

УДК 577.47:170.49

ДОЛГОВРЕМЕННЫЙ МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИБРЕЖНОЙ АКВАТОРИИ УССУРИЙСКОГО ЗАЛИВА МЕТАЛЛАМИ НА ПРИМЕРЕ “ЗЕЛЕННЫХ” УСТРИЦ *MAGALLANA GIGAS* (= *CRASSOSTREA GIGAS*) (THUNBERG, 1793)

© 2023 г. В. М. Шулькин¹, *, В. Я. Кавун²

¹Тихоокеанский институт географии (ТИГ) ДВО РАН,
Владивосток 690041, Россия

²Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского (ННЦМБ) ДВО РАН,
Владивосток 690041, Россия

*e-mail: shulkin@tigdvo.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

В сентябре 2021 г. проведена оценка содержания тяжелых металлов Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Fe и Mn в тканях устрицы *Magallana gigas* (= *Crassostrea gigas*) (Thunberg, 1793) и в илистой фракции донных отложений из мест обитания моллюсков в прибрежных водах вокруг п-ва Муравьева-Амурского, включая наиболее загрязненный участок у западного берега Уссурийского залива Японского моря. Показано, что, несмотря на проведенную в 2010 г. рекультивацию расположенного здесь мусорного полигона – основного источника загрязнения металлами, медь в высокой концентрации присутствует в донных отложениях и тканях устриц, придавая им зеленый цвет. У обитающих на этом участке моллюсков также сохраняется высокая концентрация цинка. Концентрации Pb, Cd и Ni в тканях устриц за последние 20 лет снизились в 2–5 раз в соответствии с уменьшением количества подвижных форм этих металлов в донных отложениях, однако все еще в 3–6 раз превышают региональные оценки для загрязненных акваторий. При аномальном накоплении меди, марганец, напротив, демонстрирует снижение концентрации в тканях устриц с наиболее загрязненных станций, отражая ухудшение физиологического состояния моллюсков. Полученные результаты указывают на необходимость продолжения ремедиации западного побережья Уссурийского залива и мониторинга загрязнения прибрежных вод металлами.

Ключевые слова: Японское море, Уссурийский залив, полигон твердых бытовых отходов, тяжелые металлы, устрицы, донные отложения

DOI: 10.31857/S0134347523020079, **EDN:** DVUUFY

Загрязнение биогенных компонентов прибрежно-морских экосистем соединениями тяжелых металлов Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Fe и Mn (далее металлов) – проблема давняя, но по-прежнему привлекающая внимание вследствие значимости этих акваторий и их биологических ресурсов для функционирования экосистемы океана и жизнедеятельности человека. К настоящему времени негативное воздействие на многие физиологические процессы повышенного содержания в среде соединений Pb и Cd, особенно их ионных форм, доказано экспериментально (Hariharan et al., 2014; Kournoutou et al., 2020). Повышенная концентрация в среде микронутриентов (соединения Zn, Cu, Mn и Fe) также может быть токсична для гидробионтов (Phillips, 1977). Несмотря на разнообразие способов оценки этого негативного влияния (Le et al., 2016), одним из наиболее очевид-

ных показателей остается концентрация металлов в тканях гидробионтов (Phillips, 1977; Zhou et al., 2008). Мониторинг загрязнения водных экосистем металлами по их содержанию в тканях массовых видов моллюсков и водорослей широко применяется и в мире (Rainbow, Phillips, 1993), и в прибрежных водах морей РФ, в том числе в зал. Петра Великого (Христофорова, 1989; Христофорова, Гнетецкий, 2022).

В акватории зал. Петра Великого – наиболее хозяйственно освоенной части северо-западного сектора Японского моря – выделяется западное побережье Уссурийского залива, где в конце 1990-х и в 2000-х гг. аномально высокие концентрации соединений Pb, Cu, Zn и Cd наблюдали во многих компонентах морских экосистем, в том числе и в двустворчатых моллюсках (Шулькин и др., 2002; Shulkin et al., 2003). Основной причи-

ной загрязнения стал дренаж с полигона ТБО (твердых бытовых отходов), расположенного практически на берегу залива. Стоки с золоотвалов ТЭЦ-2 также сыграли свою роль. В результате в прилегающей прибрежной акватории концентрация соединений халькофильных металлов Pb, Cu, Zn и Cd в тканях мидии Грея *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) превышала фон в 5–120 раз, а в устрице гигантской *Magallana gigas* (= *Crassostrea gigas*) (Thunberg, 1793) – в 2–100 раз. При этом в тканях мидий максимально накапливался свинец, а в тканях устриц – медь, из-за чего они приобретали зеленый цвет. Накопление Cu в устрицах до уровня 1200 мкг/г сух. массы и более, когда тканями моллюска приобретают зеленый оттенок (Wang et al., 2011), – это нередкая ситуация, достаточно давно описанная в Англии, США и Китае и характерная для эстуарных и портовых акваторий с очевидным антропогенным загрязнением (Roosenburg, 1969; George et al., 1978; Fang, Dai, 2017). Концентрация Cu равная 2500–6500 мкг/г сух. массы, которая была отмечена в 1999–2001 гг. в устрицах западного побережья Уссурийского залива (Shulkin et al., 2003), лишь незначительно уступает значениям, зафиксированным у экстремально загрязненных моллюсков эстуария р. Джилонг, Китай (Weng, Wang, 2014), и соответствует верхнему пределу, наблюдавшемуся в тканях устриц других сильнозагрязненных прибрежных акваторий (Fang, Dai, 2017). На основании этого достаточно обширный (3–5 км) участок западного побережья Уссурийского залива был охарактеризован как зона действительно экстремального загрязнения металлами в зал. Петра Великого, а устрица *Magallana gigas* была рекомендована в качестве тест-объекта для биомониторинга уровня загрязнения прибрежных вод соединениями Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Fe и Mn (Shulkin et al., 2003).

