



В.М. Шукин¹
Е.А. Хорольская¹
Н.Е. Кузьмина¹
И.П. Ремезова²
В.В. Косенко¹

Особенности элементного состава ламинарии слоевищ (*Laminariae thalli*) различного происхождения

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
Петровский б-р, д. 8, стр. 2, Москва, 127051, Российская Федерация

² Пятигорский медико-фармацевтический институт — филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения высшего
образования «Волгоградский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации,
просп. Кирова, д. 33, Пятигорск, 357500, Российская Федерация

✉ Шукин Виктор Михайлович; Schukin@expmed.ru

РЕЗЮМЕ

Содержание токсичных и эссенциальных элементов в слоевищах ламинарии широко варьирует в зависимости от таксономической группы и географических факторов. В связи с широким применением водорослей семейства ламинариевых в медицине, пищевой промышленности и ветеринарии является актуальным изучение зависимости элементного состава слоевищ ламинарии различного происхождения от места их произрастания.

Цель работы — обобщение и анализ собственных экспериментальных данных и данных литературы об особенностях накопления слоевищами бурых водорослей семейства *Laminariaceae* эссенциальных, токсичных и потенциально канцерогенных микроэлементов, а также йода.






Материалы и методы: в работе исследовано содержание 17 элементов в водорослях *Laminaria sp.* (Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Se, Pb, Sr, V, Zn, I). Экспериментальные исследования проведены на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900. С использованием информационно-аналитических методов были изучены литературные данные в области элементного состава водорослей семейства ламинариевых.

Результаты: отражены изменения в классификации бурых водорослей семейства ламинариевых и обобщены сведения о механизмах накопления ими микроэлементов и йода. Определено влияние вида макрофита на ряд биологического поглощения исследованных элементов. Установлены особенности накопления элементных токсикантов различными видами семейства *Laminariaceae*. С использованием коэффициентов ранговой корреляции Спирмена изучено взаимное влияние элементов на их накопление в ламинариевых водорослях.

Выводы: результаты исследования могут быть использованы для реализации риск-ориентированной стратегии контроля качества лекарственных растительных препаратов для снижения поступления в организм человека токсичных элементов. Высказано предположение о необходимости нормирования верхней границы содержания йода в пищевых продуктах на основе ламинарии.

Ключевые слова: бурые водоросли; ламинария; *Laminaria*; *Saccharina*; элементный состав; механизм накопления; синергизм; элементные токсиканты; тяжелые металлы; йод

Для цитирования: Шукин В.М., Хорольская Е.А., Кузьмина Н.Е., Ремезова И.П., Косенко В.В. Особенности элементного состава ламинарии слоевищ (*Laminariae thalli*) различного происхождения. *Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств.* 2023;13(2):154–172. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2023-527>

V.M. Shchukin¹ 
E.A. Khorolskaya¹ 
N.E. Kuz'mina¹ 
I.P. Remezova² 
V.V. Kosenko¹ 

Elemental Composition of Kelp Thalli (*Laminariae thalli*) of Various Origins

¹ Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products,
8/2 Petrovsky Blvd, Moscow 127051, Russian Federation

² Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute,
Branch of the Volgograd State Medical University,
33 Kirov Ave., Pyatigorsk 357500, Russian Federation

✉ Victor M. Shchukin; Schukin@expmed.ru

ABSTRACT

Brown seaweeds (*Laminariaceae*) vary considerably in the content of toxic and essential elements; these variations depend on the taxonomic group and geographical factors. Seaweeds are extensively used in the food industry and widely applied in medicine for both humans and animals. Therefore, it is relevant to examine the correlation between the elemental composition and the geographical origin of kelp thalli obtained from different sources.

The aim of the study was to collect, collate, and analyse primary and secondary data on the accumulation of essential, toxic and potentially carcinogenic elements, including iodine, in the thalli of brown seaweeds (*Laminariaceae*).

Materials and methods. This study investigated the concentrations of 17 elements in *Laminaria* spp. (Al, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Se, Pb, Sr, V, Zn, and I). Experiments were conducted on an Agilent 7900 inductively coupled plasma mass spectrometer. The authors studied publications on the elemental composition of brown seaweeds (*Laminariaceae*) using literature search and data analysis methods.

Results. This article reflects the updated classification of brown seaweeds (*Laminariaceae*) and summarises information about the mechanisms by which iodine and other elements accumulate in the thallus. The authors established species-specific variations in the order of element uptake and in the accumulation of elemental toxicants. The mutual influence of elements on their accumulation in brown seaweeds (*Laminariaceae*) was evaluated using Spearman's rank correlation coefficients.

Conclusions. The study results can inform the implementation of a risk-based quality control strategy for herbal medicinal products aimed at reducing human exposure to toxic elements. The authors suggest that the upper limit of iodine content in kelp-based food products should be standardised.

Key words: brown algae; kelp; *Laminaria*; *Saccharina*; elemental composition; accumulation mechanism; synergism; elemental toxicants; heavy metals; iodine

For citation: Shchukin V.M., Khorolskaya E.A., Kuz'mina N.E., Remezova I.P., Kosenko V.V. Elemental composition of kelp thalli (*Laminariae thalli*) of various origins. *Bulletin of the Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products. Regulatory Research and Medicine Evaluation*. 2023;13(2):154–172. <https://doi.org/10.30895/1991-2919-2023-527>

Введение

Бурые водоросли (*Phaeophyta*) принадлежат к линии растений (царство Хромисты (*Chromista*)), которая эволюционно развилась независимо от других основных фотосинтезирующих линий, таких как зеленые растения (*Chlorophyta*) и красные водоросли (*Rhodophyta*). Они также представляют собой одну из немногих линий эукариот среди всех видов водорослей, которые развили многоклеточность [1, 2]. Как следствие этой уникальной эволюционной истории бурые

водоросли обладают многими необычными и часто уникальными особенностями. За последние несколько десятилетий потребление морских водорослей в промышленности резко увеличилось во многих странах мира, в том числе и в России¹ [3]. Бурный рост культивирования водорослей произошел в середине 1970-х гг., и к настоящему времени в большинстве стран сбор диких растений для их использования в промышленности составляет лишь малую долю от выращенных².

¹ The state of world fisheries and aquaculture 2020. Sustainability in action. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO); 2020. <http://www.fao.org/documents/card/en/c/ca9229en>

² Cai J. Global status of seaweed production, trade and utilization. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Seaweed Innovation Forum Belize. 28 May 2021. <https://www.competecaribbean.org/wp-content/uploads/2021/05/Global-status-of-seaweed-production-trade-and-utilization-Junning-Cai-FAO.pdf>

Наиболее распространенными морскими водорослями, используемыми для переработки, являются представители семейства ламинариевых (*Laminariaceae*)³ [4, 5]. Эти растения активно используются в качестве лекарственного растительного сырья, сырья для фармацевтической и косметической продукции, производства продуктов питания, пищевых добавок. Область применения ламинариевых водорослей в фармацевтической промышленности обширна: получение биологически активных компонентов (альгиновая кислота и ее производные, фукоиданы, полифенолы, маннит и ламинаран) [3, 6], использование в высушенном виде в качестве лекарственного растительного препарата⁴ [7]. В медицине препараты на основе слоевищ ламинарии широко используются для профилактики диабета [8] и йододефицитных состояний [9, 10], а также при других заболеваниях, в частности для лечения запоров [11–13]. Широко изучаются антиоксидантные [14] и гепатопротекторные [14, 15] свойства этих растений.

Использование в пищевой промышленности обусловлено наличием в бурых водорослях семейства ламинариевых клетчатки, белков, сахароспиртов и полисахаридов, макро- [16, 17] и микроэлементов (таких как железо, цинк, медь, селен, фтор и марганец) [18, 19], йода [20], аминокислот [19] и витаминов А, К, С, Е [18, 21]. Бурые водоросли — один из основных натуральных источников йода [22], что является важной причиной потребления данного растения. Следует отметить, что, накапливая эссенциальные элементы, бурые водоросли также обладают огромным потенциалом к накоплению токсичных элементов, особенно мышьяка [23]. По содержанию данного элемента они являются рекордсменами среди морских растений [24].

Цель работы — обобщение и анализ собственных экспериментальных данных и данных литературы об особенностях накопления слоевищами бурых водорослей семейства *Laminariaceae* эссенциальных, токсичных и потенциально канцерогенных микроэлементов, а также йода.

Современная классификация водорослей семейства ламинариевых

В рамках современной классификации, основанной на результатах таксономических исследований молекулярно-генетическими методами,

семейство ламинариевые (*Laminariaceae*) включает 13 родов, объединяющих около 60 видов⁵. В данном обзоре рассматриваются два основных, наиболее значимых в экологическом и экономическом отношении рода: Ламинария (*Laminaria*) и Сахарина (*Saccharina*). Согласно Государственной фармакопее Российской Федерации XIV изд. (ГФ РФ) к фармакопейным видам бурых водорослей относятся лишь *Saccharina latissima* (L.) C.E. Lane, C. Mayes, Druehl et G.W. Saunders (синоним — *Laminaria saccharina* (L.) Lam.) и *Saccharina japonica* (Aresch.) C.E. Lane, C. Mayes, Druehl et G.W. Saunders (синоним — *Laminaria japonica* Aresch.), однако такие виды, как *Saccharina longicuris* (Bach. Pyl.) Kuntze, *Laminaria digitata* (Huds.) Lam., *Laminaria ochroleuca* Bach. Pyl. и *Laminaria hyperborea* (Gunn.) Foslie, широко используются в разных отраслях народного хозяйства, поэтому они также включены в данный обзор. Следует отметить, что виды сахарин *S. latissima*, *S. japonica* и *S. longicuris* в рамках устаревшей классификации относились к роду *Laminaria* [25] (*L. saccharina*, *L. japonica* и *L. longicuris* соответственно). В данном обзоре мы придерживаемся современной классификации в указании видов несмотря на то, что во многих цитируемых первоисточниках приведены их устаревшие названия.

