

Н.К. ХРИСТОФОРОВА, А.Д. КОБЗАРЬ, Р.А. ГРИГОРОВ

## Уссурийский залив: загрязнение прибрежных вод тяжелыми металлами и его оценка с использованием бурых водорослей

*На основе данных о содержании Fe, Zn, Cu, Cd, Ni в бурых водорослях-макрофитах *Sargassum pallidum*, *S. miyabei* и *Stephanocystis crassipes* как аккумулирующих биоиндикаторов, собранных в июле 2017 г. вдоль побережья Уссурийского залива, получено представление о состоянии прибрежных вод этого залива. Установлено, что найденные концентрации тяжелых металлов на большинстве станций находятся в пределах фонового диапазона для исследуемых видов в северо-западной части Японского моря. Показано также, что существенное превышение фона некоторых металлов, прежде всего Fe и Cu, наблюдается в водорослях импактных районов – мысов Геллера и Муравьиный в вершине залива, в бухтах Промежуточная и Десантная в городской зоне Владивостока.*

*Ключевые слова:* Уссурийский залив, зал. Петра Великого, загрязнение, тяжелые металлы, биоиндикация, *Sargassum pallidum*, *S. miyabei*, *Stephanocystis crassipes*.

**The Ussuri Bay: shallow water pollution by heavy metals and its assessment using brown algae.** N.K. KHRISTOFOROVA<sup>1,2</sup>, A.D. KOBZAR<sup>1</sup>, R.A. GRIGOROV<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok; <sup>2</sup>Pacific Institute of Geography, FEB RAS, Vladivostok).

*Based on the data on the content of Fe, Zn, Cu, Cd, and Ni in macrophyte brown algae *Sargassum pallidum*, *S. miyabei*, and *Stephanocystis crassipes*, as accumulating bioindicators collected in July 2017 along the coast of the Ussuri Bay, an impression on the conditions of the coastal waters of the Bay was gained. It was established that the concentrations of heavy metals at most stations are within the background range for the species under study in the northwestern part of the Sea of Japan. It was also shown that a significant excess of the background of some metals, primarily Fe and Cu, is observed in the algae of the impact areas – Geller Cape and Muravyiny Cape at the top of the Bay, in the Promezhutochnaya Bay and Desantnaya Bay in the urban zone of Vladivostok.*

*Key words:* the Ussuri Bay, Peter the Great Bay, pollution, heavy metals, bioindication, *Sargassum pallidum*, *S. miyabei*, *Stephanocystis crassipes*.

### Введение

Уссурийский залив – крупнейший из заливов второго порядка, входящих в состав зал. Петра Великого Японского моря, занимает его северо-восточную часть. С северо-запада он ограничен п-овом Муравьев-Амурский и его островным продолжением: крупными островами Русский, Попова, Рейнеке, Рикорда и целым рядом мелких остро-

---

\*ХРИСТОФОРОВА Надежда Константиновна – доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток), КОБЗАРЬ Анна Дмитриевна – старший преподаватель, ГРИГОРОВ Роман Андреевич – магистрант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). \*E-mail: more301040@gmail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-50-00034).

вов и скал. Его восточную границу образует материковый берег и о-в Аскольд. Берега залива высокие, крутые, обрывистые и, за исключением вершины, приглубые. Западные отличаются слабой изрезанностью, здесь часто встречаются вертикальные стенки и неприступные уступы, почти нет удобных и значительных по размерам бухт. Они мало населены, хотя узкие пляжи северо-западного побережья в настоящее время буквально усыпаны вытянувшимися вдоль них туристическими базами и пансионатами. В южной части западного побережья залива к его обрывистому и скалистому берегу выходит микрорайон Тихая города Владивостока, где находится ТЭЦ-2, долгое время работавшая на буром угле (сейчас переведена на газ). Бухтами с сильным техногенным загрязнением являются бухты Промежуточная и Горностай. В первую по небольшой речке поступают стоки из-под золоотвалов от ТЭЦ-2. Во вторую сбегает ручей из-под забранной в саркофаг городской свалки. Большой пресс из-за отдыхающих испытывает в летнее время бухта Лазурная, берега которой представляют собой редкое исключение для побережья Уссурийского залива: они песчаные и отмелье, с прилегающей к ним низменностью. В бухту впадает р. Лазурная, в верховье которой находятся поселок и воинская часть. Севернее расположена бухта Емар, также с низким берегом, но с более узким пляжем. На ее берегу располагаются действующий круглогодично детский центр «Океан», а также небольшой поселок.

Восточные берега залива гораздо более изрезаны, имеют глубоко вдающиеся бухты, в том числе такие крупные, как Суходол, Большого Камня, Андреева, а также мелкие бухточки, отличаются далеко выступающими в море мысами с многочисленными скалами и рифами. Вершиной Уссурийского залива является зал. Муравьиный – очень мелководный, с низкими песчаными берегами. К северной и северо-восточной границе залива выходит Шкотовский район Приморского края. Почти на всем протяжении сухопутная граница этого района проходит по водоразделу, поэтому его рельеф представляет собой гигантский амфитеатр, обращенный на запад в сторону Уссурийского залива. Горное обрамление на севере и северо-востоке определяет направление главных водотоков, которые несут свои воды в две самые большие бухты – Муравьиную и Суходол. Почти вся территория района располагается в пределах водосборных бассейнов четырех основных ее рек – Артемовки, Шкотовки, Суходола и Петровки [14]. Конечный бассейн всех водотоков – крупных и мелких – один: Уссурийский залив.

