

Принцип лимитирующих факторов применительно к накоплению металлов водорослями

Елена Николаевна Чернова

Тихоокеанский институт географии ДВО РАН,

ул. Радио, 7, Владивосток, 690041, Россия

E-mail: elena@tigdvo.ru

Получена 18 августа 2022 г.; принята к публикации 22 февраля 2023 г.

Аннотация. На основании литературных и собственных данных обсуждаются случаи и возможные причины отсутствия выраженной связи между содержанием металлов в среде и морских водорослях. Прямая пропорциональная зависимость между этими величинами выявляется только при повышенных концентрациях металла в среде.

Ключевые слова: лимитирующие факторы, концентрации металлов, водоросли, константа накопления.

The principle of limiting factors as applied to the accumulation of metals by algae

Elena N. Chernova

Pacific Geographical Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,

Radio St., 7, Vladivostok, 690041, Russian Federation

E-mail: elena@tigdvo.ru

Received 18 August 2022; accepted 22 February 2023

Abstract. Cases and possible reasons for the absence of an evident relationship between the content of metals in the environment and seaweeds are discussed based on the literature and original data. A direct proportional relationship between these parameters comes to light only at elevated environmental metal concentrations.

Keywords: limiting environmental factors, metal concentrations, algae, bioaccumulation factor.

Введение

Известно, что водные организмы усваивают соединения металлов в растворенной форме не только алиментарно в процессе питания, но и парентерально, из среды (вода, донные осадки) путем адсорбции и биоаккумуляции через внешние покровы; причем микро- и макроводоросли получают металлы исключительно последними способами (Sunda, Hantsman 1996, 1998). Итоговая концентрация металлов в тканях водных организмов формируется пропорционально содержанию в среде, с учетом усвояемости из пищи, потерь при выведении и снижении концентрации в ходе роста и увеличения биомассы организма (Поликарпов, Егоров 1986; Wang, Dei 1999; Reinfelder et al. 1997). Между содержанием элементов в среде и организмах в ходе многочисленных экспериментов (Егоров, Кулебакина 1987; Wang et al. 1996; Wang, Dei 1999; Егоров и др. 2013) и натуральных исследований (Bryan, Hummerstone 1973; Но 1990; Chakraborty et al. 2014) установлено наличие положительной линейной связи. На наличии этой связи и высокой способности организмов к биоконцентрированию (в 10^2 – 10^6 раз) основан метод биомониторинга состояния природной среды, позволяющий вычислить коэффициенты накопления элементов для расчета неизвестных концентраций (например, в воде) с использованием известных (например, в водорослях) (Патин, Морозов 1981; Wang, Dei 1999; Zalewska, Danowska 2017).

Однако рассчитать коэффициенты накопления не всегда оказывается возможным, поскольку в ряде случаев в природных условиях зависимости между содержанием металлов в среде и организмах не наблюдается (Leal et al. 1997; Поповичев, Егоров 2009; Demina et al. 2013; Szefer et al. 2006 и др.), что объясняется узким диапазоном изменчивости концентраций металла в обследованной акватории (Luoma et al. 1982; Yip et al. 2002; DeForest et al. 2007). Обычно отсутствие связи между содержанием металлов в среде и организмах имеет место в акваториях с невысоким содержанием микроэлементов в среде (Chernova, Shulkin 2019).

Цель данной работы – на основании литературных и собственных данных проанализировать причины зарегистрированных случаев отсутствия выраженной связи между содержанием металлов в водорослях-макрофитах и среде.

Материал и методы

Материалом послужили данные по содержанию Fe, Mn, Zn, Cu и Cd в воде и бурых водорослях макрофитах из прибрежных акваторий западной части Японского моря вдоль побережья Приморского края, полученные в 1987 и 2017 гг., а также литературные данные, в которых одновременно изучалось содержание металлов в макрофитах (бурых, красных и зеленых водорослях) и в воде.

Для выполнения данного исследования изучались четыре массовых вида водорослей с 17 станций (рис. 1) – *Stephanocystis crassipes* (Mertens ex Turner) Draisma, Ballesteros, F. Rousseau et T. Thibaut (с 16 станций), *Saccarina japonica* (Areschoug) C. E. Lane, C. Mayes, Druehl et G. W. Saunders (с 15 станций), *Silvetia babingtonii* (Harv.) T. O. Serrao, S. M. Cho, Boo et Brawley (с 10 станций) и *Fucus evanescens* (C. Agardh) (с 5 станций). Водоросли и воду отбирали в летний период легководолазным методом с глубины 1–2 м. После сбора водоросли тщательно отмывали водой с места сбора, помещали в полиэтиленовые пакеты и доставляли в лабораторию. Затем высушивали при температуре 85 °С в сушильном шкафу между листами фильтровальной бумаги, избегая соприкосновения с металлическими частями; тщательно очищали от обрастаний и упаковывали в чистые бумажные пакеты для хранения. Измельченные в агатовой ступке ткани водорослей (объединенная проба – 3–5 экземпляров с одной станции сбора) минерализовали концентрированной HNO₃ марки ОСЧ с подогревом на плитке в вытяжном шкафу в трех повторностях.