Механизмы накопления тяжелых металлов, мышьяка, алюминия и йода

Изучение процессов поглощения тяжелых металлов бурыми водорослями началось еще в 1960-е гг. [26], однако исследование механизмов накопления и кинетики их связывания продолжается до настоящего времени [27–29]. Растворенные в морской воде химические вещества могут быть извлечены растениями-гидробионтами благодаря двум процессам: связыванию с поверхностью клеток (биосорбция) или накоплению внутри клеток (биоаккумуляция). Биосорбция представляет собой физико-химический процесс, напоминающий обычную абсорбцию или ионный обмен. Отличие заключается в природе сорбента, которым в данном случае является клеточная стенка слоевищ бурых водорослей. Биосорбция — метаболически-пассивный процесс. При биоаккумуляции процесс идет дальше. После связывания элементных поллютантов в процессе биосорбции происходит их транспорт с поверхности внутрь

³ Cai J. Global status of seaweed production, trade and utilization. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Seaweed Innovation Forum Belize. 28 May 2021. <https://www.competecaribbean.org/wp-content/uploads/2021/05/Global-status-of-seaweed-production-trade-and-utilization-Junling-Cai-FAO.pdf>

⁴ <https://girs.rosminzdrav.ru/>

⁵ Guiry MD, Guiry GM. AlgaeBase version 4.2. World-wide electronic publication. National University of Ireland, Galway; 2006. <http://www.algaebase.org>

клеток. Из всех морских водорослей – зеленых, красных и бурых – последние накапливают элементные контаминанты в наибольшем количестве [24]. Клеточная стенка бурых водорослей имеет множество химически активных функциональных групп (карбоксильных, аминных, имидазольных, фосфатных, фенольных, тиоэфирных, сульфгидрильных и т.д.), комбинации которых обеспечивают селективное связывание и взаимодействие с различными элементами в процессе биоадсорбции [30].

В большинстве случаев связывание тяжелых металлов на клеточной поверхности является результатом действия нескольких механизмов [29]: электростатического взаимодействия, ионного обмена и комплексообразования на поверхности клетки. Электростатическое взаимодействие является первой стадией биосорбции. Катион металла сначала притягивается функциональными группами полисахаридов и липидов на поверхности клетки ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{HPO}_4$, $-\text{SO}_4$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ и т.д.), а затем связывается с ними. Электростатическое взаимодействие в значительной степени зависит от кислотности реакционной среды, поскольку свойства заряда частиц металлов и клеточной поверхности различаются при разных значениях pH [28].

Ионообмен также зависит от кислотности воды. При низком значении pH катионы металлов и протоны конкурируют за места связывания, что приводит к низкой абсорбции ионов металлов. Кроме того, с увеличением кислотности воды возрастает количество положительно заряженных участков на поверхности клеток бурых водорослей, что вызывает электростатическое отталкивание катионов металлов. С увеличением значения pH возрастает число отрицательно заряженных активных центров на поверхности клеток, способных связываться с катионами металлов [30]. Функциональные группы полисахаридов более активно связываются со щелочными и щелочноземельными металлами (в частности, кальцием и стронцием), которые замещаются на элементы со сходным электронным строением, причем степень замещения возрастает с увеличением концентрации в воде последних [27]. Например, вытеснение кальция кадмием происходит в соотношении 1:1, что свидетельствует о том, что ионный обмен является основным механизмом биосорбции кадмия бурыми водорослями [29–31]. Аналогичным образом происходит связывание никеля [31], а также цинка и свинца [32]. Связывание железа во многом происходит за счет ионообменного процесса [33].

Поверхностное комплексообразование является еще одним механизмом биосорбции тяжелых металлов. Процесс хелатирования в данном случае возникает при взаимодействии катиона металла с несколькими лигандами полисахаридов, естественным образом присутствующих в стенках клеток морских бурых водорослей, например $-\text{NH}_2$, $-\text{RCOO}$, $-\text{OH}$ [34]. Принято считать, что ключевую роль в комплексообразовании играют функциональные группы альгинатов и фукоидана [26, 35]. А. Науг и соавт. [35], изучая относительную способность различных металлов конкурировать за места связывания на поверхности клеток *L. digitata*, установили, что сила связывания металлов с альгинатами полиманнуранатом и полигулуронатом уменьшается в ряду $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Он предположил, что способность конкурировать связана со стереохимическими эффектами, так как у более крупных ионов больше возможностей взаимодействовать с двумя удаленными функциональными группами альгината.

Следует отметить, что в настоящее время во многих исследовательских работах по биосорбции обсуждается мультиметаллическая биосорбция, описывающая механизм одновременного связывания широкого набора элементов с клеточной поверхностью водорослей. Было предложено много моделей оценки способности водорослей к биосорбции, но универсальная модель до сих пор не разработана [36].

Биоаккумуляция представляет собой более сложный, чем биосорбция, процесс, связанный с метаболической активностью клеток. Катионы токсичных металлов попадают в клетки посредством тех же процессов поглощения, что и катионы микроэлементов, особенно необходимых для жизнедеятельности растения во время фазы роста [37]. Как только тяжелые металлы проникают внутрь клеток через ионный канал, клетки активируют системы детоксикации для выведения этих поллютантов путем иммобилизации или выделения. Катионы металлов могут быть иммобилизованы клеточными вакуолями [38], связываться с внутриклеточными лигандами, такими как глутатион или различные полисахариды [37], или специфическими низкомолекулярными белками, такими как металлотионеин [39].

Биоаккумуляция мышьяка представляет особый интерес, так как бурые водоросли могут накапливать данный элемент заметно активнее, чем большинство наземных растений. В морской воде мышьяк присутствует в основном в наиболее устойчивой пентавалентной форме. Количество

усваиваемого водорослями арсената имеет обратную корреляцию с фосфатом (необходимым для жизнедеятельности растений) из-за схожести структуры данных соединений [40]. Это приводит к тому, что при низкой концентрации фосфатов в воде большое количество арсенатов поглощается биологическими системами бурых водорослей по механизму усвоения соединений фосфора [41]. Вытесняя фосфат в аденозинтрифосфате, мышьяк образует нестабильный комплекс аденозиндифосфата с мышьяком (ADP-As) [42], что приводит к преждевременной гибели водоросли. В качестве способа защиты эти растения восстанавливают As(V) до As(III), затем метилируют образовавшийся арсенит-ион и метаболизируют полученные соединения мышьяка до широкого спектра малотоксичных мышьяк-органических соединений⁶ [43]. Следует отметить, что способность метаболизировать высокотоксичные неорганические формы мышьяка в малотоксичные органические различна у разных видов бурых водорослей. Например, *L. digitata*, в отличие от *Ascophyllum nodosum* (L.), в условиях сильного загрязнения окружающей среды способна накапливать значительное количество неорганических соединений мышьяка [44]. Для *S. japonica* также отмечена способность накапливать неорганический мышьяк (3,6 мг/кг) [43].

Отдельно следует остановиться на биоаккумуляции йода, так как бурые водоросли, в частности *L. digitata*, являются самыми активными аккумуляторами йода среди всех живых систем (содержание йода достигает 4,5% на сухую массу растения) [45]. Долгое время считалось, что значительная часть йода в ламинарии содержится в органической форме [46, 47], однако исследования последних лет ставят под сомнение это утверждение [9, 48]. В настоящее время установлено, что основными соединениями йода в ламинариевых водорослях являются йодиды (~90%) и йодаты (1–2%) [9, 49]. Вследствие уникального процесса эволюции (произрастания в приливо-отливной зоне океана) бурые водоросли выработали способность использовать йод в качестве неорганического антиоксиданта [50].

Содержание элементов в слоевищах водорослей семейства ламинариевых различного происхождения

Бурые водоросли семейства *Laminariaceae* произрастают преимущественно в северном полушарии мирового океана. Элементный состав слоевищ исследованных видов ламинарий северного

полушария приведен в *таблице 1*. Собственные экспериментальные данные для видов *S. japonica* и *S. latissima* получены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием микроволнового разложения органической матрицы по методике [51]. Количественное определение содержания элементов осуществляли, фиксируя интенсивности сигналов по следующим атомным единицам массы (а.е.м.): Al – 27, V – 51, Cr – 52, Mn – 55, Fe – 56, Co – 59, Ni – 60, Cu – 63, Zn – 66, As – 75, Se – 82, Sr – 88, Mo – 95, Cd – 111, I – 127, Hg – 202, Pb – 208. Анализ содержания элементов в каждом образце выполняли по трем параллельным определениям в пяти повторностях. Содержание элементов не разделено по сезонам сбора, в случае наличия результатов анализа за несколько сезонов одного года сбора данные усреднялись.

На основании данных *таблицы 1* показано, что содержание элементных контаминантов в слоевищах ламинарии различного происхождения варьирует в широком диапазоне (особенно для Al, Fe и Sr), что может быть связано с биологическими особенностями растений, географическими и сезонными факторами, а также степенью загрязненности окружающей среды. Так как в полученном массиве данных распределение отличается от нормального, целесообразно ориентироваться на медианное, а не на среднее значение концентрации элементов. В порядке убывания медианных значений элементы в слоевищах ламинарии можно расположить в следующий ряд, характеризующий интенсивность их биологического поглощения: I>Sr>Fe>Al>As>Zn>Mn>Cu>Pb>Cr>V>Ni>Se>Mo>Cd>Co>Hg. Следует отметить, что этот порядок зависит от вида ламинариевой водоросли:

L. Japonica: I>Sr>Al>Fe>As>Zn>Mn>Cu>Mo>V>Cr>Pb>Ni>Cd>Se>Co>Hg;

L. Digitata: I>Sr>As>Fe>Al>Zn>Mn>Cu>Cr>Ni>V>Cd>Pb>Co>Se>Hg>Mo;

L. Saccharina: I>Sr>Fe>As>Zn>Al>Mn>Cu>Cd>Cr>V>Ni>Mo>Pb>Se>Co>Hg;

L. Longicruris: I>Fe>As>Zn>Mn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd>V>Co>Mo;

L. Ochroleuca: I>As>Fe>Zn>Mn>Sr>Cu>Cd>Se>V>Ni>Pb>Cr>Co>Mo>Al>Hg;

L. Hyperborea: I>Sr>Fe>As>Zn>Mn>Al>Cd>Cu>Ni>Cr>Co>Pb>Se>Hg>V>Mo.

Для вида *Longicruris* отсутствуют данные о содержании Al, Se, Sr и Hg, поэтому эти элементы исключены из соответствующего ряда биологического поглощения. Различие в рядах

⁶ Kalia K, Khambholja DB. Arsenic contents and its biotransformation in the marine environment. Handbook of arsenic toxicology. Academic Press; 2015.