Наиболее крупной рекой района является Артемовка (длина 63 км). В нее в 4 км от устья впадает р. Кневичанка, бассейн которой полностью расположен в пределах г. Артем (четвертый по величине в Приморском крае, численность населения более 100 тыс. чел., в городской черте находится Артемовская ГРЭС, работающая с 1934 г. на буром угле, вблизи города расположен международный аэропорт Кневичи). Река Шкотовка (длина 56 км) по гидрографическим характеристикам стоит на втором месте после Артемовки. Река Суходол (длина 47 км) берет начало в горах и несет свои воды в бухту Суходол мимо небольших поселений и таких крупных поселков, как Новонежино и Романовка. Наконец, р. Петровка (длина 33 км), ее бассейн водосбора занимает юго-западную часть Шкотовского района. В среднем мутность вод перечисленных рек составляет 80 г/м<sup>3</sup>, что в два раза ниже, чем у таких крупных рек Приморья, впадающих в зал. Петра Великого, как Туманная и Раздольная [14].

Шкотовский район заселен слабо (в нем проживает менее 26 тыс. чел. – 1,3 % от общей численности населения Приморья [14]), однако на берегу бухт Большого Камня и Андреева расположен г. Большой Камень, являющийся центром судостроения и судоремонта, хорошо известный заводом «Звезда», выполняющим заказы для военно-морского флота, рядом с которым строится крупная верфь. На побережье севернее Большого Камня начато строительство порта Суходол, южнее находятся рыболовецкие кооперативы, судоремонтные предприятия, хозяйства по выращиванию морского гребешка и других промысловых беспозвоночных, многочисленные базы отдыха. Южнее пос. Подъяпольское развивается новый крупный угольный порт Вера.

Среди акваторий зал. Петра Великого Уссурийский залив является самым крупным. В то же время он менее изучен, чем Амурский и зал. Находка, поскольку является более глубоким и открытым и, как следствие, более динамичным. Побережье Уссурийского залива менее освоено человеком, чем Амурского и Находки, однако и на нем имеются и появляются участки интенсивного техногенного воздействия. Кроме уже упомянутых «напряженных» мест, отметим, что на западном побережье залива, ближе к его вершине (бухта Муравьиная), вырастает игорная зона.

Итак, сегодня Уссурийский залив принимает сточные воды городов Владивосток (стоки от юго-восточной части города – микрорайона Тихая), Артем с пос. Артемовский (реки Артемовка, Кневичанка), Большой Камень, примыкающего к нему пос. Андреево и множества населенных пунктов, стоки которых поставляются реками восточного побережья.

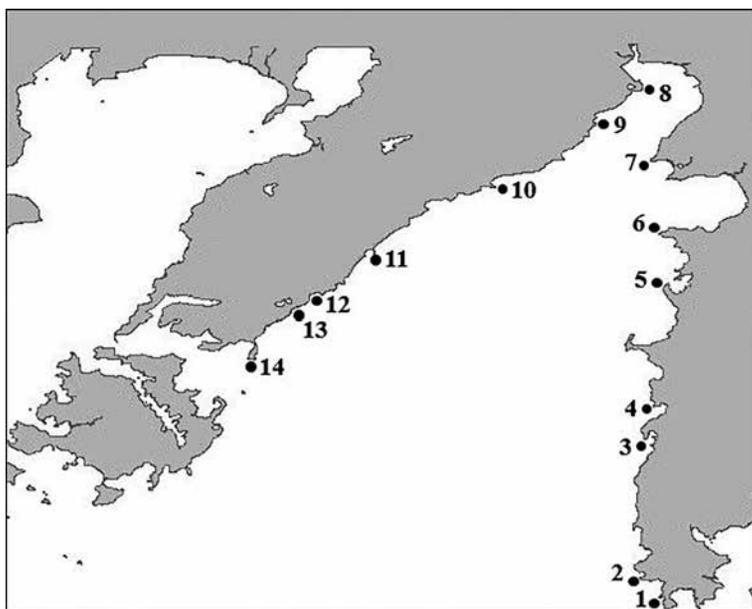
В настоящее время прибрежные воды морей Дальнего Востока подвержены заметному антропогенному загрязнению, вызванному строительством портов, ростом морских перевозок, береговой переработкой рыбы, добычей топливных ресурсов, судоремонтом, развитием прибрежно-морской рекреации, что приводит к повышению фона многих металлов в водной среде и их концентраций в гидробионтах. Все это указывает на необходимость контроля и проведения мониторинга состояния прибрежно-морских вод для получения информации об изменяющихся условиях среды водных экосистем. Среди методов контроля загрязнения вод тяжелыми металлами широкое распространение получила биоиндикация с использованием бурых водорослей-макрофитов, основанная на высокой адекватности их химического состава геохимическим условиям среды обитания [9, 18–20, 22, 23, 26, 27, 30], другими словами, качество природной среды оценивают по отклику биоты – аккумуляции тяжелых металлов в талломах водорослей. По мнению многих специалистов, бурые водоросли, имеющие постоянный контакт со средой, лучший объект для биоиндикации, чем, например, моллюски, которые могут закрываться и надолго изолироваться от неблагоприятных условий и у которых гораздо больший период полувыведения накопленных металлов из организма [9, 19]. Содержание тяжелых металлов в бурых водорослях позволяет получить достоверную, малозатратную и своевременную информацию о качестве окружающей среды, о причинах и следствиях возникающих экологических ситуаций [5, 6, 24, 25, 28, 29]. Сведения о содержании тяжелых металлов в бурых водорослях представляют большой интерес не только для экологического мониторинга. Они позволяют также оценить макрофитов с точки зрения промышленного значения и безопасности их использования в пищу по содержанию допустимых концентраций поллютантов [1, 12].

