

УДК 550.47:504.054:582.272

ДОЛГОВРЕМЕННЫЙ БИОМОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ УССУРИЙСКОГО ЗАЛИВА ЯПОНСКОГО МОРЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2021 г. С. И. Коженкова^{1,*}, Н. К. Христофорова^{1,2}, Е. Н. Чернова^{1,2}, А. Д. Кобзарь²

¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток 690041, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток 690950, Россия

*e-mail: svetlana@tigdvo.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 01.04.2021 г.

Изучено содержание Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в бурых водорослях *Sargassum miyabei* Yendo и *S. pallidum* (Turner) C. Agardh, собранных в Уссурийском заливе Японского моря в 2001–2018 гг. Степень загрязнения разных участков залива тяжелыми металлами оценивали, сравнивая фактические концентрации элементов в водорослях с верхними пороговыми уровнями фоновых диапазонов элементов ($C_{\text{порог}}$). В 2016–2018 гг. наибольшая кратность превышения $C_{\text{порог}}$ (или коэффициент опасности загрязнения водорослей металлами, K_O) для Cd и Ni достигала 1.7, Zn – 2.0, Fe – 3.1, Mn – 7.2, Pb – 12.3 и Cu – 15.0. Концентрации большинства элементов были максимальными в саргассумах, собранных вблизи полигона твердых бытовых отходов г. Владивостока, действовавшего в 1967–2010 гг. В 2016–2018 гг. основными загрязняющими веществами здесь были Pb и Cu, сопутствующими – Zn, Mn, Fe и Ni.

Ключевые слова: загрязнение, тяжелые металлы, бурые водоросли, долговременный мониторинг, полигон твердых бытовых отходов, Японское море

DOI: 10.31857/S0134347521040094

Оценка степени загрязнения морской среды тяжелыми металлами с использованием макроводорослей является широко распространенным методом, впервые использованным европейскими учеными в начале 1970-х гг. (Bryan, Hummerstone, 1973). К настоящему времени накоплены обширные сведения о концентрациях металлов в макроводорослях, произрастающих от арктических до антарктических морей (Облучинская и др., 2013; Astorga-España et al., 2015; Pan et al., 2018, и др.), рассчитаны диапазоны элементов в макрофитах разных таксономических групп (Sánchez-Quiles et al., 2017), разработана методика сбора, хранения и подготовки образцов водорослей к химическому анализу с целью минимизации влияния предварительных этапов на результаты определения (García-Seoane et al., 2018). Несмотря на длительность применения водорослей в качестве индикаторов загрязнения морских прибрежных вод тяжелыми металлами (более 40 лет), работ по долговременному мониторингу немного (Коженкова и др., 2000; Шулькин и др., 2003; Chalkley et al., 2019; Rainbow, 2020).

Настоящая работа посвящена оценке пространственного и временного изменения загрязнения Уссурийского залива тяжелыми металлами по их содержанию в водорослях. Актуальность исследования связана с тем, что во второй половине XX в. здесь сформировалась локальная зона высокого загрязнения, однако несколько лет назад были реализованы природоохранные мероприятия, направленные на улучшение экологической ситуации. В то же время происходило постепенное увеличение антропогенной нагрузки на побережье залива, обусловленное строительством новых жилых массивов, рекреационных объектов, портов и т.д., что также отразилось на химико-экологическом состоянии морской среды.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Бурые водоросли *Sargassum miyabei* и *S. pallidum* собирали на глубине 0.5–1.5 м в разных участках залива в июле с 2001 по 2018 г. Пространственное изменение загрязнения прибрежных вод тяжелыми металлами оценивали на основе данных за 2016–2018 гг. Всего обследовано