В 2010–2012 гг. проведена рекультивация полигона ТБО (Яцук и др., 2012). На золоотвалах ТЭЦ-2 также проводились природоохранные мероприятия. В 2017 г., несмотря на ожидаемое улучшение качества прибрежных вод, исследование саргассовых водорослей западной части Уссурийского залива показало, что концентрация в них Cu и Pb по-прежнему превышала пороговые уровни соответственно в 3 и 12 раз (Коженкова и др., 2021). Недавняя работа по оценке загрязнения металлами тканей долгоживущих митилид по всему Уссурийскому заливу за период 2006–2018 гг. (Христофорова, Гнетецкий, 2022) показала увеличение верхней границы диапазона наблюдаемых концентраций Zn, Cu и Cd в 1.5–2 раза. К сожалению, данное исследование не коснулось максимально загрязненного 5-километрового участка западного побережья Уссурийского залива (от б. Щитовая до б. Десантная), примыкающего к территории рекультивированного полигона ТБО. Соответственно, состояние моллюсков, обитающих в этих аномально загрязненных биотопах, осталось не изучено. Цель данной работы – оцен-

ка текущего уровня загрязнения металлами Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Fe и Mn тканей устриц, обитающих вокруг п-ва Муравьева-Амурского, включая прибрежные воды западной части Уссурийского залива, для сравнения его с данными 20-летней давности. На основании этого предполагается охарактеризовать существующий уровень загрязнения среды металлами, а также оценить эффективность проведенных природоохранных мероприятий.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Особой устрицы гигантской *Magallana gigas* были собраны в сентябре 2021 г. с восьми станций, 2 из которых расположены в прол. Босфор Восточный, 1 – в Амурском заливе и 5 – в Уссурийском заливе, включая станцию, расположенную вблизи территории бывшего полигона ТБО и станцию в 2 км к северу, в б. Десантная (рис. 1а). Моллюсков близкого размера (10–12 см) водолазы отбирали с глубины 2–6 м по 5 экз. с каждой станции. Устрицы, отобранные на станциях 5 и 6, т.е. рядом с бывшим полигоном ТБО и в б. Десантная, имели выраженную зеленоватую окраску тканей (рис. 1б), что явно указывало на загрязнение соединениями Cu. Места обитания представляли собой типичные мелко- или крупноглыбовые развалы, иногда – грядовые выходы коренных пород без видимых признаков антропогенной нагрузки (рис. 1в). Поверхность дна между валунами и понижения в грядах были заполнены мелкощебнистым или крупнозернистым песчаным материалом, который также был отобран в пластиковые емкости объемом 300–500 мл в мае 2022 г. вблизи места сбора моллюсков.

В течение двух суток животных содержали в аэрированной морской воде для дефекации, затем препарировали. Гонады всех отловленных особей находились в постнерестовом состоянии. Мягкие ткани устриц сушили при температуре 85°C до постоянной массы, затем гомогенизировали, растирая в агатовой ступке; навеску 0.5 г минерализовали концентрированной азотной кислотой в микроволновой установке Mars-6 и переводили в раствор 1М HNO₃. При этом каждую особь анализировали как отдельную пробу, что позволило оценить индивидуальную изменчивость микроэлементного состава моллюсков в пределах станции. Определение количества металлов проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Shimadzu 7000 с пламенной и электротермической атомизацией. Правильность анализа контролировали регулярным разложением и анализом стандартного образца тканей устриц 1566-a NIST. Воспроизводимость стандарта составляла 92–108%.

Для характеристики содержания металлов в среде использовали илистую фракцию, содержащуюся в песчаном и гравийно-галечном материале, отобранном вблизи места сбора моллюсков.