Цель нашей работы: охарактеризовать современное состояние прибрежных вод Уссурийского залива по содержанию тяжелых металлов в массовых видах бурых водорослей *Sargassum pallidum*, *S. miyabei* и *Stephanocystis crassipes*, сравнить уровни содержания элементов в макрофитах с показателями для фоновых районов северо-западной части Японского моря, а также с концентрациями металлов в водорослях Амурского залива.

### Материалы и методы исследований

В июльской экспедиции 2017 г. в прибрежных водах Уссурийского залива было сделано 14 станций (см. рисунок), преимущественно у мысов, на которых были собраны массовые виды бурых водорослей, широко использованных нами и нашими коллегами в предыдущих работах при изучении загрязнения прибрежно-морских вод других акваторий Приморья [5, 6, 10, 11, 13, 23–25]: *Sargassum pallidum*, *S. miyabei*, *Stephanocystis crassipes*, относящиеся к порядку Fucales. Саргассумы, произрастающие в тепловодных акваториях дальневосточных морей, являются «связующим звеном», позволяющим сравнивать химические факторы среды в морях бореальной и тропической зон [7, 9]. Стефаноцистис толстоногий (ранее *Cystoseira crassipes*) – холодноводный вид, более широко распространен

в северном секторе Пацифики [7], удобен в качестве организма-монитора морей бореальной зоны. *S. crassipes* имеет более мощное и сильнее разветвленное слоевище с обилием пузырей и «веточек», чем саргассумы, держится за субстрат крепкой «ножкой» с толстой подошвой. Он широко распространен на Дальнем Востоке и, наряду с ламинарией японской, составляет основную биомассу макрофитов в прибрежных акваториях Приморья. Из саргассумов большей удельной поверхностью контакта со средой обладает *S. miyabei*. Использование бурых водорослей обусловлено особенностями их химического состава, который позволяет накапливать микроэлементы в количествах, пропорциональных их содержанию в среде, и длительное время удерживать в своих тканях [1, 9, 20, 21].



Карта-схема мест сбора водорослей в Уссурийском заливе. 1 – мыс Сысоева, 2 – мыс Веселкина, 3 – бухта Подьяпольского, 4 – мыс Таранный, 5 – мыс Палец, 6 – бухта Суходол, мыс Красный, 7 – мыс Теляковского, 8 – мыс Геллера, 9 – мыс Муравьиный, 10 – бухта Емар, мыс Энгельма, 11 – бухта Десантная, 12 – бухта Горностаев, 13 – бухта Промежуточная, 14 – мыс Басаргина

Водоросли собирали водолажным методом в сублиторальной зоне с использованием лодки, спускаемой с борта НИС «Импульс» Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН. Каждая проба, включавшая три (для стефаноцистиса) – пять или семь (для саргассумов) талломов, анализировалась в трех повторностях. Высушенные и измельченные водоросли минерализовали азотной кислотой в соответствии с ГОСТ 26929-94\*. Содержание металлов в пробах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре фирмы Shimadzu AA-6800 в лаборатории геохимии Тихоокеанского института географии ДВО РАН: Fe, Cu, Zn и Ni – в пламени, Cd – в графитовой кювете.

Точность определения концентрации металлов контролировали, анализируя стандартные образцы (NIES 9.0 Sargasso). Ошибка определения не превышала 15 %. Концентрации металлов выражали в мкг/г сухой массы. Математическая обработка данных (расчет среднего и стандартного отклонения) осуществлялась в программе Excel. Значимость различий в пространственном распределении тяжелых металлов устанавливалась при помощи Н-критерия Краскела–Уоллеса в программе SPSS Statistics 17.

\* ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов. М., 1994. 20 с.

## Результаты и обсуждение

В данной работе изучалось загрязнение прибрежно-морских вод Уссурийского залива такими металлами, как железо, цинк, медь, никель, кадмий. Fe, как правило, характеризует терригенный сток. Zn и Cu в нашем случае могут отражать влияние хозяйственно-бытовых и гальванических стоков. Ni и Cd являются трассерами техногенного пресса. Оба последних элемента поступают в окружающую среду при сжигании топлива и отходов, а также могут поставляться в залив гальваническими стоками. Результаты определения содержания металлов в водорослях показаны в таблице.

