

ШИХАЛЄЄВА Г.М. ¹ (<http://orcid.org/0000-0002-1475-4415>)

КІРЮШКІНА Г.М. ¹ (<http://orcid.org/0000-0003-4445-9879>)

ГЕРАСИМЮК В.П. ² (<http://orcid.org/0000-0002-9199-9854>)

¹ Фізико-хімічний інститут захисту здоров'я людини і довкілля,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Преображенська, 18, Одеса 65082, Україна

i.l.monitoring@ukr.net

² Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра ботаніки,

фізіології рослин та садово-паркового господарства,

вул. Всеволода Змієнка, 2, Одеса 65082, Україна

gerasimyuk2007@ukr.net

ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У МАКРОВОДОРОСТЯХ ПРИБЕРЕЖНОЇ АКВАТОРІЇ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ ТА ЙОГО ДОПЛИВІВ (ПІВНІЧНО- ЗАХІДНЕ ПРИЧОРНОМОР'Я, УКРАЇНА)

Реферат. Наведено концентрації ряду мікроелементів (Al, Mn, Fe, Cu, Cd, Pb, Cr, Zn, V) у таломас зеленних (родів *Cladophora* Kütz., *Rhizoclonium* Kütz., *Ulothrix* Kütz., *Ulva* L. emend. Thur.), харових (родів *Spirogyra* L., *Chara* L.) та жовтозелених (роду *Vaucheria* DC.) водоростей, зростаючих у різних районах акваторії (на 14 станціях) гіпергалінного Куяльницького лиману та його основних допливах (р. Великий Куяльник, Пересипських та Корсунцівських ставках, струмках на право- та лівобережжі лиману) у період 2004–2017 рр. За результатами синхронних досліджень вмісту металів у таломас макроводоростей та середовищі їхнього зростання (воді та донних відкладеннях) оцінена акумулююча здатність досліджених видів макроводоростей щодо зазначеного ряду металів, виявлена серія статистично значимих кореляцій між концентраціями окремих

Надійшла до редакції 14.07.2025. Після доопрацювання 18.08.2025. Підписана до друку 22.09.2025.

Опублікована 10.12.2025

Ц и т у в а н н я . Шихалєєва Г.М., Кірюшкіна Г.М., Герасимюк В.П. 2025. Особливості накопичення мікроелементів у макроводоростях прибережної акваторії Куяльницького лиману та його допливів (Північно-Західне Причорномор'я, Україна). *Альгологія*. 35(4): 271–298. <https://doi.org/10.15407/alg35.04.271>

This is open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

металів у слані низки зелених водоростей, воді та донних відкладеннях. Показано, що на накопичення більшості мікроелементів таломами макроводоростей впливають як видоспецифічність, морфоструктура талому, так і концентрація мікроелементів у середовищі їхнього зростання й, вірогідно, ефект їхньої взаємодії, гідрохімічні та гідрологічні умови водойми.

Ключові слова: мікроелементи, макроводорості, вода, донні відкладення, Куяльницький лиман, доплив

Вступ

На сьогоднішній день, особливо в умовах воєнних дій на території України та глобальних кліматичних змін, екосистема одного з найстародавніших лиманів Північно-Західного Причорномор'я — гіпергалінного Куяльницького лиману (аналог Мертвого моря в Україні) деградує. Відбувається катастрофічне обміління лиману, скорочення притоку прісних вод, осолонення та підвищення температури води, засолення й опустелювання території його прибережної зони, посилення антропогенного навантаження на водну та наземну екосистеми, скорочення та трансформація біорізноманіття (Shykhaleyeva et al., 2013, 2023; Ennan et al., 2014, 2019; Gerasimiyuk et al., 2020; Dubyna et al., 2022). Найпоширенішими забруднювачами екосистеми Куяльницького лиману (Кл) є важкі метали (ВМ) (Ennan et al., 2014; Shykhaleyeva et al., 2017), які характеризуються високою токсичністю, тривалим періодом напіврозпаду, здатністю включатися в кругообіг речовин та мігрувати по трофічним ланцюгам (Boran, Altinok, 2010; Nagajyoti et al., 2010; Apostoliuk et al., 2012; Ali et al., 2019; Ghorl et al., 2019). В більшості країн у медичній практиці до списку «важкі метали» включено також деякі «легкі метали», зокрема алюміній і берилій.

Більшість елементів, що знаходяться в складі рослин у мікроконцентраціях, таких як купрум (Cu), манган (Mn), цинк (Zn), ферум (Fe), є необхідними й незамінними компонентами біокаталізаторів та біорегуляторів найважливіших фізіологічних процесів. Вони беруть активну участь у регулюванні окисно-відновних процесів, фотосинтезу, входять до складу багатьох вітамінів, окремих білкових комплексів (ферментів) або активізують їхню діяльність, але в аномально високих концентраціях токсичні для рослин, тварин і людей (Algae..., 1989; Torres et al., 2008; Torchiy, 2010; Soltani et al., 2011).

Такі метали, як ртуть (Hg), свинець (Pb) і кадмій (Cd), входять до переліку найбільш небезпечних забруднюючих речовин навколишнього середовища та навіть за низьких концентрацій негативно впливають на ріст

і розвиток біоти та здоров'я людини (Shcherbachenko, 2014; Dehbi et al., 2023).

За ступенем загрози для живих організмів метали поділяють на три класи небезпечності. До першого класу, крім Hg, Cd, Pb, арсен (As), віднесено такий важливий мікроелемент, як Zn. До другого класу (помірно небезпечних) відносять такі елементи, як Cu, Cr, Ni, Mo, B, Sb. До третього (мало небезпечні) — V, Mn, Sr та Ba (Hryshko et al., 2012). Допустима кількість ВМ, яку людина може споживати з продуктами харчування без ризику для здоров'я згідно норм ВООЗ, коливається в залежності від виду металу й становить: для Pb 3 мг на тиждень, для Cd 0,4–0,5, для Hg 0,3.

Гранично допустимі концентрації вмісту ВМ для водоростей в Україні відсутні. Згідно з Національним стандартом безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини, максимальний рівень концентрації ВМ у морських водоростях становить (мг/кг сухої біомаси): для Pb — 0,1, Cd — 0,050; стандартом, встановленим Міжнародним агентством з атомної енергії (МАГАТЕ 2005), максимальний рівень у морських водоростях становить: для Pb 0,574 мг/кг сухої маси, Cd 0,02, Cu 23,2, Zn 128, Fe 497.

Відомо, що водорості беруть безпосередню участь у біогеохімічній міграції ВМ та істотно впливають на їхній вміст як у водній фазі, так і донних відкладеннях, що дозволяє використовувати їх як індикатори рівня забруднення водної екосистеми (Khristoforova, 1989; Shamshad et al., 2015; Çelekli et al., 2018; Manev et al., 2020; Geng et al., 2024; Ismukhanova et al., 2025).

Як зазначено вище, небезпека забруднення водойми ВМ визначається як їхньою токсичністю для гідробіонтів, так і тим, що вони не піддаються процесам розпаду у водних екосистемах і фактично лише перерозподіляються між окремими компонентами: розчиняються у воді, адсорбуються та акумулюються гідробіонтами та донними відкладеннями.

Водорості містять унікальний комплекс необхідних для організму людини речовин. Вони відіграють важливу роль у формуванні органічної біомаси лікувальних сульфідних мулів Кл і є перспективною сировиною для отримання лікувальних препаратів та в інших галузях практичної діяльності людини (харчовій, біохімічній, фармацевтичній промисловості, біоенергетиці, сільському господарстві, біоремедіації тощо (Shykhalayeva et al., 2021). Тому організація спостережень за міграцією та акумуляцією токсичних металів у ланцюгу вода–донні відкладення–водорості наразі є вкрай актуальною, що дозволяє оцінити екологічний стан водойми та безпечність використання водоростей для біотехнологічних цілей.

Незважаючи на майже двохсотлітню історію вивчення ропи і лікувального мулу Кл, у процесі формування яких визначальну роль

відіграють водорості, відомості про їхній мікроелементний склад фрагментарні. Наразі аналітичні відомості про мікроелементний склад макроводоростей, вилучених з гіпергалінного Кл, стосуються лише даних щодо вмісту чотирьох металів (Cu, Cr, Pb, Cd) та охоплюють незначну кількість видів. Мікроелементний склад водоростей Кл наведено для двох видів водоростей — *Cladophora siwaschensis* та *Ulva intestinalis*, а допливів — лише для одного, а саме *U. intestinalis* (Shikhaleeva et al., 2010; Shikhaleeva, Kiryushkina, 2025).

У даній статті вперше розглядаються особливості міграції й накопичення дев'яти металів (Cu, Cr, Fe, Mn, Al, Zn, Al, Pb, Cd) у п'яти видах макроводоростей, поширених у Кл, та 11 видах у його допливах і середовищі їхнього зростання (вода, донні відкладення), динаміка сезонних та міжрічних коливань у період 2004–2017 рр.

Матеріали та методи

Матеріалом для роботи послужили проби макроводоростей, поширених в період 2004–2017 рр. у прибережній зоні та акваторії гіпергалінного Кл та його основних допливах (р. Великий Куяльник, канали стоків з Корсунцівських та Пересипських ставків, струмки). Це представники відділу зелених (*Chlorophyta*): родини *Cladophoraceae*, роду *Cladophora* Kütz. (*C. siwaschensis* C.Meyer, *C. glomerata* (L.) Kütz., роду *Rhizoclonium* Kütz. (*R. tortuosum* (Dillwyn) Kütz., *R. hieroglyphicum* (C.Agardh) Kütz., родини *Ulothrichaceae*, роду *Ulothrix* Kütz. (*U. implexa* (Kütz.) Kütz., *U. tenerrima* (Kütz.) Kütz., *U. zonata* (Weber et Mohr) Kütz., *Ulothrix* sp.), родини *Ulvaceae*, роду *Ulva* L. emend. Thur. (*U. clathrata* (Roth) C.Agardh, *U. intestinalis* L.); відділу харових (*Charophyta*): родини *Zygnemataceae*, роду *Spirogyra* L. (*S. decimina* (O.Müll.) Dumort.), родини *Characeae*, роду *Chara* L. (*C. vulgaris* L.) та класу жовтозелених *Xantophyceae*, відділу *Heterokontophyta*: родини *Vaucheriaceae*, роду *Vaucheria* A.P. de Candolle (*V. dichotoma* (L.) C.Martius). *Cladophora siwaschensis*, *U. implexa* та *U. intestinalis* траплялись як в гіпергалінному Кл, так і в його допливах.

Номенклатура водоростей наведена відповідно до міжнародної *Algae Base* (Guiry, Guiry, 2025). Результати дослідження таксономічного різноманіття альгофлори Кл та його допливів представлені нами раніше (Gerasimyuk et al., 2020; Ennan et al., 2022a, b).