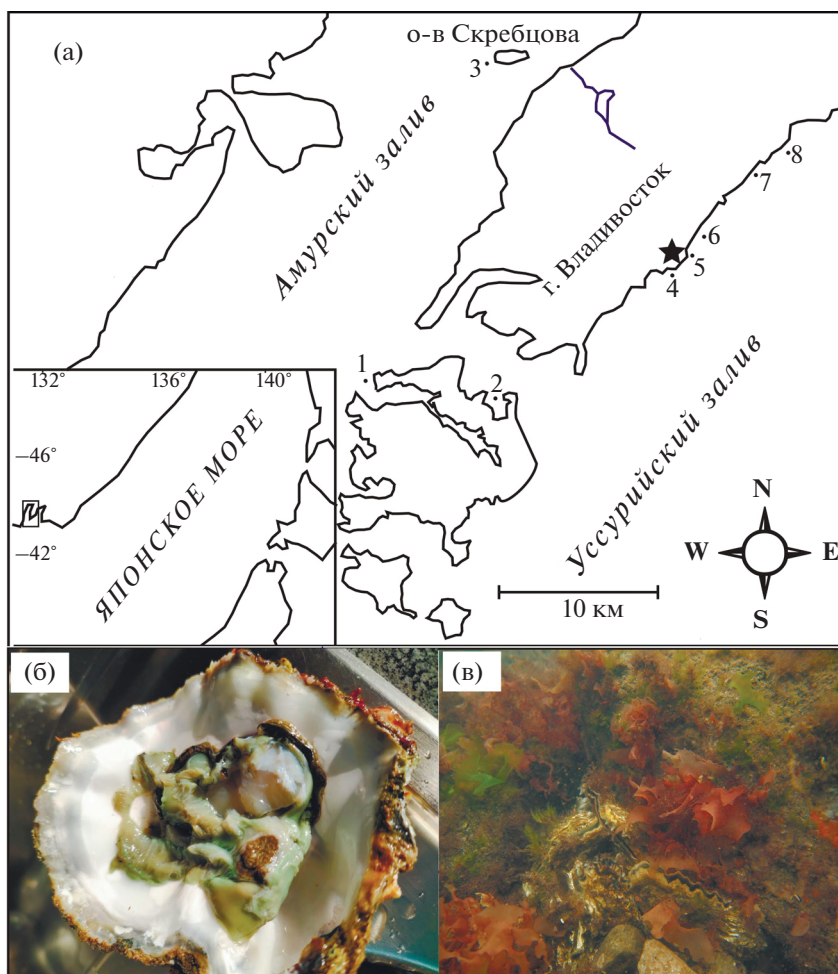


Рис. 1. Места сбора материала и объект исследования. (а) Точки отбора устриц и донных отложений в 2021–2022 гг. звездочкой отмечено расположение полигона ТБО, цифрами – станции: 1 – б. Новик, 2 – б. Парис, 3 – о-в Скребцова, 4 – б. Шитовая, 5 – ТБО, 6 – б. Десантная, 7 – юг б. Шаморы, 8 – б. Три поросенка; (б) Пример “зеленой” устрицы со ст. 5 и 6; (в) Место обитания устриц на ст. 5.

Мы полагаем, что наряду с биогенной взвесью именно эту илистую часть донных отложений фильтруют моллюски в процессе питания, и ее состав отражает уровень загрязнения мест обитания устриц. Пластиковую банку с отобранным грубозернистым материалом заливали 100–150 мл бидистиллированной воды, тщательно встряхивали в течение 2–3 мин и сливали воду с экстрагированной илистой фракцией в стеклянный цилиндр. Содержимое цилиндра еще раз перемешивали, и после 10 секундного осаждения песчаных фракций декантировали воду с илистым материалом (<0.05 мм) в фарфоровую чашку. Процедуру повторяли 2–3 раза. Воду из фарфоровых чашек выпаривали, а илистый материал гомогенизировали в агатовой ступке и использовали для определения валовой концентрации металлов и содержания их подвижных форм, экстрагируемых 1 М HCl. Выбор этого не самого селективного экстрагента обусловлен его широким использованием (Luoma, 1989) и тем, что именно вытяжку 1 М HCl применяли в 1999–2001 гг. для изучения

донных отложений Уссурийского залива (Shulkin et al., 2003), что обеспечивает возможность сравнения данных. Для определения валовой концентрации металлов навеску (0.1 г) ила переводили в раствор смесью HF-HNO₃, выпаривали, удаляли следы HF и переводили в 5%-ный раствор HCl.

Вытяжки, а также разложенные валовые пробы анализировали методом ААС на приборе Shimadzu 7000 с пламенной и электротермической атомизацией. Правильность анализа контролировали регулярным разложением и анализом стандартного образца донных отложений BCSS-1 NIST. Воспроизводимость стандарта составляла 88–109%.

Сравнение средних концентраций металлов в тканях устриц между станциями оценивали по непараметрическому критерию Манна–Уитни в пакете PAST 3. Статистические параметры (среднее, медиана и стандартное отклонение) результатов анализа определяли в программе Excel.