Результаты статистического анализа демонстрируют, что вероятность достоверных отличий между выборками была не ниже 95 % (для Zn  $p = 0,007$ , Cu – 0,001, Cd – 0,001, Ni – 0,001, Fe – 0,001), следовательно, содержание металлов в водорослях из разных мест прибрежно-морской зоны Уссурийского залива значимо различается.

Концентрации тяжелых металлов в бурых водорослях Уссурийского залива, мкг/г сухой массы

Станция	Вид	Ni	Zn	Fe	Cd	Cu
1. Мыс Сысоева	<i>S. crassipes</i>	1,82 ± 0,02	<b>22,92 ± 0,95</b>	84,27 ± 3,90	1,68 ± 0,03	1,76 ± 1,12
2. Мыс Веселкина	<i>S. crassipes</i>	2,02 ± 0,02	<b>25,94 ± 1,46</b>	91,23 ± 2,43	2,59 ± 0,21	2,32 ± 0,16
3. Бухта Подъяпольского	<i>S. miyabei</i>	2,30 ± 0,14	16,43 ± 1,63	103,37 ± 2,98	1,20 ± 0,07	3,29 ± 0,05
4. Мыс Таранный	<i>S. crassipes</i>	2,52 ± 0,17	12,82 ± 0,71	126,40 ± 4,52	1,14 ± 0,30	1,82 ± 0,20
5. Мыс Палец	<i>S. miyabei</i>	2,54 ± 0,02	21,82 ± 2,10	104,69 ± 7,00	2,11 ± 0,09	2,96 ± 0,04
6. Мыс Красный, бухта Суходол	<i>S. pallidum</i>	<b>3,33 ± 0,05</b>	9,39 ± 0,07	207,19 ± 7,30	1,40 ± 0,15	1,45 ± 0,06
7. Мыс Теляковского	<i>S. pallidum</i>	<b>5,24 ± 0,24</b>	6,25 ± 0,39	<b>564,20 ± 22,23</b>	1,58 ± 0,05	2,08 ± 0,04
8. Мыс Геллера	<i>S. miyabei</i>	2,93 ± 0,33	17,50 ± 1,77	148,07 ± 5,72	<b>3,64 ± 1,11</b>	2,73 ± 0,45
9. Мыс Муравьиный	<i>S. crassipes</i>	<b>4,96 ± 0,25</b>	7,03 ± 1,19	<b>981,68 ± 6,55</b>	<b>3,18 ± 0,07</b>	2,49 ± 0,14
10. Мыс Энгельма, бухта Емар	<i>S. crassipes</i>	<b>4,36 ± 0,10</b>	13,30 ± 0,35	<b>1356,46 ± 29,50</b>	<b>4,07 ± 2,48</b>	2,63 ± 0,17
11. Бухта Десантная	<i>S. pallidum</i>	2,19 ± 0,38	20,34 ± 2,00	130,49 ± 11,08	1,10 ± 0,14	3,09 ± 0,10
12. Бухта Горноста́й	<i>S. crassipes</i>	1,85 ± 0,40	<b>28,94 ± 1,21</b>	91,94 ± 1,55	<b>3,36 ± 0,35</b>	1,87 ± 0,16
13. Бухта Промежуточная	<i>S. miyabei</i>	<b>3,52 ± 0,27</b>	<b>29,43 ± 1,34</b>	144,88 ± 7,14	1,01 ± 0,03	<b>14,46 ± 0,08</b>
14. Мыс Басаргина	<i>S. pallidum</i>	<b>3,49 ± 0,15</b>	19,25 ± 2,57	257,23 ± 22,4	1,55 ± 0,10	3,84 ± 0,27
	<i>S. miyabei</i>	<b>3,59 ± 0,15</b>	16,67 ± 0,12	<b>1320,52 ± 8,82</b>	0,61 ± 0,08	<b>19,37 ± 2,34</b>
	<i>S. pallidum</i>	<b>4,47 ± 0,16</b>	<b>26,07 ± 2,72</b>	354,30 ± 4,81	1,37 ± 0,06	5,22 ± 0,12
	<i>S. pallidum</i>	<b>3,62 ± 0,09</b>	11,68 ± 1,08	98,52 ± 1,97	1,22 ± 0,03	2,66 ± 0,02
Верхние значения фонового диапазона концентраций элементов [12]						
Северо-западная часть	<i>S. crassipes</i>	4,20	42,70	81,00	3,20	3,60
	<i>S. miyabei</i>	3,60	23,90	746,00	2,90	4,70
Японского моря	<i>S. pallidum</i>	3,80	23,80	672,00	1,70	3,90

Примечание. Значения, выделенные полужирным шрифтом, – высокие, курсивом – наиболее низкие.