Морфологіологічні особливості поширених у басейні Кл макроводоростей. Водорості відділу *Chlorophyta* роду *Ulothrix* (*U. implexa*, *U. tenerrima*, *U. zonata*) — однорічні, багатоклітинні, нерозгалужені таломі мають нитчасту структуру з одним стрічкоподібним або поясковим

хлоропластом, з одним або декількома піреноїдами, колір живих клітин від світло- до темно-зеленого, прикріплені до субстрату нижньою клітиною, головним компонентом клітинної стінки, яка відповідає за адсорбцію, є целюлоза; роду *Ulva* (*U. intestinalis*, *U. clathrata*) — однорічні, багато-клітинні слані кишкоподібної, мішкоподібної або у вигляді кущика форми, прикріплені до субстрату ризоїдами, мають яскраво-зелений колір та в залежності від умов середовища можуть варіювати від світло-зеленого до темно-зеленого; роду *Cladophora* (*C. glomerata*, *C. siwaschensis*) — різнонитчасті сифонокладальні таломі зеленого кольору з багатьма ядрами в клітині, які прикріплені ризоїдами до субстрату, клітинна стінка досить товста й складена переважно целюлозою; роду *Rhizoclonium* (*R. hieroglyphicum*, *R. tortuosum*) — нитчасті слані з багатьма ядрами, які прикріплені до субстрату; водорості відділу *Charophyta* роду *Spirogyra* (*S. decimina*) — нитчасті не розгалужені слані, вільноплаваючі, іноді представлені у вигляді твані, роду *Chara* (*C. vulgaris*) — прямостоячі різнонитчасті слані з чітко вираженими вузлами та міжвузлями, прикріплені ризоїдами до ґрунту; водорості відділу *Heterokontophyta* роду *Vaucheria* (*V. dichotoma*) мають сифональну багатоядерну структуру з ниткоподібною сланню без перетинок, з численними хлоропластами без піреноїдів. Слань жовтувато-зеленуватого кольору, 10–40 см завд., у вигляді простих або розгалужених ниток без поперечних перетинок (рис. 1).

Будова клітинного покриву досліджених водоростей різноманітна, оболонка клітин здебільшого целюозна.

Збір водоростей на вміст металів здійснювали під час проведення комплексних системних досліджень природних компонентів водної та наземної екосистем Кл, які з 2001 р. проводили спільно вчені ФХІЗНСІЛ МОН та НАН України, Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України та Одеського національного університету імені І. І. Мечникова (Gerasimiyuk et al., 2020).

Зразки збирали на різних субстратах: природних (камені, мул, пісок) та штучних (бетонні плити) на станціях постійного спостереження по акваторії Кл, у гирлі та за річищем р. Великий Куяльник, каналах стоку з Пересипських та Корсунцівських ставків, струмках на право- та лівобережжі лиману (рис. 2).

Координати станцій спостережень визначали за допомогою навігатора GPS Garmin. Збір, фіксацію та обробку проб проводили за стандартними методиками (Algae..., 1989; Methods..., 2006).

Температуру води, розчинений кисень, рН, солоність вимірювали на місцях. Для визначення солоності води та розчиненого кисню у воді використовували портативний кондуктометр «SESSION 5» та оксиметр

«Sension 6» відповідно. Температуру води вимірювали скляним термометром ТЛ-4 зі шкалою 0,1 °С, рН — автономним рН-метром рН-150 МІ.

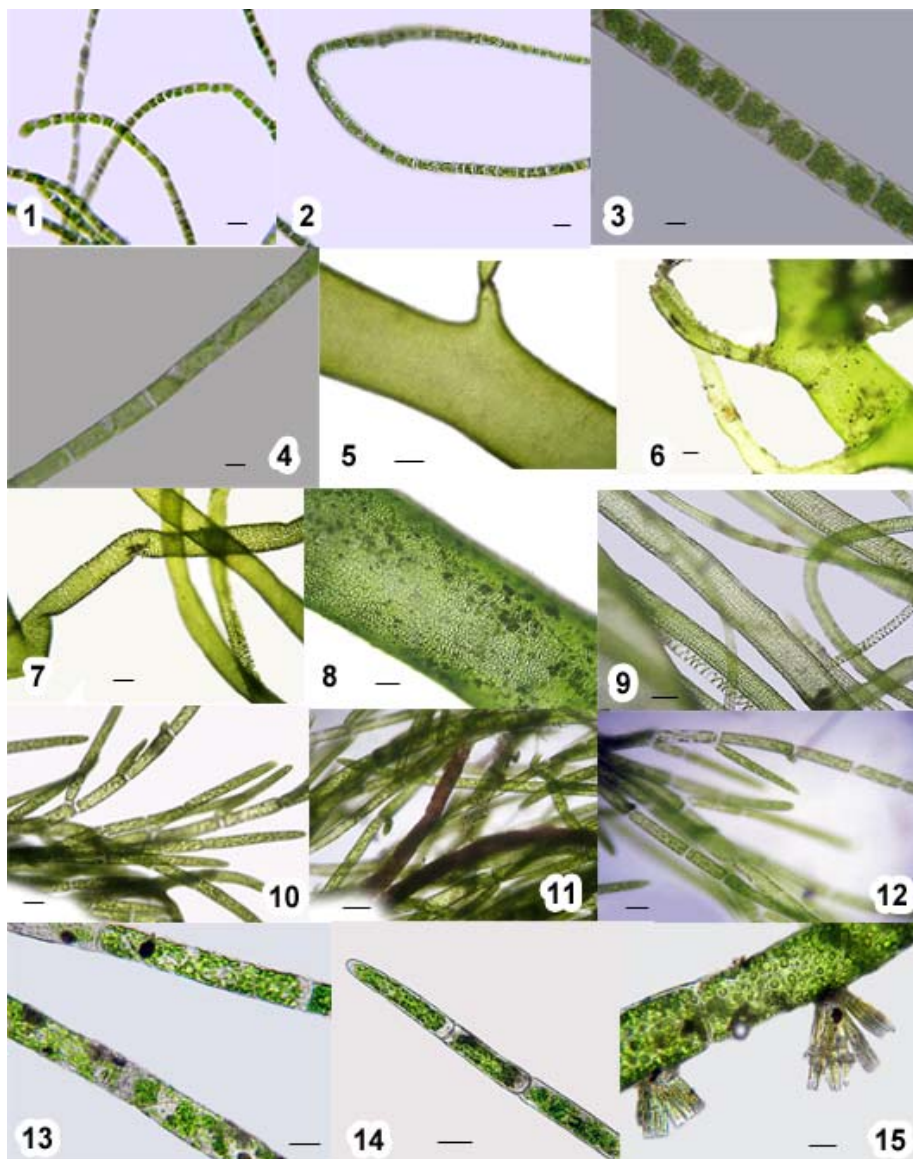


Рис. 1. Морфологічні особливості макроводоростей Куяльницького лиману. 1, 2 — *Ulothrix tenerrima* (Kütz.) Kütz. (нитки талому); 3, 4 — *U. implexa* (Kütz.) Kütz. (нитки талому); 5–7 — *Ulva clathrata* (Roth) C.Agardh (розгалужені талом); 8, 9 — *U. intestinalis* L. (частини слані); 10–12 — *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. (пучки ниток); 13, 14 — *C. glomerata* (частини ниток); 15 — *C. glomerata* (окремі клітини з діатомеями у вигляді обростань). Масштаб 10 мкм

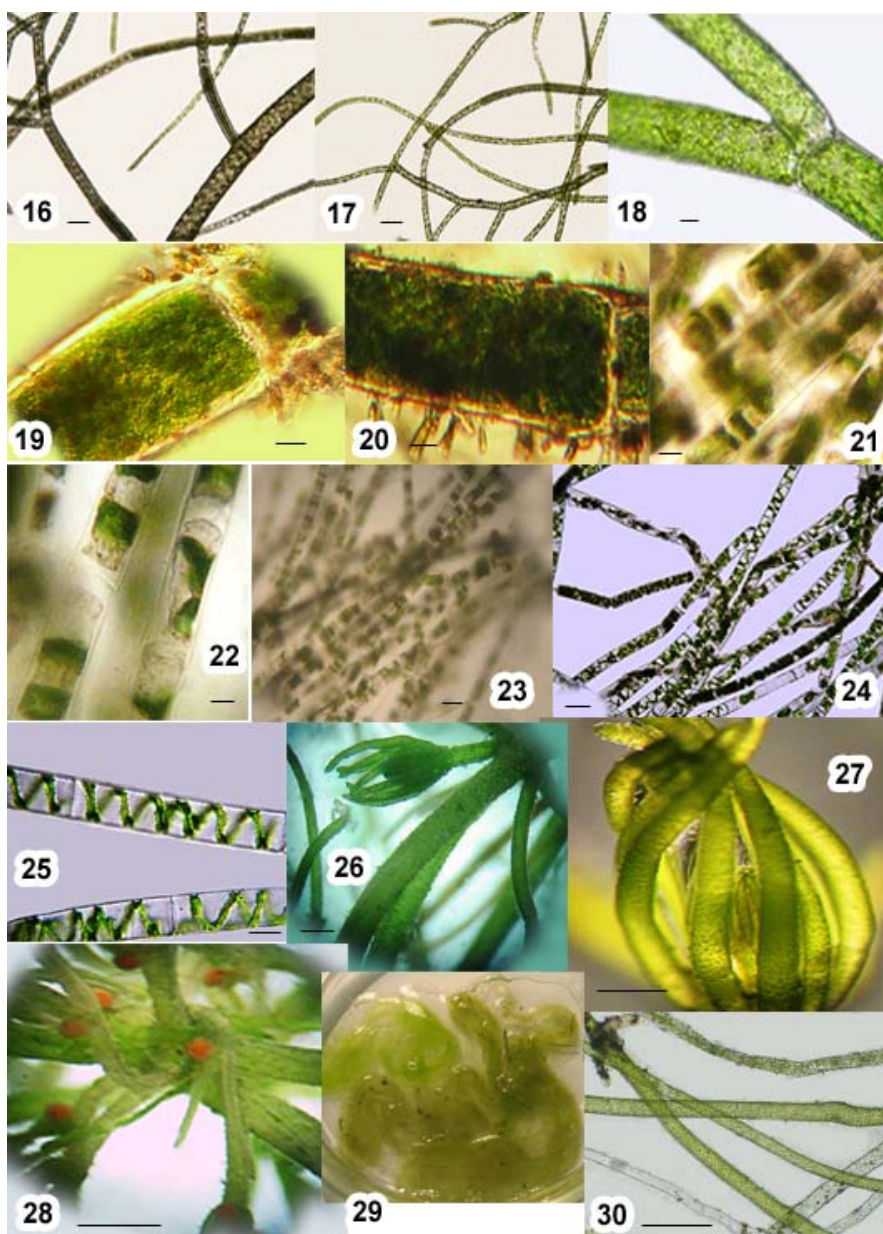


Рис. 1. Продовження. 16–18 — *Cladophora siwaschensis* C.Meyer (розгалужені нитки); 19, 20 — *C. siwaschensis* (окремі клітини талом з діатомеями у вигляді обростань); 21, 22 — *Rhizoclonium hieroglyphicum* (C.Agardh) Kütz. (фрагменти ниток); 23 — *R. hieroglyphicum* (нитки талом); 24 — *Spirogyra decimina* (O.Müll.) Dumort (нитки талом); 25 — *S. decimina* (фрагменти ниток); 26 — *Chara vulgaris* L. (фрагмент талом); 27 — *C. vulgaris* (верхня частина талом); 28 — *C. vulgaris* (талом водорості з антеридіями); 29 — *Vaucheria dichotoma* (L.) C.Martius (загальний вигляд скупчення ниток у чашці Петрі); 30 — *V. dichotoma* (окремі талом з оогоніями). Масштаб: 16, 17, 26–28 — 100 мкм; 18–25 — 10 мкм; 30 — 20 мкм