Таблица 1. Элементный состав (мг/кг) слоевищ бурых водорослей родов ламинария (*Laminaria*) и сахарина (*Saccharina*) различного происхождения
Table 1. Elemental composition (mg/kg) of thalli of brown seaweeds (*Laminaria* and *Saccharina* genera) of various origins

Происхождение [источник литературы] <i>Origin [reference]</i>	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb	I
<i>Saccharina japonica (Laminaria japonica)</i>																	
1*	204,0	2,12	0,55	6,27	183,6	0,09	0,02	2,45	7,38	34,17	0,15	254,4	2,25	0,22	0,00	0,32	1217
	134,7	0,98	0,36	8,23	165,6	0,08	0,02	1,38	13,94	27,02	0,17	306,8	1,51	0,37	0,09	0,22	2391
	360,8	2,26	0,84	12,05	295,7	0,14	0,02	1,48	10,49	31,19	0,13	278,9	1,32	0,21	0,00	0,55	1474
2*	28,33	0,98	0,77	3,00	136,2	0,10	0,02	1,39	5,13	27,75	0,11	349,8	0,95	0,72	0,00	0,19	899
3[18]	5,86	0,9	0,78	2,46	116	0,05	0,53	0,51	11,84	-	1,59	-	-	-	-	-	-
4[52]	-	-	-	2	110	-	-	0,7	11,5	25	-	-	-	0,176	-	0,83	-
5[52]	-	-	-	2,5	112,5	-	-	0,6	8	48	-	-	-	0,019	-	0,33	-
6[52]	-	-	-	29,94	668,7	-	-	2,5	22,5	-	-	-	-	0,143	-	0,162	-
7[52]	-	-	-	14,97	219,6	-	-	2,5	17,4	-	-	-	-	-	-	-	-
8[52]	-	-	-	19,8	174,1	-	-	4,97	19,9	-	-	-	-	-	-	-	-
9[52]	-	-	-	14,9	89,8	-	-	2,5	12,48	-	-	-	-	-	-	-	-
10[53]	-	-	-	8,1	418,1	-	2,4	1,6	12,2	-	-	-	-	1	-	4,5	-
	-	-	-	8,4	58,5	-	1,8	0,7	20,6	-	-	-	-	0,7	-	2,4	-
	-	-	-	19	911,7	-	2,4	1,7	25,8	-	-	-	-	0,8	-	2	-
11[54]	-	-	-	20,9	82,5	-	2,4	1,2	18	-	-	-	-	0,8	-	3	-
	-	-	-	2,94	11,9	-	-	2,4	8,8	-	-	-	-	0,17	-	0,87	-
	320	-	1,99	8,06	210	0,27	-	-	19,8	-	-	332	-	-	-	-	3040
13[55]	-	-	-	-	-	-	-	-	47	-	-	-	-	0,15	0,03	-	-
14[56]	8,9	1,17	1	6,79	80	0,449	0,05	0,5	13	29	2	-	-	-	0,4	0,22	2110
15[57]	-	0,82	0,47	4,03	75,47	-	0,32	1,18	14,65	-	0,28	-	-	0,23	-	0,36	-
16[58]	-	-	1,7	-	-	-	-	9,77	40,3	77,03	-	-	-	2	0,21	3,1	-
17[59]	-	-	-	-	-	-	0,53	-	35	54	-	-	-	0,47	0,018	0,312	3400

Продолжение таблицы 1
Table 1 (continued)

Происхождение [источник литературы] <i>Origin [reference]</i>	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb	I
18[60]	-	0,37	-	0,84	11,4	0,055	-	0,65	2,8	-	-	-	-	-	0,04	0,06	-
<i>Saccharina latissima (Laminaria saccharina)</i>																	
19*	13,29	0,39	0,35	3,40	134,0	0,04	0,01	1,57	11,73	37,58	0,09	775,0	0,59	0,06	0,00	0,14	716
20*	17,09	0,49	0,69	4,33	190,5	0,06	0,02	1,70	11,45	34,26	0,05	929,4	0,46	0,07	0,00	0,34	293
21*	16,92	0,27	0,42	3,03	97,35	0,03	0,02	2,08	7,72	23,01	0,06	467,5	0,28	0,06	0,00	0,17	191
22[61]	-	-	-	5,7	160	-	-	1,2	25	-	0,06	-	-	-	-	-	4600
23[21]	80	-	0,29	-	450	-	-	2	40	-	-	680	-	-	-	-	1340
24[62]	46,5	1,37	0,33	10,8	68,9	-	0,53	1,23	16,6	55,4	-	-	-	0,64	-	0,34	-
25[56]	7	0,66	0,5	3,04	40	0,084	0,57	0,5	8,5	76,2	5,2	-	-	-	0,05	0,01	238
26[63]	22,6	-	0,76	3,55	60,5	0,188	0,44	0,765	7,95	60	-	-	-	2,28	-	0,09	-
27[64]	-	-	0,6	16	105	0,22	0,5	1,1	22	54,4	-	-	-	0,61	-	0,4	-
28[65]	-	-	1,89	4,18	124	-	1,14	1,72	18,5	45,2	-	-	-	2,96	-	0,207	-
29[20]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	69,79	-	-	-	0,6	0,03	0,19	-
30[66]	-	-	-	-	37	0,05	-	-	20	43	-	-	-	0,13	0,03	0,18	-
31[67]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65,3	-	-	-	1,2	0,036	4,6	-
32[67]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82	-	-	-	1,64	0,042	6,2	-
33[67]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50,8	-	-	-	0,59	0,013	0,4	-
34[67]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50,5	-	-	-	0,85	0,012	0,13	-
35[68]	-	-	-	-	292,7	-	-	-	58,3	39,06	0,12	-	-	3,03	0,023	0,82	2630
36[69]	-	-	-	3,91	30	0,39	-	1,17	41,5	-	1,3	-	-	-	-	-	957
<i>Saccharina longicruris (Laminaria longicruris)</i>																	
37[70]	-	-	1,2	-	86	-	1,5	1,7	56	-	-	-	-	2,1	-	8,5	-
38 [70]	-	-	1	-	270	-	1	1,6	26	-	-	-	-	0,5	-	2,1	-

Продолжение таблицы 1
Table 1 (continued)

Происхождение [источник литературы] <i>Origin [reference]</i>	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb	I
39[70]	-	-	2,3	-	90	-	1	1	22	-	-	-	-	0,5	-	2	-
40[70]	-	-	2,7	-	41	-	1,3	2,1	35	-	-	-	-	0,5	-	5,5	-
41[70]	-	-	3	-	370	-	4,5	5,8	25	-	-	-	-	1,2	-	5,7	-
42[70]	-	-	1,4	-	56	-	1,6	2,8	18	-	-	-	-	0,8	-	10,7	-
43[71]	-	-	1,47	9,7	308	0,24	1,36	2,8	31,2	60,1	-	-	-	1,53	-	0,4	763
<i>Laminaria digitata</i>																	
39[70]	-	-	4,85	--	10	-	1	1,5	29	-	-	-	-	0,2	-	3,4	-
42[70]	-	-	1,3	-	47	-	1	2,9	20	-	-	-	-	0,4	-	7,1	-
22[61]	-	-	-	3,1	150	-	-	1,3	81	-	0,07	-	-	-	-	-	10000
23[21]	210	-	0,21	-	300	-	-	2	50	-	-	1120	-	-	-	-	1310
24[62]	24,4	0,44	0,5	20,5	63,5	-	0,59	2,71	22,2	52,1	-	-	-	0,66	-	0,15	-
44[72]	60	-	1,5	4,6	111	-	0,68	4,5	72	-	-	901	-	2,1	-	-	-
45[73]	57	-	0,88	6,3	139	-	0,48	6,6	39,8	96,3	-	711	-	-	-	0,34	6531
26[63]	11,2	-	0,74	2,85	45,5	0,215	0,48	1,24	10,6	70	-	-	-	0,53	-	0,055	-
27[64]	-	-	0,5	3	24	0,08	0,5	2,4	20	58,9	-	-	-	0,25	-	0,8	-
30[66]	-	-	-	-	13	0,03	-	-	22	41	-	-	-	0,05	0,02	0,16	-
46[74]	-	-	0,225	3,56	103,9	0,06	2,08	0,99	57,1	187,4	-	-	-	0,09	0,04	0,06	-
47[74]	-	-	0,28	3,2	95,4	0,07	0,61	0,58	47,2	172	-	-	-	0,12	0,013	0,03	-
48[75]	-	0,56	-	-	-	0,07	-	3,4	35,5	69,5	-	-	-	0,1	-	-	-
49[19]	-	-	-	3,1	58	-	-	1,6	24	64	0,021	-	-	0,1	0,006	-	3100
<i>Laminaria ochroleuca</i>																	
50[16]	-	0,6	0,25	8,61	27,8	0,16	0,48	2,5	10,3	-	-	-	0,08	0,39	-	-	-
51[76]	-	-	0,484	-	31,8	0,049	0,709	2,83	28,8	76,8	0,537	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 1

Происхождение [источник литературы] <i>Origin</i> ^[reference]	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Mo	Cd	Hg	Pb	I
36[69]	–	–	–	8,62	179	0,12	–	1,22	24,75	–	0,94	–	–	–	–	–	883
52[77]	–	–	0,9	2,84	–	0,2	–	–	4,9	48	–	40,9	–	3,4	–	0,53	
										<i>Laminaria hyperborea</i>							
45[73]	69,9	–	0,84	7,7	149	–	0,53	3,6	32,6	82,4	–	706	–	–	–	0,36	6205
53[78]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	62,7	–	–	–	1,77	0,032	0,45	4100
46[74]	–	–	0,44	2,76	88	0,2	1,1	0,59	50,6	233	–	–	–	0,82	0,02	0,06	–
47[74]	–	–	0,43	2,8	96	0,11	0,75	0,64	45,7	103	–	–	–	1	0,015	0,06	–
54[79]	1,467	–	0,112	–	9,3	–	0,174	0,687	24,19	57,59	–	–	–	0,538	0,028	0,036	–
55[79]	0,911	–	0,102	–	9,64	–	0,131	0,803	46,64	70,93	–	–	–	1,044	0,081	0,024	–
56[79]	1,969	–	0,08	–	11,07	–	0,111	0,708	49,36	54,45	–	–	–	0,787	0,63	0,056	–
57[19]	–	–	–	6,5	120	–	–	1,7	22	55	0,033	–	–	0,48	0,007	–	3500
Среднее значение <i>Mean</i>	74,04	0,90	0,95	7,51	143,24	0,13	0,85	1,98	26,05	64,88	0,68	558,30	0,93	0,79	0,08	1,49	2600
Медиана <i>Median</i>	23,5	0,82	0,74	5,7	89,9	0,115	0,68	1,5	22,35	60	0,7385	708,5	0,08	0,625	0,03	0,36	2835
Минимальное значение <i>Minimum</i>	0,911	0,2745	0,08	2	9,3	0,03	0,0148	0,5	4,9	23,011	0,021	4,09	0,08	0,019	0,0127	0,01	191
Максимальное значение <i>Maximum</i>	360,8	2,26	4,85	29,94	911,7	0,449	4,5	9,77	81	233	5,2	1120	2,25	3,4	0,63	10,7	10000

Примечание. Цифрами обозначены: место сбора образцов, год (если доступно).