Как следует из данных таблицы, **железо** резко выделяется среди всех элементов высокими уровнями содержания и большим перепадом величин (84,27–1356,46 мкг/г; максимум – в водорослях бухты Промежуточная), хотя модальный диапазон (9 из 14 показателей) лежит в пределах 91–148 мкг/г. Даже его наименьшие значения не идут в сравнение с наибольшими величинами концентраций других элементов. Fe поступает в залив с речным стоком и терригенным (поверхностным) смывом, что подтверждается его наибольшим количеством в водорослях у мысов Красный, Геллера и Муравьиный, расположенных в кутовой части залива, в зоне влияния всех впадающих в него рек. У скалистых вертикальных мысов на выходе из залива (Сысоева и Веселкина) содержание железа в

водорослях наиболее низкое – не достигает 100 мкг/г. Низко оно также у скалистых мысов и берегов западной стороны залива (мысы Энгельма и Басаргина, бухта Десантная).

Самые высокие количества **Cd** найдены в водорослях у мысов Теляковского, Геллера и Муравьиный. В то время как в прибрежные воды Амурского залива кадмий, выброс которого в окружающую среду связан с промышленной и сельскохозяйственной деятельностью, а также сжиганием дизельного топлива и мазута [4], поступает преимущественно из атмосферы, а не с речным стоком, что отмечали В.М. Шулькин и Г.И. Семькина [15], в Уссурийском заливе, как видно, в поставке данного элемента превалирует речной сток. Для *S. pallidum* фоновый диапазон концентраций **Cd** в северо-западной части Японского моря, на который указывает Е.Н. Чернова [13], составляет 0,5–1,7 мкг/г. Как следует из наших данных, верхнее значение фонового диапазона не превышено ни на одной из 6 станций, где был собран этот вид водорослей.

Известно, что в местах с обилием железа во взвешенной форме можно ожидать и повышения содержания **никеля** в среде и организмах, поскольку **Ni** легко соосаждается с гидроокисью **Fe** [23]. Очевидно, именно это мы и наблюдаем в вершинной части залива у мысов Красный, Геллера и Муравьиный, находящихся в зонах обильного выноса реками взвешенного материала: содержание **Ni** в водорослях у этих мысов было наибольшим, составляя  $5,24 \pm 0,24$  мкг/г в *S. pallidum* у мыса Красный и  $4,96 \pm 0,25$  и  $4,36 \pm 0,1$  мкг/г в *S. crassipes* у мысов Геллера и Муравьиный. Правда, здесь может маскироваться тот факт, что самая высокая концентрация **Ni** при не самом высоком содержании **Fe** у мыса Красный обусловлена, возможно, дополнительно гальваническим стоком от судоремонтного завода в Большом Камне, доносимым до этого мыса.

При низких концентрациях почти всех элементов водоросли, растущие у входных мысов Сыроева и Веселкина на востоке залива, выделяются высоким содержанием **цинка**, и эта особенность сохраняется вплоть до мыса Таранный бухты Пяти Охотников. Однако уже у мыса Палец содержание данного элемента в макрофитах резко снижается, оставаясь пониженным на всех станциях вершинной части. Южнее по западному берегу картина резко меняется, и начиная с бухты Емар (мыс Энгельма), вдоль которой протянулись корпуса детского центра «Океан» с расположенным выше него небольшим микрорайоном, содержание **Zn** в водорослях резко возрастает. Несомненно, что это отражение антропогенного пресса на прибрежную зону залива. При этом на юго-восточной оконечности побережья этот пресс может быть обусловлен влиянием как индустриального пос. Дунай (мысы Сыроева и Веселкина являются входными в бухту Дунай), так и затекающих в Уссурийский залив вод из зал. Стрелок, где сосредоточены корабли военно-морского флота. Однако самые низкие из всех определений концентрации **Ni** и **Cu** в водорослях у мыса Сыроева говорят о том, что возможное загрязнение затекающими водами (течение по восточному борту Уссурийского залива в это время направлено к вершине [8]) не связано ни с сжиганием флотского мазута (поступление **Ni**), ни с льяльными водами кораблей (поступление **Cu**) [2, 23].

Остановимся подробнее на ситуации на трех станциях.

В водорослях бухты Промежуточная зафиксировано самое высокое содержание **железа**: в нее стекает крупный ручей, идущий из-под золоотвалов ТЭЦ-2. У растущего довольно близко к берегу *S. miyabei* зафиксирована не только большая концентрация **Fe**, но и наиболее высокое содержание **Cu**. Медь обычно не дает неожиданных всплесков концентраций – это минорный и довольно равномерно распределенный в организмах микроэлемент. Но в Уссурийском заливе она, как и железо, демонстрирует резкую контрастность концентраций – от 1,4 до 19,4 мкг/г, хотя модальный диапазон (8 из 14 случаев) лежит в пределах 2,3–3,3 мкг/г. Отметим попутно, что в водорослях с этой станции также повышено количество **Ni** и **Zn** – золоотвалы «подпитывают» прибрежно-морские воды тяжелыми металлами. Однако концентрация **Cd** в водорослях с этого места была наименьшей ( $0,61 \pm 0,08$  мкг/г): видимо, в зольном материале после сжигания топлива совершенно не остается летучего кадмия.