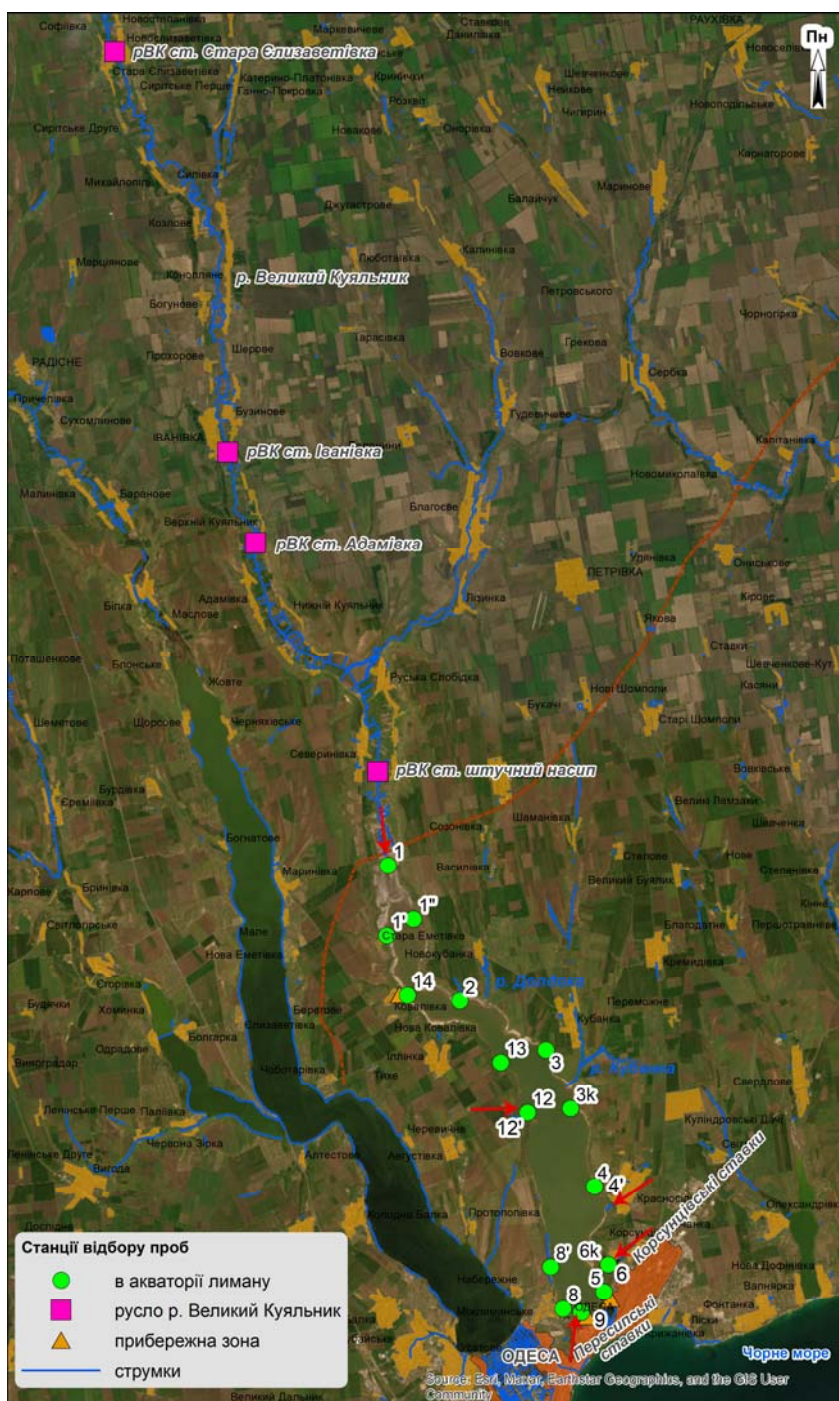


Рис. 2. Карта-схема станцій моніторингу водоростей-макрофітів і середовища їхнього зростання (вода, донні відкладення) в акваторії та прибережній зоні Кл і основних допливів. Детальний опис з фотографіями за оригінальними даними наведено нами раніше (Gerasimiyuk et al., 2020)

Таломи водоростей відокремлювали від каменів, донних відкладень (мулу, піску), видаляли під мікроскопом сторонні домішки, промивали дистильованою водою, висушували за кімнатної температури, потім доводили до постійної маси в сушильній шафі за температури 105 °С. Далі зразки гомогенізували в агатовій ступці та озольали концентрованою азотною кислотою згідно до загальноприйнятої методики (Nikanogov, Zhulydov, 1991). Вміст важких металів у таломас водоростей аналізували в трьох аналітичних повторностях.

Всього було проаналізовано на вміст важких металів 78 зразків водоростей (32 з акваторії Кл та 46 з його допливів). Проби водоростей з поверхневого горизонту води та мулу на ділянці площею 10 × 10 м та з поверхні кам'янистих субстратів і бетонних плит відбирали паралельно в трьох повторностях на кожній станції спостереження (рис. 2).

Синхронно з відбором зразків водоростей на цих же ділянках відбирали проби води та поверхневих шарів донних відкладень на ділянках під таломас водоростей.

Воду відразу фільтрували через мембранні фільтри в пластикові склянки, консервували 2%-ною азотною кислотою та зберігали у холодильнику до проведення аналізу. Проби донних відкладень готували аналогічно біологічним пробам.

Вміст мікроелементів визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії на спектрофотометрі "Сатурн-3" з графітовою приставкою "Графіт-2" (електротермічний варіант). Контроль здійснювали з використанням холостих проб та стандартних зразків (ДСЗУ). Всі стандартні розчини вироблені спеціальним конструкторсько-технологічним бюро з дослідним виробництвом Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України.

Вміст металів розраховували в перерахунку на суху біомасу. Концентрацію (С) металів у воді виражали у мг/дм³, а в донних відкладеннях та водоростях — у мг/кг сухої біомаси.

Аналіз відібраних проб проводили в атестованій у галузі метрологічного контролю природних компонентів випробувальній лабораторії «Моніторинг» ФХІЗНСІЛ МОН і НАН України.

Ступінь накопичення металів у водоростях оцінювали щодо їхнього вмісту у відповідних пробах води та донних відкладень за допомогою коефіцієнта біологічного накопичення (КБН) (Sauliutė et al., 2017), який допомагає визначити, наскільки ефективно водорості концентрують метали з навколишнього середовища та дає змогу оцінити навантаження забруднення важкими металами в екосистемі.

Коефіцієнти кореляції Пірсона ($p = 0,05$) між концентраціями металів у водоростях, донних відкладеннях та воді розраховували за допомогою програми Microsoft Office Excel 2007.

Результати та обговорення

Особливістю гіпергалінного Кл є значна мінливість водного режиму. Лиман характеризується швидкими коливаннями рівня й солоності води. З точки зору гідрохімії Кл є водоймою натрієво-хлоридного типу. Основними катіонами є Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} , головними аніонами — Cl^- , SO_4^{2-} та HCO_3^- . За критеріями мінералізації вода Кл відноситься до класу солоних вод, категорії ультрагалінних (Ennan et al., 2022a).

Під час відбору зразків водоростей (вересень 2004 р.–квітень 2017 р.) солоність води на станціях моніторингу в Кл коливалася в інтервалі 49,9–257,8‰, значення рН — від слабнокислого до слаболужного (6,2–8,07), концентрація розчиненого у воді кисню — від 2,1 до 12,1 мг/дм³, температура води становила 12–36 °С. Зниження солоності ропи Кл спостерігалось у весняні періоди, а максимальне збільшення — влітку, переважно в липні.

В іонному складі вод допливів лиману серед катіонів домінували іони натрію, серед аніонів — хлорид- і сульфат-іони. Активна реакція середовища всіх допливів була схожою й варіювала в межах нейтральна–слаболужна (рН 6,8–8,8). За іонним складом вода р. Великий Куяльник відноситься до класу сульфатних вод з переходом у створі с. Северинівка до класу хлоридних вод, групи натрію. Води з каналів стоку з Пересипських і Корсунцівських ставків за мінералізацією слабосолонуваті, за кислотністю середовища — слаболужні, води струмків за мінералізацією варіювали в межах від прісних до солонуватих, за іонним складом води струмка по Гільдендорфській балці (ст. 4') відносяться до класу сульфатних вод, групи натрію, струмка за траверсом с. Августівка (ст. 12') — до класу хлоридних вод з переходом до класу сульфатних, групи натрію.

Загалом солоність води допливів коливалась у межах 0,8–5,3‰. Усі водойми мали високий вміст летких органічних сполук (2,3–46,2 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$).

Активна реакція середовища водних витяжок ґрунтів на ділянках приурізної зони Кл (оголених донних відкладень) у період досліджень змінювалася від нейтральної до слаболужної (7,1–8,5).

У воді та донних відкладеннях Кл та його допливів завжди спостерігалася наявність ВМ, причому найвищий рівень забруднення виявлено серед елементів першого класу небезпеки (Pb, Cd).

В цей період у макрофітобентосі Кл домінувала зелена водорість *Cladophora siwaschensis*, а в місцях локального розпріснення — *Ulva intestinalis*, *Ulothrix implexa* та *Rhizoclonium tortuosum*. У маловодні роки на вологій поверхні ґрунту вздовж урізу води південної частини Кл (див. рис. 2, околиці ст. 5) були поширені *U. implexa* та *Chara vulgaris*, а на вологих ґрунтах правобережжя північної частини — *C. siwaschensis* і *C. vulgaris* (див. рис. 2, околиці ст. 14, ст. 1' відповідно).

У допливах лиману серед макроскопічних водоростей відділу зелених домінували *Cladophora glomerata*, *C. siwaschensis*, *Ulothrix tenerrima*, *U. implexa*, *Ulva intestinalis*, *U. clathrata*, серед харових — *Spirogyra decimina*. У річці Великий Куяльник, Пересипських і Корсунцівських ставках зустрічалися гетероконтофітові (жовтозелені) водорості *Vaucheria dichotoma*. На вологих мулистих ґрунтах мінералізованого струмка (див. рис. 2, околиці ст. 12') траплялися *Ulothrix zonata*, на р. Великий Куяльник — *C. vulgaris*.