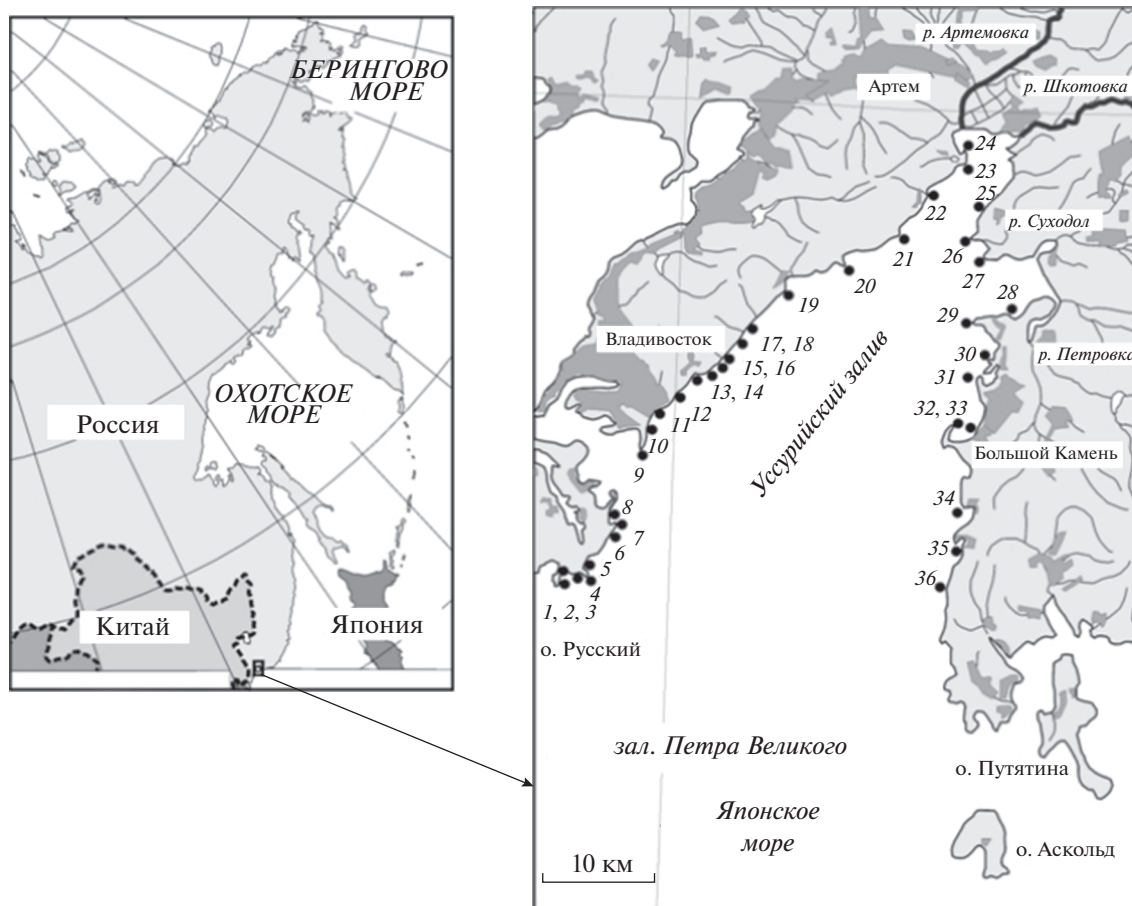


Рис. 1. Станции отбора проб бурых водорослей в Уссурийском заливе: о-в Русский (1 – мыс Тобизина; 2 – б. Карпинского; 3 – б. Чернышева; 4 – мыс Вятлина; 5 – б. Багдановича; 6 – мыс Ахлестышева, основание; 7 – мыс Ахлестышева, оконечность; 8 – б. Ахлестышева, северная часть); западное побережье залива (9 – мыс Басаргина; 10 – б. Соболь; 11 – б. Сухопутная; 12 – б. Промежуточная; 13 – б. Горностай; 14 – б. Кетовая; 15 – район пос. Рыбачий; 16 – район свалки ТБО “Горностай”; 17 – б. Десантная; 18 – район турбаз; 19 – б. Лазурная, мыс Зеленый; 20 – мыс Энгельма; 21 – мыс Вилкова; вершина залива (б. Муравьиная, станции 22–25: 22 – мыс Муравьиный, 23 – мыс Геллера, 24 – мыс Черепаха, 25 – мыс Виноградного); 26 – мыс Теляковского; 27–29 – б. Суходол: 27 – мыс Азарьева, 28 – мыс Шевелева, 29 – мыс Красный; восточное побережье залива: 30 – к югу от мыса Максимова, 31 – мыс Палец, 32 – б. Андреева, 33 – мыс Седловидный, 34 – мыс Таранный, 35 – район пос. Подъяпольское, 36 – порт Вера.

36 станций (рис. 1), на некоторых из них удалось отобрать оба вида саргассумов.

Три–пять талломов, взятых целиком, отмывали водой с места сбора, очищали от эпибионтов и упаковывали в полиэтиленовые пакеты. В лаборатории водоросли сушили при температуре 85°C, измельчали и минерализовали азотной кислотой марки ОСЧ, согласно ГОСТ 26929–94. Металлы Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в макрофитах определяли атомно-абсорбционным методом. Описательная статистика осуществлена в программе MS Excel. Результаты представлены в микрограммах на 1 г сухой массы.

Степень загрязнения разных участков залива оценивали путем сравнения концентраций тяжелых металлов в водорослях с верхними пороговы-

ми значениями фоновых диапазонов элементов ($C_{\text{порог}}$), рассчитанными как медиана плюс двойная медиана абсолютных отклонений от медианы ($Me + 2MAO$). Пороговые концентрации Pb пересчитаны с учетом новых данных согласно ранее опубликованной методике (Чернова, 2012; Чернова, Коженкова, 2016) и рекомендаций Рейманна с коллегами (Reimann et al., 2005). Кратность превышения концентрации металла в растении (C_i) над $C_{\text{порог}}$ обозначали как коэффициент опасности загрязнения водорослей металлами: $K_0 = C_i / C_{\text{порог}}$ (Чернова, Коженкова, 2020). Достоверность различий данных в разные годы определяли с помощью критерия Манна–Уитни в программе PAST (версия 3.25).

Таблица 1. Статистические показатели концентраций тяжелых металлов (мкг/г сух. массы) в саргассумах из Уссурийского залива Японского моря (2016–2018 гг.)

Показатель	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
<i>Sargassum miyabei</i>							
Медиана	302	130	3.2	15.7	0.7	1.4	3.5
Мин.–макс.	66–1769	7–5063	2.6–70.4	9.5–47.6	0.2–11.1	0.8–3.6	2.5–7.2
<i>n</i>	20	20	20	20	15	20	19
<i>C</i> _{порог}	746	714	4.7	23.9	1.8*	2.9	4.2
<i>Sargassum pallidum</i>							
Медиана	240	119	2.3	11.6	0.7	1.4	3.6
Мин.–макс.	32–2102	14–1705	0.8–12.8	7.8–37.3	0.1–18.5	0.9–2.9	1.6–6.2
<i>n</i>	38	31	38	38	32	38	38
<i>C</i> _{порог}	672	455	3.9	23.8	1.5*	1.7	3.8
Общемировые данные для бурых водорослей (Sánchez-Quiles et al., 2017)							
Медиана	301	67	5.7	49	5.5	1.0	6.0
Q3 (третий квартиль)	848	135	13.0	120	11.0	2.15	11.4
Макс.	22725 ± 622	1228 ± 611	879 ± 1.27	3550	878	31.4 ± 8.27	60.6
<i>n</i>	490	485	677	789	610	690	390

Примечание. *n* – величина выборки; *C*_{порог} – верхний пороговый уровень фонового диапазона микроэлементов в саргассумах из северо-западной части Японского моря (Чернова, Коженкова, 2016). *Величины *C*_{порог} для Pb пересчитаны на основе новых данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Степень загрязнения тяжелыми металлами прибрежных вод залива

Вдоль скалистого восточного берега о-ва Русский отбирали *Sargassum pallidum* (*S. miyabei* там не встречался). Содержание Fe, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni изменялось в следующих диапазонах: 32–476, 1.1–4.3, 9.4–13.1, 0.1–0.4, 1.5–2.1 и 3.2–6.2 мкг/г соответственно (табл. 1). Содержание Mn, определенное в растениях, собранных на станции 8, составляло 30.2 ± 24.7 мкг/г. Для всех металлов *K*₀ не превышал 1.6.