Высокие концентрации **Zn**, **Cu** и **Ni** характерны также для водорослей бухт Десантная и Горностай, в макрофитах последней они несколько ниже. Содержание **Cu** в *S. miyabei* в бухте Десантная было вторым по величине (первое – в этом же виде в бухте Промежуточная), в бухте Горностай оно превосходило почти все остальные значения для водорослей побережья залива. Концентрация **Zn** в *S. miyabei* из бухты Десантная была самой высокой. Наконец, в водорослях этих бухт, вне всякой связи с наличием взвеси и железа, было высоким и содержание **Ni**.

О бухтах Десантная и Горностай надо сказать, что между ними, ближе к последней, есть небольшая слабовыраженная бухта Безымянная, в которую сбегает одноименный ручей. На крутом берегу бухты стояла небольшая воинская часть, в долине ручья находился пос. Рыбачий. Подальше от берега размещался полигон твердых бытовых отходов – городская свалка, действовавшая с 1967 г. Отходы возгорались и постоянно дымили, выделяя свалочные газы, сползавшие в долину и расстилавшиеся над территорией. Поверхностные и подземные стоки с полигона загрязняли акваторию залива. В воду поступали взвешенные вещества, нефтепродукты и фенолы, донные осадки сорбировали тяжелые металлы (свинец, цинк, хром, никель, но особенно медь). Язык сильно загрязненных грунтов протягивался на север в сторону бухты Десантная более чем на 1 км. Полигон эксплуатировался с нарушением природоохранных и санитарно-гигиенических требований и наносил огромный ущерб окружающей среде и здоровью людей [16, 17]. Необходимость закрытия и рекультивации полигона назревала долгие годы. Работы по рекультивации начались только в 2010 г. и стали частью программы подготовки Владивостока к проведению саммита стран АТЭС в 2012 г. Перекрытие основной площади полигона глиняным экраном (саркофагом) привело к усилению процессов газообразования. Несмотря на установку газодренажных скважин, газ находил выход по трещинам. В период дождей из-под полигона появлялись водотоки, сбегające в море. Насыщенная метаном и  $\text{CO}_2$  подкисленная полигонная вода способна растворять соединения металлов и выносить загрязнение в прибрежную воду [16, 17].

Как показало исследование, выполненное сотрудниками ДВФУ и ТИГ ДВО РАН в 2016 г., использовавшими водоросли-биоиндикаторы, загрязнение тяжелыми металлами, поставляемое дренажными водами с территории свалки, в бухту Десантная, оставалось высоким, но у пос. Рыбачий отсутствовало. Повторение исследований в 2017 г., также в июле, но при других погодных условиях, привело к другим результатам: оказалось, что загрязнение медью водорослей в бухте Десантная почти в два раза снизилось, а у пос. Рыбачий – почти в два раза возросло. Обилие осадков или их скудость, т.е. количество и качество дренажных вод, преобладающее направление ветра на юг (в сторону бухты Горностай) или на север (в сторону бухты Десантная) и другие факторы будут сказываться на состоянии среды в районе рекультивированной свалки. Несомненно, что на величину концентрации металла в водорослях будет влиять и точка их отбора – близость или удаленность от берега, меньшая или большая глубина. Содержание **Cu** (июль 2017 г.), выявленное нами в *S. pallidum* в бухте Горностай, равное  $3,84 \pm 0,27$  мкг/г, практически совпало с данными коллег-геохимиков –  $3,9 \pm 0,9$  мкг/г [11]. Однако показатели для *S. miyabei* в бухте Десантная различались в три раза –  $14,46 \pm 0,08$  и  $43,1 \pm 6,4$  мкг/г. Как отмечали П.Ю. Сёмкин с коллегами [8], изучавшие особенности распределения гидрохимических параметров Уссурийского залива, в теплый период года главными факторами, влияющими на состояние вод залива, являются речной сток, атмосферные осадки, фотосинтетическое продуцирование органического вещества, рельеф дна, солнечная радиация, интенсивность циркуляции и перемешивание вод залива, а также обмен вод залива с морем. Что касается бухты Десантная, то в ней, кроме распространяющихся от рекультивированной свалки загрязненных вод, есть и собственный источник загрязнения: к заякоренным здесь швартовным бочкам подходят суда для заправки топливом, поступающим из берегового хранилища.

Полученные результаты позволяют охарактеризовать не только каждую из обследованных станций, но и дают возможность выделить интегральные участки в прибрежной зоне Уссурийского залива. Как видно, четко выделяются три зоны побережья: вершинная, юго-западная и юго-восточная. Первая находится под влиянием речного, терригенного и промышленного стоков, специфика среды которой определяется превалированием Fe. Вторая («городская») характеризуется, главным образом, поступлением Ni и Cu, проявляющимся в наибольшей степени в бухтах Промежуточная, Горностай и Десантная. Третья зона, исключая промышленное влияние – бухту Большой Камень и прилегающие воды, имеет преимущественно «цинковую окраску».