Пробы воды отбирались в пластиковые канистры, помещались в полиэтиленовую емкость, доставлялись на борт судна. В день отбора пробы воды фильтровали с помощью вакуумного насоса через мембранный фильтр (Millipore Durapore) 0.45 мкм. Отфильтрованную воду с микроэлементами концентрировали в 100 раз жидкостной экстракцией в системе диэтилдитиокарбаминат–Na–хлороформ.

Содержание металлов (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd) в пробах определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Nippon Jarrel Ash AA-780 и Shimadzu 180–70 в пламени ацетилена. Степень извлечения растворенных ионных форм металлов после концентрирования неоднократно проверялась экспериментально методом «введено-найдено» и составляла 85–95%. Корректность определения концентраций металлов в образцах воды и водорослей контролировали холостыми опытами, методом «введено-найдено» и анализом стандартных образцов биологических материалов NIES9, CRMs, Япония (Sargasso). Ошибка измерения – в пределах 7–10%.

Для построения уравнений регрессии, коэффициентов корреляции, использовали EXCEL.



Рис. 1. Расположение мест отбора водорослей вдоль западного побережья Японского моря (Приморский край, Россия).

Fig. 1. Location of algae sampling sites along the western coast of the Sea of Japan (Primorsky Krai, Russia).

Результаты и обсуждение

На станциях сбора проб в Японском море (рис. 1), где имеются данные по химическому составу водорослей и воды, положительная линейная зависимость содержания металлов в водорослях от их концентрации в воде для Fe, Mn, Cu, Cd не наблюдается. Облако не коррелирующих между собой значений находится в области низких концентраций металла, как в воде, так и в водорослях (рис. 2, 3). Исключение составляет Zn. На рисунке 3 (В, Е) представлен график связи между содержанием растворенного цинка в воде и в водорослях. Эта зависимость появляется благодаря наличию в выборке нескольких станций, загрязненных цинком, в связи с добычей и обогащением свинцово-цинковых руд в окрестностях б. Рудная (Шулькин и др. 2003; Shulkin et al. 2015). При исключении загрязненных точек из выборки станций зависимость содержания металла в водорослях от его концентрации в воде не проявляется (рис. 3В, 3Е, врезки). Аналогичная ситуация наблюдалась при накоплении Pb, Cu, Cd бурой водорослью *Padina pavonica* (Linnaeus) Thivy (Schintu et al. 2010), у которой зависимость содержания элементов в талломах от их концентрации в воде проявлялась лишь в связи с наличием станции, загрязненной дренажными водами свинцово-цинковой шахты.

В таблице 1 показано, что на тех станциях, где есть данные по химическому составу водорослей и воды, содержание Cu и Mn в воде имеет фоновые для данного района значения (Шулькин, 2004; Шулькин и др., 2013). Наибольшие

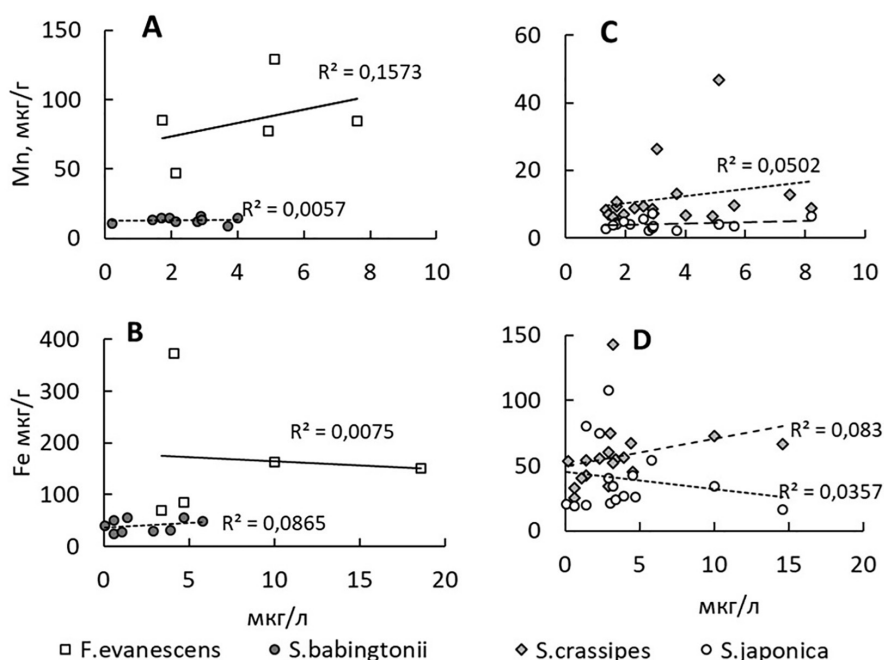


Рис. 2. Содержание растворенных Fe (B, D) и Mn (A, C) в воде и в водорослях *Fucus evanescens* и *Silvetia babingtonii* (A, B) и *Saccharina japonica* и *Stephanocystis crassipes* (C, D) из прибрежных вод Японского моря.

