и S9 (рис. 2, а). На ст. S7 биомасса макроводорослей резко возросла в 2016 г. и достигла величины 4631 ± 854 г сух. массы·м⁻² с максимумом 7575 г сух. массы·м⁻² (см. рис. 2, а). В целом биомасса водорослей на станциях S7–S9 в 2016 г. резко возросла и достоверно отличалась от значений 2014 и 2017 гг. ($p = 0,0001$) (рис. 2, б).

Содержание металлов измеряли в биомассе трех видов водорослей (табл. 3). Тест Тьюки выявил значимые различия в содержании меди в тканях кладофоры на различных станциях. При этом в одном и том же месте отбора проб содержание Cu, Zn и Pb в тканях *Ulva* было значительно ниже, чем у *Cladophora*. Наиболее высокая концентрация Zn и Cd обнаружена в тканях *Fucus vesiculosus*. Распре-

деление металлов по их содержанию в водорослях различалось от станции к станции. Для образцов *C. glomerata* и *U. intestinalis*, отобранных на станциях S6 и S7, полученная следующая последовательность убывания концентрации металлов: Zn > Pb > Cu > Cd, для *C. glomerata* (ст. S9) – Zn > Cu > Pb > Cd, для *F. vesiculosus* – Zn > Cu > Cd > Pb.

Влияние биомассы водорослей на концентрацию металлов в донных отложениях. Для проверки гипотезы о влиянии накопленной биомассы водорослей на загрязнение ДО сравнивали содержание металлов в ДО под водорослевыми матами и в “чистых” (свободных от водорослей) участках. Сравнительный анализ показал, что в ДО, покрытых сплош-

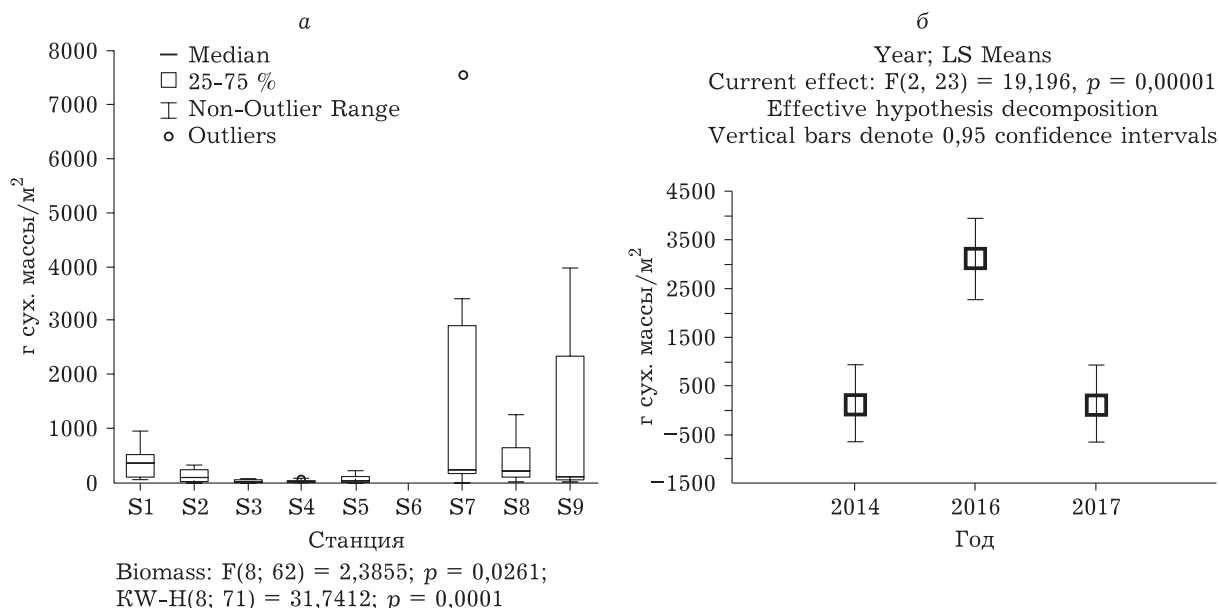


Рис. 2. Биомасса макроводорослей (*Cladophora glomerata* (L.) Kutz.): а – на всех станциях наблюдения в июле 2014–2016 гг.; б – на участках S7–S9 в разные годы

ным слоем водорослей, концентрация металлов значительно выше, чем в “чистых” ДО. Это различие было обнаружено для многих металлов – Mn, Fe, Zn, Cd, Pb на ст. S8 (Копорская губа) (табл. 4). Наиболее высокие концентрации металлов под водорослевыми матами зарегистрированы в 2016 г., когда биомасса водорослей была чрезвычайно высокой (см. рис. 2).

Me-толерантные бактерии. Микробиологический анализ показал, что для донных отложений большинства станций наблюдения характерна высокая численность Me-толерантных бактерий: наибольшая – на ст. S1 (Приморск), наименьшая – в донных отложениях ст. S6 (Большая Ижора) (рис. 3, а).

Среди станций южного побережья доля Me-толерантных бактерий была наиболее вы-

сока в ДО со ст. S7 ($2,99 \pm 0,71$ %, максимальное значение 3,72 %), северного побережья – со ст. S1 ($4,38 \pm 1,76$ %, максимальное значение 7,55 %). Для ДО южного побережья, за исключением Графской бухты (S7), характерна более низкая численность Me-толерантных бактерий (от 0,82 до 1,99 %) по сравнению с северным побережьем ($2,56$ – $4,38$ %). Такой характер распределения микроорганизмов в ДО подтверждают и данные наблюдений, проведенных в прибрежной зоне восточной части Финского залива в предыдущие годы [Polyak et al., 2014].

Микробиологическая активность донных отложений. Для оценки экологического состояния ДО определяли их ферментативную активность (см. рис. 3). Дегидрогеназная активность (ДА) значительно ва-

Т а б л и ц а 3
Содержание металлов ($\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$) в биомассе различных видов водорослей восточной части Финского залива в 2017 г.

Металл	<i>C. glomerata</i>			<i>U. intestinalis</i>	<i>F. vesiculosus</i>
	ст. S6	ст. S7	ст. S9	ст. S7	ст. S9
Cu	$9,56 \pm 0,56^*$	$13,21 \pm 1,98^*$	$3,37 \pm 0,67^*$	$5,43 \pm 0,54^*$	$4,61 \pm 0,54$
Zn	$41,70 \pm 2,45$	$53,23 \pm 10,64$	$7,64 \pm 1,61^*$	$17,51 \pm 2,62^*$	$90,81 \pm 7,26^*$
Cd	$0,21 \pm 0,09$	$0,21 \pm 0,05$	$0,09 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,03$	$3,46 \pm 0,96^*$
Pb	$17,27 \pm 1,74$	$19,30 \pm 3,09$	$1,36 \pm 0,21^*$	$3,14 \pm 0,63^*$	$1,12 \pm 0,13$

* Значимое различие при $p < 0,05$.