У восточного побережья залива *S. pallidum* был собран на станциях 31 и 33. Содержание металлов в водоросли не превышало пороговых уровней. Лишь у мыса Седловидный концентрация Cd составила 2.1 ± 0.2 мкг/г (*K*₀ = 1.2). *Sargassum miyabei* произрастал на станциях 34, 35 и 36 в более мориистой части залива. Концентрации металлов в этом виде водоросли были ниже *C*_{порог}.

В вершине Уссурийского залива обследовано 6 станций. На всех из них был собран *S. pallidum*, а *S. miyabei* был найден лишь на четырех станциях. В водорослях из б. Муравьиная обнаружено максимальное для залива содержание железа: в 2018 г. в *S. pallidum*, собранном у мыса Муравьиный (станция 22), – 2102 ± 38 мкг/г, *K*₀ = 3.1; в *S. miyabei*, собранном у мыса Черепаха (станция 24) в 2017 г., – 1866 ± 479 мкг/г, *K*₀ = 2.5. На остальных станциях содержание Fe в данных видах изменя-

лось от 158–626 до 79–160 мкг/г соответственно. Максимальная концентрация Mn, как и Fe, отмечена в *S. miyabei* со станции 24 – 5063 ± 450 мкг/г, что в 7.2 раза выше регионального порога. На трех других станциях содержание Mn в этой водоросли изменялось от 12 до 339 мкг/г. В *S. pallidum* содержание Mn варьировало от 119 до 198 мкг/г.

Концентрации Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в *S. miyabei* составляли соответственно 2.6–3.9, 10.9–21.7, 0.3–0.7, 1.6–3.6 и 2.7–5.5 мкг/г. В *S. pallidum* содержание Cu изменялось от 2.0 до 5.9 мкг/г, Zn – от 9.2 до 16.0 мкг/г, Pb – от 0.6 до 1.1 мкг/г, Cd – от 1.3 до 2.9 мкг/г и Ni – от 2.0 до 5.2 мкг/г. На некоторых станциях концентрации Cu, Cd и Ni в водорослях превышали *C*_{порог}.

В саргассумах, собранных у западного побережья залива, концентрации металлов (мкг/г) были следующими: в *S. miyabei* – Fe от 145 до 1077, Mn от 26 до 1305, Cu от 2.6 до 70.4, Zn от 9.6 до 47.6, Pb от 0.2 до 11.1, Cd от 0.8 до 2.5 и Ni от 2.5 до 7.2; в *S. pallidum* – Fe от 98 до 856, Mn от 14 до 1705, Cu от 0.8 до 12.8, Zn от 7.8 до 37.3, Pb от 0.3 до 18.5, Cd от 0.9 до 2.6 и Ni от 1.6 до 6.2. В обоих видах саргассумов, собранных на акватории между станциями 13 и 18, содержание Cu и Pb значительно превышало пороговые значения (рис. 2); концентрации Fe, Mn, Zn и Ni лишь немного отличались от пороговых (*K*₀ ≤ 2). Максимальные концентрации большинства элементов отмечены в водорослях со станции 17.

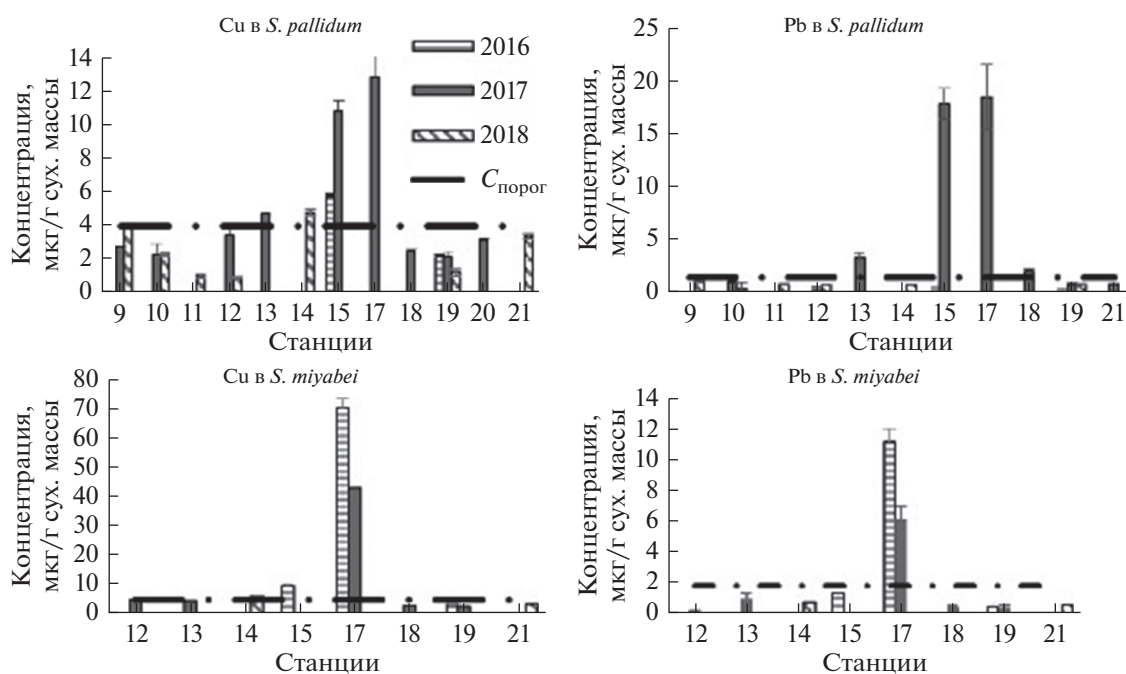


Рис. 2. Концентрации меди (Cu) и свинца (Pb) в *Sargassum miyabei* и *S. pallidum* (мкг/г сух. массы) с западного побережья Уссурийского залива в 2016–2018 гг. Столбики – средние значения, линии – стандартное отклонение.