Fig. 2. Fe (B, D) and Mn (A, C) concentration in water (axis X, µg/l) and *Fucus evanescens* and *Silvetia babingtonii* (A, B) (axis Y, µg/g) and *Saccharina japonica* and *Stephanocystis crassipes* (C, D) from the coastal waters of the Sea of Japan.

из зарегистрированных концентраций растворенных Fe и Zn превышают местный природный фон в 2 и 10 раз, соответственно (табл. 1). Содержание растворенного Cd превышает этот фон на всех станциях сбора 1987 г., что, по-видимому, обусловлено завышенными результатами определения этого металла в морской воде в 80-х годах XX столетия (Шулькин 2004; Савенко 2006). Отбор проб воды и водорослей в 2017 г. дал при сопоставимых уровнях содержания Cd в макрофитах более низкий диапазон концентраций в воде (с одним экстремальным исключением – 0.12 мкг/л) (табл. 1).

Один из основополагающих принципов экологии – принцип лимитирующих факторов, который на основе законов Либиха–Блекмана–Шелфорда (Liebig's law of the minimum, Blackman's law of limiting factors, Shelford's law of tolerance) постулирует благоприятное существование организма в рамках диапазона толерантности значимых факторов среды, из которых наиболее важны свет, температура, вода и пища. За пределами диапазона толерантности находится зона, в которой интенсивность жизнедеятельности организмов снижается. Избыток или недостаток любого значимого для организма фактора, в том числе микроэлемента, может служить причиной угнетения его жизненных функций и падения продуктивности популяции. Следует отметить, что в условиях водной среды хорошо известно явление лимитирования продукции недостатком биогенных элементов (азот, фосфор, кремний), тогда как описания случаев лимитирования недостатком микроэлементов крайне редки (Sunda, Hantsman 1986). Среди поверхностных вод наиболее бедны микроэлементами океанические воды, а прибрежные обогащены ими в результате поступления терригенного стока (Шулькин 2004). Показано, что лимитировать рост клеток

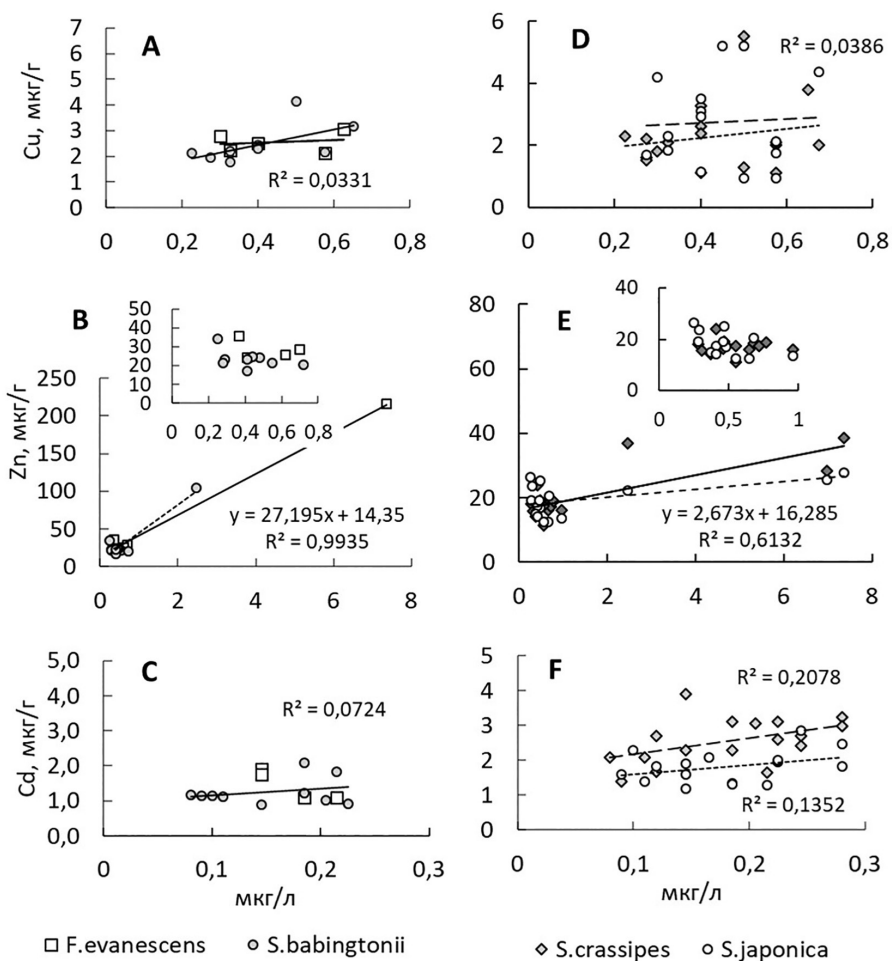


Рис. 3. Содержание растворенных Zn, Cu, Cd в воде (по оси X) и в водорослях *Fucus evanesceus* и *Silvetia babingtonii* (A, B, C) и *Saccharina japonica* и *Stephanocystis crassipes* (D, E, F) (по оси Y) из прибрежных вод Японского моря: B, E – положительная связь между концентрацией Zn в организме и воде с учетом загрязненных участков; врезки – отсутствие связи между концентрацией металла в организме и воде. R^2 – коэффициент аппроксимации.