Результати мікроелементного аналізу таломів макроводоростей, поширених у Кл та його допливах і середовищі їхнього зростання (вода, донні відкладення), наведено в табл. 1.

Вміст мікроелементів у компонентах (водорості–вода–донні відкладення) екосистеми Кл представлено у вигляді таких низхідних послідовностей:

Cladophora siwaschensis — Al > Zn > V > Mn > Cr > Cu > Fe > Pb > Cd,

вода — V > Zn > Al > Fe > Mn > Pb > Cr > Cu > Cd,

донні відкладення — Fe > Al > Zn > V > Cu > Pb > Mn > Cr > Cd.

Rhizoclonium tortuosum — Zn > Al > V > Mn > Cr > Pb > Fe > Cu > Cd,

вода — Al > V > Zn > Mn > Pb > Fe > Cr > Cu > Cd,

донні відкладення — Fe > Al > Zn > V > Cu > Pb > Cr > Cd.

Ulothrix implexa — V > Cu > Zn > Cr > Mn > Al > Pb > Cd,

вода — V > Zn > Al > Mn > Pb > Cr > Cu > Cd,

донні відкладення — Al > Zn > Mn > Cu > Cr > Pb > V > Cd.

Ulva intestinalis та *Chara vulgaris* — Cr > Cu > Pb > Cd,

вода — Cr > Pb > Cu > Cd,

донні відкладення — Cu > Pb > Cr > Cd.

Донні відкладення Кл, на відміну від води, виявили дещо змінений порівняно з біотою порядок розподілу концентрацій досліджених металів.

Закономірність розподілу металів у таломових водоростях допливів та у воді в місцях зростання виражена наступними регресійними рядами:

Cladophora siwaschensis — Zn > V ≥ Al > Cr ≥ Cu > Fe > Pb > Mn > Cd (ст. 9),

вода — Fe > Zn > Pb > Cr > Al > Mn > Cd > V > Cu (ст. 9).

C. glomerata — Zn > Al > V > Cu > Mn > Cr > Pb > Cd (ст. 9),

вода — Al > V > Zn > Mn > Cu > Cr > Pb > Cd (ст. 9).

- C. glomerata* — V > Mn > Cu > Cr > Pb > Cd (pBK),
вода — V > Mn > Cr > Cu > Pb > Cd (pBK).
- C. glomerata* — Zn > Al > Cu > V > Mn > Cr > Pb > Cd (ст. 12'),
вода — Al > V > Cu > Cr = Pb > Mn > Zn > Cd (ст. 12').
- Rhizoclonium hieroglyphicum* — Cr > Cu > Pb > Cd (ст. 9),
вода — Pb > Cr > Cu > Cd (ст. 9).
- R. hieroglyphicum* — Mn > Cu > Cr > Pb > Cd (pBK),
вода — Mn > Cr > Pb > Cu > Cd (pBK).
- R. hieroglyphicum* — Zn > V > Mn > Cu ≥ Cr > Pb > Fe > Cd (ст. 12'),
вода — V > Zn > Fe > Pb ≥ Cr > Cu > Mn = Cd (ст. 12').
- Rh. hieroglyphicum* — Mn ≥ Cu > Cr > Pb > Cd (ст. 4'),
вода — Mn > Cr > Cu > Pb > Cd (ст. 4').
- Ulothrix tenerrima* — Zn > V ≥ Al > Mn ≥ Cu > Cr > Pb > Cd (ст. 9),
вода — V > Al > Mn > Cu ≥ Pb > Cr > Cd (ст. 9).
- U. tenerrima* — Cr > Cu > Pb > Cd ≥ Mn (ст. pBK),
вода — Mn > Cr > Pb = Cu > Cd (ст. pBK).
- U. implexa* — V > Cu > Mn > Pb > Cr > Cd (ст. 9),
вода — V > Mn > Cu > Pb > Cr > Cd (ст. 9).
- Ulva clatrata* — Al > V > Cu > Mn > Cr > Pb > Cd (ст. 9),
вода — Al > V > Mn > Cr > Pb > Cu > Cd (ст. 9).
- U. clatrata* — Cu > Mn > Cr > Pb > Cd (ст. 12'),
вода — Mn > Pb > Cr > Cu > Cd (ст. 12').
- U. intestinalis* — V > Cr > Cu > Pb > Cd (ст. 9),
вода — V > Cr ≥ Pb > Cu > Cd (ст. 9).
- U. intestinalis* — Cu > Mn > Cr > Pb > Cd (pBK),
вода — Mn > Cr > Cu > Pb > Cd (pBK).
- U. intestinalis* — Zn > V > Mn > Cr > Cu > Pb > Fe > Cd (ст. 12'),
вода — Zn > V > Mn > Cr = Cu > Fe > Cd > Pb (ст. 12').
- U. intestinalis* — Mn > Cr > Cu > Pb > Cd (ст. 4'),
вода — Mn > Cr > Pb > Cu > Cd (ст. 4').
- Ulothrix zonata* — Al > Zn > Mn > V > Cu > Pb > Cr > Fe > Cd (ст. 12').
- Spirogyra decimina* — Zn > V > Cr > Mn > Cu > Pb > Cd (ст. 9),
вода — Zn > V > Mn > Pb ≥ Cr ≥ Cu > Cd (ст. 9).
- S. decimina* — Zn > Al > V > Mn > Cu > Cr > Pb > Cd (ст. 6),
вода — Al ≥ V > Mn > Cr > Pb > Zn > Cd (ст. 6).
- Vaucheria dichotoma* — Al > Mn > Cu > Pb > Cr > Cd (ст. 9),
вода — Al > Mn > Cr > Pb ≥ Cu > Cd (ст. 9).
- V. dichotoma* — Al > Pb ≥ Mn > Cu > Cr > Cd (pBK),
вода — Al > Mn > Cr > Cu = Pb > Cd (pBK).

Таблиця 1. Концентрація мікроелементів у макроводоростях Куяльницького лиману та його допливів і середовищі їхнього зростання (воді, донних відкладеннях) за даними 2004-2017 рр. (водорості та донні відкладення (ДВ) – мг/кг сухої маси; вода – мг/дм³)

Об'єкти дослідження (кількість біологічних повторностей)	Cu	Cr	Pb	Cd	V	Mn	Al	Zn	Fe
Куяльницький лиман									
<i>*Rhizoclonium tortuosum</i> (30)	<u>0,202-1,374</u> 0,460	<u>0,283-1,935</u> 0,924	<u>0,253-1,955</u> 0,892	<u>0,0020-0,0098</u> 0,0056	<u>13,90-52,02</u> 32,97	2,676	41,28	163,38	0,655
Вода									
ДВ	<u>0,0079-0,060</u> 0,0249	<u>0,0068-0,0577</u> 0,0307	<u>0,0032-0,098</u> 0,0631	<u>0,0011-0,0063</u> 0,0023	<u>0,10-2,91</u> 1,60	0,0891	2,186	0,314	0,0314
<i>Cladophora sinuata</i> (39)									
Вода	<u>9,43-38,80</u> 18,31	<u>2,65-10,06</u> 5,92	<u>1,43-16,02</u> 10,72	<u>0,64-1,56</u> 1,07	<u>3,32-52,10</u> 27,71	0,966	52,41	47,81	2165
ДВ	<u>0,202-1,842</u> 0,688	<u>0,283-8,394</u> 3,118	<u>0,133-1,664</u> 0,532	<u>0,0010-0,0621</u> 0,0219	<u>1,80-51,70</u> 18,52	<u>0,2-15,38</u> 7,79	<u>1,0-130,41</u> 65,71	<u>3,61-42,21</u> 22,92	<u>0,291-0,802</u> 0,545
<i>Ulva intestinalis</i> (10)									
Вода	<u>0,0148-0,0682</u> 0,0253	<u>0,0187-0,1108</u> 0,0399	<u>0,0111-0,0979</u> 0,0698	<u>0,0011-0,0119</u> 0,0048	<u>0,11-5,00</u> 2,464	<u>0,196-0,254</u> 0,225	<u>0,958-1,213</u> 1,109	<u>1,086-1,126</u> 1,11	<u>0,396-0,398</u> 0,396
ДВ	<u>4,40-18,31</u> 11,82	<u>1,11-8,54</u> 4,39	<u>2,48-14,72</u> 8,87	<u>0,11-1,76</u> 0,98	<u>7,47-49,0</u> 26,09	<u>4,73-4,87</u> 4,81	<u>50,92-56,24</u> 53,13	<u>16,59-56,24</u> 36,42	<u>2722-2798</u> 2760
<i>Ulva intestinalis</i> (10)									
Вода	<u>1,253-1,275</u> 1,264	<u>3,271-3,300</u> 3,286	<u>0,111-0,142</u> 0,126	<u>0,031-0,056</u> 0,0440	-	-	-	-	-
ДВ	<u>0,0143-0,0795</u> 0,0375	<u>0,0293-0,1440</u> 0,103	<u>0,0502-0,0984</u> 0,0757	<u>0,0088-0,0104</u> 0,0104	-	-	-	-	-
<i>Ulva intestinalis</i> (10)									
Вода	<u>8,78-25,08</u> 14,49	<u>3,82-13,59</u> 8,35	<u>8,13-9,97</u> 8,91	<u>1,43-2,53</u> 1,92	-	-	-	-	-
ДВ	<u>1,09-15,34</u> 8,22	<u>0,99-5,27</u> 3,13	<u>0,291-1,268</u> 0,780	<u>0,003-0,050</u> 0,027	<u>1,76-72,00</u> 25,25	<u>0,074-5,392</u> 2,421	0,97	3,6	-
<i>Ulva intestinalis</i> (10)									
Вода	<u>0,0237-0,0593</u> 0,042	<u>0,0283-0,0637</u> 0,0637	<u>0,028-0,083</u> 0,055	<u>0,0059-0,0071</u> 0,0067	<u>1,180-2,336</u> 1,758	<u>0,106-0,160</u> 0,133	1,056	1,174	-
ДВ	4,57	2,91	1,59	0,284	1,06	4,96	39,9	24,2	-