Т а б л и ц а 4
Содержание металлов (мг·кг⁻¹) в поверхностных отложениях под водорослевыми матами (1) и в отложениях, свободных от водорослевого покрова (2)

Станция	Год	Mn		Fe		Cu		Zn		Cd		Pb	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
S7	2017	405 ± 36	206 ± 14	10930 ± 765	8800 ± 704	5,23 ± 0,89	4,22 ± 0,09	32,3 ± 3,45	25,40 ± 0,44	0,08 ± 0,02	0,037 ± 0,004	17,71 ± 2,08	13,8 ± 0,4
S8	2016	1240 ± 98*	318 ± 25	21160 ± 481*	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

Примечание. Выделены значения, достоверно различающиеся при $p < 0,05$ (Тьюки пост-хок тест).

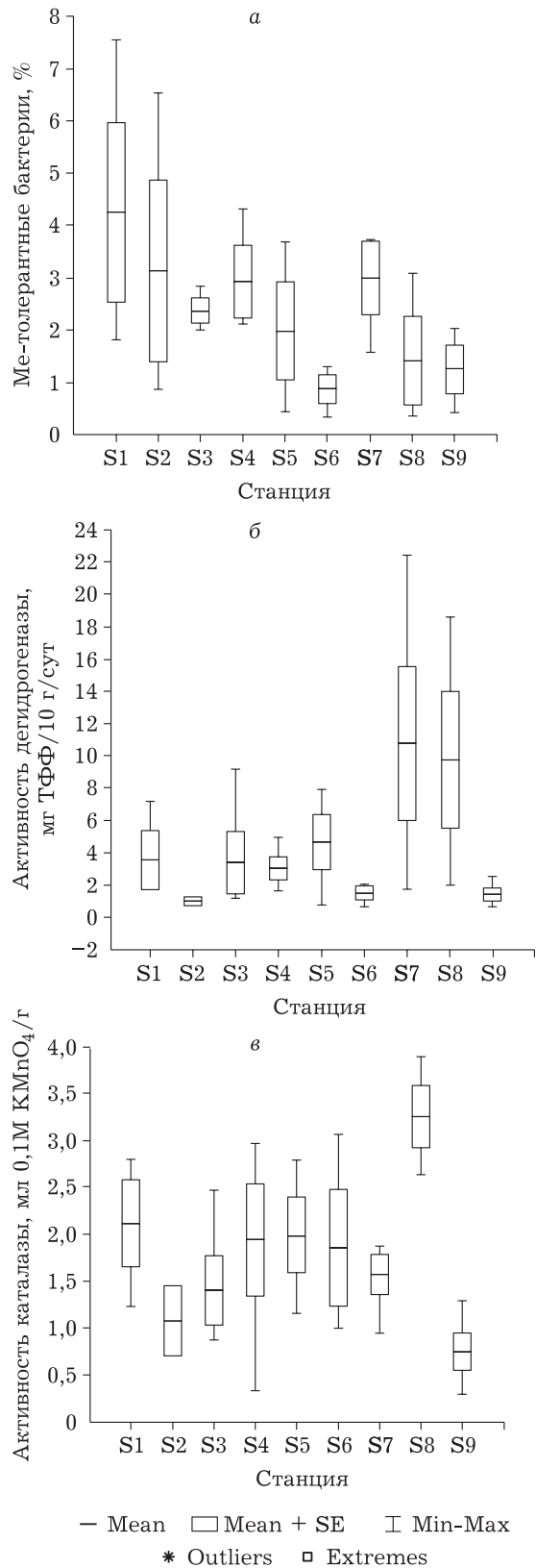


Рис. 3. Численность Ме-толерантных бактерий (а), активность дегидрогеназы (б) и каталазы (в) в донных отложениях восточной части Финского залива

рьировала на разных станциях наблюдения и колебалась в диапазоне от 0,64 до 22,29 мг ТФФ $10 \text{ г}^{-1}\cdot\text{сут}^{-1}$ (рис. 3, б). Донные отложения на ст. S2 (мыс Флотский) северного побережья Финского залива характеризовались минимальной ДА (среднее значение 0,96 мг ТФФ $10 \text{ г}^{-1}\cdot\text{сут}^{-1}$). Наиболее высокая ДА выявлена на станциях южного побережья – S7 (Графская бухта) и S8 (Копорская бухта): 10,75 и 9,87 мг ТФФ $10 \text{ г}^{-1}\cdot\text{сут}^{-1}$ соответственно. В донных отложениях ст. S7 отмечены значительные временные колебания ДА (от 1,74 до 22,29 мг ТФФ $10 \text{ г}^{-1}\cdot\text{сут}^{-1}$).

Каталазная активность (КА) в донных отложениях варьировала в интервале от 0,30 до 3,89 мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$. Донные отложения ст. S8 южного побережья (Копорская бухта) характеризовались наиболее высокими значениями КА ($3,25 \pm 0,35$ мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$), ст. S9 (Лужская губа) – наиболее низкими ($0,75 \pm 0,25$ мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$).

На северном побережье наиболее высокая ($2,12 \pm 0,64$ мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$) и наиболее низкая ($1,08 \pm 0,31$ мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$) КА донных отложений выявлена на станциях S1 и S2 соответственно. В целом по побережью пространственная вариабельность данного показателя, за исключением станций S8 и S9, была невелика (от 1,08 до 2,12 мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$). Наибольшей временной вариабельностью характеризовалась ст. S4 (от 0,30 до 2,91 мл $0,1\text{M KMnO}_4 \text{ г}^{-1}$).

Статистический анализ. В табл. 5 представлены значения рангового коэффициен-

та корреляции Спирмена между изученными химическими, физическими и биологическими переменными. Почти все коэффициенты корреляции между концентрациями металлов были значимыми. Исключение составил свинец, для которого значимая корреляция выявлена только с цинком. Содержание общего углерода (ТОС) коррелировало с активностью каталазы и всех металлов, кроме свинца. Активность дегидрогеназы имела обратную корреляцию с Eh (редокс-потенциал) и N-NH_4 и положительную корреляцию с рН и активностью каталазы.