1. Китай, Восточно-китайское море, Тихий океан.	9. мыс Мраморный, зал. Анива, Тихий океан.
2. о. Сахалин, Охотское море, Тихий океан.	10. бухта Козьмина, Тихий океан.
3. Южные Курильские о-ва, Охотское море, 2015 г.	11. Нет данных.
4. Приморский край, бухта Рудная, Японское море, 2008 г.	12. Желтое море, Тихий океан.
5. Приморский край, мыс Олимпиады, Японское море, 2008 г.	13. Японское море, Тихий океан.
6. пос. Третья Падь, зал. Анива, Тихий океан.	14. Японское море, Тихий океан.
7. мыс Анастасия, зал. Анива, Тихий океан.	15. Китай, Южно-Китайское море, Тихий океан.
8. пос. Пригородное, зал. Анива, Тихий океан.	16. Китай, Желтое море, Тихий океан.
	17. Нет данных.
	18. Китай, г. Циндао, Желтое море, Тихий океан.
	19. Белое море, Северный Ледовитый океан.
	20. г. Архангельск, Белое море.
	21. о. Соловецкий, Белое море, 2021 г.
	22. Северная Норвегия, Атлантический океан.
	23. о. Соловецкий, Белое море, 2012 г.
	24. Дания, пролив Каттегат.
	25. Британская Колумбия, Тихий океан.
	26. Гренландское море, Северный Ледовитый океан.
	27. пролив Скагеррак, Атлантический океан.
	28. Гренландия, Атлантический океан.

Продолжение таблицы 1

Table 1 (continued)

29. Тронхеймс-фьорд, Норвежское море, Атлантический океан.	57. Северная Норвегия, Норвежское море, Атлантический океан.	28. Greenland, Atlantic Ocean.
30. архипелаг Сулунн, Норвежское море, Атлантический океан.	Жирным шрифтом отмечены максимальные концентрации элемента.	29. Trondheims Fjord, Norwegian Sea, Atlantic Ocean.
31. архипелаг Шпицберген, Гренландское море, Северный Ледовитый океан, 2003 г.	* – Собственные экспериментальные данные.	30. Solund Archipelago, Norwegian Sea, Atlantic Ocean.
32. губа Дроздовка, Баренцево море, Северный Ледовитый океан, 2003 г.	«–» – не обнаружен.	31. Svalbard Archipelago, Greenland Sea, Arctic Ocean, 2003.
33. архипелаг Шпицберген, Гренландское море, Северный Ледовитый океан, 2018 г.	Note. Numbers indicate sampling site and year (if available).	32. Drozdovka Bay, Barents Sea, Arctic Ocean, 2003.
34. губа Дроздовка, Баренцево море, Северный Ледовитый океан, 2018 г.	1. China, East China Sea, Pacific Ocean.	33. Svalbard Archipelago, Greenland Sea, Arctic Ocean, 2018.
35. Фарерские о-ва, Атлантический океан.	2. Sakhalin Island, Sea of Okhotsk, Pacific Ocean.	34. Drozdovka Bay, Barents Sea, Arctic Ocean, 2018.
36. Португалия, Атлантический океан.	3. South Kuril Islands, Sea of Okhotsk, 2015.	35. Faroe Islands, Atlantic Ocean.
37. залив Св. Лаврентия, Атлантический океан.	4. Primorsky Territory, Rudnaya Bay, Sea of Japan, 2008.	36. Portugal, Atlantic Ocean.
38. Новая Шотландия, Атлантический океан.	5. Primorsky Territory, Olimpiady Cape, Sea of Japan, 2008.	37. Gulf of St. Lawrence, Atlantic Ocean.
39. мыс Эдвардс, Новая Шотландия, Атлантический океан.	6. Tret'ya Pad' Village, Aniva Bay, Pacific Ocean.	38. Nova Scotia, Atlantic Ocean.
40. бухта Мадден, Новая Шотландия, Атлантический океан.	7. Anastasia Cape, Aniva Bay, Pacific Ocean.	39. Cape Edwards, Nova Scotia, Atlantic Ocean.
41. пролив Кансо, Новая Шотландия, Атлантический океан.	8. Prigorodnoye Village, Aniva Bay, Pacific Ocean.	40. Madden Cove, Nova Scotia, Atlantic Ocean.
42. о. Пампкин, Новая Шотландия, Атлантический океан.	9. Miramorny Cape, Aniva Bay, Pacific Ocean.	41. Strait of Canso, Nova Scotia, Atlantic Ocean.
43. залив Св. Лаврентия, Атлантический океан.	10. Kozmin Bay, Pacific Ocean.	42. Pimpkin Island, Nova Scotia, Atlantic Ocean.
44. Кельтское море, Атлантический океан.	11. no data.	43. Gulf of St. Lawrence, Atlantic Ocean.
45. Шотландия, Атлантический океан.	12. Yellow Sea, Pacific Ocean.	44. Celtic Sea, Atlantic Ocean.
46. Западная Ирландия, Атлантический океан, 2016 г.	13. Sea of Japan, Pacific Ocean.	45. Scotland, Atlantic Ocean.
47. Западная Ирландия, Атлантический океан, 2017 г.	14. Sea of Japan, Pacific Ocean.	46. Western Ireland, Atlantic Ocean, 2016.
48. Западная Ирландия, Атлантический океан.	15. China, South China Sea, Pacific Ocean.	47. Western Ireland, Atlantic Ocean, 2017.
49. Северная Норвегия, Норвежское море, Атлантический океан.	16. China, Yellow Sea, Pacific Ocean.	48. Western Ireland, Atlantic Ocean.
50. о. Тенерифе, Атлантический океан.	17. no data.	49. Northern Norway, Norwegian Sea, Atlantic Ocean.
51. Нет данных.	18. China, Qingdao City, Yellow Sea, Pacific Ocean.	50. Tenerife Island, Atlantic Ocean.
52. Испания, Бискайский залив, Атлантический океан.	19. White Sea, Arctic Ocean.	51. no data.
53. о. Фрея, Норвежское море, Атлантический океан.	20. Arkhangelsk City, White Sea.	52. Spain, Bay of Biscay, Atlantic Ocean.
54. о. Фрея, Норвежское море, Атлантический океан, 2015 г.	21. Solovetsky Island, White Sea, 2021.	53. Freya Island, Norwegian Sea, Atlantic Ocean, 2015.
55. о. Фрея, Норвежское море, Атлантический океан, 2016 г.	22. Northern Norway, Atlantic Ocean.	54. Freya Island, Norwegian Sea, Atlantic Ocean, 2016.
56. о. Фрея, Норвежское море, Атлантический океан, 2017 г.	23. Solovetsky Island, White Sea, 2012.	55. Freya Island, Norwegian Sea, Atlantic Ocean, 2017.
	24. Denmark, Kattegat Strait.	56. Freya Island, Norwegian Sea, Atlantic Ocean.
	25. British Columbia, Pacific Ocean.	57. Northern Norway, Norwegian Sea, Atlantic Ocean.
	26. Greenland Sea, Arctic Ocean.	
	27. Skagerrak Strait, Atlantic Ocean.	

Bold type marks the maximum concentration of the element.

* Authors' own experimental data.

–, not detected.

связано с особенностями содержания полисахаридов и липидов в клеточных стенках водорослей. Существенное влияние на элементный состав водорослей также оказывают сезон их сбора (различие в общей зольности варьирует в диапазоне 14–35% в течение года) [72], кислотность воды и ее элементный состав в месте сбора образцов. Большинство авторов основным фактором, влияющим на элементный состав бурых водорослей, считают именно элементный состав воды в месте произрастания. Этот вывод основан на том, что бурые водоросли являются отличными абсорбентами [34, 36] и содержание большинства элементов в них хорошо коррелирует с элементным составом морской воды [58, 75]. Кроме того, в литературе высказано мнение, что на элементный состав бурых водорослей большое влияние оказывает элементный состав донных отложений [67].

Несмотря на наблюдаемые различия в рядах биологического поглощения, можно выделить элементы, которые аккумулируются наиболее активно: I, Sr, Fe, As, Zn, Al, Mn. Высокое содержание Sr во всех исследованных образцах обусловлено сильным связыванием данного щелочноземельного элемента с поверхностью клеточных стенок растения [35]. Максимальные значения медианного содержания элементов Al, V, Fe, Mo, Hg наблюдаются в слоевищах *S. japonica*, Cr, Mn, Co, Ni и Cd – *S. longicuris*, As, Sr и I – *L. digitata*, Cu и Se – *L. ochroleuca*, Zn – *L. hyperborea*.

В условиях высокой антропогенной нагрузки окружающей среды бурые водоросли способны накапливать элементы в аномально высоких концентрациях. Например, в условиях сильного загрязнения железом припортовых вод *S. longicuris* способна накапливать до 8700 мг/кг данного элемента [70]. Зафиксировано аномально высокое содержание хрома в образцах из г. Шаньтоу, Китай (108 мг/кг, без указания вида ламинарии) [60]. В условиях загрязненности окружающей воды мышьяком наблюдается повышенное содержание его неорганических форм в *L. digitata* [44] (до 77 мг/кг [80]). Следует отметить, что, несмотря на относительную устойчивость ламинариевых водорослей к произрастанию в условиях антропогенной нагрузки, высокие концентрации тяжелых металлов, в частности меди, кадмия [37], кобальта [81],

ртути и цинка заметно угнетают развитие и рост растения.