<i>Chara vulgaris</i> (10) Болот	<u>0,207-3,415</u> 1,811	<u>2,867-5,475</u> 4,171	<u>0,157-2,495</u> 1,326	<u>0,0371-0,230</u> 0,1336	-	-	-	-	-
	<u>0,0470-0,0682</u> 0,0576	<u>0,1108-</u> <u>0,1193</u> 0,1151	<u>0,0806-0,0915</u> 0,0861	<u>0,0011-0,0014</u> 0,00127	-	-	-	-	-
	<u>42,7-18,3</u> 30,0	<u>1,98-5,3</u> 3,62	<u>11,50-14,72</u> 12,84	<u>0,71-1,93</u> 1,29	-	-	-	-	-
Канал стоку з Пересипських ставків (ст. 9)									
<i>*Cladophora</i> <i>siwachenensis</i> (9) Болот	<u>0,930-3,127</u> 1,389	<u>1,027-2,169</u> 1,485	<u>0,462-2,420</u> 1,257	<u>0,014-0,597</u> 0,139	1,69	<u>0,055-1,313</u> 0,084	1,66	2,34	1,230
	<u>0,002-0,020</u> 0,008	<u>0,015-0,417</u> 0,150	<u>0,004-1,117</u> 0,289	<u>0,003-0,102</u> 0,029	0,013	<u>0,013-0,114</u> 0,064	0,084	0,518	1,234
<i>Cladophora</i> <i>glomerata</i> (9) Болот	<u>10,94-20,48</u> 15,71	<u>0,662-9,84</u> 5,251	<u>0,299-0,871</u> 0,585	<u>0,028-0,056</u> 0,042	24,45	<u>9,237-13,860</u> 11,55	<u>117,0-285,54</u> 201,27	<u>187,0-908,02</u> 547,51	-
	<u>0,029-0,041</u> 0,035	<u>0,009-0,029</u> 0,019	<u>0,017-0,022</u> 0,019	<u>0,005-0,006</u> 0,005	0,209	<u>0,129-0,136</u> 0,132	<u>0,749-1,391</u> 1,069	<u>0,007-0,283</u> 0,145	-
<i>Rhizoclonium</i> <i>hieroglyphicum</i> (9) Болот	2,280	6,278	0,508	0,137	-	-	-	-	-
	0,002	0,004	0,008	0,003	-	-	-	-	-
<i>*Ulothrix</i> <i>tenerima</i> (9) Болот	<u>11,90-14,82</u> 13,36	<u>5,83-8,42</u> 7,13	<u>0,72-0,84</u> 0,78	<u>0,084-0,117</u> 0,100	<u>89,75-176,39</u> 133,0	<u>11,32-16,72</u> 14,0	<u>106,18-110,68</u> 108,43	<u>628,74-764,71</u> 696,73	-
	<u>0,025-0,041</u> 0,033	<u>0,020-0,025</u> 0,022	<u>0,029-0,033</u> 0,031	<u>0,0054-0,0058</u> 0,0055	<u>0,85-0,93</u> 0,89	<u>0,008-0,071</u> 0,039	<u>0,54-0,67</u> 0,61	<u>0,008-0,009</u> 0,008	-
<i>Ulothrix</i> sp.(3) Болот	0,99	1,114	1,183	0,221	-	0,251	-	-	-
	0,021	0,023	0,036	0,009	-	0,135	-	-	-
<i>Ulothrix implexa</i> (9) Болот	15,34	0,99	1,268	0,050	72,00	5,392	-	-	-
	0,069	0,029	0,032	0,005	0,410	0,083	-	-	-
<i>Ulva clathrata</i> (9) Болот	<u>3,435-11,80</u> 7,093	<u>0,969-2,590</u> 1,899	<u>0,393-0,488</u> 0,433	<u>0,050-0,067</u> 0,059	15,00	<u>1,469-6,498</u> 4,022	56,49	-	-
	<u>0,011-0,031</u> 0,019	<u>0,034-0,043</u> 0,034	<u>0,017-0,042</u> 0,027	<u>0,005-0,011</u> 0,007	0,41	<u>0,091-0,124</u> 0,113	0,779	-	-

Струмук на правобережжі, ст. 12'										
<i>Rhizoclonium hieroglyphicum</i> (9) Вода	<u>0,409-4,726</u> 2,568	<u>1,891-2,969</u> 2,430	<u>0,423-2,056</u> 1,242	<u>0,043-0,054</u> 0,049	24,35	<u>5,91-26,90</u> 16,40	0	146,18	0,806	
	<u>0,011-0,017</u> 0,014	<u>0,024-0,033</u> 0,029	<u>0,024-0,039</u> 0,031	<u>0,0037-0,0061</u> 0,0049	1,344	<u>0,004-0,006</u> 0,005	-	0,725	0,246	
<i>Cladophora glomerata</i> (9) Вода	11,33	1,989	0,372	0,026	10,39	6,14	76,21	97,92	-	
<i>Ulva intestinalis</i> (9) Вода	0,070	0,041	0,041	0,0034	1,615	0,030	2,17	0,010	-	
<i>Ulva clathrata</i> (9) Вода	<u>0,316-3,223</u> 1,768	<u>0,955-4,075</u> 2,775	<u>0,586-0,943</u> 0,739	<u>0,031-0,198</u> 0,087	27,95	15,26	-	95,75	-	
	<u>0,014-0,031</u> 0,021	<u>0,010-0,033</u> 0,021	<u>0,006-0,026</u> 0,014	<u>0,0042-0,040</u> 0,0168	-	-	-	-	-	
<i>Ulva clathrata</i> (9) Вода	<u>4,326-4,750</u> 4,538	<u>1,421-2,458</u> 1,939	<u>0,401-0,624</u> 0,513	<u>0,030-0,072</u> 0,051	-	<u>0,794-5,570</u> 3,182	-	-	-	
	<u>0,011-0,008</u> 0,009	<u>0,024-0,038</u> 0,031	<u>0,032-0,039</u> 0,035	<u>0,0037-0,0097</u> 0,0067	-	<u>0,099-0,157</u> 0,129	-	-	-	
<i>Ulothrix zonata</i> (6) Вода	<u>0,647-2,420</u> 2,534	<u>1,136-1,894</u> 1,515	<u>0,419-2,930</u> 1,675	<u>0,0327-0,0650</u> 0,0490	<u>20,6-29,6</u> 25,11	<u>3,46-74,79</u> 39,126	<u>33,46-429,46</u> 231,46	116,55	1,225	
	<u>0,017-0,040</u> 0,029	<u>0,0099-0,0703</u> 0,041	<u>0,026-0,0466</u> 0,037	<u>0,0060-0,0065</u> 0,0062	<u>0,180-1,344</u> 0,762	<u>0,064-0,108</u> 0,086	<u>1,085-1,276</u> 1,181	0,725	0,246	
Струмук на лівобережжі по Краснопільській балі, ст. 4'										
<i>Rhizoclonium hieroglyphicum</i> (6) Вода	3,080	1,831	0,597	0,043	-	3,87	-	-	-	
	0,028	0,033	0,024	0,0031	-	0,077	-	-	-	
<i>U. intestinalis</i> (6) Вода	<u>2,425-2,521</u> 2,473	<u>1,383-3,782</u> 2,583	<u>0,482-1,073</u> 0,778	<u>0,037-0,219</u> 0,128	-	2,70	-	-	-	
	<u>0,019-0,028</u> 0,024	<u>0,027-0,033</u> 0,031	<u>0,024-0,036</u> 0,029	<u>0,0031-0,0120</u> 0,0075	-	0,078	-	-	-	

Примітка: у чисельнику — граничні величини, у знаменнику — середні; "н" — немає даних; * — оброблення діатомовими мікроводоростями.

Як видно з наведених послідовностей, найбільший вміст мікро-елементів у досліджених видах водоростей припадає на Zn, Al, V, Mn, Cu, більшість з яких є ліофільними, необхідними для життєдіяльності організмів.

Кожен вид має свої особливості. Крім того, порядок розподілу металів в одних і тих самих видах водоростей може дещо змінюватися залежно від водойми їхнього зростання. Це свідчить про те, що вміст і доступність хімічних елементів у середовищі зростання водоростей є суттєвими чинниками, які впливають на накопичення металів таломами водоростей.

Максимуми та мінімуми концентрацій ВМ у сланях водоростей і воді водойм здебільшого збігаються.

Таким чином, простежується зв'язок між накопиченням ВМ макро-водоростями та їхнім вмістом у воді місцезростань.

Найменшою концентрацією у всіх досліджених видах водоростей та середовищі їхнього зростання характеризується Cd (див. табл. 1).

У воді Кл та його допливів концентрації всіх досліджених металів були найнижчими, а у донних відкладеннях Кл — значно вищими, ніж у воді та таломач (за винятком Cu, Cr та V у *Ulothrix implexa*, Cr у *Chara vulgaris*, V, Mn та Zn у *Rhizoclonium tortuosum*, Mn та Al у *Cladophora siwaschensis*).

Накопичення важких металів у донних відкладеннях, зазвичай, обумовлено розчинністю у воді, схильністю металів адсорбуватися на твердих фазах і вступати в реакції комплексоутворення, що пов'язано з окислювальним потенціалом, температурою, рН середовища, вмістом органічних речовин тощо.

Водорості, вилучені з гіпергалінного Кл та його прісноводних і солонуватих допливів, за чутливістю, тобто здатністю до накопичення найтоксичніших металів — Cd та Pb (див. табл. 1), можна розмістити у такій послідовності:

Кл

Cd — *C. vulgaris* > *U. intestinalis* > *U. implexa* > *C. siwaschensis* > *R. tortuosum*

Pb — *C. vulgaris* > *R. tortuosum* > *C. siwaschensis* > *U. implexa* > *U. intestinalis*

Допливи лиману (за узагальненими по всіх допливам даними)

Cd — *S. decimina* > *C. siwaschensis* > *R. hieroglyphicum* > *U. intestinalis* > *U. tenerrima* > *U. clathrata* > *U. implexa* > *C. glomerata* > *V. dichotoma*

Pb — *S. decimina* > *U. implexa* > *C. siwaschensis* > *U. intestinalis* > *U. tenerrima* > *C. glomerata* > *R. hieroglyphicum* > *U. clathrata* > *V. dichotoma*

Найчутливішими до Cd та Pb є представники харових водоростей (*C. vulgaris* з Кл та *S. decimina* з допливів). Серед зелених водоростей, вилучених з Кл, чутливими до Cd є *U. intestinalis* та *U. implexa*, з допливів

— *C. siwaschensis* та *R. hieroglyphicum*, до Pb — *R. tortuosum* та *C. siwaschensis* з Кл і *U. implexa* та *C. siwaschensis* з допливів.

Рівень Pb та Cd у всіх (за винятком *U. intestinalis* та *R. tortuosum* відповідно) видах макроводоростей, вилучених з гіпергалінного Кл, перевищував рекомендований стандарт, встановлений Міжнародним агентством з атомної енергії (МАГАТЕ) для Pb та Cd у 0,574 мг/кг та 0,02 мг/кг відповідно, причому найвища концентрація Pb зафіксована у *C. vulgaris* (1,326 мг/кг), а Cd — у *S. decimina* (0,240 мг/кг). У макроводоростях з допливів максимальні концентрації Pb та Cd відмічені у *S. decimina* (4,10 мг/кг та 0,340 мг/кг відповідно). Рівень Cu був нижчий за стандарт (23,2 мг/кг) з найвищою концентрацією, зафіксованою у таломі *U. implexa* (8,22 мг/кг) з Кл та у *S. decimina* (17,87 мг/кг) з допливів. Рівень Zn був вищим за рекомендований стандарт (128 мг/кг) у талом *R. tortuosum* (163,38 мг/кг), вилучених з Кл, та у *C. glomerata* (547,51 мг/кг), *U. tenerima* (696,73 мг/кг) та *S. decimina* (735,68 мг/кг) з допливів.