Fig. 3. Zn, Cu, Cd concentration in water (axis X, $\mu\text{g/l}$) and algae *Fucus evanesceus* и *Silvetia babingtonii* (A, B, C) and *Saccharina japonica* и *Stephanocystis crassipes* (D, E, F) (axis Y, $\mu\text{g/g}$) from the coastal waters of the Sea of Japan: B, E – positive relationship between the concentration of Zn in the algae and water, taking into account contaminated areas; sidebar on the B and E – no relationship between the concentration of the metal in the algae and water. R^2 – coefficient approximation.

фитопланктона в океане может недостаток марганца при его концентрации в воде менее 10^{-9} м/л, что иногда возникает во время цветения планктона (Sunda, Huntsman 1986, 1996).

Концентрации следовых металлов в макрофитах, изученных нами, в большинстве случаев принадлежали среде с фоновым содержанием растворенных металлов, что свойственно данному району. Лишь концентрации Zn в воде превышали фоновые на порядок величины, которая соответствовала имеющимся контрольным уровням недействующей концентрации для растворённой формы следового металла (Cu,

Табл. 1. Концентрации растворенных металлов (мкг/л) – фоновые для открытых прибрежных и полузамкнутых акваторий Японского моря по В. М. Шулькину (2004), по В. М. Шулькину с соавторами* (Шулькин и др. 2013), и на станциях сбора водорослей в 1987 и 2017** гг.
Table. 1. Concentrations of dissolved metals (µg/l) – background for open coastal and semi-enclosed water areas of the Sea of Japan according to V. M. Shulkin (2004), according to V. M. Shulkin with co-authors* (Shulkin et al. 2013), and for algae sampling sites in 1987 and 2017**.

Металлы Metals	Zn	Cu	Cd	Fe	Mn
	мкг/л				
Открытые и полузамкнутые акватории Open and semi-enclosed coastal areas	0.5–0.8	0.3–1.2	0.005–0.04*	1–10	2.6–20
Станции сбора водорослей Algae sampling sites	0.25–7.37	0.23–0.75	0.07–0.23 0.009–0.04 (0.12)**	0.1–18.6	0.22–8.2
КУ TV	2.9	0.5	0.08	-	-

КУ контрольный уровень (TV – Target Value) недействующей концентрации для растворённой формы элемента при долговременном воздействии в поверхностных водах (Warmer, van Dokkum 2001).

Zn, Cd) при долговременном воздействии в поверхностных водах из «Голландских листов» (Warmer, van Dokkum 2001). При этом на графике зависимости содержания металла в водорослях от его концентрации в воде наблюдается «облако» не коррелирующих между собой точек (рис. 2, 3).

Природные фоновые концентрации веществ в среде определяются как «показатели их содержания в воздухе или воде, отвечающие средним условиям, характерным для данной территории или акватории, которые контролируются глобальными или макрорегиональными природными процессами» (Котляков, Комарова 2007). В мониторинговых работах по установлению загрязнения морской среды следовыми металлами за фоновые принимались наименьшие концентрации этих элементов в среде или организмах данного района (Bryan, Hummerstone 1973; Христофорова и др. 1983; Leal et al. 1997; Шулькин и др. 2003). И именно в фоновых по содержанию следовых металлов условиях связь между их содержанием в среде и организмах недостоверна. Вероятно, в момент отбора проб в среде имелись неучтенные факторы, нарушающие эту связь. В частности, на накопление металлов водорослями оказывает влияние скорость их роста, разный режим освещенности, время суток (Христофорова и др. 1983; Tropin, Bourdin 1997; Sunda, Hantsman, 1998), наличие избытка элемента-аналога с большим сродством к органическому веществу (Sunda, Hantsman 1996), разная продуктивность и биомасса местообитаний. Так, избыток цинка в водорослях тормозит накопление ими марганца (Sunda, Hantsman 1996). Чем выше биомасса сообщества, тем большее количество элемента ассимилируется из воды, что было экспериментально показано для зеленой водоросли *Ulva lactuca* Linnaeus (Henrigues et al. 2018), при этом концентрация элемента на единицу массы снижается. Это показано нами на примере сравнения природных прибрежных сообществ: при наличии широкой литоральной зоны, занятой высокой биомассой гидробионтов в Белом море, водоросли рода *Fucus* накапливали более низкие концентрации цинка и примерно одинаковое количество меди, чем в Японском море (Chernova 2016). Хотя из-за повышенного вклада речного стока для Белого моря характерны более высокие концентрации этих элементов в растворенной форме (Система Белого моря... 2012; Шулькин 2004).