По заливу в целом кратность превышения пороговых концентраций элементов в водорослях существенно различалась. Для Cd и Ni максимальное значение K_0 составило 1.7, для Zn – 2.0, Fe – 3.1, Mn – 7.2, Pb – 12.3 и Cu – 15.0. В растениях с западного побережья зарегистрированы наибольшие концентрации Cu, Pb и Zn, из вершины залива – высокое содержание Mn в *S. miyabei* и Fe в обоих видах саргассума. Содержание Cd и Ni в водорослях было менее изменчиво, чем других металлов.

Межгодовые изменения концентраций металлов в саргассумах

Отбор саргассумов в течение нескольких лет вдоль западного побережья Уссурийского залива позволяет проследить, как изменилась экологическая ситуация после реализации в 2010–2018 гг. природоохранных мероприятий. Максимальные концентрации Cu и Pb обнаружены в *S. pallidum* со станции 17 в 2001 г. и со станции 16 в 2002 г. (табл. 2). Коэффициент загрязнения водорослей Cu достигал 40, а Pb – 74; загрязнение Zn было не столь высоким ($K_0 \sim 5.5$). На станции 13 в 2004 и 2017 гг. концентрация Cu в *S. pallidum* была сопоставима с $C_{\text{порог}}$. В *S. miyabei* она составляла $2.7C_{\text{порог}}$ в 2010 г. и снизилась в 2.7 раза к 2017 г. Содержание Zn в 2004 и 2017 гг. в целом соответствовало $C_{\text{порог}}$. Концентрация Pb в 2004 г. в обоих видах саргассума превышала $C_{\text{порог}}$ в 1.3–2.5 раза, в 2017 г. в *S. pallidum* она варьировала в широком

диапазоне, а в *S. miyabei* соответствовала $C_{\text{порог}}$. На станции 14 с 2004 по 2018 г. отмечено существенное снижение концентрации металлов в *S. pallidum*: Cu – с 22 до 4.7 мкг/г, Zn – с 35 до 15 мкг/г и Pb – с 37 до 0.7 мкг/г. В *S. miyabei* со станции 15 до и после рекультивации полигона твердых бытовых отходов (ТБО) концентрация Cu увеличилась с $C_{\text{порог}}$ до $2C_{\text{порог}}$, а концентрация Zn снизилась с $2C_{\text{порог}}$ до $C_{\text{порог}}$. В *S. pallidum* значительная межгодовая изменчивость содержания металлов наблюдалась и после рекультивации полигона: с 2016 до 2017 г. произошло двукратное повышение концентраций Cu, Zn и Pb.

На южном мысу б. Десантная (станция 17) с 2001 по 2017 г. в *S. pallidum* концентрация Pb снизилась с $57C_{\text{порог}}$ до $13C_{\text{порог}}$, Cu – с $35C_{\text{порог}}$ до $3C_{\text{порог}}$, Zn – с $6C_{\text{порог}}$ до $C_{\text{порог}}$. В *S. miyabei* в 2017 г. по сравнению с 2016 г. содержание Cu и Pb снизилось в 1.5 раза, а содержание Zn не изменилось. На северном мысу этой бухты в 2017 г. по сравнению с 2010 г. содержание Cu и Zn в водоросли (табл. 2). В целом содержание металлов в макрофитах у южного мыса б. Десантная было в 2–3 раза выше, чем у северного мыса.

В 2016 г. в растениях со станции 18 концентрации металлов были ниже, чем в 2002 г. Так, в *S. pallidum* содержание Cu уменьшилось с 14.6 до 2.6 мкг/г, Zn – с 25.7 до 8.8 мкг/г, Pb – с 8.1 до 1.9 мкг/г. В саргассумах со станции 19 содержание Cu, Zn и Pb в 2016 и 2017 гг. изменилось незначительно (табл. 2).

Таблица 2. Межгодовая динамика концентраций Cu, Zn и Pb (мкг/г сух. массы) в бурых водорослях вдоль западного побережья Уссурийского залива