Результаты РССА показаны на рис. 4. Анализ главных компонент выявил 7 факторов, из которых два первых составили 61,4 % от общей дисперсии (см. рис. 4). Переменные разделились на две группы вдоль оси фактора 1. Первая группа отрицательно коррелировала с фактором 1 и включала большинство изученных физико-химических и биологических показателей (Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, N-NH_4 , ТОС, P_2O_5 , каталазу, дегидрогеназу). Во вторую группу вошли Al, Pb, численность Me-толерантных бактерий, Eh.

Вдоль оси фактора 2 переменные также образовали две группы. Первая группа отрицательно коррелировала с фактором 2 и включала концентрацию Zn, Cd, Al, Pb, Eh и численность Me-толерантных бактерий. Из второй группы только N-NH_4 и рН имели значительную положительную корреляцию с фактором 2. Коэффициенты корреляции между остальными параметрами были близки к нулю.

Т а б л и ц а 5

Значимые ранговые корреляции Спирмена между изученными переменными в поверхностных отложениях восточной части Финского залива

Переменные	Cu	Zn	Cd	Fe	Eh	рН	КА	N-NH_4
Cu		0,75	0,67	0,49	н. д.	н. д.	0,42	н. д.
Zn	0,75		0,64	0,56	н. д.	н. д.	0,48	н. д.
Cd	0,67	0,64		0,52	н. д.	н. д.	0,63	н. д.
Pb	н. д.	0,57	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
Mn	0,67	0,54	0,75	0,53	н. д.	н. д.	0,58	н. д.
КА	0,42	0,48	0,63	0,58	н. д.	н. д.		н. д.
ДА	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	-0,55	0,43	0,48	-0,54
ТОС	0,72	0,63	0,5	0,44	н. д.	н. д.	0,55	н. д.
Водоросли	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.

П р и м е ч а н и е. КА – каталазная активность; ДА – дегидрогеназная активность; ТОС – общий органический углерод; н. д. – недостоверно.

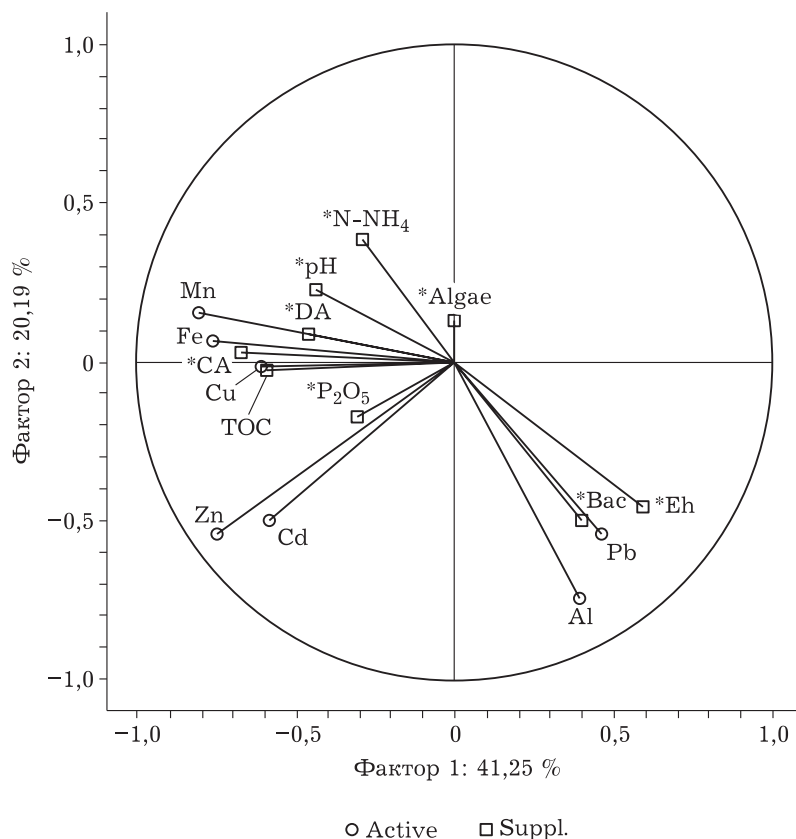


Рис. 4. Классификационный анализ главных компонент (РССА) для физико-химических и биологических параметров донных отложений восточной части Финского залива

ОБСУЖДЕНИЕ

Загрязнение донных отложений. Определение степени загрязненности донных отложений имеет очень большое значение при проведении комплексной оценки состояния экосистем [Berezina et al., 2017]. Результаты исследования показали, что наиболее высокими в донных отложениях были концентрации Al, Fe и Mn, что объясняется природными условиями изучаемого района. Fe и Mn образуют комплексы со взвешенным веществом, а их высокие концентрации в донных отложениях связаны как с поступлением с водами р. Невы, так и с интенсивными процессами осаждения при смешении морских и пресных вод в Финском заливе [Емельянов, Кравцов, 1997; Эглит и др., 2012]

Для оценки степени воздействия донных отложений на бентосные организмы широко используют данные об их химическом составе и токсичности [MacDonald et al., 2000]. Низкий уровень воздействия (Low effect level; LEL) является удобным индикатором такой оценки,

определяющим концентрации загрязняющих веществ, ниже которых воздействие на большинство организмов, обитающих в донных отложениях, не ожидается [Persaud et al., 1993]. В соответствии с показателем LEL к наиболее опасным загрязнителям Финского залива относятся медь и свинец [Polyak et al., 2017]. На ст. S1 (Приморск) концентрация меди превышала LEL более чем в 1,5–2,5 раза (см. табл. 2).

Концентрация свинца превышала LEL на станциях S1 и S5 (Ломоносов, маяк). Концентрация Pb на ст. S2 (мыс Флотский) в 2017 г. достигла уровня серьезного воздействия (Severe effect level), когда концентрация загрязнителя оказывает значимое влияние на бентосные организмы [Persaud et al., 1993]. Несмотря на то что концентрация Pb возросла более чем в 10 раз, это произошло только в 2017 г., предположительно, в результате случайного воздействия. Концентрации Cd и Zn достигли 90 и 60 % от LEL соответственно, причем наиболее высокий уровень загрязнения был характерен для ст. S5 (см. табл. 2).

Полученные данные согласуются с результатами предыдущих исследований, в которых наиболее загрязненной станцией наблюдения был Приморск (S1) [Gubelit et al., 2016; Поляк и др., 2018]. В 2017 г. S5 (Ломоносов) также можно считать станцией наблюдения с наиболее высоким уровнем загрязнения. Резкое увеличение содержания Zn, Cd и Pb в донных отложениях на этом участке может быть связано с пуском в эксплуатацию нового порта Бронка, который находится в непосредственной близости от ст. S5.