У талом *U. implexa* досліджених видів водоростей з Кл та його допливів спостерігалось найбільше накопичення Zn та значно менше Cu (див. табл. 1).

Отримані результати вказують на наявність помітних відмінностей у концентраціях металів у межах видів водоростей, середовищі їхнього зростання та природи субстрату (див. табл. 1, рис. 3).

Металоакумуюча здатність водоростей залежить від хімічного складу середовища зростання та мінералізації водойм. Так, у слані морської водорості *C. siwaschensis*, вилученої з гіпергалінного Кл, концентрації майже всіх досліджених металів (рис. 3, а) більші, ніж у слані цієї водорості, вилученої з каналів стоку Пересипських ставків (ст. 9), та навпаки (рис. 3, б, в), концентрації металів у слані прісноводних водоростей (*U. intestinalis*, *U. implexa*), вилучених з Кл, менші, ніж з допливів.

Максимуми накопичення міді спостерігались у слані *C. glomerata* (15,7 мг/кг), *U. intestinalis* (15,3 мг/кг) та *S. decimina* (17,87 мг/кг), вилучених з каналу стоку Пересипських ставків (ст. 9) та струмка (ст. 12') відповідно, марганцю — у слані *R. hieroglyphicum* (16,6 мг/кг) та *U. intestinalis* (15,3 мг/кг), вилучених зі струмка (ст. 12'). Найбільш активними концентраторами металів є водоростеві угруповання обростань кам'яних субстратів (див. рис. 3, г). Вони в 1,5–3,0 рази більше поглинають метали. Насамперед, із води поглинається хром, а потім свинець, що пов'язано, мабуть, зі знаходженням металів у різних формах і відповідно до їхньої доступності засвоєння водоростями, які беруть участь у процесах вивітрювання кам'янистого субстрату, що складає дно лиману, та сприяють насиченню прикордонного шару вода–донні відкладення макро- та мікроелементами.

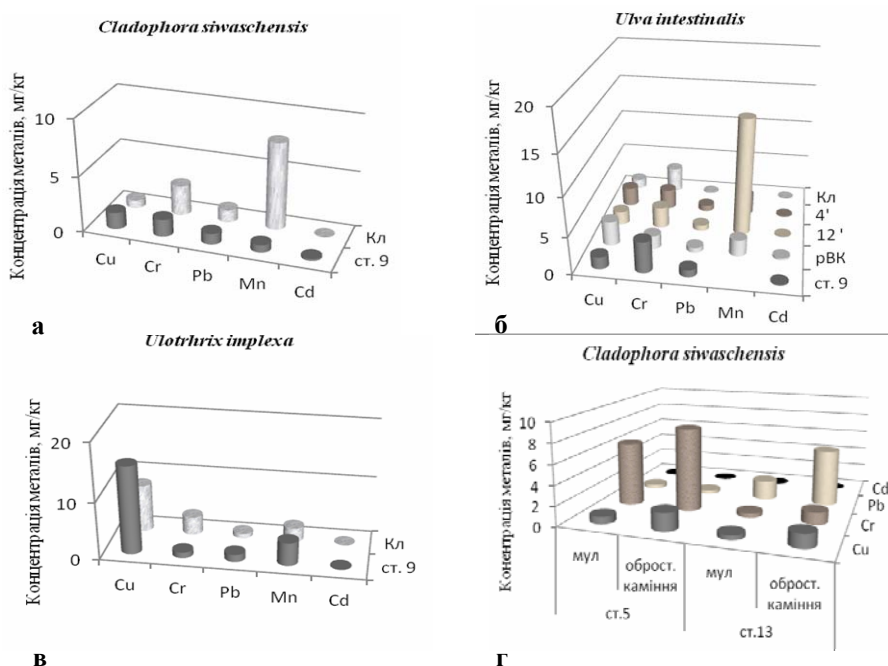


Рис. 3. Концентрація ряду металів у водоростях, вилучених з різних за мінералізацією водойм (а–в) (за усередненими даними за 2004–2017 рр.) та природи субстрату (г) (травень 2005 р.)

Характерний також просторовий розподіл вмісту металів у таломх водоростей по акваторії Кл та сезонна динаміка накопичення металів у водоростях (рис. 4, а, б), яка характеризується збільшенням до кінця вегетаційного періоду, що, очевидно, може бути пов'язано з активізацією вегетації досліджених видів водоростей та збільшенням площі їхньої поверхні.

Відмічено також міжрічні зміни (з року в рік) концентрацій металів у таломх водоростей (рис. 5, а, б), що може бути пов'язано зі змінами абіотичних чинників середовища (Rajfur, Kłos, 2013; Bodnar, Vinyarska, 2014; Utomo et al., 2016) їхнього зростання в результаті кліматичних і антропогенних чинників.

Здатність кожного виду водоростей накопичувати метали також значно варіює залежно від доступності металу, його концентрації у водному середовищі та контакту з таломми водоростей, будови та хімічного складу клітинної оболонки, що узгоджується з літературними даними (Hussein, Amr, 2023). Клітинні стінки усіх досліджених видів водоростей містять функціональні групи, такі як полісахариди, до яких метали мають високу спорідненість. Ці функціональні групи водоростей, разом із великою площею поверхні клітин, забезпечують сорбцію металів з води та їхнє накопичення.

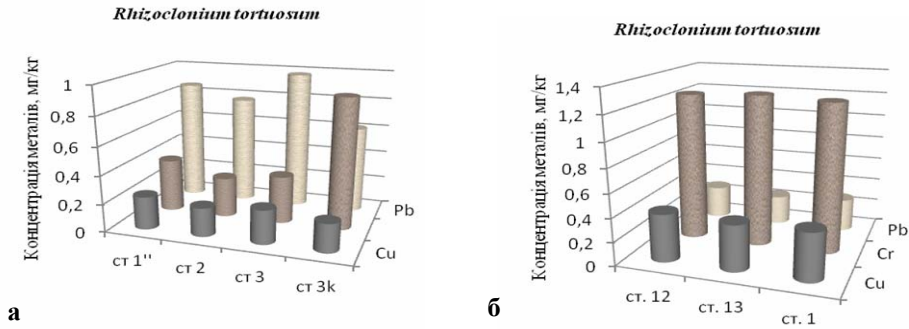


Рис. 4. Просторовий розподіл вмісту металів у таломх водоростей з Кл на різних стадіях вегетації: а — травень, 2005 р., б — жовтень 2005 р.

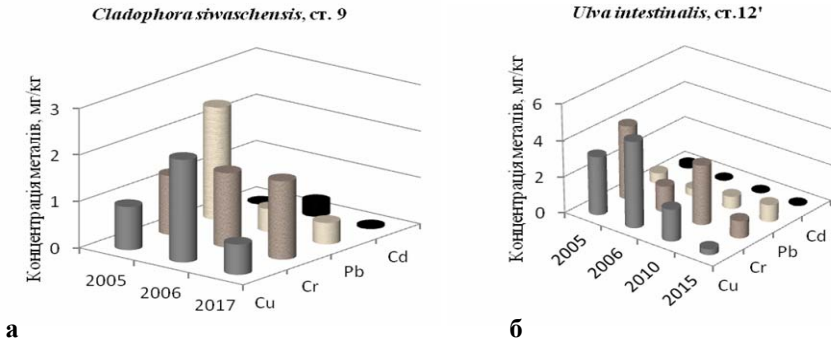


Рис. 5. Міжрічні зміни (а, б) вмісту металів у водоростях, вилучених з різних допливів

Для виявлення закономірності зв'язку складу зовнішнього та внутрішнього середовищ розраховували коефіцієнт біологічного накопичення металів (табл. 2, 3), що характеризує ступінь концентрування елемента макроводоростями щодо середовища їхнього зростання (вода, донні відкладення).

Як видно з табл. 2, коефіцієнт біологічного накопичення металів у водоростях з Кл щодо води (КБНА) у багато разів вищий, ніж коефіцієнт біологічного накопичення металів щодо донних відкладень (КБНД), що пояснюється високим вмістом важких металів у донних відкладах порівняно з водою.

За інтенсивністю концентрування таких елементів, як Cu, Cr, Pb, Cd відносно води і донних відкладень, водорості з гіпергалінного Кл можна розмістити у наступний ряд: *U. implexa* > *C. vulgaris* > *C. siwaschensis* > *U. intestinalis* > *R. tortuosum*.

Таблиця 2. Коефіцієнти біологічного накопичення металів макроводоростями, вилученими з КЛ

Элемент	КБНА						КБНД				
	<i>Cladophora siwasehensis</i>	<i>Rhizoclonium tortuosum</i>	<i>Ulothrix intestinalis</i>	<i>Ulothrix implexa</i>	<i>Chara vulgaris</i>	<i>Cladophora siwasehensis</i>	<i>Rhizoclonium tortuosum</i>	<i>Ulothrix intestinalis</i>	<i>Ulothrix implexa</i>	<i>Chara vulgaris</i>	
Cu	27,2	18,5	33,7	195,7	31,44	0,06	0,03	0,09	1,8	0,06	
Cr	78,2	30,1	31,9	68,0	36,2	0,7	0,2	0,4	1,1	1,2	
Pb	7,6	14,1	1,7	14,2	15,4	0,06	0,08	0,01	0,5	0,11	
Cd	4,6	2,4	4,2	4,0	105,2	0,02	0,01	0,02	0,09	0,11	
V	7,5	20,6	-	14,4	-	0,71	1,18	-	23,82	-	
Mn	34,6	30,0	-	18,2	-	1,62	2,77	-	0,49	-	
Al	60,3	18,9	-	0,9	-	1,24	0,79	-	0,02	-	
Zn	20,7	52,7	-	3,1	-	0,63	3,42	-	0,15	-	
Fe	1,4	20,9	-	-	-	1,9x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁴	-	-	-	

Примітка: КБНА — коефіцієнт біологічного накопичення щодо води; КБНД — коефіцієнт біологічного накопичення щодо донних відкладень, "n" — дані відсутні.