№ станции	Район	<i>Sargassum pallidum</i>				<i>Sargassum miyabei</i>			
		2001/2002 ^a /2004 ^b	2014/2016 ^c	2017	2018	2002/2004 ^d /2010 ^e	2016	2017	
Cu									
13	Б. Горностай	4.9 ± 0.9 ^b	—	4.6 ± 0.0	—	12.9 ± 1.8 ^d	—	4.6 ± 0.3 ¹	
14	Б. Кетовая	22 ± 3.9 ^a	—	—	4.7 ± 0.2	—	—	—	
15	Район пос. Рыбачий	—	5.7 ± 0.1 ^c	10.8 ± 0.7 ¹	—	5.0 ^e	9.6 ± 0.4	—	
16	Район свалки ТБО “Горностай”	154 ± 32 ^a	—	—	—	—	—	—	
17	Б. Десантная, юг	137 ± 34	—	12.8 ± 1.9 ¹	—	—	70.4 ± 3.4	43.1 ± 6.4 ¹	
18	Б. Десантная, север	—	—	—	—	4.5 ^e	—	14.5 ± 0.1 ¹	
18	Район турбаз	14.6 ± 1.3 ^a	—	2.6 ± 0.4 ¹	—	18.1 ± 2.1	—	2.8 ± 0.1 ¹	
19	Б. Лазурная, мыс Зеленый	—	2.1 ± 0.1 ^c	2.1 ± 0.3	1.1 ± 0.2	—	3.1 ± 0.2	2.6 ± 0.2	
22	Б. Муравьиная, мыс Муравьиный	—	2.0	—	5.9 ± 0.2	3.0 ^e	—	—	
Zn									
13	Б. Горностай	20.6 ± 1.8 ^b	—	14.2 ± 2.6	—	24.1 ± 3.5 ^d	—	18.1 ± 3.7	
14	Б. Кетовая	35.2 ± 5.4 ^a	—	—	15.4 ± 0.1 ¹	—	—	—	
15	Район пос. Рыбачий	—	12.6 ± 0.1 ^c	37.3 ± 3.9	—	36.0 ^e	16.6 ± 0.2	—	
16	Район свалки ТБО “Горностай”	125 ± 20 ^a	—	—	—	—	—	—	
17	Б. Десантная, юг	134 ± 87	—	28.2 ± 3.8 ¹	—	—	46.3 ± 4.8	47.5 ± 7.4	
18	Б. Десантная, север	—	—	—	—	20.0 ^e	—	29.4 ± 1.3	
18	Район турбаз	25.7 ± 0.4 ^a	—	8.8 ± 2.1 ¹	—	25.6 ± 3.3	—	12.5 ± 0.8 ¹	
19	Б. Лазурная, мыс Зеленый	—	7.0 ± 0.1 ^c	7.8 ± 1.2	9.3 ± 0.1	—	9.6 ± 0.4	11.5 ± 1.8	
22	Б. Муравьиная, мыс Муравьиный	—	11.5	—	16 ± 0.3	24 ^e	—	—	
Pb									
13	Б. Горностай	2.1 ± 0.5 ^b	—	2.3 ± 1.6	—	4.6 ± 1.4 ^d	—	1.0 ± 0.4 ¹	
14	Б. Кетовая	37.0 ± 5.8 ^a	—	—	0.7 ± 0.0 ¹	—	—	—	
15	Район пос. Рыбачий	—	0.6 ± 0.1 ^c	17.9 ± 1.5	—	—	1.3 ± 0.8	—	
16	Район свалки ТБО “Горностай”	111 ± 28 ^a	—	—	—	—	—	—	
17	Б. Десантная, юг	84.7 ± 17.8	—	18.5 ± 3.1 ¹	—	—	11.4 ± 1.7	6.1 ± 0.8 ¹	
18	Район турбаз	8.1 ± 0.3	—	1.9 ± 0.3 ¹	—	8.4 ± 0.1	—	0.46 ± 0.0 ¹	
19	Б. Лазурная, мыс Зеленый	—	0.5 ± 0.0 ^c	0.7 ± 0.3	0.8 ± 0.0	—	0.4 ± 0.01	0.4 ± 0.2	
22	Б. Муравьиная, мыс Муравьиный	—	0.52	—	0.7 ± 0.0	—	—	—	

Примечание. Прочерк – нет данных; ± – стандартное отклонение. ¹Значимые различия концентрации металлов в водорослях с одной станции разных лет отбора (критерий Манна–Уитни, $p < 0.05$). Концентрации металлов в *Sargassum pallidum* в 2002^a, 2004^b и 2016^c гг.; в *Sargassum miyabei* в 2004^d и 2010^e гг.

ОБСУЖДЕНИЕ

Источники загрязнения прибрежных вод в разных частях залива

Основными путями поступления металлов в морскую среду являются речной сток и антропогенные источники, такие как сточные воды промышленных предприятий и жилых массивов, поверхностный смыв с урбанизированных территорий, сток от полигонов ТБО, золоотвалов и хвостохранилищ, коррозия объектов портовой инфраструктуры и затонувших судов, а также атмосферные осадки.

Бурые водоросли являются интегральными индикаторами загрязнения морской среды металлами (Христофорова, 1989; Rainbow, Phillips, 1993; Чернова, Коженкова, 2016; Pan et al., 2018; Кобзарь, Христофорова, 2019; Chalkley et al., 2019, и др.). Масштабы конкретных нарушений выявляются путем сравнения с незагрязненными участками (Scanes, Roach, 1999; Облучинская и др., 2013), выбор которых часто субъективен.

Другим распространенным методом определения уровня загрязнения среды с помощью организмов-индикаторов является сравнение с рассчитанными фоновыми концентрациями, в качестве которых используются средние арифметические или геометрические (Савенко, 2006), усеченные средние (Sánchez-Quiles et al., 2017) и медианные (Reimann et al., 2005; Лукашев, 2007; Sánchez-Quiles et al., 2017). Санитарно-гигиенические ПДК вредных веществ Hg, Pb, Cd и As, применяемые в России и за рубежом для определения качества морепродуктов, мало пригодны для экологических оценок состояния природных систем, так как не гарантируют безопасность жизнедеятельности гидробионтов на всех стадиях их развития от споры или личинки до половозрелого организма. Необходимость объективного критерия для экологической оценки среды стимулировала работу по расчету пороговых концентраций металлов в гидробионтах (Cantillo, 1998; Чернова, Коженкова, 2016; Zalewska, Danowska, 2017).

Основным источником поступления соединений Fe и Mn в Уссурийский залив является речной сток. Поэтому их наибольшие концентрации характерны для водорослей вершины залива, куда впадают четыре реки. В мористой части залива содержание Fe и Mn водорослях было низким.