Сравнение полученных результатов с данными, характеризующими другие части Финского залива, показывает, что концентрация Cu, Zn, Cd в исследуемом районе ниже, чем в центральной акватории Невской губы и восточной части Финского залива. В то же время концентрация Pb соответствует уровню центральной части [Ryabchuk et al., 2017]. В донных отложениях северного (финского) побережья Финского залива загрязнение металлами находится в том же диапазоне, что и на исследованных станциях наблюдения [Emelyanov et al., 2017].

Сравнение с юго-восточной частью Балтийского моря показывает, что восточная часть Финского залива более загрязнена медью [Remeikaitė-Nikienė et al., 2018]. В то же время концентрация Cd и Zn выше в юго-восточной части Балтийского моря. И в том, и в другом регионе повышенные концентрации металлов связаны с близостью портов – порта Клайпеды на юго-востоке Балтийского моря [Remeikaitė-Nikienė et al., 2018] и портов Высоцк и Бронка в восточной части Финского залива.

Концентрации Cd в исследуемом районе были ниже или находились в том же диапазоне, что и в Каттегате, Кильском заливе, Ботническом и Аландском морях [HELCOM, 2018]. При этом загрязнение свинцом на исследованных станциях по сравнению с Ботническим и Аландским морями более сильное [HELCOM, 2018].

Распределение макроводорослей и содержание металлов в биомассе. В течение последних двух десятилетий в исследуемом районе в летнее время происходило массовое развитие макроводорослей [Bäck et al., 2000; Gubelit, 2015]. Анализ многолетних данных по динамике накопления биомассы макроводорослей свидетельствует об увеличении дисперсии биомассы с максимальными значе-

ниями на ст. S1 (Приморск) в 2014–2017 гг., однако различия с предыдущими годами не были значимыми [Polyak et al., 2017]. Тем не менее в 2014–2015 гг. максимум биомассы достигал $1200 \text{ г сух. массы} \cdot \text{м}^{-2}$, в то время как в 2004–2011 гг. он не превышал $500 \text{ г сух. массы} \cdot \text{м}^{-2}$ [Gubelit, 2015; Gubelit et al., 2016; Поляк и др., 2018].

На других станциях южного побережья резкий рост биомассы отмечен в 2016 г. В Копорской губе среднее значение биомассы на глубине 0,5 м варьировало от 1129 ± 522 (S8, Систо-Палкино) до $4631 \pm 854 \text{ г сух. массы} \cdot \text{м}^{-2}$ (S7, Графская бухта), в то время как в предыдущие годы биомасса на этих двух участках не превышала 718 ± 405 и $500 \pm 180 \text{ г сух. массы} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно [Gubelit, 2015; Gubelit et al., 2016].

В процессе исследований на ст. S1 (Приморск) наблюдались признаки гипоксии [Gubelit et al., 2016; Polyak et al., 2017], сопровождавшие интенсивное развитие макроводорослей, которые образовывали маты до 20 см толщиной. Признаки дефицита кислорода, отмеченные в Копорской губе, проявлялись в различной степени: от незначительной гипоксии, которая наблюдалась под слоем живых водорослей, до ярко выраженной, вызванной разложением массивных водорослевых матов. На ст. S7 (Графская губа) количественная оценка биомассы водорослей была затруднена, так как водоросли находились на разной стадии разложения и образовывали маты толщиной 30 см с сильной гипоксией. Ранее установлено, что в районе исследования климатические факторы (скорость ветра, температура воздуха, индекс NAO) оказывают существенное влияние на рост и распределение биомассы зеленых макроводорослей [Gubelit, 2015]. Это дает основание полагать, что рост биомассы макроводорослей на исследованных станциях может быть вызван как климатическими, так и антропогенными факторами.

Содержание металлов в биомассе водорослей, которое определено на трех станциях наблюдения, отражало степень загрязнения исследуемых станций. В биомассе *C. glomerata* наибольшее содержание металлов было обнаружено на ст. S7, которая характеризовалась наиболее высоким уровнем загрязнения. Сравнение полученных данных с результатами исследований 2012 г. [Gubelit et al., 2016]

показывает, что концентрация металлов в биомассе *Cladophora* на этом участке возросла как минимум в 10 раз для Cd ($<0,05$ в 2012 г. и $0,21 \pm 0,09$ мг·кг⁻¹ 2017 г.) и более чем в 2 раза для Pb ($8,06 \pm 0,5$ в 2012 г. и $19,30 \pm 3,09$ мг·кг⁻¹ в 2017 г.). Возрастание концентрации меди и цинка было незначительным ($9,16 \pm 0,6$ против $13,21 \pm 1,98$ мг·кг⁻¹ для Cu и $40,85 \pm 0,4$ против $53,23 \pm 10,64$ мг·кг⁻¹ для Zn). Увеличение содержания металлов в биомассе водорослей может быть вызвано усилением антропогенного воздействия в связи со строительством нового порта Бронка.

Благодаря высокому содержанию различных полисахаридов в клеточной стенке, водоросли обладают способностью адсорбировать ионы металлов [Zbikowski et al., 2007]. Концентрации металлов в биомассе *C. glomerata* превышали значения, выявленные на севере Балтики [Lill et al., 2012], и находились в том же диапазоне, что и концентрации, обнаруженные в биомассе кладофоры на юге Балтийского моря, в Гданьском и Вислинском заливах [Zbikowski, 2011]. Концентрации Cu и Pb в водорослях *Ulva* sp. были в несколько раз выше, чем в водорослях Гданьского и Вислинского заливов [Zbikowski, 2011].

Наиболее высокими оказались концентрации металлов в биомассе *F. vesiculosus*. По сравнению с *F. vesiculosus* латвийского побережья Балтийского моря [Balina et al., 2016] концентрация Zn в биомассе водорослей была такой же, а Pb и Cu – значительно ниже. Необходимо учитывать, что, помимо высокой способности бурых водорослей адсорбировать металлы [Wei et al., 2013], *F. vesiculosus* является многолетним видом, и содержание металлов в его тканях может зависеть от возраста образца. Можно предположить, что именно по этой причине быстрорастущие виды являются более подходящими индикаторами загрязнения металлами.

Влияние водорослевых матов на донные отложения. Ранее были опубликованы данные, указывающие на повышенную концентрацию металлов в ДО на станциях наблюдения, ежегодно подвергающихся воздействию “зеленых приливов” [Gubelit et al., 2016]. Это позволило предположить, что массивные водорослевые маты могут усиливать загрязнение ДО металлами вследствие гипоксии и выде-

ления накопленных металлов из водорослевой биомассы. В данной работе определяли содержание металлов в ДО под сплошным слоем водорослей и на “чистых” участках дна, где водоросли отсутствовали.