Согласно ГФ РФ установлены общие нормы содержания в лекарственном растительном сырье 4-х основных токсичных элементов: As (допустимое содержание не более 0,5 мг/кг), Cd (не более 1,0 мг/кг), Hg (не более 0,1 мг/кг) и Pb (не более 6,0 мг/кг⁷), однако для слоевищ ламинарии установлена индивидуальная норма As (не более 90 мг/кг⁸). Согласно собственным экспериментальным данным и данным литературы максимальное содержание As ни в одном из изученных образцов ламинариевых водорослей не превышает указанный предел допустимого содержания. Содержание Pb в большинстве случаев ниже установленной нормы, достигая предела допустимого содержания лишь в одном образце *S. latissima*. Содержание Cd в нескольких образцах превышает значение нормы, указанное в ГФ РФ, оставаясь при этом ниже допустимого содержания этого элемента, установленного Европейской фармакопеей для бурых водорослей в целом⁹. Содержание Hg, заметно превышающее предел допустимого содержания, наблюдается в ряде образцов *S. japonica*.

Содержание йода в изученных образцах варьирует в широких пределах (200–10000 мг/кг) при медианном значении 2830 мг/кг. Согласно ГФ РФ установлено минимальное содержание данного элемента в лекарственном растительном сырье на уровне 1000 мг/кг. Практически все образцы *S. japonica* соответствуют данному требованию, однако часть образцов *S. latissima* не содержат необходимого количества йода. Согласно данным литературы *L. digitata*, напротив, отличается самой высокой способностью к биоаккумуляции данного элемента [45] и способна накапливать его в аномально высоких количествах [61]. При использовании продуктов на основе *L. digitata* в пищу столь высокое количество йода может вызывать гипертиреоз [82], что заставляет задуматься о возможном нормировании предельного содержания йода в пищевой продукции на основе бурых водорослей. Необходимость нормирования верхней границы содержания йода в пищевых продуктах обусловлена тем, что в пищевой промышленности (в отличие от фармацевтической) не учитывают вид, а часто и род ламинариевых водорослей, что может стать причиной

⁷ ОФС 1.5.3.009.15 Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 2. М.; 2018.

⁸ ФС.2.5.0080.18 Ламинарии слоевища (морская капуста). Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 4. М.; 2018.

⁹ Monograph 01/2008:1426 Kelp. European Pharmacopoeia, 10th ed. Strasbourg: EDQM; 2020.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции Спирмена для взаимодействующих пар элементов в слоевищах ламинарии
Table 2. Spearman correlation coefficients for interacting pairs of elements in kelp thalli

Химический элемент Chemical element	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	I	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	V
As	-0,251 (n=18)															
Cd	-0,121 (n=15)	0,596 (n=39)														
Co	0,247 (n=13)	0,069 (n=23)	0,879 (n=21)													
Cr	0,281 (n=23)	-0,083 (n=29)	0,345 (n=35)	0,551 (n=23)												
Cu	0,651 (n=22)	0,344 (n=33)	0,207 (n=45)	-0,324 (n=25)	0,140 (n=42)											
Fe	0,816 (n=23)	-0,411 (n=34)	-0,049 (n=46)	0,086 (n=27)	-0,337 (n=41)	0,378 (n=59)										
Hg	0,604* (n=12)	0,471 (n=29)	0,463 (n=28)	0,182 (n=15)	-0,244 (n=17)	-0,521 (n=19)	-0,591 (n=21)									
I	0,490 (n=14)	0,542 (n=18)	0,591 (n=14)	0,615 (n=13)	0,476 (n=16)	0,110 (n=21)	0,075 (n=23)	0,520 (n=14)								
Mn	0,670 (n=18)	0,036 (n=28)	0,358 (n=33)	0,340 (n=25)	-0,041 (n=29)	0,486 (n=45)	0,384 (n=45)	0,020 (n=15)	0,190 (n=20)							
Mo	0,786* (n=7)	0,036 (n=7)	0,190 (n=8)	0,119 (n=8)	0,405 (n=8)	-0,476 (n=8)	0,643 (n=8)	0,406 (n=7)	0,893 (n=7)	0,190 (n=8)						
Ni	-0,078 (n=20)	0,763 (n=28)	0,770 (n=38)	0,202 (n=21)	0,724* (n=39)	0,127 (n=43)	-0,259 (n=43)	0,488 (n=16)	0,455 (n=12)	0,448 (n=31)	-0,024 (n=8)					
Pb	0,778 (n=17)	-0,185 (n=40)	0,668 (n=51)	0,523 (n=21)	0,776* (n=37)	0,184 (n=44)	-0,442 (n=46)	0,103 (n=27)	0,474 (n=16)	0,195 (n=33)	0,392 (n=7)	0,816 (n=40)				
Se	-0,382 (n=10)	0,005 (n=13)	0,327 (n=11)	0,451 (n=13)	0,266 (n=12)	0,652* (n=18)	-0,021 (n=15)	0,402 (n=12)	0,271 (n=16)	0,098 (n=17)	0,929 (n=7)	0,617* (n=9)	-0,036 (n=11)			
Sr	-0,451 (n=13)	0,272 (n=10)	-0,416 (n=9)	-0,65 (n=9)	-0,253 (n=14)	0,283 (n=12)	-0,125 (n=12)	-0,204 (n=7)	0,168 (n=12)	-0,132 (n=10)	-0,857 (n=7)	0,212 (n=10)	-0,333 (n=10)	-0,857 (n=7)		
V	0,580 (n=12)	-0,055 (n=12)	0,441 (n=12)	0,753 (n=13)	0,439 (n=14)	-0,278 (n=16)	0,345 (n=14)	0,129 (n=7)	0,717 (n=9)	0,404 (n=15)	0,714 (n=9)	0,129 (n=13)	0,615 (n=12)	0,354 (n=11)	-0,786 (n=7)	
Zn	0,011 (n=22)	0,557 (n=38)	0,479 (n=51)	-0,015 (n=29)	0,246 (n=44)	0,123 (n=61)	-0,186 (n=63)	0,535 (n=24)	0,580 (n=24)	0,444 (n=47)	0,024 (n=8)	0,718* (n=44)	0,646 (n=49)	-0,018 (n=19)	0,670 (n=14)	0,071 (n=16)

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения заметной, сильной и очень сильной связи, n – число образцов, в которых определяли накопление данной пары элементов.
* коэффициент Спирмена статистически не значим.

Note. Bold type indicates moderate, strong, and very strong correlation; n is the number of samples in which the accumulation of the pair of elements was determined.
* Spearman's coefficient is not statistically significant.

превышения его рекомендованной нормы потребления (150 мкг/день)¹⁰.

Особенности синергизма и антагонизма накопления элементов ламинариевыми водорослями

Для статистической оценки синергизма и антагонизма накопления элементов в растениях, как правило, используют коэффициент Пирсона. Для его применения необходимо, чтобы изучаемые величины имели нормальное (гауссово) распределение и объем выборки был не менее 25 наблюдений [83]. Так как распределение концентраций определяемых элементов в выборке изучаемых слоевищ ламинарии отличается от нормального, для оценки силы связи между парным накоплением элементов мы использовали коэффициент ранговой корреляции Спирмена (r_s). Для определения статистической значимости полученных величин r_s проводили t -тест на уровне значимости $p > 0,05$. Полученные значения r_s интерпретировали по шкале Чеддока, согласно которой сила связи ранжируется на слабую ($|r_s| = 0,1-0,3$), умеренную ($|r_s| = 0,3-0,5$), заметную ($|r_s| = 0,5-0,7$), сильную ($|r_s| = 0,7-0,9$) и очень сильную ($|r_s| > 0,9$). Положительный знак коэффициента Спирмена свидетельствует о том, что содержание одного элемента усиливает накопление другого элемента (синергизм накопления), отрицательный — о препятствии одним элементом накоплению другого элемента (антагонизм накопления). Выборка включала в себя все изученные образцы ламинариевых водорослей без дифференциации по видам. Измеренные значения r_s для всех пар элементов представлены в таблице 2 (жирным шрифтом выделены значения r_s , соответствующие корреляции сильнее умеренной). Так как число определяемых элементов согласно данным литературы не было постоянным, то и число образцов, для которых определяли пары элементов (n), также различалось между собой.

Согласно данным таблицы 2, в слоевищах ламинарии наблюдается 32 пары элементов, накопление которых взаимозависимо с силой связи более чем умеренной. Основными элементами, накопление которых статистически значимо зависит от накопления пяти и более других элементов ($|r_s| > 0,5$), являются I, Al, Co, Sr, Zn. Очень сильная связь ($|r_s| = 0,929$) установлена для пары Mo/Se, похожая сила зависимости накопления установлена также для пар Co/Cd и I/Mo. Йод

имеет самое большое количество сильных положительных связей в динамике накопления с другими элементами. Полученные значения коэффициентов корреляции несколько отличаются от данных, приведенных для норвежских образцов *Laminaria hyperborea* [79], что, по всей видимости, связано с ограниченностью ареала сбора изученных авторами образцов и видовыми особенностями накопления элементов данным растением. Кроме того, авторы [79] использовали иной способ математической обработки полученных экспериментальных данных.

В слоевищах ламинарии выявлено 6 случаев антагонизма элементов при их накоплении с $|r_s| > 0,5$: Co/Sr, Mo/Sr, Se/Sr, V/Sr, Hg/Cu, Hg/Fe. Наибольшее число антагонистических зависимостей (4 случая) приходится на Sr, из них три являются сильными с $|r_s| > 0,7$ (Mo/Sr, Se/Sr, V/Sr), при этом связь для пары Sr/Zn является заметной положительной. Следует отметить, что результаты по исследованию антагонизма накопления элементов ламинариевыми водорослями противоречат данным литературы для наземных растений [84], согласно которым наибольшее число антагонистических зависимостей наблюдается для Fe, Mn, Cu, и Zn. Среди остальных микроэлементов в антагонистических отношениях к этой четверке часто оказываются Cr, Mo и Se. Можно предположить, что данное противоречие связано с особенностями эволюции бурых водорослей.

Заключение

Рост интереса к использованию бурых водорослей в различных сферах народного хозяйства заставляет внимательно относиться к особенностям элементного состава данных растений, в том числе к содержанию в них токсичных элементов. В процессе эволюции бурые водоросли сформировали уникальные механизмы накопления различных элементов. В отличие от наземных растений, большая их часть накапливается не за счет механизма биоаккумуляции, а за счет биосорбции клеточными стенками. В основном связывание тяжелых металлов и алюминия происходит с участием различных функциональных групп полисахаридов и липидов. Уникальная способность ламинариевых водорослей накапливать мышьяк связана со схожестью ионов арсената и фосфата, в результате чего накопление данного элементного токсиканта происходит по тому же механизму,

¹⁰ Institute of Medicine (US) Panel on Micronutrients. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington (DC): National Academies Press (US); 2001. <https://doi.org/10.17226/10026>

по которому происходит усвоение соединений фосфора. Для детоксикации соединений мышьяка бурые водоросли окисляют и метилируют эти соединения.