Существенным антропогенным источником загрязнения прибрежных вод залива является поверхностный сток с территории бывшей свалки г. Владивостока и золоотвалов ТЭЦ-2 (станции 13–17). Высокий уровень загрязнения металлами компонентов экосистемы вокруг свалки отмечали и ранее (Шулькин, 2004; Кавун, Шулькин, 2005; Симоконь, 2009). Согласно данным биомониторинга, летом 2016–2018 гг. основными компонентами здесь были Cu и Pb (рис. 2), а сопут-

ствующими Zn, Mn, Fe и Ni. В летний период дренажные воды от района свалки распространяются преимущественно на север (Симоконь, 2009) в связи с преобладанием ветра южного направления. Поэтому максимальные концентрации металлов наблюдаются как в районе свалки, так и далее до б. Десантная, расположенной на 2 км севернее (станции 16–17). Однако при северном и западном ветрах они могут переноситься на юг и восток, загрязняя побережье к югу от полигона (станция 15). Дренажные воды золоотвалов ТЭЦ-2, попадающие в бухты Промежуточная и Горноста́й (станции 12–13), обуславливают повышение в водорослях концентраций как Cu и Pb (рис. 2), так Fe и Mn. В целом высокое загрязнение морских вод от наземных источников в юго-западной части п-ва Муравьев-Амурский такими токсичными для гидробионтов металлами, как Cu и Pb, имеет локальный характер, что подтверждает химический анализ донных осадков и двустворчатых моллюсков (Шулькин, 2004; Кавун, Шулькин, 2005). Концентрации металлов в водорослях вдоль северной части полуострова – в зоне рекреации – не превышают пороговых величин.

Сравнение наших результатов с данными других авторов (Mesmar, 1988; Sánchez-Rodríguez et al., 2001; Al-Masri et al., 2003; Pan et al., 2018; Sun et al., 2019, и др.) показало, что концентрация Mn в *S. miyabei* из российских вод Японского моря максимальна по сравнению с таковой в водорослях рода *Sargassum* из других районов Мирового океана (табл. 1). В макрофитах из вершины Уссурийского залива наибольшее содержание Mn составило 5063 ± 450 мкг/г (станция 24, 2017 г.), что в 4 раза выше максимальной концентрации марганца в бурых водорослях, указанной Санчесом с соавторами (Sánchez-Quiles и др., 2017). Самое высокое содержание Mn определено в *S. miyabei* из б. Абрек в зал. Стрелок Японского моря – 5863 мкг/г (Чернова, Коженкова, 2020). В других заливах российского побережья Японского моря концентрация Mn в *S. miyabei* выше 500 мкг/г была характерна для эстуариев, портовых зон и районов дампинга грунтов (Чернова и др., 2002; Чернова, Коженкова, 2020). Таким образом, значимыми путями поступления тяжелых металлов в прибрежные воды Уссурийского залива являются речной сток (в вершине залива), а также поверхностный сток с полигона ТБО и золоотвалов ТЭЦ-2 на западном побережье.

Долговременный мониторинг загрязнения прибрежных вод западной части Уссурийского залива тяжелыми металлами

Начиная с 1967 г., основным источником загрязнения прибрежных вод западного побережья Уссурийского залива являлся полигон ТБО. В 2010–2012 гг. он был рекультивирован. Покры-

тие полигона глиняным саркофагом привело к усилению процессов газообразования. Несмотря на установку газодренажных скважин, газ выходил по трещинам. В период дождей из-под полигона в море выносятся растворенные соединения металлов (Яцук и др., 2012). В прибрежной зоне вблизи полигона сформировалась зона с высокими концентрациями металлов в компонентах экосистемы (Шулькин, 2004). В бурых водорослях, собранных в 2001–2002 гг. (станции 16–17), концентрации Zn, Cu и Pb превышали пороговые уровни в 5,6, 40 и 74 раза соответственно. После рекультивации полигона поступление поллютантов в залив уменьшилось, соответственно, снизилось содержание металлов в саргассумах (табл. 2).

Станции 13–15 располагались южнее полигона ТБО, однако в летний период распространение загрязненных дренажных вод на юг нехарактерно; воды переносятся преимущественно на север (Симоконь, 2009). Трех- и полторакартное снижение концентраций Cu и Zn в водорослях из б. Горноста́й (станция 13) с 2001–2010 гг. до 2017 г., по-видимому, связано с варьированием объема поверхностного стока от золоотвалов ТЭЦ-2. В 2010–2017 гг. происходил постепенный переход электростанции на природный газ вместо угля; с 2011 г. золоотвалы ТЭЦ стали рекультивировать. Это привело к снижению объемов поступления металлов в прибрежную среду (табл. 2).

Б. Десантная (станция 17) имеет подковообразную форму и “улавливает” направленное на север вдольбереговое течение, собирающее дренажные воды свалки. На южном мысу этой бухты в 2 км к северу от полигона очень высокое загрязнение *S. pallidum* медью и свинцом наблюдалось в 2001 г. (пороговые значения были превышены в 35 и 56 раз соответственно), к 2017 г. концентрации этих металлов снизились, превысив $C_{\text{порог}}$ соответственно в 3 раза и 12 раз. Содержание Zn за это время уменьшилось в 5 раз (табл. 2). В водорослях с северного мыса бухты, расположенного на удалении 700 м от южного, концентрации Cu и Zn в 2017 г. были в 3 и 1,6 раза ниже, чем в водорослях с южного мыса. Как показано Чапли с коллегами (Chalkley et al., 2019), концентрации металлов в *Fucus vesiculosus* вблизи устья реки, выносящей шахтные воды в море, очень быстро снижаются, и уже на удалении 100 м от источника загрязнения их значения не отличаются от таковых в растениях на станциях, расположенных в 1600–2000 м от устья. Очевидно, наблюдаемое различие концентраций металлов в саргассумах с южного и северного мысов б. Десантная – это обычное явление.

В двух километрах на север от б. Десантная начинается рекреационная зона – узкая полоса пляжей, где располагаются многочисленные базы отдыха. Если в 2002 г. на станции 18 концентра-

ция Cu в водорослях превышала пороговую в 3 раза, Pb – в 5 раз, а содержание Zn соответствовало фону, то в 2017 г. концентрации Cu и Zn не превышали пороговых значений, а содержание Pb было выше в 1,3 раза. По-видимому, это также связано с уменьшением загрязнения морской среды от полигона ТБО и с сокращением переноса поллютантов в северном направлении. На станции 19 (б. Лазурная, мыс Зеленый) содержание Cu и Zn в разные годы изменялось незначительно и не превышало $C_{\text{порог}}$ (табл. 2).