Практически во всех случаях содержание металлов в ДО под слоем водорослей было выше, чем на “чистых” участках. На ст. S8 концентрации металлов значительно различались. На ст. S7 разница была незначительной, что можно объяснить ежегодным воздействием на эту часть побережья разлагающейся биомассы водорослей. Кроме того, при отборе проб ДО, которые выглядели “чистыми”, были обнаружены следы разложения водорослей, которые могли оказать влияние на содержание металлов.

Определив концентрацию металлов в водорослях и биомассе, можно оценить их вклад в загрязнение на квадратный метр прибрежной зоны. Эту нагрузку мы назвали “дополнительной”. Поскольку скопления водорослей на берегу обычно подвижны, учитывали те участки побережья, которые закрыты от воздействия прибоя и где ежегодно происходит накопление биомассы водорослей, например на ст. S7.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что “дополнительная” нагрузка по металлам отличалась в разные годы и зависела от того, насколько благоприятны были условия для роста и развития водорослей. В годы с низкой концентрацией биомассы водорослей (2014 и 2017 гг.) “дополнительная” нагрузка была незначительной и достигала $0,3 \pm 0,7$ мг·м⁻² Cu, $6,6 \pm 11,7$ мг·м⁻² Zn, $0,025 \pm 0,04$ мг·м⁻² Cd и $2,41 \pm 4,25$ мг·м⁻² Pb.

В условиях, благоприятных для роста макроводорослей, “дополнительная” нагрузка может значительно возрасти. В 2016 г. она достигла 61 мг Cu, 246,5 мг Zn, 0,97 мг Cd и 89,4 мг Pb на 1 м² побережья. Учитывая весь комплекс биогеохимических процессов на границе ДО и воды, в том числе гипоксию, вызванную водорослями, и тот факт, что во время разложения водорослей металлы поступают в воду, а также в придонный слой, трудно предсказать, какая часть из них попадет в донные отложения. Однако можно предположить, что увеличение частоты “зеленых приливов”, вызванное как естественными причинами, так и антропогенным воздействием, уже в ближай-

шем будущем может привести к дополнительному загрязнению прибрежной зоны металлами и биогенными соединениями.

Ме-толерантные бактерии и ферментативная активность ДО. Для оценки состояния прибрежной экосистемы восточной части Финского залива наряду с изучением различных природных и антропогенных факторов определены микробиологические характеристики ДО. Загрязнение ДО металлами может оказать значительное влияние на характер протекания биогеохимических процессов, которые реализуются за счет жизнедеятельности микроорганизмов. Комплексный анализ микробиологических показателей является важной составляющей при исследовании устойчивости прибрежных экосистем к антропогенному воздействию [Caruso et al., 2013a].

Метод микробной индикации основан на выявлении степени доминирования микроорганизмов, которые толерантны к токсичным соединениям или обладают способностью к их биодegradации [Ryan et al., 2005; Rathnayake et al., 2009; Kasar, 2015]. Распределение Ме-толерантных бактерий в донных отложениях прибрежной зоны восточной части Финского залива было неоднородным. Наиболее высокий уровень толерантности к металлам выявлен в образцах северного побережья. Максимальная относительная численность Ме-толерантных бактерий (ст. S1) превышала минимальную (ст. S6) в 20 раз.

В прибрежной зоне микробный метаболизм отражает изменения условий окружающей среды и адаптацию гетеротрофных бактерий к загрязнению донных отложений [Caruso et al., 2013b]. Микроорганизмы отличаются высокой скоростью роста, кроме того, они проявляют чувствительность к самым незначительным концентрациям поллютантов, к любым изменениям окружающей среды [Paerl et al., 2003; Sun et al., 2012]. Микроорганизмы играют решающую роль в круговороте питательных веществ и являются продуцентами большей части биомассы в водных экосистемах [del Giorgio, Cole, 1998]. Высокая численность Ме-толерантных бактерий может быть следствием загрязнения донных отложений металлами и свидетельствует о потенциальной способности сообщества донных микроорганизмов к детоксикации поллютантов.

Значительная вариабельность характерна не только для численности Ме-толерантных бактерий, но и для другого микробиологического показателя – дегидрогеназной активности ДО. Известно, что в загрязненных водоемах металлы оказывают на микробное сообщество селективное действие, которое проявляется в отборе устойчивых популяций и снижении ферментативной активности донных отложений [Jose et al., 2011]. Пространственная вариабельность ферментативной активности коррелировала с изменчивостью природных и антропогенных факторов, характерных для донных отложений прибрежной зоны восточной части Финского залива. Чувствительность показателя дегидрогеназной активности к изменению условий окружающей среды известна и для многих других водных и почвенных экосистем [Mosher et al., 2006; Pratt et al., 2012; Polyak et al., 2018].

В донных отложениях на станциях S2, S6 и S9 дегидрогеназная активность очень низкая. Наиболее высокий уровень ДА выявлен на станциях S7 и S8, в то время как на ряде станций наблюдения (S1, S3, S4 и S5) дегидрогеназная активность сохранялась на постоянном уровне на протяжении всего периода исследования, активность фермента на станциях S7 и S8 отличалась значительной вариабельностью. Учитывая высокую чувствительность дегидрогеназной активности к загрязнению металлами [Filimon et al., 2013], изменчивость данного показателя в ДО отдельных станций во времени может указывать на различный уровень и непостоянные источники загрязнения на протяжении исследуемого периода.

Каталаза играет важную роль в защите клеточных белков и мембран от повреждений. Она катализирует реакцию разложения перекиси водорода до воды и молекулярного кислорода, тем самым защищая клетки от разрушения активными формами кислорода [Yao et al., 2006]. Наиболее высокие значения каталазной активности наблюдались в донных отложениях ст. S8 в 2014 г., наименьшие – на ст. S9 в 2016 г. Несмотря на то что уровень КА отражал гетерогенный характер пространственного распределения данного показателя, его вариабельность по сравнению с ДА была не так значительна, что указывает на меньшую чувствительность к изменениям, происходящим в ДО прибреж-

ной зоны восточной части Финского залива. Аналогичные результаты получены при изучении активности каталазы в почве [Hu et al., 2013]. На основании измерения показателя ЕС₅₀ авторы установили, что каталаза менее чувствительна к загрязнению почвы металлами по сравнению с другими ферментами.