Таким образом, наряду с избытком изучаемого микроэлемента в среде (недостаток элемента в прибрежных водах маловероятен), существенно влиять на концентрации металлов в водных организмах могут избыток или недостаток света, биогенных элементов, контролирующих биомассу, или избыток элемента-аналога.

Кроме снижения степени связи между содержанием металлов в среде и организмах, в фоновых условиях среды наблюдаются максимальные и очень изменчивые коэффициенты накопления металлов организмами (Chernova, Shulkin 2019). Они стремительно снижаются по мере роста концентрации элемента в среде по логарифмической или степенной кривой и стабилизируются за пределами фоновых диапазонов. Снижение коэффициентов накопления металлов организмами при росте концентраций этих элементов в среде наблюдалось и в более ранних работах (Малева и др. 2004; McGeer et al. 2003; DeForest et al. 2007; Regoli et al. 2012), что согласуется с выводами об уменьшении скорости аккумуляирования элементов организмами из обогащенных ими воды и пищи (Егоров, Кулебакина 1987; Sunda, Wang et al. 1996; Hantsman 1998; Wang, Dei 1999; Поповичев, Егоров 2009; DeForest et al. 2007 и др.).

Для лучшего понимания, почему в природных условиях, в отличие от экспериментальных, содержание металла в организме и в воде (в фоновом диапазоне) связаны слабо, полезно рассмотреть процесс парентерального накопления элементов (Hantsman 1998; Wang, Dei 1999; Davis et al. 2003). При помещении живой или сухой биомассы микро- или макроводорослей в воду с любой, сколь угодно большой или малой концентрацией элемента, существует начальный период интенсивного роста его концентрации в этой биомассе путем физико-химической сорбции (на поверхности живой и мертвой биомассы) и биоаккумуляции (у живой биомассы), продолжающийся обычно в течение первых нескольких десятков минут. После достижения состояния стационарного насыщения элементом мест его связывания на биомассе скорость накопления стабилизируется (Sunda, Hantsman 1998; Wang, Dei 1999; Davis et al. 2003). При этом, чем ниже концентрация металла в экспериментальном растворе, тем выше скорость его накопления растениями (Sunda, Hantsman 1998), что позволяет организмам обеспечить ассимиляцию физиологически необходимого количества элементов даже из обедненной среды.

Как отмечали С. А. Патин и Н. П. Морозов (1981), скорость и характер первого этапа накопления элемента определяются емкостью поверхностных структур, т. е. размером удельной поверхности гидробионтов, количеством и активностью расположенных на ней функциональных групп, способных образовывать прочные комплексы с данным микроэлементом. По мере насыщения этой емкости процесс накопления доступных форм элемента из среды замедляется, и начинают доминировать другие факторы, определяющие второй, более медленный этап накопления, приводящий к динамическому равновесию между поступлением элемента и его выведением, т. е. накопление происходит по механизму насыщения (Патин, Морозов 1981; Simkiss, Tailor 1989). В водорослях за связывание с металлами отвечают альгиновые кислоты и другие полисахариды, имеющие большое количество активных функциональных групп и входящие в состав клеточных мембран (Davis et al. 2003). Многие микроэлементы являются биологически активными, и их поступление внутрь клетки, кроме поверхностной адсорбции, обусловлено наличием специальных транспортеров. В частности, марганцевый транспортер, помимо ионов Mn, необходимого клеткам для жизнедеятельности, переносит в клетку ионы меди и цинка, имеющие сходные размеры и тоже биологически необходимые, а также ионы токсичного кадмия, характеризующегося еще более высоким сродством к органическим молекулам, чем медь,

цинк и марганец (Sunda, Hantsman 1998). Только благодаря низкому среднему содержанию кадмия в морской воде (в отсутствии дополнительного источника) он не накапливается в организмах в количестве, достаточном для проявления своих токсичных свойств.

При повышенных концентрациях следовых металлов в среде увеличение их накопления в растительных и животных организмах происходит с более низкими и стабильными коэффициентами за счет недостатка свободных функциональных групп для связывания металлов на поверхности, роста скорости выведения (Sunda, Hantsman 1998) и механизмов избегания загрязнения (Алимов 1981; White, Rainbow 1982; Кавун 1990). У растений в процессе накопления избытка металлов активизируется процесс синтеза высокомолекулярных соединений типа фитохелатинов и металлотионеинов, обезвреживающих металлы внутри клеток (Ahner, Morel 1995; Morelli, Scarano 1995), что повышает концентрацию металлов в их тканях и снижает скорость роста самих организмов. Избыток следовых элементов, замещающих металлы-аналоги в молекулах ферментов, приводит к ингибированию фотосинтеза, поглощению биогенных элементов, изменению ферментативной активности (Stauber, Florence 1987; Lage et al. 1994), что также снижает скорость роста растений и увеличивает содержание в них металлов.