После рекультивации полигона ТБО и золоотвалов концентрация металлов, поступающих в морскую среду с дренажными водами, снизилась, однако эти воды поступают в залив до сих пор, в частности, из-за того, что в куполе полигона образовались трещины. Очевидно, за счет разбавления уменьшился разнос загрязненных прибрежных вод к северу и югу от полигона: до его рекультивации загрязнение Cu и Pb наблюдалось от б. Горноста́й (станция 13) до района турбаз (станция 18), загрязнение Zn – от б. Кетовая до северного мыса б. Десантная. После рекультивации загрязнение металлами прибрежной зоны локализовалось на участке пос. Рыбачий – б. Десантная (станции 15–17).

Межгодовая динамика содержания тяжелых металлов в макрофитах обусловлена, очевидно, не только объемами поступления загрязнения, но и гидрометеорологическими условиями конкретного года. Так, в 2017 г. по сравнению с 2016 г. в саргассумах со станции 15 к югу от полигона ТБО концентрация меди и свинца увеличилась, тогда как в водорослях со станции 17 к северу от полигона, наоборот, было отмечено снижение их содержания (табл. 2). Вероятно, этому способствовали другой ветровой режим и количество атмосферных осадков до начала сбора проб водорослей. В июле 2017 г. ливневые дожди прошли накануне отбора водорослей, что при пониженном уровне осадков в предшествующий период, очевидно, вызвало активное вымывание подвижных форм металлов дренажными водами, их перенос вдоль берега и накопление организмами. Так, экспериментально было установлено (Kumar et al., 2007), что накопление металлов живыми водорослями на два порядка величин из загрязненной среды происходит в течение 1,5–5 сут. Южному переносу загрязнения способствовал ветровой режим: в 2017 г. вклад северных, западных и северо-западных ветров за 10 дней до отбора проб составлял 18% против 5,6% в аналогичный период 2016 г. (Архив погоды). Повышенная повторяемость ветров неприоритетных для лета направлений, очевидно, способствовала разному дренажных вод от полигона в восточном и южном направлениях. В результате этого загрязнение водорослей металлами происходило не только севернее, но и южнее полигона.

Таким образом, большая часть Уссурийского залива Японского моря слабо загрязнена тяжелыми металлами. У его западного побережья находится локальная зона высокого загрязнения, сформированная в результате поверхностного смыва поллютантов с полигона ТБО г. Владивостока и золоотвалов ТЭЦ. Из исследованных элементов по данным за 2016–2018 гг. основными загрязняющими веществами были Pb и Cu, а сопутствующими Fe, Mn, Zn и Ni. В водорослях из вершины залива выявлены высокие концентрации Fe и Mn, что обусловлено речным стоком. Проведение природоохранных мероприятий, в том числе рекультивация полигона ТБО г. Владивостока и золоотвалов ТЭЦ-2, способствовало уменьшению поступления поллютантов в прибрежную зону западной части залива. Как следствие, концентрации металлов в водорослях снизились. Планируемое в ближайшие годы строительство новых портов и верфей, увеличение числа хозяйств марикультуры и очевидное нарастание рекреационной нагрузки могут стать причинами дополнительного поступления поллютантов в морскую среду.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания каких-либо исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Результаты исследований получены в рамках госзадания Минобрнауки РФ (№ АААА-А16-11611610032-5).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Тихоокеанского института географии ДВО РАН А.М. Плотниковой и Г.А. Власовой за помощь в подготовке и проведении аналитических работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архив погоды [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://gr5.ru/Архив_погоды_во_Владивостоке;свободный.

Кавун В.Я., Шулькин В.М. Изменение микроэлементного состава органов и тканей двусторчатого моллюска *Crenomytilus grayanus* при акклиматизации в биотопе, хронически загрязненном тяжелыми металлами // Биол. моря. 2005. Т. 31. № 2. С. 123–128.

Кобзарь А.Д., Христофорова Н.К. Мониторинг загрязнения бухты Рудной (Японское море) по содержа-

нию тяжелых металлов в бурых водорослях // Биол. моря. 2019. Т. 45. № 2. С. 133–140.

Коженкова С.И., Христофорова Н.К., Чернова Е.Н. Долговременный мониторинг загрязнения морских вод Северного Приморья тяжелыми металлами с помощью бурых водорослей // Экология. 2000. № 3. С. 233–237.

Лукашев Д.В. Метод расчета фоновых концентраций тяжелых металлов в мягких тканях двусторчатых моллюсков для оценки загрязнения р. Днепр // Биол. внутренних вод. 2007. № 4. С. 97–106.

Облучинская Е.Д., Алешина Е.Г., Матишов Д.Г. Сравнительная оценка загрязнения металлами губ и заливов Мурмана по индексу MPI (Metal Pollution Index) // Докл. РАН. 2013. Т. 448. № 5. С. 588–591.

Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС. 2006. 175 с.

Симоков М.В. Загрязнение донных отложений Уссурийского залива металлами и металлоидами // Уссурийский залив: современное состояние, ресурсы и перспективы природопользования: Материалы междунаро. научно-практ. конф. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. 2009. С. 35–38.

Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука. 1989. 192 с.

Чернова Е.Н. Определение фоновых концентраций металлов в бурой водоросли *Sargassum pallidum* из северо-западной части Японского моря // Биол. моря. 2012. Т. 38. № 3. С. 249–256.

Чернова Е.Н., Коженкова С.И. Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-восточной части Японского моря // Океанология. 2016. Т. 56. № 3. С. 393–402.