Полученные результаты свидетельствуют о широкой пространственной вариабельности ферментативной активности ДО, зависящей от условий окружающей среды. Загрязнение ДО вызывает отклик микробного сообщества, который проявляется в изменении ферментативной активности. Данные об активности донных микроорганизмов могут быть использованы для выявления особенностей разложения органического вещества, окислительно-восстановительных условий и уровня антропогенной нагрузки на прибрежную зону.

Статистический анализ. Положительная корреляция между концентрациями различных металлов в ДО отражает процессы флокуляции, которые могут усиливаться в результате загрязнения, когда взвешенные вещества, поступаая с речными водами, смешиваются с солеными водами [Karbassi et al., 2013]. Положительная корреляция металлов с ТОС проявляется как следствие сродства металлов к органическому веществу [Zalewska et al., 2015]. Положительная корреляция Pb с Zn может свидетельствовать о том, что эти металлы происходят из одних и тех же антропогенных источников вдоль побережья.

На графике РССА показаны два фактора с наибольшим вкладом в распределение переменных. Первый фактор, в соответствии с группирующими переменными и определенными корреляциями между ними, отражает влияние речного стока и расстояния от устья реки. В основе этого предположения лежит высокий уровень отрицательной корреляции фактора 1 с Mn и Fe, которые поступают в Финский залив с речными водами [Емельянов, Кравцов, 1997; Эглит и др., 2012]. С железом и марганцем коррелирует медь, которая обычно рассматривается как металл, поступающий с загрязненными водами р. Невы.

Высокие концентрации свинца, положительно коррелирующие с фактором 1, обнаружены на самых отдаленных участках, где влияние речного стока было слабым,

что по-видимому, объясняется влиянием портов Высоцк и Усть-Луга, которые расположены рядом с наиболее отдаленными станциями в Приморске, Лужской и Копорской губах. Первая группа переменных, отрицательно коррелирующая с фактором 1, включает Fe, Mn и ТОС (см. рис. 4) и может отражать процессы флокуляции, сопровождающиеся образованием органических комплексов [Emelyanov et al., 2015; Zalewska et al., 2015].

Корреляция большинства металлов с Fe и Mn свидетельствует о том, что в ДО оксиды и гидроксиды железа и марганца являются переносчиками других металлов [Zalewska et al., 2015]. В то же время ферментативная активность донных отложений отрицательно коррелирует со свинцом. Свинец и кадмий рассматриваются как металлы, связанные с антропогенным воздействием [Prego et al., 1999]. Наличие данной отрицательной корреляции, а также положительная корреляция свинца и численности Me-толерантных бактерий отражают чувствительность показателя активности донных микроорганизмов к загрязнению и их селекцию при антропогенном воздействии.

Цинк, кадмий и свинец положительно коррелировали с алюминием. Алюминий обычно рассматривают как металл литогенного (естественного) происхождения, поскольку он относится к обычным элементам в исходных горных породах [Levei et al., 2014]. Можно предположить, что данная зависимость объясняется активными строительными работами вдоль берега с выемкой грунта и земляными работами в исследуемом районе. Следует отметить, что поступление металлов может быть связано и со строительством нового порта Бронка и увеличением судоходства в Санкт-Петербурге. Поступление наземного материала в результате инженерных работ ассоциируется и с фактором 2, который имеет высокую отрицательную корреляцию с Al.

Таким образом, основные источники загрязнения Zn, Cd и Pb в изучаемой прибрежной зоне, вероятно, связаны с активными инженерно-строительными работами вдоль побережья и строительством новых портов, которые интенсивно проводились в Финском заливе в течение последнего десятилетия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования распределения металлов в донных отложениях вдоль побережья восточной части Финского залива выявили достоверные изменения в концентрации металлов, отражающие влияние источников антропогенного загрязнения, таких как порт Высоцк и новый порт Бронка.

Концентрации металлов в ДО под водорослевыми матами достоверно выше, что свидетельствует об усилении загрязнения поверхностных ДО вследствие гипоксии, создаваемой водорослями, и выхода металлов, аккумулированных в биомассе и глубинных слоях ДО. Биомасса макроводорослей на исследуемых станциях превышала средние значения, зафиксированные в предыдущих долгосрочных мониторинговых исследованиях. Эти вариации могут быть связаны с изменением климатических условий [Gubelit, 2015]. Принимая во внимание глобальное изменение климата и результаты нашего исследования, можно заключить, что продолжительное цветение макроводорослей в дальнейшем может вызвать значительное дополнительное поступление металлов и других элементов в прибрежную зону, что, в свою очередь, приведет к повышенному загрязнению донных отложений.

Исследования поддержаны государственной исследовательской темой ЗИН РАН № АААА-А19-119020690091-0, государственной исследовательской темой НИЦЭБ РАН № 0241-2019-0018 и международной программой трехстороннего сотрудничества между Финляндией, Россией и Эстонией “Год Финского залива 2014” (координатор – Финский институт окружающей среды SYKE).

ЛИТЕРАТУРА

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. 488 с.
Емельянов Е. М., Кравцов В. А. Переходные и тяжелые металлы в водах Финского залива. Проблемы исследования и математического моделирования экосистемы Балтийского моря. Вып. 5. Экосистемные модели. Оценка современного состояния Финского залива. Ч. II. СПб.: Гидрометеиздат, 1997. С. 329–321.
Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. Методы изучения водных микроорганизмов. М.: Наука, 1989. 286 с.
Остов И. М. Характерные особенности гидрологического и гидрохимического режима Финского залива как основа его рыбохозяйственного освоения // Изв. Гос. НИИ озерн. и речн. рыбн. х-ва. 1971. Т. 76. С. 18–45.