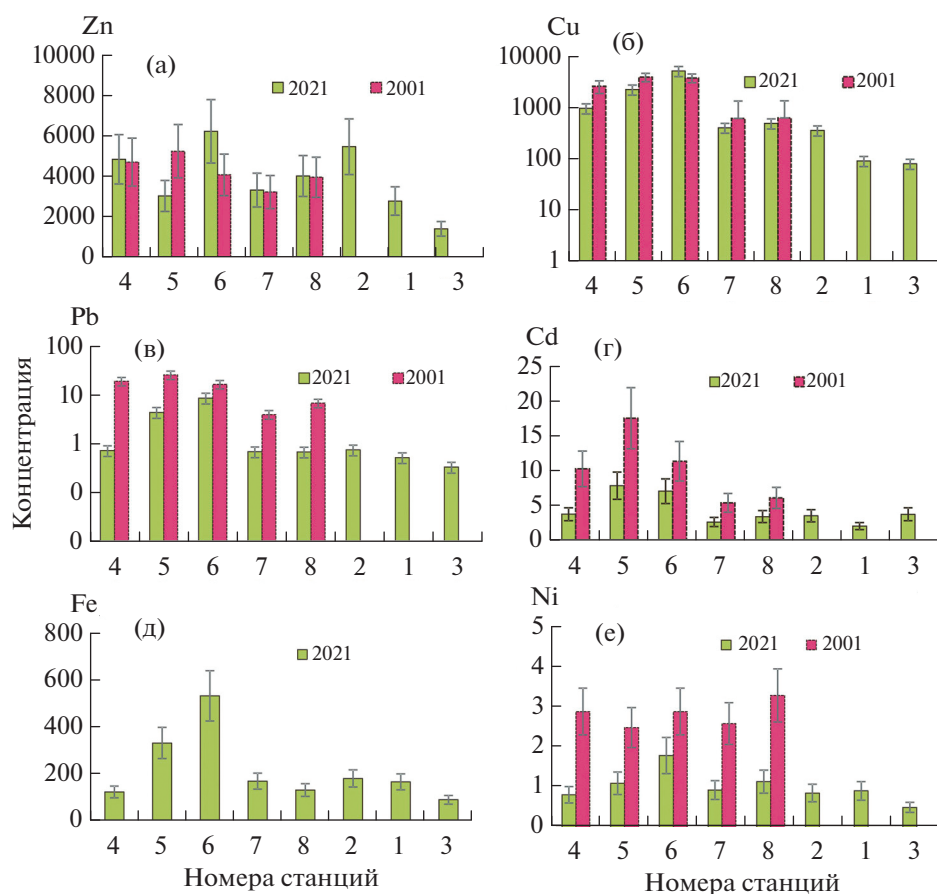


Рис. 2. Пространственная изменчивость концентрации металлов (мкг/г) в тканях устриц с западного побережья Уссурийского (ст. 2–8) и Амурского (ст. 1, 3) заливов, отобранных в 1999 и 2021 гг. Вертикальными линиями показан коэффициент вариации индивидуальной изменчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные по концентрации металлов в тканях устриц, собранных в августе 2021 г. в прибрежных акваториях вокруг п-ва Муравьева-Амурского, и в илистой фракции донных отложений с мест обитания гидробионтов приведены в табл. 1. Очевидно, что устрицы Амурского залива, особенно отловленные у о-ва Скребцова (станция 3), содержали минимальное количество всех металлов, тогда как в тканях устриц, обитающих у западного берега Уссурийского залива (станции 4–8) концентрации металлов были значимо выше (табл. 1). Кроме высокого содержания халькофильных металлов, в устрицах, отобранных на наиболее загрязненных станциях 5 и 6 (полигон ТБО и б. Десантная) отмечены повышенные концентрации Fe и Ni. На всех остальных станциях концентрации железа и никеля были близки к фоновым значениям и достигали минимума в тканях моллюсков у о-ва Скребцова (табл. 1, рис. 2д, 2е). Распределение Mn в тканях устриц у берегов п-ва Муравьева-Амурского отличается от других металлов: минимальная концентрация наблюдается на самой загрязненной станции, где содержание всех остальных металлов максимально (табл. 1).

В местах обитания *Magallana gigas* вокруг п-ва Муравьева-Амурского концентрации металлов в илистой фракции донных отложений также весьма изменчивы (табл. 1). Максимальные валовые концентрации халькофильных металлов отмечены на станциях 5 и 6 вблизи полигона ТБО. Минимальные значения этих показателей наблюдались на станции 3 у о-ва Скребцова, где валовые концентрации Zn, Cu, Pb и Cd составляли соответственно 95,0, 27,5, 24,2 и 0,52 мкг/г. Распределение в илистой фракции донных отложений концентраций подвижных форм металлов Zn, Cu, Pb и Cd, извлекаемых 1M HCl и загрязняющих прибрежные воды Уссурийского залива, в общих чертах подобно таковому для валового содержания (рис. 3).

Концентрации Fe, Ni и Mn в донных отложениях наиболее загрязненных станций 5 и 6 также повышены в 3–6 раз, однако за пределами этой зоны концентрации и валовых, и подвижных форм этих металлов снижаются до фоновых значений (рис. 3д, 3е, табл. 1 для Mn).

Таблица 1. Концентрация металлов в тканях устрицы *Magallana gigas* у берегов п-ва Муравьева-Амурского и в илстой фракции донных отложений из мест ее обитания (2021–2022 гг.)

№ станции	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni
В тканях устрицы							
4	126 ± 10	50.1 ± 12	4884 ± 889	978 ± 187	0.75 ± 0.08	3.75 ± 0.47	0.83 ± 0.22
5	336 ± 95	32.3 ± 13.5	3069 ± 545	2258 ± 314	4.53 ± 0.68	7.87 ± 1.62	1.11 ± 0.57
6	539 ± 163	13.6 ± 5.9	6274 ± 2397	5176 ± 929	8.91 ± 2.15	7.07 ± 1.88	1.80 ± 0.56
7	172 ± 39	47.3 ± 10.7	3362 ± 950	410 ± 133	0.71 ± 0.16	2.64 ± 1.17	0.94 ± 0.11
8	134 ± 17	23.5 ± 4.6	4062 ± 624	500 ± 70	0.70 ± 0.17	3.41 ± 0.57	1.15 ± 0.16
2	184 ± 36	69.2 ± 17.8	5512 ± 1485	363 ± 108	0.77 ± 0.12	3.52 ± 1.02	0.87 ± 0.16
1	169 ± 31	43.8 ± 18.2	2817 ± 510	93 ± 13	0.53 ± 0.05	2.05 ± 0.49	0.92 ± 0.28
3	92 ± 13	28.1 ± 11.3	1443 ± 450	82 ± 29	0.34 ± 0.10	3.75 ± 0.89	0.51 ± 0.13
В грунте							
4	<u>2.54</u> 0.38	<u>354</u> 186	<u>102</u> 46	<u>34.5</u> 22.0	<u>44.9</u> 34.4	<u>0.29</u> 0.09	<u>29.5</u> 4.8
5	<u>13.55</u> 5.30	<u>825</u> 437	<u>4519</u> 3253	<u>4849.4</u> 3478.6	<u>3320.3</u> 1319.0	<u>11.4</u> 7.94	<u>122.6</u> 53.2
6	<u>5.82</u> 1.40	<u>487</u> 193	<u>1512</u> 968	<u>2416.4</u> 493.4	<u>1092.0</u> 215.8	<u>4.89</u> 3.40	<u>99.8</u> 36.8
7	<u>3.55</u> 0.64	<u>396</u> 178	<u>183</u> 88	<u>113.6</u> 76.2	<u>87.5</u> 73.9	<u>4.60</u> 0.29	<u>35.9</u> 6.1
8	<u>3.55</u> 0.63	<u>387</u> 168	<u>169</u> 77	<u>105.7</u> 71.7	<u>81.1</u> 66.1	<u>0.42</u> 0.24	<u>33.3</u> 5.4
2	<u>2.59</u> 0.48	<u>341</u> 127	<u>166</u> 103	<u>59.3</u> 41.0	<u>71.8</u> 66.6	<u>0.95</u> 0.30	<u>34.8</u> 8.7
1	<u>2.97</u> 0.92	<u>420</u> 197	<u>137</u> 85	<u>36.4</u> 25.2	<u>41.1</u> 35.2	<u>2.14</u> 0.71	<u>33.3</u> 12.4
3	<u>2.38</u> 0.63	<u>782</u> 386	<u>95</u> 49	<u>27.5</u> 17.4	<u>24.2</u> 16.8	<u>0.52</u> 0.23	<u>36.3</u> 12.1