Детальная характеристика станций, рассмотренная при изучении пространственного распределения загрязнения тяжелыми металлами в прибрежье, представляет собой внутреннюю оценку качества вод залива. Поэтому важно сравнить полученные данные с внешними, а именно с фоновыми характеристиками для северо-западной части Японского моря. С этой целью в таблице приведены верхние значения фонового диапазона концентрацией элементов для каждого из видов водорослей-индикаторов [12]. Как видно, для Fe превышен фоновый уровень в *S. crassipes* в вершине залива (в 21 раз) и в *S. miyabei* в бухте Промежуточная (в 1,8 раза); для Cu – в *S. miyabei* на двух станциях: в бухтах Десантная и Промежуточная (в 3 и 4 раза соответственно); для Cd – незначительно – в *S. miyabei* у мыса Теляковского и в *S. crassipes* у мыса Муравьиный; для Zn – в *S. crassipes* у мысов Веселкина и Энгельма, а также в *S. miyabei* в бухте Десантная; для Ni – в *S. pallidum* в бухтах Суходол и Промежуточная (в 1,4 и 1,2 раза соответственно), а также в *S. crassipes* у мыса Геллера (в 1,2 раза). Однако большинство определенных концентраций находятся в пределах фонового диапазона для исследуемых видов северо-запада Японского моря [12]. Существенные превышения фона для большинства исследуемых металлов наблюдаются в водорослях импактных районов – мысов Геллера и Муравьиный в вершине залива, в бухтах Промежуточная и Десантная в городской зоне Владивостока. Можно заключить, что сильно превышают фоновый уровень содержания в водорослях только два элемента – **Fe** и **Cu**. Именно они характеризуют геохимические условия среды как импактные в кутовой части залива (**Fe**), в районе, близком к бывшей свалке (**Cu**), и в месте стока от золоотвалов (**Fe, Cu**).

Несмотря на нарастающий пресс и наличие импактных мест в прибрежных водах Уссурийского залива, важно подчеркнуть, что он, тем не менее, существенно менее загрязнен, чем Амурский залив, что отмечалось неоднократно и ранее [8]. Так, средние для Амурского залива в целом концентрации элементов в *S. miyabei* (который в этом заливе преобладает по сравнению с Уссурийским), рассчитанные для 13 станций, составляют (мкг/г): Fe –  $437,5 \pm 183,9$ , Cu –  $12,4 \pm 2,3$ , Zn –  $30,2 \pm 7,8$ , Ni –  $11,2 \pm 2,9$ , Cd –  $4,6 \pm 0,8$  [5]. Сравнение этих данных с величинами, приведенными в таблице, показывает, что Амурский залив, меньший по объему и более освоенный человеком, чем Уссурийский залив, более загрязнен всеми металлами (в 2–3 раза), но особенно никелем и кадмием, поставляемыми в основном при сжигании углеводородного топлива.

## Заключение

Как показывает данное исследование, Уссурийский залив – самая крупная и глубоководная прибрежная акватория зал. Петра Великого Японского моря – слабо загрязнен тяжелыми металлами, несмотря на нарастающий пресс человека, проявляющийся в поступлении промышленных стоков и терригенного смыва, выносимых реками в кутовую часть, в постепенно распространяющейся по всему побережью рекреационной активности, развивающейся портовой деятельности. Старой не до конца решенной экологической проблемой остается сохраняющееся влияние на побережье Владивостока рекультивированной свалки ТБО и стоков от золоотвалов ТЭЦ-2.