Йод накапливается ламинарией преимущественно в виде неорганических йодидов и йодатов и выступает в роли защитного агента от агрессивных факторов окружающей среды. Высокое содержание йода в отдельных видах ламинариевых водорослей может быть причиной возникновения гипертериоза при потреблении пищевых продуктов на их основе. Это является поводом для нормирования верхней границы содержания данного элемента в слоевищах ламинарии при их использовании в пищевой промышленности.

Изученные виды ламинариевых водорослей различаются рядами биологического поглощения элементов, однако I, Sr, Fe, As, Zn, Al, Mn обладают наибольшей способностью к накоплению среди всех рассмотренных.

Несмотря на относительную устойчивость к произрастанию в условиях антропогенной нагрузки и способность к накоплению некоторых элементов в аномальных концентрациях, развитие и рост ламинариевых водорослей подвержены влиянию тяжелых металлов, присутствующих в морской воде в высоких концентрациях. Для слоевищ ламинариевых водорослей характерен синергизм при накоплении многих элементов, что необходимо учитывать в суммарной оценке негативного влияния тяжелых металлов и мышьяка, попадающих в организм с потреблением продуктов на основе данного растительного сырья.

Результаты исследования могут быть использованы при реализации риск-ориентированной стратегии контроля качества лекарственных растительных препаратов в фармакопейном анализе для снижения поступления в организм человека токсичных элементов.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Bartsch I, Wiencke C, Bischof K, Buchholz CM, Buck BH, Eggert A, et al. The genus *Laminaria sensu lato*: recent insights and developments. *Eur J Phycol.* 2008;43(1):1–86.
<https://doi.org/10.1080/09670260701711376>
2. Cock JM, Sterck L, Rouzé P, Scornet D, Allen AE, Amoutzias G, et al. The *Ectocarpus* genome and the independent evolution of multicellularity in brown algae. *Nature.* 2010;465(7298):617–21.
<https://doi.org/10.1038/nature09016>
3. Подкорытова АВ, Рощина АН. Морские бурые водоросли — перспективный источник биоактивных веществ для медицинского, фармацевтического и пищевого применения. *Труды ВНИРО.* 2021;186:156–72.
Podkorytova AV, Roshchina AN. Marine brown algae—perspective source of BAS for medical, pharmaceutical and food use. *Trudy VNIRO.* 2021;186:156–72 (In Russ.).
<https://doi.org/10.36038/2307-3497-2021-186-156-172>
4. Purcell-Meyerink D, Packer MA, Wheeler TT, Hayes M. Aquaculture production of the brown seaweeds *Laminaria digitata* and *Macrocystis pyrifera*: applications in food and pharmaceuticals. *Molecules.* 2021;26(5):1306.
<https://doi.org/10.3390/molecules26051306>
5. Подкорытова АВ, Рощина АН, Бурова НВ. Водоросли-макрофиты прибрежных зон морей северного рыбохозяйственного бассейна: добыча, переработка, обоснование их комплексного использования. В кн.: *Инновационные направления интеграции науки, образования и производства.* Керчь; 2020. С. 271–6.
Podkorytova AV, Roshchina AN, Burova NV. Algae-macrophytes of the coastal zones of the seas of the northern fishery basin: harvesting, processing, justification of their integrated use. In: *Innovative directions of integration of science, education and production.* Kerch; 2020. P. 271–6 (In Russ.).
EDN: [FPDOBA](#)
6. Jimenez-Lopez C, Pereira AG, Lourenço-Lopes C, Garcia-Oliveira P, Cassani L, Fraga-Corral M, et al. Main bioactive phenolic compounds in marine algae and their mechanisms of action supporting potential health benefits. *Food Chem.* 2021;341(Pt 2):128262.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128262>
7. Турова АД. Лекарственные растения СССР и их применение. М.: Медицина; 1974.
Turova AD. Medicinal plants of the USSR and their application. Moscow: Meditsina; 1974 (In Russ.).
8. Wang X, Zhang L, Qin L, Wang Y, Chen F, Qu C, et al. Physicochemical properties of the soluble dietary fiber from *Laminaria japonica* and its role in the regulation of type 2 diabetes mice. *Nutrients.* 2022;14(2):329.
<https://doi.org/10.3390/nu14020329>
9. Blikra MJ, Henjum S, Aakre I. Iodine from brown algae in human nutrition, with an emphasis on bioaccessibility, bioavailability, chemistry, and effects of processing: a systematic review. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2022;21(2):1517–36.
<https://doi.org/10.1111/1541-4337.12918>
10. Демидова МА, Петрова МБ, Савчук ИА. Влияние сухого экстракта ламинарии японской на структуру и функцию щитовидной железы. *Современные проблемы науки и образования.* 2012;(2):84.
Demidova MA, Petrova MB, Savchuk IA. Effect of extract *Laminaria* Japanese on structure and function of thyroid gland. *Modern Problems of Science and Education.* 2012;(2):84 (In Russ.).
EDN: [OXCKOV](#)
11. Рыкова СМ. Применение растительных препаратов при лечении запора. *Трудный пациент.* 2018;16(6):26–33.

- Rykova SM. The use of herbal remedies in treatment of constipation. *Difficult Patient*. 2018;16(6):26–33 (In Russ.).
EDN: [XYQDOX](#)
12. Буркитова АМ, Болотских ВМ. Комбинированный метод подготовки шейки матки к родам у беременных с отсутствием биологической готовности организма к родам при тенденции к перенашиванию. *Журнал акушерства и женских болезней*. 2021;70(4):5–13. Burkitova AM, Bolotskikh VM. Combined method of preparing the *cervix uteri* for labor in pregnant women with a lack of birth preparedness and a tendency to post-term pregnancy. *Journal of Obstetrics and Women's Diseases*. 2021;70(4):5–13 (In Russ.).
<https://doi.org/10.17816/IOWD64499>
13. Швецов ИС. Аппликационные гемостатические средства. Возможности и перспективы альгината натрия и хитозана. *Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Естественные и технические науки*. 2021;(5):230–5. Shvetsov IS. Application hemostatic agents. Possibilities and prospects of sodium alginate and chitosan. *Modern Science: Actual Problems of Theory and Practice. Series: Natural and Technical Sciences*. 2021;(5):230–5 (In Russ.).
<https://doi.org/10.37882/2223-2966.2021.05.35>
14. Reshma BS, Aavula T, Narasimman V, Ramachandran S, Essa MM, Qoronfle MW. Antioxidant and antiaging properties of agar obtained from brown seaweed *Laminaria digitata* (Hudson) in D-galactose-induced Swiss albino mice. *Evid Based Complement Alternat Med*. 2022;2022:7736378.
<https://doi.org/10.1155/2022/7736378>
15. Jang EJ, Kim SC, Lee JH, Lee JR, Kim IK, Baek SY, et al. Fucoxanthin, the constituent of *Laminaria japonica*, triggers AMPK-mediated cytoprotection and autophagy in hepatocytes under oxidative stress. *BMC Complement Altern Med*. 2018;18(1):1–11.
<https://doi.org/10.1186/s12906-018-2164-2>
16. Paz S, Rubio C, Frías I, Luis-González G, Gutiérrez ÁJ, González-Weller D, et al. Human exposure assessment to macro- and trace elements in the most consumed edible seaweeds in Europe. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2019;26(36):36478–85.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06713-7>
17. Hou X, Yan X. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae. *Sci Total Environ*. 1998;222(3):141–56.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00299-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00299-X)
18. Подкорытова АВ, Рощина АН, Евсеева НВ, Усов АИ, Головин ГЮ, Попов АМ. Бурые водоросли порядков *Laminariales* и *Fucales* Сахалино-Курильского региона: запасы, добыча, использование. *Труды ВНИРО*. 2020;181:235–56. Podkorytova AV, Roshchina AN, Evseeva NV, Usov AI, Golovin GYu, Popov AM. Brown algae of the orders *Laminariales* and *Fucales* from the Sakhalin-Kuril region: stocks, extraction, use. *Trudy VNIRO*. 2020;181:235–56 (In Russ.).
<https://doi.org/10.36038/2307-3497-2020-181-235-256>
19. Mæhre HK, Malde MK, Eilertsen KE, Elvevoll EO. Characterization of protein, lipid and mineral contents in common Norwegian seaweeds and evaluation of their potential as food and feed. *J Sci Food Agric*. 2014;94(15):3281–90.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.6681>
20. Roleda MY, Skjermo J, Marfaing H, Jónsdóttir R, Rebours C, Gietl A, et al. Iodine content in bulk biomass of wild-harvested and cultivated edible seaweeds: inherent variations determine species-specific daily allowable consumption. *Food Chem*. 2018;254:333–9.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.024>
21. Боголицын КГ, Каплицин ПА, Ульяновский НВ, Пронина ОА. Комплексное исследование химического состава бурых водорослей Белого моря. *Химия растительного сырья*. 2012;(4):153–60. Bogolitsyn KG, Kaplitsin PA, Ul'yanovskiy NV, Pronina OA. A comprehensive study of the chemical composition of brown algae in the White Sea. *Chemistry of Plant Raw Material*. 2012;(4):153–60 (In Russ.).
EDN: [PWEAXP](#)
22. Shokina Y, Kuchina Y, Savkina K, Novozhilova E, Tatienco K, Shokin G. The use of brown algae *Laminaria saccharina* in iodine enriched products aimed at preventing iodine deficiency. *KnE Life Sci*. 2022;135–45.
<https://doi.org/10.18502/kls.v7i1.10115>
23. Luvonga C, Rimmer CA, Yu LL, Lee SB. Determination of total arsenic and hydrophilic arsenic species in seafood. *J Food Compos Anal*. 2021;96:103729.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103729>
24. Nazal MK. Marine algae bioadsorbents for adsorptive removal of heavy metals. *IntechOpen*. 2019;10:1–14.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.80850>
25. Lane CE, Mayes C, Druhl LD, Saunders GW. A multi-gene molecular investigation of the kelp (*Laminariales*, *Phaeophyceae*) supports substantial taxonomic re-organization. *J Phycol*. 2006;42(2):493–512.
<https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2006.00204.x>
26. Haug A. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. *Acta Chem Scand*. 1961;15(8):1794–5.
<https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.15-1794>
27. Santos SC, Ungureanu G, Volf I, Boaventura RA, Botelho CM. Macroalgae biomass as sorbent for metal ions. *Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value*. 2018;69–112.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63774-1.00003-X>
28. Utomo HD, Tan KXD, Choong ZYD, Yu JJ, Ong JJ, Lim ZB. Biosorption of heavy metal by algae biomass in surface water. *J Environ Prot Sci*. 2016;7(11):1547–60.
<https://doi.org/10.4236/jep.2016.711128>
29. Yang T, Chen ML, Wang JH. Genetic and chemical modification of cells for selective separation and analysis of heavy metals of biological or environmental significance. *Trends Analyt Chem*. 2015;66:90–102.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.016>
30. Volesky B. Biosorption and me. *Water Res*. 2007;41(18):4017–29.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062>
31. Khajavian M, Wood DA, Hallajani A, Majidian N. Simultaneous biosorption of nickel and cadmium by the brown algae *Cystoseira indica* characterized