Примечание. В тканях устрицы концентрация металлов приведена в мкг/г сух. массы; жирным шрифтом выделена концентрация на станциях, значительно отличающаяся от соседних по критерию Манна–Уитни; в грунте концентрация Fe приведена в %, концентрация остальных металлов – в мкг/г; над чертой – валовая концентрация, под чертой – содержание подвижных форм металлов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Зеленый цвет тканей устриц, отобранных в 2021 г. в прибрежных водах западной части Уссурийского залива, как и аномально высокое содержание в них соединений металлов, прежде всего Cu, а также Pb, Cd и Zn, однозначно указывают на продолжающееся масштабное загрязнение этими металлами 2–3-километрового участка, расположенного к югу от б. Десантная. В 2021 г. на станциях вблизи бывшего полигона ТБО концентрации Cu, Pb, Zn и Cd в тканях моллюсков превышали медианный уровень, отмеченный для устриц из прибрежных вод Кореи или Китая соответственно в 15–30, 3–10, 2–4 и 2 раза (табл. 2). Сравнивая эти показатели с гигиеническими нормами Российской Федерации, необходимо учитывать, что устрицы могут активно накапливать медь и цинк в высоких концентрациях даже

при отсутствии загрязнения и без явного токсического воздействия за счет таких регуляторных механизмов, как наличие гемоглобина и специальных генных комплексов (Wang et al., 2011; Liu et al., 2013; Meng et al., 2021). Кроме того, в настоящее время из изученных нами металлов, нормируются только Pb и Cd. Однако в предыдущие годы (Гигиенические требования..., 1997) в моллюсках контролировали и концентрации Cu и Zn.

Сравнение современных данных с результатами 1999–2001 гг. (Shulkin et al., 2003) подтверждает сохранение высокого уровня загрязнения Cu, Pb, Cd и Ni устриц, обитающих в окрестностях закрытого полигона ТБО (табл. 2, рис. 2). Но в 2021 г. концентрации Pb, Cd и Ni в устрицах, отобранных в наиболее загрязненных участках, были в 2–5 раз ниже, чем в 2001 г. На периферии зоны загрязнения концентрация свинца за этот период снизилась еще заметнее, в 6–10 раз (рис. 2в). Од-