По данным Гидрометеослужбы, в 2017 г., по сравнению с 2016 г., качество вод Уссурийского залива ухудшилось, изменившись с IV класса «загрязненные» до V класса «грязные». Однако это ухудшение было вызвано в основном увеличением содержания нефтяных углеводородов (НУ), среднегодовая концентрация которых превысила ПДК в 4 раза (наибольшее содержание НУ наблюдалось в июле). В то же время среднегодовые концентрации тяжелых металлов (почти всех определяемых нами элементов) в воде Уссурийского залива не превысили допустимого уровня. Лишь среднегодовая концентрация Fe превышала ПДК в 1,6 раза. Заметное повышение концентраций Fe и Ni зафиксировано также в придонном слое на выходе из залива, ближе к о-ву Русский [3]. Таким образом, и данные Доклада об экологической ситуации в Приморском крае в 2017 г. свидетельствуют о пока еще небольшом загрязнении вод Уссурийского залива тяжелыми металлами, что согласуется с полученными нами результатами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аминина Н.М., Вишневская Т.И., Гурулева О.Н., Ковкевдова Л.Т. Состав и возможности использования бурых водорослей дальневосточных морей // Вестн. ДВО РАН. 2007. № 6. С. 123–130.
2. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1987. 192 с.
3. Доклад об экологической ситуации в Приморском крае в 2017 году. Владивосток: Администрация Приморского края, 2018. 233 с.
4. Кадмий: экологические аспекты / ВОЗ. М.: Медицина, 1994. 160 с.
5. Кобзарь А.Д., Христофорова Н.К. Мониторинг загрязнения прибрежных вод Амурского залива (Японское море) тяжелыми металлами с использованием бурой водоросли *Sargassum miyabei* Yendo, 1907 // Биол. моря. 2015. Т. 41, № 5. С. 361–365.
6. 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.
7. Перестенко Л.П. Водоросли залива Петра Великого. Л.: Наука, 1980. 232 с.
8. Сёмкин П.Ю., Тищенко П.Я., Лобанов В.Б. и др. Особенности распределения гидрохимических параметров Уссурийского залива (Японское море) в летний период // Изв. ТИНРО. 2012. Т. 168. С. 152–168.
9. Христофорова Н.К. Биондикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
10. Христофорова Н.К., Гамаюнова О.А., Кобзарь А.Д. Сравнение геохимических условий в акваториях залива Петра Великого (Японское море) по содержанию тяжелых металлов в бурой водоросли *Sargassum miyabei* // Современные тенденции развития биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 377–384. (Тр. биогеохим. лаб.; т. 25).
11. Чернова Е.Н., Коженкова С.И., Грищенко А.А. Мониторинг загрязнения металлами западной части Уссурийского залива после рекультивации свалки с помощью водорослей // Прибрежно-морская зона Дальнего Востока России: от освоения к устойчивому развитию: сб. материалов Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 20-летию Междунар. каф. ЮНЕСКО «Морская экология» ДВФУ, Владивосток, 8–10 нояб. 2018. Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2018. С. 126–128.
12. Чернова Е.Н., Коженкова С.И. Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-западной части Японского моря // Океанология. 2016. Т. 56, № 3. С. 393–402.
13. 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.
14. Шкотовский район / сост. П.Ф. Бровко, Ю.И. Берсенева, В.В. Колягин, В.С. Петренко и др.; отв. ред. П.Ф. Бровко. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2005. 186 с. (Приморье: природа и ресурсы).
15. Шулькин В.М., Семькина Г.И. Поступление загрязняющих веществ в залив Петра Великого и оценка их вклада в создание экологических проблем // Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря / отв. ред. Н.К. Христофорова. Владивосток: Изд. дом ДВФУ, 2012. С. 252–287.
16. 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.
17. Яцук А.В. Мониторинг загрязнения акватории Уссурийского залива в зоне влияния полигона твердых бытовых отходов г. Владивостока // Материалы всерос. науч. молодеж. конф.-шк. «Проблемы экологии морского шельфа». Владивосток, 16–21 сент. 2010. Владивосток: ДВГУ, 2010. С. 201–203.
18. Brito G.B., de Souza T.L., Bressy F.C. et al. Levels and spatial distribution of trace elements in macroalgae species from the Todos of Santos Bay, Bahia, Brazil // Mar. Pollut. Bull. 2012. Vol. 64, iss. 10. P. 2238–2244. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.06.022.

19. Bryan G.W. Recent trends in research on heavy-metal contamination in the sea // *Helgoländer Meeresunters.* 1980. Bd. 33. S. 6–25.
20. Fowler S.W. Use of macroalgae as a reference material for pollutant monitoring and specimen banking // *Monitoring environmental materials and specimen banking: Proc. Intern. Workshop.* Hague; Boston; London: Martinus Nijhoff Publ., 1979. P. 247–260.
21. Haug A, Smidrød O. The effect of divalent metals on the properties of alginic acid solution. II. Comparison of different metal ions // *Acta Chem. Scand.* 1965. Vol. 19. P. 341–351.
22. Hedouin L., Bustamante P., Fichez R., Warnau M. The tropical brown alga *Lobophora variegata* as a bioindicator of mining contamination in the New Caledonia lagoon: a field transplantation study // *Mar. Environ. Res.* 2008. Vol. 66, iss. 4. P. 438–444. DOI: 10.1016/j.marenvres.2008.07.005.
23. Khristoforova N.K., Emelyanov A.A., Efimov A.V. Bioindication of heavy metal pollution in the coastal marine waters off Russkiy Island (Peter the Great bay, Sea of Japan) // *Russian J. Mar. Biol.* 2018. Vol. 44, N 7. P. 572–579.
24. Khristoforova N.K., Kozhenkova S.I. The use of the brown algae *Sargassum* spp. in heavy metal monitoring of marine environment near Vladivostok, Russia // *Ocean Polar Res.* 2002. Vol. 24, N 4. P. 325–329.
25. Kobzar A.D., Khristoforova N.K. Monitoring of pollution of the Rudnaya Bay (Sea of Japan) based on heavy metals content in brown algae // *Russian J. Mar. Biol.* 2019. Vol. 45, N 2. P. 152–158.
26. Malea P., Kevrekidis T. Trace element patterns in marine macroalgae // *Sci. Total Environ.* 2014. Vol. 494/495. P. 144–157.
27. Qari R. Heavy metal concentrations in brown seaweed *Padina pavonia* (L.) and *P. tetrastromatica* at different beaches of Karachi Coast // *Indian J. Geo-Marine Sci.* 2015. Vol. 44 (8). P. 1200–1206.
28. Rainbow P.S. Biomonitoring of trace metals in estuarine and marine environments // *Australas. J. Ecotoxicol.* 2006. Vol. 12. P. 107–122.
29. Strezov A., Nonova T. Monitoring of Fe, Mn, Cu, Pb and Cd levels in two brown macroalgae from the Bulgarian Black Sea coast // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2003. Vol. 83, N 12. P. 1045–1054.
30. Viana I.G., Aboal J.R., Fernandez J.A., Real C., Villares R., Carballeira A. Use of macroalgae stored in an Environmental Specimen Bank for application of some European Framework Directives // *Water Res.* 2010. Vol. 44. P. 1713–1724.