Таблиця 3. Коефіцієнти біологічного накопичення металів (КБНА) макроводоростями, вилученими з догливів

Види водоростей	Водний об'єкт	Cu	Cr	Pb	Cd	V	Mn	Al	Zn	Fe
<i>Cladophora spergularioides</i>	Канал стоку з Пересипських ставків, ст. 9	173,6	9,9	4,3	4,8	130	10,7	19,8	4,5	0,99
	Канал стоку з Пересипських ставків, ст. 9	448,9	276,4	30,8	8,4	116,9	87,5	188,3	3775,9	-
<i>C. glomerata</i>	рВК	9,5	3,5	2,7	5,3	118,5	10,9	-	-	-
	Струмок, ст. 12'	161,9	48,5	9,1	7,6	6,4	204,7	35,1	9792	-
<i>Rhizoclonium hieroglyphicum</i>	Канал стоку з Пересипських ставків, ст. 9	140	1569,5	63,5	45,7	-	-	-	-	-
	рВК	185,4	50,3	23,6	9,3	-	54	-	-	-
	Струмок, ст. 12'	183,4	88,8	40,1	10	18,1	3280	-	201,6	3,3
<i>Ulothrix tenerrima</i>	Струмок, ст. 4'	110,0	55,5	24,9	13,9	-	50,3	-	-	-
	Канал стоку з Пересипських ставків, ст. 9	404,8	324,1	25,2	18,2	149,4	358,9	177,8	87091,3	-
	рВК	141,3	168,0	18,2	13,2	-	1,2	-	-	-

Водорості, вилучені з допливів, за інтенсивністю концентрування зазначених елементів (табл. 3) відносно води утворюють наступний регресійний ряд: *S. decimina* > *R. hieroglyphicum* > *U. tenerrima* > *U. clatrata* > *C. glomerata* > *U. implexa* > *U. intestinalis* > *V. dichotoma* > *C. siwaschensis* > *U. zonata*.

Таким чином, найкращими концентраторами хрому серед видів, вилучених з гіпергалінного Кл та допливів, є *C. siwaschensis*, *U. implexa* та *R. hieroglyphicum*, *S. decimina* відповідно, свинцю — *R. tortuosum*, *U. implexa*, *C. vulgaris* та *S. decimina*, *V. dichotoma*, *U. intestinalis* відповідно, міді — *U. implexa* та *S. decimina* відповідно, ванадію — *R. tortuosum* та *S. decimina*, *U. implexa* відповідно, алюмінію — *C. siwaschensis* та *S. decimina*, *U. zonata*, *C. glomerata* відповідно, мангану — *C. siwaschensis*, *R. tortuosum* та *R. hieroglyphicum*, *U. zonata*, *U. tenerrima* відповідно, цинку — *R. tortuosum* та *S. decimina* відповідно, кадмію — *C. vulgaris* та *S. decimina*, *U. intestinalis* відповідно. Це свідчить про здатність окремих видів макроводоростей вибірково акумулювати з води певні елементи.

За середньорічними (2004–2017 рр.) показниками концентрацій мікрокомпонентів у ропі й поверхневому шарі донних відкладень Кл встановлена зворотня кореляція середньої сили між співвідношенням концентрацій у ропі і донних відкладеннях плюмбуму ($r = -0,477$), ванадію ($r = -0,452$) і пряма — цинку ($r = 0,378$) та алюмінію ($r = 0,428$). Встановлена також пряма кореляція від дуже слабкої (0,39) до помірної (0,61) сили між мікроелементами (Cr, Pb, Cd) у таломач водоростей (*R. tortuosum*, *C. siwaschensis*) з Кл і воді лиману та зворотня — від дуже слабкої до слабкої сили для ванадію. Це свідчить про те, що дані про поглинання металу макроводоростями можуть бути корисними для оцінки ризику впливу важких металів або біодоступності під час моніторингу водних екосистем.

Висновки

Наведені концентрації 9 мікроелементів (Al, Mn, Fe, Cu, Cd, Pb, Cr, Zn, V) у сланях зелених (родів *Cladophora* Kütz., *Rhizoclonium* Kütz., *Ulothrix* Kütz., *Ulva* L. emend. Thur.), харових (родів *Spirogyra* L., *Chara* L.) та з класу жовтозелених (роду *Vaucheria* DC.) водоростей, зростаючих у різних районах акваторії (на 14 станціях) гіпергалінного Куяльницького лиману та його основних допливах (р. Великий Куяльник, Пересипських та Корсунцівських ставків, струмків на право- та лівобережжі лиману) в період 2004–2017 рр.

Аналіз коефіцієнтів біоаккумуляції свідчить про ефективний перехід важких металів до макроводоростей переважно з води.

Порівняння сорбційної здатності різних видів водоростей свідчить про те, що водорості *Ulothrix implexa*, *Cladophora siwaschensis* та *Rhizoclonium tortuosum*, вилучені з гіпергалінного Кл, мають високу здатність до накопичення Cu, Mn, Al, Zn, а *C. vulgaris* — Cd. Серед водоростей, вилучених з допливів, найвищу здатність до накопичення Mn виявили *Rhizoclonium hieroglyphicum*, *Ulothrix zonata*, *U. tenerrima* та *Cladophora glomerata*, V, Al, Zn — *Spirogyra decimina*, *Ulothrix tenerrima*, *U. implexa* та *C. glomerata*; Cu, Cr, Pb, Cd — *Spirogyra decimina*. Отже ці види водоростей можна використовувати як біоіндикатори відповідних металів у водному середовищі для оцінки ризику впливу важких металів на екосистему та розробки біотехнологій очищення водного середовища.

Отримані значення вмісту важких металів у воді, донних відкладеннях та макроводоростях інформативно відображають процеси перерозподілу та накопичення ВМ у компонентах екосистеми гіпергалінного Куяльницького лиману та його допливів.

У всіх досліджених видах макроводоростей з родин *Ulothrichaceae*, *Ulvaceae* та *Cladophoraceae* максимум накопичення досліджених важких металів фіксували у водоростях, вилучених з допливів. Але найвищу здатність до накопичення Cu, Cr, Pb, Cd, V, Al, Zn продемонструвала харова водорість *Spirogyra decimina* з родини *Zygnemataceae*.

На накопичення більшості мікроелементів сланями макроводоростей впливають як видоспецифічність, морфоструктура талому, фаза розвитку, так і концентрація мікроелементів у середовищі їхнього зростання та, вірогідно, ефект їхньої взаємодії, гідрохімічні та гідрологічні умови водойми та їхня зміна під впливом кліматичних та антропогенних чинників. Також мікроелементний склад макроводоростей може бути обумовлений співвідношенням та різноманітністю складу мікроводоростей обростань, їх фізіологічним станом.

Враховуючи те, що концентрації токсичних Pb та Cd у зразках *Ulva intestinalis*, *U. clathrata*, *Rhizoclonium tortuosum*, *R. hieroglyphicum*, *Ulothrix tenerrima* та *Cladophora glomerata*, вилучених із гіпергалінного Кл та прісноводних допливів, не перевищували рекомендований для водоростей стандарт, встановлений Міжнародним агентством з атомної енергії (МАГАТЕ), вони є потенційно безпечними в якості кормів, а також як сировини для медпрепаратів.

Отримані результати мають теоретичне й практичне значення для підготовки науково-біологічних обґрунтувань використання біоресурсів Кл та засолених водойм у цілому.

Список літератури

- Algae: Reference Book*. 1989. Ed. S.P. Wasser. Kyiv: Nauk. Dumka. 608 p. [Водоросли: Справочник. 1989. Под ред. С.П. Вассера. Киев: Наук. думка. 608 с.]
- Ali H., Khan E., Ilahi I. 2019. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *J. Chem.* 2019. Article ID 6730305: 14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2019/67303>
- Apostoliuk S.O., Dzhigirey V.S., Sokolovsky I.A. et al. 2012. *Industrial Ecology*. Kyiv: Znannya. 2012. 430 p. [Апостолук С.О., Джигирей В. С., Соколовський І. А. та ін. 2012. *Промислова екологія*. Київ: Знання. 430 с.]
- Bodnar O.I., Vinyarska G.B. 2014. Ecological factors of the aquatic environment in the regulation of physiological processes in algae. In: *Modern achievements of ecology and their implementation in natural science education*. Mat. Sci. method. Sem. (Ternopil, 24 April, 2014). Dep. V. Hnatyuk Ternop. Nat. Univ. Pp. 16–20.
- Boran M., Altinok I. 2010. A Review of Heavy Metals in Water, Sediment and Living Organisms in the Black Sea. *Turk. J. Fisher. Aquat. Sci.* 10: 565–572. <https://doi.org/10.4194/trjfas.2010.0418>
- Çelekli A., Toudjani A.A., Lekesiz H.Ö., Çetin T. 2018. Ecological quality assessment of running waters in the North Aegean catchment with diatom metrics and multivariate approach. *Limnologica*. 73: 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2018.09.001>
- Dehbi M., Dehbi F., Kanjal I., Tahraoui H., Zamouche M., Amrane A., Assadi A., Hadadi A., Mouni L. 2023. Analysis of Heavy Metal Contamination in Macroalgae from Surface Waters in Djelfa, Algeria. *Water*. 15(5): 974. <https://doi.org/10.3390/w15050974>
- Dubyna D.V., Ennan A.A.-A., Dziuba T.P., Vakarenko L.P., Shykhaleyeveva G.N., Kiryushkina H.M. 2022. Anthropogenic Transformations of Vegetation in the Kuyalnik Estuary Valley (Ukraine, Odesa District). *Diversity*. 14(12): 1115. <https://doi.org/10.3390/d14121115>
- Ennan A.A.-A., Shykhaleyeveva G.M., Tsarenko P.M., Kiryushkina H.M. 2022a. Algaeflora of the Kuyalnik Estuary: current state and long-term dynamics. *Algologia*. 32(3): 224–250. [Еннан А.А.-А., Шихалєєва Г.М., Царенко П.М., Кірюшкіна Г.М. 2022а. Альгофлора Куяльницького лиману: сучасний стан і багаторічна динаміка. *Альгологія*. 32(3): 224–250.] <https://doi.org/10.15407/alg32.03.224>
- Ennan A.A., Shykhaleyevev I.I., Shykhaleyeveva G.N., Adobovsky V.V., Kiryushkina A.N. 2014. Effects of Kuyalnik estuary degradation (Northwest Black Sea Region, Ukraine). *Herald Odes. Nat. Univ.* 3(51): 60–69. [Еннан А.А., Шихалєєв І.І., Шихалєєва Г.М., Адобовський В.В., Кірюшкіна Г.М. 2014. Причини і наслідки деградації Куяльницького лиману (Північно-Західне Причорномор'я, Україна). *Вісн. Одес. нац. ун-ту*. 3(51): 60–69.] [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3\(51\).40404](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2014.3(51).40404)
- Ennan A.A., Shykhaleyeveva G.N., Gerasimiyuk V.P., Kiryushkina A.N., Tsarenko P.M. 2019. Algal flora of the Kuyalnik estuary: the history of study and current state. In: *Advances in Modern Phycology: Abstr. VI Int. Conf. (Kyiv, 15–17 May, 2019)*. Kyiv. Pp. 34–36.