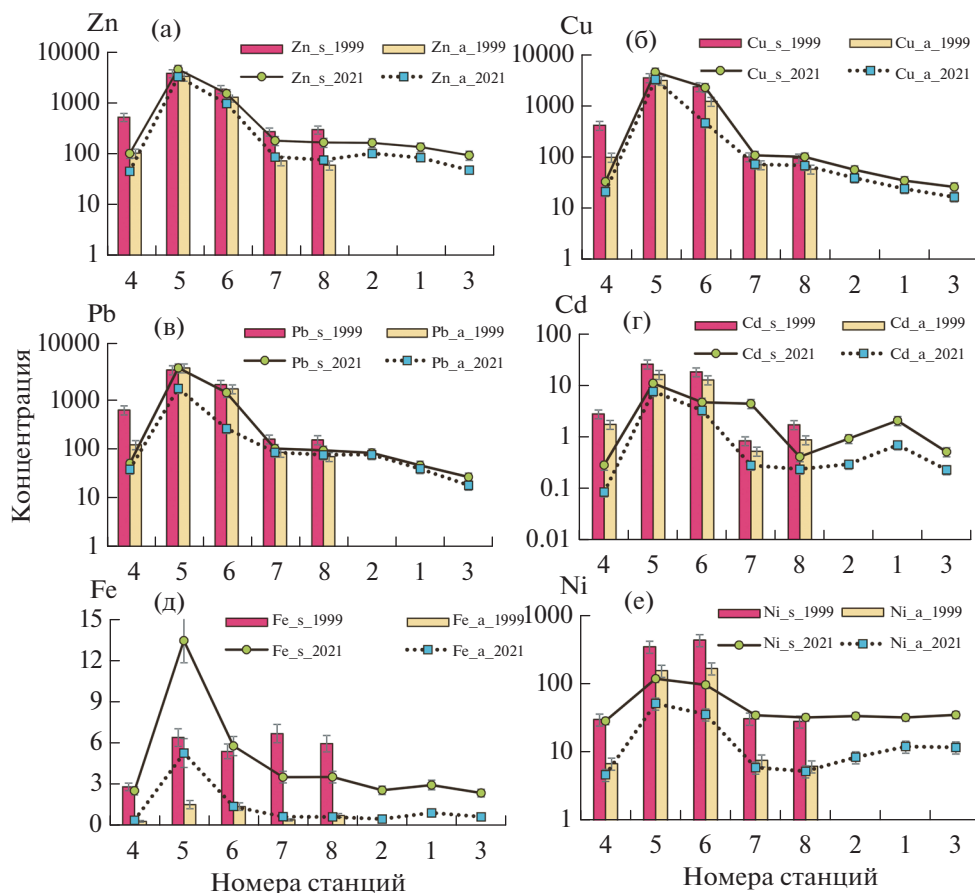


Рис. 3. Изменение валовой концентрации (Me_s) и подвижных форм (Me_a) металлов в илистой фракции донных отложений западного побережья Уссурийского (ст. 2–8) и Амурского (ст. 1, 3) заливов по данным 1999 г. (столбики, Shulkin et al., 2003) и 2022 г. (линии); Fe – в %, остальные металлы в мкг/г.

нако однозначного снижения концентраций меди и цинка в тканях устриц исследуемого района за последние 20 лет не отмечено (рис. 2а, 2б).

Концентрации Zn, Pb и Cd в илистой фракции донных отложений на участке от полигона ТБО до б. Десантная в 6–9 раз превышали предельно допустимые концентрации (ПДК), принятые в странах ЕС для донных осадков (Wagner, van Dokkum, 2002); ПДК меди превышала в 33–73 раз (табл. 2).

Сравнение полученных нами данных по донным отложениям Уссурийского залива с данными 1999–2001 гг. показало, что высокий уровень загрязнения илистых фракций сохраняется на участке от бывшего полигона ТБО до б. Десантная. За последние 20 лет концентрации Zn, Cu, Pb и Cd в осадках заметно снизились лишь на станции 4 (б. Щитовая), расположенной в 2 км южнее полигона ТБО (рис. 3).

Поскольку в 2010–2012 гг. была проведена масштабная рекультивация полигона ТБО, нынешнее загрязнение донных отложений может указывать на продолжающееся поступление металлов с берега, возможно, в виде дренажа с расположенного в 1 км к югу от б. Десантная нового

участка ТБО (рис. 1а). Продолжающееся загрязнение также может указывать на устойчивость лито-геохимической аномалии, сформировавшейся на этом участке ранее. Многолетнюю устойчивость техногенных геохимических аномалий в почвах, выносах шламохранилищ и донных отложениях отмечали неоднократно (Елпатьевский, 1993).

Необходимо заметить, что медь в тканях устриц, несмотря на ее участие в ряде физиологических процессов в моллюсках (Кику, Ковековдова, 2007), является преимущественно металлом-загрязнителем. Об этом свидетельствует максимальное обогащение относительно незагрязненных моллюсков из Амурского залива (23–52 раза), сравнимое с таковым в донных отложениях (табл. 2). Для Zn картина не столь однозначна, поскольку устрицы – это концентраторы Zn с медианой 1700 мкг/г (Lu et al., 2019), что отражает важную роль этого элемента в физиологии моллюсков (Jonathan et al., 2017). Соответственно, степень обогащения этим металлом тканей устриц в загрязненных биотопах (2–4 раза) заметно ниже, чем в донных отложениях (15–45 раз).

Ранее на клеточном уровне показано, что некоторые металлы, в первую очередь марганец, в

Таблица 2. Концентрация металлов в тканях устрицы *Magallana gigas* и в илистых фракциях донных отложений в районах исследований

Район исследований и значения ПДК	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Источник
В тканях устрицы								
П-в Муравьева-Амурского (2021 г.)	92–539	13.6–69.8	1443–6274	82–5176	0.34–8.91	3.75–7.87	0.51–1.80	Наши данные
Усуурыйский залив (1999 г.)	–	30–45	1683–7262	250–6576	4.1–36.0	4.7–27.2	1.8–3.3	Shulkin et al., 2003
Южная Корея (2020 г.)	–	–	1922	446	1.3	4.6	1.5	Jeong et al., 2021
Китай (медиана)	–	–	1432	280	0.83	7.98	2.57	Lu et al., 2019
Китай (Q 90%)	–	–	4551	1116	1.25	13.4	12.1	Lu et al., 2019
По всему миру (медиана)	–	–	1703	173	1.6	4.33	4.95	Lu et al., 2019
ПДК	–	–	1000	150	50	10	–	Гигиенические требования..., 1997, 2008
В донных отложениях								
П-в Муравьева-Амурского (2021 г.)	$\frac{2.38-13.55}{0.38-5.30}$	$\frac{340-825}{127-437}$	$\frac{95-4519}{46-3253}$	$\frac{36-4849}{17-3479}$	$\frac{41-3320}{17-1319}$	$\frac{0.29-11.4}{0.09-7.94}$	$\frac{30-123}{5-53}$	Наши данные
Усуурыйский залив (1999 г.)	$\frac{2.83-6.73}{0.31-1.38}$	$\frac{273-688}{60-737}$	$\frac{44-5736}{15-3326}$	$\frac{5-3518}{1-2281}$	$\frac{14-3224}{2-2510}$	$\frac{0.21-27.2}{0.1-16.9}$	$\frac{11-362}{1-161}$	Shulkin et al., 2003
Незагрязненные или юго-запада Амурского залива	2.95	350	76	15.3	18.6	0.23	34	Shulkin et al., 2003
ПДК	–	–	620	73	530	12	44	Warmer, van Dokkum, 2002

Примечание. В тканях устрицы концентрация металлов приведена в мкг/г сух. массы; в грунте концентрация Fe приведена в %, концентрация остальных металлов – в мкг/г; над чертой – валовая концентрация, под чертой – содержание подвижных форм. Условные обозначения: ПДК – предельно допустимая концентрация, пересчитанная для устриц на сухую массу, при влажности 80% (Amiard et al., 2008) “–” – отсутствие данных.