Заключение

Таким образом, в природных и экспериментальных условиях при концентрациях металла выше фоновых значений зависимость его содержания в организме от концентрации в среде имеет место, так как именно концентрация металла в среде является фактором, лимитирующим его накопление. В природной среде с фоновыми концентрациями металлов наблюдается высокая скорость их накопления, которая варьируется в результате одновременного разнонаправленного действия на организм факторов среды, лимитирующих скорость роста и накопления металла, которые сложно контролируются при отборе проб в природных условиях. В результате этого связь между содержанием элемента в среде и организме теряет выраженную направленность.

Благодарности

Выражаю благодарность рецензентам и редакционной коллегии журнала за конструктивную критику, ценные замечания и дополнения по ходу работы над окончательным вариантом текста.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; тема № 119030790003-1.

Литература (References)

- Алимов А. Ф.** 1981. Функциональная экология пресноводных двустворчатых моллюсков. (Тр. Зоол. Ин-та АН СССР. Т. 96). – Л.: Наука. 248 с. (Alimov A. F. 1981. [Functional Ecology of Freshwater Bivalve Mollusks]. Leningrad: Nauka, 248 pp. [In Russian].)
- Егоров В. Н.** 2019. Теория радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем. – Севастополь: ФИЦ ИнБЮМ. 356 с. (Egorov V. N. 2019. Theory of radioisotope and chemical homeostasis of marine ecosystems. A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS. – Sevastopol: IBSS, 356 pp. [In Russian].)
- Егоров В. Н., Кулебакина Л. Г.** 1987. Закономерности поглощения Mn, Zn, Co и Hg морскими водорослями и взвешенным веществом // Биология моря. № 4. С. 42–46. (Egorov V. N., Kulebakina L. G. 1987. The uptake of Mn, Zn, Co and Hg by seaweeds and suspended material. *Russian Journal of Marine Biology* 4: 42–46. [In Russian].)

- Егоров В. Н., Гулин С. Б., Поповичев В. Н.** и др. 2013. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Чёрном море в отношении загрязняющих веществ // Морський екологічний журнал. № 4. Т. XII. С. 5–26. (**Egorov V. N., Gulin S. B., Popovichev V. N.** et al. 2013. Biogeochemical mechanisms of the formation of critical zones in the Black Sea in relation to pollutants. *Marine Ecological Journal* 4 (12): 5–26. [In Russian].)
- Кавун В. Я.** 1990. Сезонная динамика микроэлементного состава тканей тихоокеанской мидии из залива Восток Японского моря // Биология моря. № 6. С. 59–65. (**Kavun V. Ya.** 1990. Seasonal dynamics of trace elements content in tissues of the mussel *Mytilus trossulus* from Vostok Bay of the Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology* 6: 59–65. [In Russian].)
- Котляков В. М., Комарова А. И.** 2007. География. Понятия и термины. Пятиязычный академический словарь: русско-английский-французский-испанский-немецкий. – М: Наука. 859 с. (**Kotlyakov V. M., Komarova A. I.** 2007. Geography. Concepts and Terms: Five Language Academy Dictionary. Moscow: Nauka, 859 pp. [In Russian].)
- Кузнецов В. В.** 1960. Белое море и биологические особенности его флоры и фауны. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. 322 с. (**Kuznetsov V. V.** 1960. White Sea and Biological Characteristics of Its Flora and Fauna]. Moscow: Akad. Nauk SSSR, 322 pp. [In Russian].)
- Малева М. Г., Некрасова Г. Ф., Безель В. С.** 2004. Реакция гидрофитов на загрязнение среды тяжелыми металлами // Экология. № 4. С. 266–272. (**Maleva V. G., Nekrasova G. F., Bezel V. S.** 2004. The response of hydrophytes to environmental pollution by heavy metals. *Ecologia* 4: 266–272. [In Russian].)
- Патин С. А., Морозов Н. П.** 1981. Микроэлементы в морских организмах и экосистемах. – М.: Легкая и пищевая промышленность. 152 с. (**Patin S. A., Morozov N. P.** 1981. Microelements in marine organisms and ecosystems. Moscow: Legkaya i Pischevaya Promyshlennost, 152 pp. [In Russian].)
- Поликарпов Г. Г., Егоров В. Н.** 1986. Морская динамическая радиохемозология. – М.: Энергоатомиздат. 176 с. (**Polikarpov G. G., Egorov V. N.** 1986. Marine dynamical radiocchemoecology. M.: Energoatomizdat, 176 pp. [In Russian].)
- Поповичев В. Н., Егоров В. Н.** 2009. Кинетические закономерности фосфорного обмена черноморской бурой водоросли *Cystoseira barbata* // Морський екологічний журнал. № 1. Т. VIII. С. 55–66. (**Popovichev V. N., Egorov V. N.** 2009. Kinetic regularities of exchange of phosphorus by the Black Sea brown seaweed *Cystoseira barbata*. *Marine ecological journal* 1(8): 55–66. [In Russian].)
- Савенко В. С.** 2006. Химический состав взвешенных наносов рек Мира. – М.: ГЕОС, 175 с. (**Savenko V. S.** 2006. Chemical content of World River's suspended matter. Moscow: GEOS, 175 pp. [in Russian]).
- Система Белого моря. Т. II. Водная толща и взаимодействующие с ней атмосфера, криосфера, речной сток и биосфера.* 2012. – М.: Науч. мир. 784 с. ([*The White Sea System, vol. 2: Water Column and Interacting Atmosphere, Cryosphere, River Run-Off, and Biosphere*]. 2012. Moscow: Nauchnyi Mir, 784 pp. [In Russian].)
- Христофорова Н. К., Богданова Н. Н., Толстова Л. М.** 1983. Металлы в составе тихоокеанских саргассовых водорослей в связи с проблемой мониторинга загрязнения вод // Океанология. Т. 23. Вып. 2. С. 270–275. (**Khristoforova N. K., Bogdanova N. N., Tolstova L. M.** 1983. Mineral composition of pacific Sargasso weeds with respect to the problem of monitoring of water pollution. *Oceanology* 23: 270–275. [In Russian].)
- Шулькин В. М.** 2004. Металлы в экосистемах морских мелководий. – Владивосток: Дальнаука. 279 с. (**Shulkin V. M.** 2004. [Metals in Marine Shallow Ecosystems]. Vladivostok: Dalnauka, 279 pp. [In Russian].)
- Шулькин В. М., Орлова Т. Ю., Шевченко О. Г., Стоник И. Г.** 2013. Влияние речного стока и продукции фитопланктона на сезонную изменчивость химического состава прибрежных вод Амурского залива Японского моря // Биология моря. Т. 39. № 3. С. 202–212. (**Shulkin V. M., Orlova T. Yu., Shevchenko O. G., Stonik I. V.** 2013. The effect of river runoff and phytoplankton production on the seasonal variation of the chemical