Чернова Е.Н., Коженкова С.И. Пространственная оценка загрязнения залива Петра Великого (Японское море) металлами с помощью бурой водоросли *Sargassum miyabei* // Океанология. 2020. Т. 60. № 1. С. 49–56.

Чернова Е.Н., Христофорова Н.К., Вышкварцев Д.И. Тяжелые металлы в морских травах и водорослях залива Посыета Японского моря // Биол. моря. 2002. Т. 28. № 6. С. 425–430.

Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука. 2004. 279 с.

Шулькин В.М., Коженкова С.И., Чернова Е.Н., Христофорова Н.К. Металлы в различных компонентах прибрежных морских экосистем Сихотэ-Алинского биосферного района // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2003. № 4. С. 318–327.

Яцук А.В., Обжиров А.И., Гресов А.И., Коровицкая Е.В. Газогеохимия и геоэкология полигона твердых бытовых отходов г. Владивостока // Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря. Владивосток: Изд. дом ДВФУ. 2012. С. 426–437.

Al-Masri M.S., Mamish S., Budier Y. Radionuclides and trace metals in eastern Mediterranean Sea algae // J. Environ. Radioact. 2003. V. 67. P. 157–168.

- Astorga-España M.S., Rodríguez Galdón B., Rodríguez Rodríguez E.M., Díaz Romero C.* Mineral and trace element concentrations in seaweeds from the sub-Antarctic ecoregion of Magallanes (Chile) // *J. Food Compos. Anal.* 2015. V. 39. P. 69–76.
- Bryan G.W., Hummerstone L.G.* Brown seaweed as an indicator of heavy metals in estuaries in south-west England // *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 1973. V. 53. P. 705–720.
- Cantillo A.Y.* Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with Worldwide Mussel Watch Studies // *Mar. Pollut. Bull.* 1998. V. 36. № 9. P. 712–717.
- Chalkley R., Child F., Al-Thaqafi K. et al.* Macroalgae as spatial and temporal bioindicators of coastal metal pollution following remediation and diversion of acid mine drainage // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 182. Art. ID 109458.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109458>
- García-Seoane R., Fernández J.A., Villares R., Aboal J.R.* Use of macroalgae to biomonitor pollutants in coastal waters: Optimization of the methodology // *Ecol. Indic.* 2018. V. 84. P. 710–726.
- Kumar K.S., Ganesan K., Subba Rao P.V.* Phycoremediation of heavy metals by the three-color forms of *Kappaphycus alvarezii* // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 143. P. 590–592.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.061>
- Mesmar M.N.* Levels of zinc, cadmium and lead in some marine algae from Aquaba—Red Sea // *Acta Biol. Hung.* 1988. V. 39. Iss. 4. P. 345–349.
- Pan Y., Wernberg T., de Bettignies T. et al.* Screening of seaweeds in the East China Sea as potential bio-monitors of heavy metals // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 16640–16651.
- Rainbow P.S.* Mining-contaminated estuaries of Cornwall — field research laboratories for trace metal ecotoxicology // *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 2020. V. 100. P. 195–210.
- Rainbow P.S., Phillips D.J.H.* Cosmopolitan biomonitors of trace metals // *Mar. Pollut. Bull.* 1993. V. 26. P. 593–601.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G.* Background and threshold: critical comparison of methods of determination // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 346. P. 1–16.
- Sánchez-Quiles D., Marbà N., Tovar-Sánchez A.* Trace metal accumulation in marine macrophytes: Hotspots of coastal contamination worldwide // *Sci. Total Environ.* 2017. V. 576. P. 520–527.
- Sánchez-Rodríguez I., Huerta-Díaz M.A., Choumiline E. et al.* Elemental concentrations in different species of seaweeds from Loreto Bay, Baja California Sur, Mexico: implications for the geochemical control of metals in algal tissue // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114. № 2. P. 145–160.
- Scanes P.R., Roach A.C.* Determining natural ‘background’ concentrations of trace metals in oysters from New South Wales, Australia // *Environ. Pollut.* 1999. V. 105. P. 437–446.
- Sun X., Liu Z., Jiang Q., Yang Y.* Concentrations of various elements in seaweed and seawater from Shen’ao Bay, Nan’ao Island, Guangdong coast, China: Environmental monitoring and the bioremediation potential of the seaweed // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 659. P. 632–639.
- Zalewska T., Danowska B.* Marine environment status assessment based on macrophytobenthic plants as bio-indicators of heavy metals pollution // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. V. 118. P. 281–288.

Long-Term Biomonitoring of Heavy Metal Pollution of Ussuri Bay, Sea of Japan

S. I. Kozhenkova^a, N. K. Khristoforova^{a,b}, E. N. Chernova^{a,b}, and A. D. Kobzar^b

^a*Pacific Geographical Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok 690041, Russia*

^b*Far Eastern Federal University, Vladivostok 690950, Russia*

Concentrations of Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, and Ni were studied in the brown algae *Sargassum miyabei* Yendo and *S. pallidum* (Turner) C. Agardh collected in Ussuri Bay, Sea of Japan, from 2001 to 2018. The degree of heavy metal pollution in different parts of the bay was assessed by comparing the actually measured concentrations of the metals in algae with the upper threshold values of their background ranges of concentrations (C_{UT}). The coefficient of metal contamination risk for algae (K_R) was calculated as the ratio of the metal concentration in algae to C_{UT} . In 2016–2018, the K_R values for Cd and Ni reached 1.7; for Zn, 2.0; for Fe, 3.1; for Mn, 7.2; for Pb, 12.3; and for Cu, 15.0. The maximum concentrations of most elements were recorded from the *Sargassum* algae collected off the Vladivostok municipal solid waste landfill operated in 1967–2010. In this part of the bay, the major pollutants in 2016–2018 were Pb and Cu; the accompanying pollutants were Zn, Mn, Fe, and Ni.

Keywords: pollution, heavy metals, brown algae, long-term monitoring, municipal solid waste landfill, Sea of Japan