- by isotherm and kinetic models. *Appl Biol Chem*. 2019;62(1):1–12.
<https://doi.org/10.1186/s13765-019-0477-6>
32. Kwiatkowska-Marks S, Miłek J, Trawczyńska I. Diffusion of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads. *Technical Sciences*. 2019;1(22):19–34.
<https://doi.org/10.31648/ts.4345>
33. Wang Z, Liu J, Kale GM, Ghadiri M. Ion-exchange kinetics and thermal decomposition characteristics of Fe²⁺-exchanged alginic acid membrane for the formation of iron oxide nanoparticles. *J Mater Sci*. 2014;49(20):7151–5.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8423-9>
34. Ghimire KN, Inoue K, Ohto K, Hayashida T. Adsorption study of metal ions onto crosslinked seaweed *Laminaria japonica*. *Bioresour Technol*. 2008;99(1):32–7.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.057>
35. Haug A, Smidsrød O. Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chem Scand*. 1970;24(3):843–54.
<https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.24-0843>
36. Cechinel MAP, Mayer DA, Pozdniakova TA, Mazur LP, Boaventura RA, de Souza AAU, et al. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. *Chem Eng J*. 2016;286:1–15.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.042>
37. Simioni C, Schmidt EC, Rover T, dos Santos R, Filipin EP, Pereira DT, et al. Effects of cadmium metal on young gametophytes of *Gelidium floridanum*: metabolic and morphological changes. *Protoplasma*. 2015;252(5):1347–59.
<https://doi.org/10.1007/s00709-015-0768-7>
38. Пищик ВН, Воробьев НИ, Проворов НА, Хомяков ЮВ. Механизмы адаптации растений и микроорганизмов в растительно-микробных системах к тяжелым металлам. *Микробиология*. 2016;85(3):231–47.
<https://doi.org/10.7868/S0026365616030113>
- Pishchik VN, Vorob'ev NI, Provorov NA, Khomyakov YuV. Mechanisms of plant and microbial adaptation to heavy metals in plant-microbial systems. *Microbiology*. 2016;85(3):257–71.
<https://doi.org/10.1134/S0026261716030097>
39. Malik A. Metal bioremediation through growing cells. *Environ Int*. 2004;30(2):261–78.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2003.08.001>
40. Neff JM. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. *Environ Toxicol Chem*. 1997;16(5):917–27.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620160511>
41. Zhao Y, Shang D, Ning J, Zhai Y. Arsenic and cadmium in the marine macroalgae (*Porphyra yezoensis* and *Laminaria japonica*) — forms and concentrations. *Chem Speciat Bioavailab*. 2012;24(3):197–203.
<https://doi.org/10.3184/095422912X13404690516133>
42. Geiszinger A, Goessler W, Pedersen SN, Francesconi KA. Arsenic biotransformation by the brown macroalga *Fucus serratus*. *Environ Toxicol Chem*. 2001;20(10):2255–62.
<https://doi.org/10.1002/etc.5620201018>
43. Абрамова ЛС, Гершунская ВВ, Козин АВ, Бондаренко ДА, Мурашев АН. Изучение токсичности мышьяксодержащих соединений, выделенных из бурой водоросли *Saccharina japonica*, на лабораторных животных. *Труды ВНИРО*. 2020;181:223–34.
- Abramova LS, Gershunskaya VV, Kozin AV, Bondarenko DA, Murashev AN. Study of toxicity of arsenic-containing compounds isolated from brown algae *Saccharina japonica* in laboratory animals. *Trudy VNIRO*. 2020;181:223–34 (In Russ.).
<https://doi.org/10.36038/2307-3497-2020-181-223-234>
44. Ronan JM, Stengel DB, Raab A, Feldmann J, O'Hea L, Bralatei E, et al. High proportions of inorganic arsenic in *Laminaria digitata* but not in *Ascophyllum nodosum* samples from Ireland. *Chemosphere*. 2017;186:17–23.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.076>
45. Gall EA, Küpper FC, Kloareg B. A survey of iodine content in *Laminaria digitata*. *Bot Mar*. 2004;47(1):30–7.
<https://doi.org/10.1515/BOT.2004.004>
46. Подкорытова АВ, Вишневская ТИ. Морские бурые водоросли — естественный источник йода. *Парафармацевтика*. 2003;(2):22–3.
- Podkorytova AV, Vishnevskaya TI. Sea brown algae — a natural source of iodine. *Parapharmaceuticals*. 2003;(2):22–3 (In Russ.).
47. Беспалов ВГ, Некрасова ВБ, Скальный АВ. *Йод-Элам — продукт из ламинарии: применение в борьбе с йоддефицитными заболеваниями: пособие для врачей*. СПб: Нордмедиздат; 2010.
- Bespalov VG, Nekrasova VB, Skal'ny AV. *Yod-Elam — a product from kelp: use in the fight against iodine deficiency diseases: a guide for physicians*. St. Petersburg: Nordmedizdat; 2010 (In Russ.).
48. Küpper FC, Carrano CJ. Key aspects of the iodine metabolism in brown algae: a brief critical review. *Metallomics*. 2019;11(4):756–64.
<https://doi.org/10.1039/c8mt00327k>
49. Lu Y, Suliman S, Hansen HR, Feldmann J. Iodine excretion and accumulation in seaweed-eating sheep from Orkney, Scotland. *Environ Chem*. 2006;3(5):338–44.
<https://doi.org/10.1071/EN06041>
50. Küpper FC, Carpenter LJ, McFiggans GB, Palmer CJ, Waite TJ, Boneberg EM, et al. Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry. *Proc Natl Acad Sci USA*. 2008;105(19):6954–8.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0709959105>
51. Щукин ВМ, Жигилей ЕС, Ерина АА, Швецова ЮН, Кузьмина НЕ, Лутцева АИ. Валидация методики определения ртути, свинца, кадмия и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных средствах на его основе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Химико-фармацевтический журнал*. 2020;54(9):57–64.
<https://doi.org/10.30906/0023-1134-2020-54-9-57-64>
- Shchukin VM, Zhigilei ES, Erina AA, Shvetsova YuN, Kuz'mina NE, Luttseva AI. Validation of an ICP-MS method for the determination of mercury, lead, cadmium and arsenic in medicinal plants and related drug preparations. *Pharm Chem J*. 2020;54(9):968–76.
<https://doi.org/10.1007/s11094-020-02306-8>
52. Аминина НМ, Вишневская ТИ. Исследование процессов экстракции биогенных и токсичных элемен-