- Ennan A.A.-A., Shykhaleeva G.M., Tsarenko P.M., Kiryushkina H.M., Gerasimiyuk V.P. 2022b. Algofloristic studies of the Kuyalnyk Estuary basin reservoirs (North-Western Black Sea Coast, Ukraine). *Algologia*. 32(2): 105–132. <https://doi.org/10.15407/alg32.02.105>
- Ghori N.H., Ghori T., Hayat M.Q., Imadi S.R., Gul A., Altay V., Ozturk M. 2019. Heavy metal stress and responses in plants. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16(3): 1807–1828. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02215-8>
- Geng N., Xia Y., Li D., Bai F., Xu C. 2024. Migration and Transformation of Heavy Metal and Its Fate in Intertidal Sediments: A Review. *Processes*. 12(2): 311. <https://doi.org/10.3390/pr12020311>
- Gerasimiyuk V.P., Ennan A. A.-A., Shykhaleeva G.M. 2020. *Encyclopedia of Kuyalnyk Estuary*. Vol. 2. *Algae*. Eds P.M. Tsarenko, A.A.-A. Ennan. Odesa: Astroprint. 446 p. [Герасимюк В.П., Еннан А. А.-А., Шихалеева Г. М. 2020. *Енциклопедія Куяльницького лиману*. Т. 2. *Водорості*. Одеса: Астропрінт. 446 с.]
- Guiry G.M., Guiry M.D. 2025. *AlgaeBase*. World-wide electron. publ. Nat. Univ. Ireland, Galway. <http://www.algaebase.org>
- Hryshko V.M., Syshchykov D.V., Zubrovska O., Danulchuk O., Mashtaler N.V. 2012. Heavy metals: entry into soil, translocation in plants and environmental safety. Donetsk: Donbas. 304 p. [Гришко В.М., Сишиков Д.В., Зубровська О., Данильчук О., Машталер Н.В. 2012. *Важкі метали: надходження в ґрунт, транслокація у рослинах та екологічна безпека*. Донецьк: Донбас. 304 с.]
- Hussein I.A.-Sh., Amr M.I. 2023. Accumulation of Heavy Metals by Bitter Lakes Macro- Algae in Egypt: Environmental Bioindicator. *Res. Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3033494/v1>
- Ismukhanova L., Madibekov A., Opp C., Sultanbekova B., Zhadi A. 2025. Accumulation and Migration of Heavy Metals in Hydrobionts of Lake Markakol, Kazakhstan. *Ann. Aquac. Res.* 7(1): 1050.
- Khristoforova N.K. 1989. Bioindication and monitoring of heavy metal pollution in marine waters. Leningrad: Nauka. 192 p. [Христофорова Н.К. 1989. Биондикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Ленинград: Наука. 192 с.]
- Manev I., Kirov V., Neshovska H. 2020. Heavy metals accumulation in Black sea ecosystems: seawater, sediment, algae, benthic organisms. *Trad. Modern. Vet. Med.* 5(2(9): 88–99.
- Methods of hydroecological research of surface waters*. Eds O.M. Arsan, O.A. Davydov, T.M. D'yachenko et al. 2006. Kyiv: LOGOS. 408 p. [Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод. Ред. О.М. Арсан, Давидов О.А., Дьяченко Т.М. та ін. 2006. Київ: ЛОГОС. 408 с.]
- Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8(3): 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nikanorov A.M., Zhulydov A.V. 1991. *Biomonitoring of metals in freshwater ecosystems*. Leningrad: Hydrometeoizdat. 309 p. [Никаноров А.М., Жулидов А.В. 1991. *Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах*. Ленинград: Гидрометеоздат. 309 с.]

- Rajfur M., Klos A. 2013. Sorption of heavy metals in the biomass of alga *Palmaria*. *Water Sci. Technol.* 68(7): 1543–1549. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.400>
- Sauliūtė G., Stankevičiūtė M., Svecevičius G., Baršienė J., Valskienė R. 2017. *Assessment of heavy metals bioconcentration factor (BCF) and genotoxicity response induced by metal mixture in Salmo salar tissues*: Mat. Conf. Environ. Eng. Vilnius (Lithuania): Gedimin. Techn. Univ. Press. <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.043>
- Shamshad I., Khan S., Waqas M., Ahmad N., Rehman K.U., Khan K. 2015. Removal and bioaccumulation of heavy metals from aqueous solutions using freshwater algae. *Water Sci. Technol.* 71(1): 38–44. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.458>
- Shykhaleyeva G.N., Kiryushkina G.M. 2025. The content of heavy metals (Cu, Cr, Pb, Cd) in the thalli of *Ulva intestinalis* of the hyperhaline Kuyalnyk estuary and its tributaries. In: *Global trends in science and education*. Proc. 5th Int. sci. pract. conf. Kyiv. Pp. 433–439.
- Shykhaleyeva G.M., Ennan A.A.-A., Tsarenko P.M., Kiryushkina G.M. 2023. Analysis of the Influence of Abiotic Factors on the Development of Microalgae in the Hyperhaline Kuyalnyk Estuary (The Black Sea Northwestern Coast, Ukraine). *Hydrobiol. J.* 59(5): 3–14.
- Shykhaleyeva G.M., Ennan A.A., Chursina O.D., Shykhaleyev I.I., Yurchenko Yu.Yu. 2017. Ecological and geochemical assesement of Kuyalnik Estuary. *G.S. Skovoroda Khark. Nat. Ped. univ.* 19: 199–207. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1109596>
- Shykhaleyeva G.M., Ennan A.A.-A., Tsarenko P.M., Tsarenko O.M., Kiryushkina G.M. 2021. In: *Encyclopedia of Kuyalnyk Estuary*. Vol. 4. *Medicinal plants*. Kyiv: Education of Ukraine. 400 p. [Шихалєєва Г.М., Еннан А.А.-А., Царенко П.М., Царенко О.М., Кірюшкіна Г.М. 2021. В кн.: *Енциклопедії Куяльницького лиману*. Т. 4. *Лікарські рослини*. Київ: Освіта України. 400 с.]
- Shykhaleyeva G.N., Ennan A.A., Gerasimyuk V.P., Chursina O.D., Babinets' S.K., Kiryushkina G.M. 2010. Bioindication of heavy metals by the macroalgae of Kuyal'nik estuary (North-Western Prichernomor'ya). *Sci. Not. Tern. Nat. Ped. Univ.* 3(44): 317–320. [Шихалєєва Г.М., Еннан А.А., Герасимюк В.П., Чурсіна О.Д., Бабінець С.К., Кірюшкіна Г.М. 2010. Біоіндикація важких металів макроводоростями Куяльницького лиману (Північно-Західне Причорномор'я). *Наук. зап. Терн. нац. пед. ун-ту*. 3(44): 317–320.]
- Shykhaleyeva G.M., Ennan A.A., Chursina O.D., Shykhaleyev I.I., Kiryushkina G.M., Kuzmina I.S. 2013. Long-term dynamics of the water-salt regime of the Kuyalnyk Estuary. *Visn. Odes. Nat. Univ.* 18.3(47): 67–78. [Шихалєєва Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалєєв И.И., Кірюшкіна А.Н., Кузьміна И.С. 2013. Многолетняя динамика водно-солевого режима Куяльницького лимана. *Вісн. Одес. нац. ун-ту*. 18.3(47): 67–78.]
- Shcherbachenko O.I. 2014. The heavy metals as toxic factor of environmental pollution. Stability and adaptation of plants to heavy metals stress. *Sci. not. State Nat. Hist. Museum*. Lviv. 30: 157–182. [Щербаченко О.І. 2014. Важкі метали як токсичний фактор забруднення природного середовища, стійкість і адаптація рослин до їх впливу. *Наук. зап. Держ. природознав. музею*. Львів. 30: 157–182.]

- Soltani S., Saadatmand S., Khavarinejad R., Nejadstari T. 2011. Antioxidant and antibacterial activities of *Cladophora glomerata* (L.) Kütz in Caspian Sea Coast, Iran. *Afr. J. Biotechnol.* 10: 7684–7689.
- Topchiy N.M. 2010. Effect of heavy metals on photosynthesis. *Physiology and biochemistry of cultivated plants*. 42(2): 95–106. [Топчій Н.М. 2010. Вплив важких металів на фотосинтез. *Физиол. и биохим. культ. раст.* 42(2): 95–106.]
<https://nasplib.isofts.kiev.ua/handle/123456789/66268>
- Torres M.A., Barros M.P., Campos S.C.G., Pinto E., Rajamani S., Sayre R.T., Colepicolo P. 2008. Biochemical biomarkers in algae and marine pollution: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 71(1): 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.05.009>
- Utomo H.D., Tan K.X.D., Choong D., Yu J., Ong J., Lim Z. 2016. Biosorption of Heavy Metal by Algae Biomass in Surface Water. *J. Environ. Protect.* 7(11): 1547–1560. <https://doi.org/10.4236/jep.2016.711128>

Shykhaleyeva G.M. ¹ (<http://orcid.org/0000-0002-1475-4415>)

Kiryushkina H.M. ¹ (<http://orcid.org/0000-0003-4445-9879>)

Gerasimuk V.P. ² (<http://orcid.org/0000-0002-9199-9854>)

¹ Physical-Chemical Institute for Human Health and Environment Protection of the Odesa I.I. Mechnikov National University,
18 Preobrazhenska Str., Odesa 65082, Ukraine

² Odesa I.I. Mechnikov National University, Department of Botany,
Physiology of Plants and Horticulture,
2 Vsevolod Zmienko Str., Odesa 65026, Ukraine

Features of microelements accumulation in macroalgae of the coastal area of the Kuyalnyk Estuary and its tributaries (North-Western Black Sea, Ukraine)

The article presents the concentrations of a number of trace elements (Al, Mn, Fe, Cu, Cd, Pb, Cr, Zn, V) in thalli of representatives *Chlorophyta* (genera *Cladophora* Kütz., *Rhizoclonium* Kütz., *Ulothrix* Kütz., *Ulva* L. emend. Thur.), *Charophyta* (genera *Spirogyra* L., *Chara* L.) and *Xanthophyta* (genus *Vaucheria* DC.) algae in different areas of the water area (at 14 stations) of the hyperhaline Kuyalnyk Estuary and its main tributaries (the Velikiy Kuyalnyk River, Peresypsky and Korsuntsivskyi ponds, streams on the right and left banks of the estuary) in the period of 2004–2017. Based on the results of synchronous studies of the content of metals in the thalli of macroalgae and their environment (water and bottom sediments), the accumulative ability of the studied macroalgae concerning the specified number of metals was revealed as well as statistically significant correlations between the concentrations of individual metals in the thalli of green algae,

water, and bottom sediments. It has been shown that the accumulation of most trace elements by macroalgae thalli is influenced both by species specificity, the morphostructure of the thallus, and the concentration of trace elements in their growth environment, and probably the effect of their interaction, hydrochemical and hydrological conditions of the reservoir.

K e y w o r d s: microelements, macroalgae, water, bottom sediments, Kuyalnyk Estuary, inflows

Citation. Shykhaleeva G.M., Kiryushkina H.M., Gerasimyuk V.P. 2025. Features of microelements accumulation in macroalgae of the coastal area of the Kuyalnyk Estuary and its tributaries (North-Western Black Sea, Ukraine). *Algologia*. 35(4): 271–298. <https://doi.org/10.15407/alg35.04.271>