организмах долгоживущих митилид вымываются под воздействием аномальных накоплений меди в их тканях. Это приводит к снижению содержания этих металлов ниже физиологического уровня (Подгурская, Кавун, 2012; Kavun et al., 2020). Вероятно, минимальные концентрации Mn в тканях устриц, отобранных на самой загрязненной станции 6 (табл. 1), на фоне достаточно высокого содержания этого металла в осадках, являются следствием вышеописанных процессов.

Концентрации Pb, Cd и Ni в тканях устриц загрязненного участка западного побережья Уссурийского залива в 2021 г. остаются аномально высокими, но уменьшаются в 2–5 раз по сравнению с данными 1999 г. (рис. 2). Это согласуется с наблюдаемым в течение того же периода снижением концентрации подвижных форм этих металлов в илистых фракциях донных отложений (рис. 3). Однако по валовому содержанию в донных отложениях самоочищение от загрязнения соединениями Cd и Pb фиксируется только на станции 4 в б. Щитовая (рис. 3). Это еще раз подтверждает необходимость оценки загрязнения донных осадков металлами по концентрации подвижных форм с учетом их биодоступности (Luoma, 1989). Таким образом, ситуация с загрязнением донных отложений и устриц Ni, Cd и Pb на участке бывшего полигона ТБО улучшилась, хотя содержание Pb в устрицах продолжает превышать в 3–6 раз уровень, наблюдаемый в устрицах из наиболее загрязненных акваторий Китая (табл. 2; Lu et al., 2019).

Недостаточная эффективность рекультивации полигона ТБО свидетельствует о различиях в интенсивности поступления соединений отдельных металлов с суши и последующей их миграции в прибрежной зоне. Вероятно, Cu и Zn поступают в большем количестве и в более биодоступных формах, что объясняет их высокие концентрации в тканях устриц и в осадках в виде подвижных форм. В то же время рекультивация привела к существенному уменьшению количества соединений Pb, Cd и Ni, поступающих с территории бывшего полигона ТБО, что выразилось в снижении концентрации этих металлов в тканях устриц, а также содержания их подвижных форм в илистых фракциях донных отложений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Все применимые международные, национальные и/или институциональные принципы ухода и использования животных были соблюдены.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в ходе исполнения государственных заданий ТИГ ДВО РАН АААА-А19-119030790003-1 и ННЦМБ ДВО РАН № 121082600038-3.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят водолазную службу ННЦМБ ДВО РАН за проведение отбора проб и отдельно водолаза К.К. Дудку за фотографии мест обитания устриц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.560-96. М.: Госкомсанэпиднадзор России. 1997. 270 с.
- Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01. 2008.
<https://gosstandart.info/data/documents/sanpin3.2.1078-01>
- Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука. 1993. 253 с.
- Кику Д.П., Ковековдова Л.Т. Оценка содержания микроэлементов в устрицах гигантских (*Crassostrea gigas*) из залива Петра Великого (Японское море) // Изв. ТИНРО. 2007. Т. 150. С. 400–407.
- Коженкова С.И., Христофорова Н.К., Чернова Е.Н., Кобзарь А.Д. Долговременный биомониторинг загрязнения Уссурийского залива Японского моря тяжелыми металлами // Биол. моря. 2021. Т. 47. № 4. С. 235–243.
- Подгурская О.В., Кавун В.Я. Оценка адаптационно-защитного потенциала двустворчатых моллюсков *Modiolus modiolus* (Linnaeus, 1758) и *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) в условиях повышенного содержания тяжелых металлов в среде // Биол. моря. 2012. Т. 38. № 2. С. 174–182.
- Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука. 1989. 192 с.
- Христофорова Н.К., Гнетецкий А.В. Содержание тяжелых металлов в долгоживущих митилидах Уссурийского залива Японского моря // Биол. моря. 2022. Т. 48. № 1. С. 30–37.
- Шулькин В.М., Кавун В.Я., Ткалин А.В., Пресли Б.Дж. Влияние концентрации металлов в донных отложениях на их накопление митилидами *Crenomytilus grayanus* и *Modiolus kurilensis* // Биол. моря. 2002. Т. 31. № 1. С. 53–60.
- Яцук А.В., Обжиров А.И., Гресов А.И., Коровицкая Е.В. Газогеохимия и геоэкология полигона твердых бытовых отходов г. Владивостока // В кн. Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря. Владивосток: ДВФУ. 2012. С. 426–438.
- Amiard J.C., Amiard-Triquet C., Charbonnier L. et al. Bioaccessibility of essential and non-essential metals in commercial shellfish from Western Europe and Asia // Food Chem. Toxicol. 2008. V. 46. P. 2010–2022.
- Fang T.H., Dai S.Y. Green oysters occurring in an industrial harbor in Central Taiwan // Mar. Pollut. Bull. 2017. V. 104 (2). P. 1006–1013.
- Hariharan G., Purvaja R., Ramesh R. Toxic effects of lead on biochemical and histological alterations in green