- тов из бурых водорослей, произрастающих в различных по загрязненности акваториях Японского моря. *Известия ТИНРО*. 2011;164:384–91.
- Aminina NM, Vishnevskaya TI. Extraction of biogenic and toxic elements from the kelps growing in the areas of the Japan Sea with different pollution. *Izvestiya TINRO*. 2011;164:384–91 (In Russ.). EDN: [NUUMVD](https://doi.org/10.26428/1606-9919-2015-180-179-186)
53. Христофорова НК, Гамаюнова ОА, Афанасьев АП. Состояние бухт Козьмина и Врангеля (залив Петра Великого, Японское море): динамика загрязнения тяжелыми металлами. *Известия ТИНРО*. 2015;180(1):179–86.
Khristoforova NK, Gamayunova OA, Afanasiev A.P. State of the Kozmin and Wrangel Bays (Peter the Great Bay, Japan Sea): dynamics of pollution with heavy metals. *Izvestiya TINRO*. 2015;180(1):179–86 (In Russ.).
<https://doi.org/10.26428/1606-9919-2015-180-179-186>
 54. Jurković N, Kolb N, Colić I. Nutritive value of marine algae *Laminaria japonica* and *Undaria pinnatifida*. *Nahrung*. 1995;39(1):63–6.
<https://doi.org/10.1002/food.19950390108>
 55. Almela C, Algora S, Benito V, Clemente MJ, Devesa V, Suner MA, et al. Heavy metal, total arsenic, and inorganic arsenic contents of algae food products. *J Agric Food Chem*. 2002;50(4):918–23.
<https://doi.org/10.1021/jf0110250>
 56. Van Netten C, Cann SH, Morley DR, van Netten JP. Elemental and radioactive analysis of commercially available seaweed. *Sci Total Environ*. 2000;255(1–3):169–75.
[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00467-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00467-8)
 57. Li SX, Lin LX, Zheng FY, Wang QX. Metal bioavailability and risk assessment from edible brown alga *Laminaria japonica*, using biomimetic digestion and absorption system and determination by ICP–MS. *J Agric Food Chem*. 2011;59(3):822–8.
<https://doi.org/10.1021/jf103480y>
 58. Xu S, Yu Z, Zhou Y, Wang F, Yue S, Zhang X. Insights into spatiotemporal distributions of trace elements in kelp (*Saccharina japonica*) and seawater of the western Yellow Sea, Northern China. *Sci Total Environ*. 2021;774:145544.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145544>
 59. Asensio JP, Uceda DA, Navarro PJ. Studying inorganic arsenic, heavy metals, and iodine in dried seaweed. *Spectroscopy*. 2021;36(S9):24–34.
 60. Chen Y, Liu YT, Wang FH, Wen D, Yang H, Zhao XL. An investigation of toxic metal levels (Pb, Cd, Cr, As, Hg) in dried *Porphyra* and *Laminaria* collected from coastal cities, China. *Biol Trace Elem Res*. 2021;199(10):3987–97.
<https://doi.org/10.1007/s12011-020-02509-w>
 61. Biancarosa I, Belghit I, Bruckner CG, Liland NS, Waagbø R, Amlund H, et al. Chemical characterization of 21 species of marine macroalgae common in Norwegian waters: benefits of and limitations to their potential use in food and feed. *J Sci Food Agric*. 2018;98(5):2035–42.
<https://doi.org/10.1002/jsfa.8798>
 62. Nielsen MM, Manns D, D'Este M, Krause-Jensen D, Rasmussen MB, Larsen MM, et al. Variation in biochemical composition of *Saccharina latissima* and *Laminaria digitata* along an estuarine salinity gradient in inner Danish waters. *Algal Res*. 2016;13:235–45.
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.003>
 63. Ahn IY, Kim JH, Ji JY, Choi HJ, Chung H. Metal concentrations in some brown seaweeds from Kongsfjorden on Spitsbergen, Svalbard islands. *Ocean Polar Res*. 2004;26(2):121–32.
<https://doi.org/10.4217/OPR.2004.26.2.121>
 64. Olsson J, Toth GB, Albers E. Biochemical composition of red, green and brown seaweeds on the Swedish west coast. *J Appl Phycol*. 2020;32(5):3305–17.
<https://doi.org/10.1007/s10811-020-02145-w>
 65. Kreissig KJ, Hansen LT, Jensen PE, Wegeberg S, Geertz-Hansen O, Sloth JJ. Characterisation and chemometric evaluation of 17 elements in ten seaweed species from Greenland. *PLoS One*. 2021;16(2):e0243672.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0243672>
 66. Maulvault AL, Anacleto P, Barbosa V, Sloth JJ, Rasmussen RR, Tediosi A, et al. Toxic elements and speciation in seafood samples from different contaminated sites in Europe. *Environ Res*. 2015;143(Pt B):72–81.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.09.016>
 67. Воскобойников ГМ, Никулина АЛ, Салахов ДО, Шахвердов ВА. Содержание тяжелых металлов в бурой водоросли *Saccharina latissima* Баренцева и Гренландского морей. *Наука Юга России*. 2019;15(2):39–44.
Voskoboinikov GM, Nikulina AL, Salakhov DO, Shakhverdov VA. Content of trace metals in the brown algae *Saccharina latissima* from the Barents and Greenland Seas. *Science in the South of Russia*. 2019;15(2):39–44 (In Russ.).
<https://doi.org/10.7868/S25000640190205>
 68. Bruhn A, Brynning G, Johansen A, Lindegaard MS, Sveigaard HH, Aarup B, et al. Fermentation of sugar kelp (*Saccharina latissima*) – effects on sensory properties, and content of minerals and metals. *J Appl Phycol*. 2019;31(5):3175–87.
<https://doi.org/10.1007/s10811-019-01827-4>
 69. Cabrita ARJ, Maia MR, Oliveira HM, Sousa-Pinto I, Almeida AA, Pinto E, et al. Tracing seaweeds as mineral sources for farm-animals. *J Appl Phycol*. 2016;28(5):3135–50.
<https://doi.org/10.1007/s10811-016-0839-y>
 70. Sharp GJ, Samant HS, Vaidya OC. Selected metal levels of commercially valuable seaweeds adjacent to and distant from point sources of contamination in Nova Scotia and New Brunswick. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1988;40(6):724–30.
<https://doi.org/10.1007/BF01697522>
 71. Phaneuf D, Côté I, Dumas P, Ferron LA, LeBlanc A. Evaluation of the contamination of marine algae (seaweed) from the St. Lawrence River and likely to be consumed by humans. *Environ Res*. 1999;80(2):175–82.
<https://doi.org/10.1006/enrs.1998.3915>

72. Adams JMM, Ross AB, Anastasakis K, Hodgson EM, Gallagher JA, Jones JM, et al. Seasonal variation in the chemical composition of the bioenergy feedstock *Laminaria digitata* for thermochemical conversion. *Bioresour Technol.* 2011;102(1):226–34. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.152>
73. Schiener P, Black KD, Stanley MS, Green DH. The seasonal variation in the chemical composition of the kelp species *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea*, *Saccharina latissima* and *Alaria esculenta*. *J Appl Phycol.* 2015;27(1):363–73. <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0327-1>
74. García-Vaquero M, Rajauria G, Miranda M, Sweeney T, Lopez-Alonso M, O'Doherty J. Seasonal variation of the proximate composition, mineral content, fatty acid profiles and other phytochemical constituents of selected brown macroalgae. *Mar Drugs.* 2021;19(4):204. <https://doi.org/10.3390/md19040204>
75. Ratcliff JJ, Wan AHL, Edwards MD, Soler-Vila A, Johnson MP, Abreu MH, et al. Metal content of kelp (*Laminaria digitata*) co-cultivated with Atlantic salmon in an Integrated Multi-Trophic Aquaculture system. *Aquaculture.* 2016;450:234–43. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2015.07.032>
76. García-Sartal C, del Carmen Barciela-Alonso M, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P. Study of cooking on the bioavailability of As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Se and Zn from edible seaweed. *Microchem J.* 2013;108:92–9. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.003>
77. Moreda-Piñeiro J, Lonso-Rodríguez E, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D, Moreda-Piñeiro A, et al. Development of a new sample pre-treatment procedure based on pressurized liquid extraction for the determination of metals in edible seaweed. *Anal Chim Acta.* 2007;598(1):95–102. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.030>
78. Noriega-Fernández E, Sone I, Astráin-Redín L, Prabhu L, Sivertsvik M, Álvarez I, et al. Innovative ultrasound-assisted approaches towards reduction of heavy metals and iodine in macroalgal biomass. *Foods.* 2021;10(3):649. <https://doi.org/10.3390/foods10030649>
79. Ervik H. The Kelp *Laminaria hyperborea* as a bioindicator. *Int. J. Water Technol. Treat. Meth.* 2019;2(1):1–4. <https://doi.org/10.31021/jwt.20192122>
80. García-Salgado S, Quijano MA, Bonilla MM. Arsenic speciation in edible alga samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2012;714:38–46. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.001>
81. Wang X, Shan T, Pang S. Effects of cobalt on spore germination, gametophyte growth and development, and juvenile sporophyte growth of *Saccharina japonica* (Phaeophyceae). *J Appl Phycol.* 2020;32(1):511–18. <https://doi.org/10.1007/s10811-019-01955-x>
82. Konno N, Yuri K, Taguchi H, Miura K, Taguchi S, Hagiwara K, et al. Screening for thyroid diseases in an iodine sufficient area with sensitive thyrotrophin assays, and serum thyroid autoantibody and urinary iodide determinations. *Clin Endocrinol.* 1993;38(3):273–81. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2265.1993.tb01006.x>
83. Гржибовский АМ, Иванов СВ, Горбатова МА. Экологические (корреляционные) исследования в здравоохранении. *Наука и здравоохранение.* 2015;(5):5–18. Grijbovski AM, Ivanov SV, Gorbatoва MA. Ecological (correlation) studies in health sciences. *Science and Healthcare.* 2015;(5):5–18 (In Russ.). EDN: [VCFWAT](https://doi.org/10.1111/j.1365-2265.1993.tb01006.x)
84. Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants.* Boca Raton: CRC Press; 2000. <https://doi.org/10.1201/b10158>

Вклад авторов. Все авторы подтверждают соответствие своего авторства критериям ICMJE. Наибольший вклад распределен следующим образом: В.М. Щукин — идея, планирование исследования, подбор и анализ литературы, написание и оформление рукописи; Е.А. Хорольская — подбор литературы, сбор и систематизация данных; Н.Е. Кузьмина — анализ, систематизация и обобщение литературных и экспериментальных данных; И.П. Ремезова — редактирование текста рукописи, формулировка выводов; В.В. Косенко — ответственность за все аспекты работы, включая надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных и целостностью всех частей статьи, утверждение окончательного варианта статьи.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУ «НЦЭСМП» Минздрава России № 056-00052-23-00 на проведение прикладных научных исследований (номер государственного учета НИР 121022400083-1).

Authors' contributions. All the authors confirm that they meet ICMJE criteria for authorship. The most significant contributions were as follows. Victor M. Shchukin elaborated the study idea, planned the study, collected and analysed literature, drafted and formatted the manuscript. Elena A. Khorolskaya selected literature, collected and collated data. Natalia E. Kuz'mina analysed, systemised, and summarised primary and secondary data. Irina P. Remezova edited the manuscript and formulated the conclusions. Valentina V. Kosenko agreed to be accountable for all aspects of the work in ensuring that questions related to the accuracy or integrity of any part of the work are appropriately investigated and resolved; and approved the final version of the article.

Acknowledgements. The study reported in this publication was carried out as part of publicly funded research project No. 056-00052-23-00 and was supported by the Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products (R&D public accounting No. 121022400083-1).

Конфликт интересов. В.В. Косенко является главным редактором, Н.Е. Кузьмина — членом редакционной коллегии журнала «Ведомости НЦЭСМП. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Conflict of interest. Valentina V. Kosenko is the Editor-in-Chief and Natalia E. Kuz'mina is a member of the Editorial Board of *Bulletin of the Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products. Regulatory Research and Medicine Evaluation*. The other authors declare no conflict of interest requiring disclosure in this article.

ОБ АВТОРАХ / AUTHORS

Щукин Виктор Михайлович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9440-0950>
Schukin@expmed.ru

Хорольская Елена Александровна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4813-4740>
blinkovaea@expmed.ru

Кузьмина Наталия Евгеньевна, д-р хим. наук

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9133-0835>
KuzminaN@expmed.ru

Ремезова Ирина Петровна, д-р фарм. наук, профессор

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3456-8553>
i.p.remezova@pmedpharm.ru

Косенко Валентина Владимировна, канд. фарм. наук

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8353-7863>
General@expmed.ru

Victor M. Shchukin

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9440-0950>
Schukin@expmed.ru

Elena A. Khorolskaya

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4813-4740>
blinkovaea@expmed.ru

Natalia E. Kuz'mina, Dr. Sci. (Chem.)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9133-0835>
KuzminaN@expmed.ru

Irina P. Remezova, Dr. Sci. (Pharm.), Professor

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3456-8553>
i.p.remezova@pmedpharm.ru

Valentina V. Kosenko, Cand. Sci. (Pharm.)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8353-7863>
General@expmed.ru

Поступила 08.12.2022

После доработки 22.02.2023

Принята к публикации 07.03.2023

Online first 03.05.2023

Received 8 December 2022

Revised 22 February 2023

Accepted 7 March 2023

Online first 3 May 2023