Поляк Ю. М., Губелит Ю. И., Шигаева Т. Д., Бакина Л. Г., Кудрявцева В. А., Дембска Г., Пазиковска-Сапота Г. Мониторинг Финского залива Балтийского моря: влияние антропогенных факторов на биогеохимические процессы в прибрежной зоне // Пробл. экол. мониторинга и моделирования экосистем. 2018. Т. XXIX, № 2. С. 99–117.
Рыбалко А. Е., Федорова Н. К. Донные отложения эстуария реки Невы и их загрязнения под влиянием антропогенных процессов // Экосистема эстуария реки Невы: биологическое разнообразие и экологические проблемы / ред. А. Ф. Алимова, С. М. Голубкова. М.: Т-во науч. изд. КМК, 2008. С. 39–58.
Хазиев Ф. Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.
Цыбань А. В. (ред.) Руководство по методам биологического анализа морской воды и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 191 с.
Элит А. А., Орлова Н. В., Остриков К. В., Власов А. В., Скворцов В. М., Мурашко И. И., Силина Н. И., Попов В. Л., Куприянов И. Б., Стулов Ф. Н. Состояние окружающей среды в Ленинградской области. Комитет природных ресурсов Ленинградской области. Л., 2012. 320 с.
Balina K., Romagnoli F., Blumberga D. Chemical composition and potential use of *Fucus vesiculosus* from Gulf of Riga // Energy Procedia. 2016. Vol. 95. P. 43–49.
Berezina N. A., Golubkov S. M., Gubelit J. I. Grazing effects of alien amphipods on macroalgae in the littoral zone of the Neva Estuary (eastern Gulf of Finland, Baltic Sea) // Oceanol. Hydrobiol. Stud. 2005. Vol. 34. P. 63–82.
Berezina N. A., Gubelit Yu. I., Polyak Yu. M., Sharov A. N., Kudryavtseva V. A., Lubimtsev V. A., Petukhov V. A., Shigaeva T. D. An integrated approach to the assessment of the eastern Gulf of Finland health: A case study of coastal habitats // J. Mar. Sys. 2017. Vol. 171. P. 159–171.
Bäck S., Lehvo A., Blomster J. Mass occurrence of the unattached Enteromorpha intestinalis on the Finnish Baltic coast // Ann. Bot. Fennici. 2000. Vol. 37. P. 155–161.
Caruso G., Azzaro F., la Ferla R., de Pasquale F., Raffa F., Decembrini F. Microbial enzymatic activities and prokaryotic abundance in the upwelling system of the Straits of Messina (Sicily): distribution, dynamics and biogeochemical considerations // Adv. Oceanogr. Limnol. 2013a. Vol. 4 (1). P. 43–69.
Caruso G., Azzaro F., Azzaro M., Decembrini F., Ferla R. L., Maimone G., de Pasquale F., Monticelli L. S., Zaccone R., Zappala G., Leonardi M. Environmental variability in a transitional Mediterranean system (Olivierie Tindari, Italy): focusing on the response of microbial activities and prokaryotic abundance. Estuar. Coast. Shelf // Sci. 2013b. Vol. 135. P. 158–170.
Cloern J. E. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem // Mar. Ecol. Progr. Ser. 2001. Vol. 210. P. 223–253.
del Giorgio P. A., Cole J. J. Bacterial growth efficiency in natural aquatic ecosystems // Annu. Rev. Ecol. Syst. 1998. Vol. 29. P. 503–541.
Emelyanov E. M., Gulbinskas S., Suzdalev S. Biogenic component sand trace elements in the sediments of river mouths and accumulation areas of the Curonian Lagoon (south-eastern Baltic Sea) // Baltica. 2015. Vol. 28 (2). P. 151–162.

- Emelyanov E., Vallius H., Kravtsov V. Heavy metals in sediments of the Gulf of Finland: a review // *Baltica*. 2017. Vol. 30 (1). P. 47–54.
- Filimon M. N., Nica D. V., Ostafe V., Bordean D.-M., Borozan A. B., Vlad D. C., Popescu R. Use of enzymatic tools for biomonitoring inorganic pollution in aquatic sediments: a case study (Bor, Serbia) // *Chem. Cent. J.* 2013. Vol. 7. P. 59.
- Golubkov S. M., Berezina N. A., Gubelit Yu. I., Demchuk A. S., Golubkov M. S., Tiunov A. V. A relative contribution of carbon from green tide algae *Cladophora lomerata* and *Ulva intestinalis* in the coastal food webs in the Neva Estuary (Baltic Sea) // *Mar. Poll. Bull.* 2018. Vol. 126. P. 43–50.
- Gubelit Yu. I. Climatic impact on community of filamentous macroalgae in the Neva estuary (eastern Baltic Sea) // *Mar. Poll. Bull.* 2015. Vol. 91. P. 166–172.
- Gubelit Yu., Polyak Yu., Dembska G., Pazikowska-Sapota G., Zegarowski L., Kochura D., Krivorotov D., Podgornaya E., Burova O., Maazouzi Ch. Nutrient and metal pollution of the eastern Gulf of Finland coastline: Sediments, macroalgae, microbiota // *Sci. Total Environment*. 2016. Vol. 550. P. 806–819.
- HELCOM core indicator report. 2018. 30 P. ISSN: 2343–2543
- Hu B., Liang D., Liu J., Xie J. Ecotoxicological effects of Cu and Se combined pollution on soil enzyme activities in planted and unplanted soil // *Environ. Toxicol. Chem.* 2013. Vol. 32. P. 1109–1116.
- Jose J., Giridhar R., Anas A., Loka Bharathi P. A., Nair S. Heavy metal pollution exerts reduction/adaptation in the diversity and enzyme expression profile of heterotrophic bacteria in Cochin estuary, India // *Environ. Pollut.* 2011. Vol. 159. P. 2775–2780.
- Kacar A. Investigation of heavy metal-resistant sediment bacteria and some water quality parameters: A case study of Lake Bafa (Turkey) // *Int. J. Environ. Res.* 2015. Vol. 9 (3). P. 813–822.
- Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A., Lezhnev A. E., Nosenko S. V., Zolotareva N. I., Moskvitina I. R. Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects // *Inorg. Mater.* 2008. Vol. 44 (14). P. 1491–1500.
- Karbassi A. R., Bassam S., Ardestani M. Flocculation of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn during estuarine mixing (Caspian Sea) // *Int. J. Environ. Res.* 2013. Vol. 7 (4). P. 917–924.
- Korzun A., Nagornova N., Oblomkova N., Saukkoripi J., Salminen E. HELCOM 2014, BASE project 2012–2014: Assessment and quantification of nutrient loads to the Baltic Sea from Leningrad Oblast and transboundary rivers, and the evaluation of their sources // *Baltic Marine Environment Protection Commission HELCOM*. 2014. 126 p.
- Lenzi M., Gennaro P., Mercatali I., Persia E., Solari D., Porrello S. Physico-chemical and nutrient variable stratifications in the water column and in macroalgal thalli as a result of high biomass mats in a non-tidal shallow-water lagoon // *Mar. Pollut. Bull.* 2013. Vol. 75. P. 98–104.
- Levei E., Ponta M., Senila M., Miclean M., Frentiu T. Assessment of contamination and origin of metals in mining affected river sediments: a case study of the Aries River catchment, Romania // *J. Serb. Chem. Soc.* 2014. Vol. 79 (8). P. 1019–1036.
- 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. Vol. 414. P. 646–652.
- MacDonald D. D., Ingersoll C. G., Berger T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2000. Vol. 39. P. 20–31.
- Mosher J. J., Findlay R. H., Johnston C. G. Physical and chemical factors affecting microbial biomass and activity in contaminated subsurface riverine sediments // *Can. J. Microbiol.* 2006. Vol. 52. P. 397–403.
- Paerl H. W., Dyble J., Moisaner P. H., Noble R. T., Piehler M. F., Pinckney J. L., Steppe T. F., Twomey L., Valdes L. M. Microbial indicators of aquatic ecosystem change: current applications to eutrophication studies // *FEMS*. 2003. Vol. 46. P. 233–246.
- Persaud D., Jaagumagi R., Hayton A. Guidelines for protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment. Toronto. 1993. 27 p.
- Polyak Y. M., Bakina L. G., Chugunova M. V., Mayachkina N. V., Gerasimov A. O., Bure V. M. Effect of remediation strategies on biological activity of oil-contaminated soil – A field study // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018. Vol. 126. P. 57–68.
- Polyak Y. M., Medvedeva N. G., Gubelit Y. I., Dembska G., Zegarowski L., Sapota G. Microbial population changes in the polluted coastal sediments of the Gulf of Finland, Baltic Sea, in: *Baltic International Symposium (BAL TIC)*. 2014 IEEE/OES, P. 1–5. DOI: 10.1109/BAL TIC.2014.6887831
- Polyak Y., Shigaeva T., Gubelit Y., Bakina L., Kudryavtseva V., Polyak M. Sediment microbial activity and its relation to environmental variables along the eastern Gulf of Finland coastline // *J. Mar. Sys.* 2017. Vol. 171. P. 101–110.
- Pratt B., Riesen R., Johnston C. G. PLFA Analyses of microbial communities associated with PAH-contaminated riverbank sediment // *Microb. Ecol.* 2012. Vol. 64. P. 680–691.
- Prego R., Belzunce Segarra M. J., Helios-Rybicka E., Barciela M. C. Cadmium, manganese, nickel and lead contents in surface sediments of the lower Ulla River and its estuary (northwest Spain) // *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.* 1999. Vol. 15 (1–4). P. 495–500.
- Rathnayake V. N., Megharaj M., Bolan N., Naidu R. Tolerance of heavy metals by gram positive soil bacteria // *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 2009. Vol. 53. P. 1185–1189.
- Remeikaitė-Nikienė N., Garnaga-Budrė G., Lujanienė G., Jokšas K., Stankevičius A., Malejevas V., Barisevičiūtė R. Distribution of metals and extent of contamination in sediments from the south-eastern Baltic Sea (Lithuanian zone) // *Oceanologia*. 2018. Vol. 60. P. 193–206.
- Ryabchuk D., Vallius H., Zhamoida V., Kotilainen A. T., Rybalko A., Malysheva N., Deryugina N., Sukhacheva L. Pollution history of Neva Bay bottom sediments (eastern Gulf of Finland, Baltic Sea) // *Baltica*. 2017. Vol. 30 (1). P. 31–46.
- Ryan R., Ryan D., Dowling D. Multiple metal resistant transferable phenotypes in bacteria as indicators of soil contamination with heavy metals // *J. Soils Sediments*. 2005. Vol. 5 (2). P. 95–100.
- Sun M. Y., Dafforn K. A., Brown M. V., Johnston E. L. Bacterial communities are sensitive indicators of contaminant stress // *Mar. Pollut. Bull.* 2012. Vol. 64 (5). P. 1029–1038.