- mussel (*Perna viridis*) induced by environmentally relevant concentrations // *J Toxicol. Environ. Health A*. 2014. V. 77. № 5. P. 246–260.
<https://doi.org/10.1080/15287394.2013.861777>
- George S.G., Piris B.J.S., Cheyne A.R. et al. Detoxification of metals by marine bivalves: An ultrastructural study of the compartmentation of Cu and Zn in the oyster *Ostrea edulis* // *Mar. Biol.* 1978. V. 45. P. 147–156.
- Jeong H., Ra K., Won J. A nationwide survey of trace metals and Zn isotopic signatures in mussels (*Mytilus edulis*) and oysters (*Crassostrea gigas*) from the coast of South Korea // *Mar. Poll. Bull.* 2021. V. 173. P. 113061.
- Jonathan M.P., Munoz-Sevilla N.P., Gongora-Gomez A.M. et al. Bioaccumulation of trace metals in farmed pacific oysters *Crassostrea gigas* from SW gulf of California coast, Mexico // *Chemosphere*. 2017. V. 187. P. 311–319.
- Kavun V.Y., Yurchenko O.V., Podgurskaya O.V. Integrated assessment of the acclimation capacity of the marine bivalve *Crenomytilus grayanus* under naturally highly contaminated conditions: subcellular distribution of trace metals and structural alterations of nephrocytes // *Sci. Total. Environ.* 2020. V. 734. 139015.
- Kournoutou G.G., Giannopoulou P.C., Sazakli E. et al. Oxidative damage of mussels living in seawater enriched with trace metals, from the viewpoint of proteins expression and modification // *Toxics*. 2020. V. 8. P. 89.
<https://doi.org/10.3390/toxics8040089>
- Le T.T.Y., Zimmermann S., Sures B. How does the metallothionein induction in bivalves meet the criteria for biomarkers of metal exposure? // *Environ. Pollut.* 2016. V. 212. P. 257–268.
- Liu F., Rainbow F.S., Wang W.X. Inter-site differences of zinc susceptibility of the oyster *Crassostrea hongkongensis* // *Aquat. Toxicology*. 2013. V. 132. P. 26–33.
- Lu G., Zhu A., Fang H. et al. Establishing baseline trace metals in marine bivalves in China and worldwide: Met-analysis and modeling approach // *Sci. Tot. Environ.* 2019. V. 669. P. 746–753.
- Luoma S.N. Can we determine the biological availability of sediment bound trace elements? // *Hydrobiology*. 1989. V. 176. P. 379–396.
- Meng J., Wang W.-X., Li L., Zhang G. Accumulation of different metals in oyster *Crassostrea gigas*: Significance and specificity of SLC39A (ZIP) and SLC30A (ZnT) gene families and polymorphism variation // *Environ. Pollut.* 2021. V. 276. P. 116706.
- Phillips D.J.H. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments – a review // *Environ. Pollut.* 1977. V. 13. P. 281–317.
- Rainbow P.S., Phillips D.J.H. Cosmopolitan biomonitors of trace metals // *Mar. Poll. Bull.* 1993. V. 26. P. 593–601.
- Roosenburg W.H. Greening and Cu accumulation in the American oyster, *Crassostrea virginica*, in the vicinity of a steam electric generating station // *Chesapeake Sci.* 1969. V. 10. C. 241–252.
- Shulkin V.M., Presley B.J., Kavun V.Ia. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments // *Environ. Int.* 2003. V. 29. P. 493–502.
- Wang W.X., Yang Y., Guo X. et al. Copper and zinc contamination in oysters: subcellular distribution and detoxification // *Environ. Toxicol. Chem.* 2011. V. 30. P. 1767–1774.
- Warmer H., van Dokkum R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001. RIZA report 2002.009. Lelystad. 2002. 77 p.
- Weng N., Wang W.X. Variations of trace metals in two estuarine environments with contrasting pollution histories // *Sci. Total Environ.* 2014. V. 485. P. 604–614.
- Zhou Q., Zhang J., Fu J. et al. Biomonitoring: an appealing tool assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 606. P. 135–150.

Long-term Monitoring of Pollution of the Coastal Water Area of Ussuriysk Bay with Metals: Case Study of “Green” Oysters *Magallana gigas* (= *Crassostrea gigas*) (Thunberg, 1793)

V. M. Shulkin^a and V. Ya. Kavun^b

^aPacific Geographical Institute (PGI), Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok 690041, Russia

^bZhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok 690041, Russia

In September 2021, the content of heavy metals Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Fe, and Mn was estimated in the tissues of the oyster *Magallana gigas* (= *Crassostrea gigas*) (Thunberg, 1793) and in the silty fraction of bottom sediments from mollusk habitats in coastal waters around the Muravyov-Amursky Peninsula, including the most polluted area off the western coast of Ussuri Bay of the Sea of Japan. It has been shown that, despite the reclamation of the landfill located here in 2010, being the main source of metal pollution, copper is present in high concentrations in bottom sediments and tissues of oysters, giving them a green color. The mollusks living in this area also retain a high concentration of zinc. The concentrations of Pb, Cd, and Ni in oyster tissues over the past 20 years have decreased by 2–5 times in accordance with the decrease in the number of mobile forms of these metals in bottom sediments; however, they are still 3–6 times higher than regional estimates for polluted water areas. With abnormal accumulation of copper, manganese, on the contrary, demonstrates a decrease in the concentration in the tissues of oysters from the most polluted stations, reflecting the deterioration of the physiological state of mollusks. The results obtained indicate the need to continue the remediation of the western coast of Ussuri Bay and monitor the pollution of coastal waters with metals.

Keywords: Sea of Japan, Ussuri Bay, solid waste landfill, heavy metals, oysters, bottom sediments