- composition of coastal waters of the Amursky Bay, Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology* 39 (3): 197–207. DOI: 10.1134/S1063074013030115
- Шулькин В. М., Коженкова С. И., Христофорова Н. К., Чернова Е. Н.** 2003. Металлы в различных компонентах прибрежно-морских экосистем Сихотэ-Алинского биосферного района // Геоэкология. № 4. С. 318–327. (Shul'kin V. M., Kozhenkova S. I., Khristoforova N. K., Chernova E. N. 2003. Metals in different components of coastal sea ecosystems of Sikhote-Alin biospheric region. *Geoekologiya* 4: 318–327. [In Russian].)
- Ahner B. A., Morel F. M. M.** 1995. Phytochelatin production in marine algae. 2. Induction by various metals. *Limnology and Oceanography* 40(4): 658–665.
- Bryan G. W., Hummerstone L. G.** 1973. Brown seaweed as an indicator of heavy metals in estuaries in South-West England. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 53: 705–720.
- Chakraborty S., Bhattacharya T., Singh G., Maity J. P.** 2014. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: a biomonitoring approach for pollution assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 100: 61–68. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.003
- Chernova E. N.** 2016. The biogeochemical background and trace metal accumulation by brown algae of the genus *Fucus* in coastal waters of the Sea of Japan, the Sea of Okhotsk, and the White Sea. *Russian Journal of Marine Biology* 42(1): 87–96. DOI: 10.1134/S1063074016010053
- Chernova E. N., Shulkin V. M.** 2019. Concentrations of metals in the environment and in algae: the bioaccumulation factor. *Russian Journal of Marine Biology* 45 (3): 191–201. DOI: 10.1134/S1063074019030027
- Davis T. A., Volesky B., Mucci A.** 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* 37: 4311–4330. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00293-8
- Demina L. L., Holm N. G., Galkin S. V., Lein A. Yu.** 2013. Some features of the trace metal biogeochemistry in the deep-sea hydrothermal vent fields (Menez Gwen, Rainbow, Broken Spur at the MAR and 9°50'N at the EPR): A synthesis. *Journal of Marine Systems* 126: 94–105. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2012.09.005
- DeForest D. K., Brix K. V., Adams W. J.** 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration // *Aquatic Toxicology* 84: 236–246. DOI: 10.1016/j.aquatox.2007.02.022
- Fisher N. S., Reinfelder J. R.** 1995. The trophic transfer of metals in marine systems. In: A. Tessier and D. R. Turner (eds.) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. London: John Wiley & Sons, pp. 363–406.
- Goldberg E. D., Broecker W. S., Gross M. G., Tukerian K. K.** 1971. Marine chemistry. In: *Radiactivity in the marine environment*. Washington D. S.: NAS, pp. 137–146.
- Henriques B., Teixeira A., Figueira P., Reis A. T., Almeida J., Vale C., Pereira E.** 2018. Simultaneous removal of trace elements from contaminated waters by living *Ulva lactuca*. *Science of The Total Environment* 652: 880–888. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.282
- Ho Y. B.** 1990. Metals in *Ulva lactuca* in Hong Kong intertidal waters. *Bulletin of Marine Science* 47: 79–85.
- Lage O. M., Parente A. M., Soares H. M. V. M., Vasconcelos M. T. S. D., Salema R.** 1994. Some effects of copper on the dinoflagellate *Amphidinium carterae* and *Prorocentrum micans* in bath cultures. *European Journal of Phycology* 29(4): 253–260. DOI: 10.1080/09670269400650711
- Leal M. C. F., Vasconcelos M. T., Sousa-Pinto I., Joao P. S. C.** 1997. Biomonitoring with benthic macroalgae and direct assay of heavy metals in seawater of the Oporto Coast (Northwest Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 34(12): 1006–1015.
- Luoma S. N., Bryan G. W., Langston W. J.** 1982. Scavenging of heavy metals from particulates by brown seaweed. *Marine Pollution Bulletin* 13 (11): P. 394–396.
- McGeer J. C., Brix K. V., Skeaff J. M., DeForest D. K., Brigham S. I., Adams W. G., Green A.** 2003. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for