- Telesh I. V., Golubkov S. M., Alimov A. F. The Neva Estuary ecosystem // *Ecology of Baltic Coastal Waters* / Ed. U. Schiewer. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. P. 259–284.
- Valiela I., McClelland J., Hauxwell J., Behr P. J., Hersh D., Foreman K. Macroalgal blooms in shallow estuaries: controls and ecophysiological and ecosystem consequences // *Limnol. Oceanogr.* 1997. Vol. 42. P. 1105–1118.
- Wei N., Quarterman J., Jin Y.-S. Marine macroalgae: an untapped resource of producing fuels and chemicals // *Trends Biotechnol.* 2013. Vol. 31. P. 70–77.
- Yao X. H., Min H., Lu Z. H., Yuan H. Influence of acetamidrid on soil enzymatic activities and respiration // *Eur. J. Soil. Biol.* 2006. Vol. 42. P. 120–126.
- Zalewska T., Woron J., Danowska B., Suplińska M. Temporal changes in Hg, Pb, Cd and Zn environmental concentrations in the southern Baltic Sea sediments dated with 210Pb method // *Oceanologia.* 2015. Vol. 57 (1). P. 32–43.
- Zbikowski R., Szefer P., Latala A. Comparison of green algae *Cladophora* sp. and *Enteromorpha* sp. as potential biomonitors of chemical elements in the southern Baltic. *Sci // Total Environ.* 2007. Vol. 387. P. 320–332.
- Zbikowski R. Use of artificial neural networks to identify the origin of green macroalgae. *Estuar. Coast // Shelf Sci.* 2011. Vol. 94. P. 138–143.

Can the “green tides” affect the metal distribution in the coastal sediments? A case study in the eastern Gulf of Finland, Baltic Sea

Yu. I. GUBELIT¹, Yu. M. POLYAK^{2, 3}, T. D. SHIGAEVA², L. G. BAKINA², V. A. KUDRYAVTSEVA²

¹*Zoological Institute of RAS
199034, Saint-Petersburg, Universitetskaya emb., 1
E-mail: gubelit@list.ru*

²*Saint-Petersburg Scientific Research Center for Ecological Safety of RAS
197110, St. Petersburg, Korpurnaya str., 18*

³*Saint-Petersburg State University
199034, Saint-Petersburg, Universitetskaya emb., 7/9*

Our study has been conducted along the coastline of the eastern Gulf of Finland for three years. It had been shown that accumulation of algal biomass caused by the “green tide” events significantly influenced the metal distribution in the surface sediments. Metal concentrations differed significantly under algal mats and at the sites, which were free of algae. Our study showed significant changes in metal concentrations (Zn, Cd and Pb) along the coast in study years, which, in our opinion, reflect influence of the ports Vysotsk and a new one – Bronka. Principal component and classification analysis extracted two main factors, which can be interpreted as a factors related to the distance from a river mouth and to the input from the new anthropogenic sources. Taking into account a global climate change and the results of our study, we may conclude that in the future extended macroalgal blooms may provoke intense sediment contamination by organic matter and associated metals.

Key words: “green tides”, metal distribution, microbial activity, green macroalgae, Baltic Sea, sediments.