- metals implication for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (5): 1017–1037. DOI: 10.1002/etc.5620220509
- Morelli E., Scarano G.** 1995. Cadmium induced phytochelatin in marine alga *Phaeodactylum tricorutum*: effect of metal speciation. *Chemical Speciation and Bioavailability* 7(2): 43–47.
- Phelps H. L., Wright D. A., Mihursky J. A.** 1985. Factors affecting trace metal accumulation by estuarine oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Ecology Progress Series* 22: 187–197.
- Regoli L., Tilborg W. V., Heijerick D., Stubblefield W., Carey S.** 2012. The bioconcentration and bioaccumulation factors for molybdenum in the aquatic environment from natural environmental concentrations up to the toxicity boundary. *Science of The Total Environment* 435–436: 96–106. DOI: 10.1016/scitotenv.2012.06.020
- Reinfelder J. R., Wang W. X., Luoma S. N., Fisher N. S.** 1997. Assimilation efficiencies and turnover rates of trace elements in marine bivalves: a comparison of oyster, clams and mussels. *Marine Biology* 129: 443–452.
- Simkiss K., Tailor M. G.** 1989. Metal fluxes across membranes of aquatic organisms. *Reviews in Aquatic Science* 1: 173–188.
- Schintu M., Marras B., Durante L., Meloni P., Contu A.** 2010. Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead-zinc smelter. *Environmental Monitoring and Assessment* 167(1–4): 653–666. DOI: 10.1007/s10661-009-1081-8
- Shul'kin, V. M., Chernova E. N., Khristoforova N. K., Kozhenkova S. I.** 2015. Effect of Mining Activities on the Chemistry of Aquatic Ecosystem Components. *Water Resources* 42(7): 843–853. DOI: 10.1134/S009780781507012X)
- Stauber J. L., Florence T. M.** 1987. Mechanism of toxicity of ionic copper and copper complexes to algae. *Marine Biology* 94: 511–519.
- Sunda W. G., Huntsman S. A.** 1986. Relationships among growth rate, cellular manganese concentrations and manganese transport kinetics in estuarine and oceanic species of the diatom *Thalassiosira*. *Journal of Phycology* 22: 259–270.
- Sunda W. G., Huntsman S. A.** 1996. Antagonisms between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom. *Limnology and Oceanography* 41: 373–387.
- Sunda W. G., Huntsman S. A.** 1998. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems. *The Science of The Total Environment* 219: 165–181.
- Szefer P., Fowler S. W., Ikuta K. et al.** 2006. A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments. *Environmental Pollution* 139: 70–78. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.04.031
- Tropin I. V., Bourdine K. S.** 1997. Periodic changes in metal content *Fucus distichus* thalli under polar day. *Journal of the Applied Phycology* 9: 269–276.
- Wang W.-X., Dei R. C. H.** 1999. Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae. *Marine Biology* 135: 11–23.
- Wang W. X., Fisher N. S., Luoma S. N.** 1996. Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel, *Mytilus edulis*. *Marine Ecology Progress Series* 140: 91–113.
- Warmer H., van Dokkum R.** 2002. Water pollution control in the Netherlands Policy and practice. 2001. RIZA Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment report 2002.009: 77 p. ISBN9036954290.
- White S. L., Rainbow P. S.** 1982. Regulation and accumulation of copper, zinc and cadmium by the shrimp *Palaemon elegans*. *Marine Ecology Progress Series* 8: 95–101.
- Yap C. K., Ismail A., Tan S. G., Omar H.** 2002. Correlations between speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in sediment and their concentrations in total soft tissue of green-lipped mussel *Perna viridis* from the west coast of Peninsular Malaysia. *Environment International* 28: 117–126.
- Zalewska T., Danowska B.** 2017. Marine environment status assessment based on macrophytobenthic plants as bio-indicators of heavy metals pollution. *Marine Pollution Bulletin* 118: 281–288. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.02.075