

УДК [502.175:[582.26/.27:574.21]](265.54.04)

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД ПОЛУОСТРОВА МУРАВЬЁВА-АМУРСКОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРΟΣЛЕЙ-БИОИНДИКАТОРОВ

© 2025 г. Е. Н. Чернова^{1,2}, С. И. Коженкова¹

¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Российская Федерация

E-mail: elena@tigdvo.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023; после доработки 31.10.2023;
принята к публикации 20.03.2025.

Изучено содержание Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в бурых водорослях [*Sargassum miyabei* Yendo и *S. pallidum* (Turner) C. Agardh] и зелёных водорослях [*Blidingia minima* (Nägeli ex Kützinger) Kylin, *Ulva lactuca* Linnaeus и *U. linza* Linnaeus] из прибрежных вод полуострова Муравьёва-Амурского Японского моря, в окрестностях города Владивостока, собранных в июле 2017 г. Концентрации тяжёлых металлов в водорослях устанавливали методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии после минерализации таллов с помощью азотной кислоты. Содержание растворённых элементов в морской воде определяли атомно-абсорбционным методом после ультрафильтрации проб воды и концентрирования металлов с помощью системы хлороформ — ДДТК-Na. На основе коэффициента опасности загрязнения водорослей металлами (K_O), представляющего собой отношение концентрации металла в водоросли к верхнему пороговому уровню фоновых концентраций элемента, а также на основе интегрального коэффициента ТЕП-порог, рассчитанного с использованием $K_O \geq 1$, провели оценку степени загрязнения различных участков прибрежной зоны моря. Прибрежные воды вокруг Владивостока были слабо загрязнены тяжёлыми металлами. Индекс ТЕП-порог на станциях к северу и югу от полигона твёрдых бытовых отходов (ТБО) составил 2,4–2,8 в связи с загрязнением Pb и Cu (2,7–12 $C_{\text{порог}}$), а также Zn, Fe, Mn и Ni. Водоросли из вершин Уссурийского и Амурского заливов обогащены Fe и Mn из-за выноса металлов водами рек; ТЕП-порог — 1,7–3,0. В проливе Босфор Восточный загрязнение макрофитов Fe (3–10 $C_{\text{порог}}$), а также Mn, Cu, Zn и Ni (1–1,5 $C_{\text{порог}}$) связано с портовой деятельностью, судоходством и строительством мостов; значение ТЕП-порог составило 1,0–2,1. Локальная зона высокой степени загрязнения, сформированная за счёт дренирования дождевыми водами рекультивированного полигона ТБО города Владивостока, с ТЕП-порог = 16, находится у восточного побережья полуострова Муравьёва-Амурского. Из числа исследованных элементов Fe и Cu были основными загрязнителями макрофитов этой станции ($K_O > 80$ в водорослях), а Pb, Mn, Zn и Ni — сопутствующими. В морской воде с этой станции концентрации растворённых металлов превышали фоновые уровни, содержание растворённой меди составляло 3 ПДК для рыбохозяйственных водоёмов.

Ключевые слова: загрязнение, тяжёлые металлы, бурые водоросли, зелёные водоросли, Амурский залив, Уссурийский залив, залив Петра Великого, полуостров Муравьёва-Амурского, Японское море

Массовые виды морских водорослей давно и успешно используют как биоиндикаторы загрязнения морской среды металлами и неметаллами [Aboal et al., 2023; Bryan, Hummerstone, 1973; Malea, Kevrekidis, 2014; Obluchinskaya et al., 2013; Pan et al., 2018 и др.]. Их применение основано

на существовании связи между содержанием металлов в среде и в организмах [Rainbow, 2020; Rainbow, Phillips, 1993 и др.].

Периодический мониторинг содержания тяжёлых металлов с использованием бурых водорослей из северо-западной части Японского моря ведётся с 1976 г. [Христофорова, 1989]. Пространственные и межгодовые оценки загрязнения металлами прибрежных вод на основе данных по водорослям были получены для открытой части морского побережья [Shul'kin et al., 2015], залива Петра Великого, его чистых районов и акваторий с выраженным уровнем антропогенного пресса [Chernova, Kozhenkova, 2016; Kozhenkova et al., 2006, 2021].

В прибрежных водах российской части Японского моря существует несколько локальных участков загрязнения [Шулькин, 2004; Kozhenkova et al., 2021]. Один из них находится в северо-западной части залива Петра Великого, около полуострова Муравьёва-Амурского, где располагается Владивостокская агломерация.

Цель настоящей работы — оценить загрязнение металлами прибрежной акватории, прилегающей к полуострову Муравьёва-Амурского, с помощью анализа микроэлементного состава бурых водорослей [*Sargassum miyabei* Yendo, 1907 и *S. pallidum* (Turner) C. Agardh, 1820] и зелёных водорослей [*Blidingia minima* (Nägeli ex Kützinger) Kylin, 1947, *Ulva lactuca* Linnaeus, 1753 (= *U. fenestrata* Postels et Ruprecht) и *U. linza* Linnaeus, 1753].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Бурые водоросли *S. miyabei* и *S. pallidum* и зелёные водоросли *U. lactuca*, *U. linza* и *B. minima* отобраны из прибрежных вод вокруг полуострова Муравьёва-Амурского — в западной части Амурского залива и восточной части Уссурийского залива, а также в проливе Босфор Восточный. Обследовано 27 станций (рис. 1). *S. miyabei* отобран с 16 станций, *S. pallidum* — с 16 станций, *U. linza* — с 8 станций, *U. lactuca* — с 3 станций, *B. minima* — с 3 станций.

Сборы водорослей проводили 10–17 и 25–27 июля 2017 г. с глубины 0,5–1,5 м. Собирали по 5–15 образцов одного вида водорослей (в зависимости от размера); их отмывали морской водой и упаковывали в полиэтиленовые пакеты. В лаборатории водоросли очищали от эпифитов и беспозвоночных, формировали 5 проб и высушивали при температуре +85 °С. Высушенные пробы измельчали, навески 0,5 г минерализовали в микроволновой установке с добавлением 6 мл азотной кислоты (ОСЧ). Концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni определяли пламенным и беспламенным (Pb) атомно-абсорбционным методом на приборе Shimadzu AA-6800 в центре коллективного пользования «Центр ландшафтной экодиагностики и ГИС-технологий» Тихоокеанского института географии ДВО РАН. Контроль правильности подготовки проб к анализу и точности определения содержания микроэлементов вели с использованием холостых проб и международных стандартных образцов (табл. 1). Концентрации представлены в $\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ сухой массы.

Пробы морской воды были взяты в пластиковые канистры на 13 станциях из-под поверхностного горизонта, и в тот же день в лаборатории 1 л пробы был отфильтрован через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Соединения металлов концентрировали из фильтрата объёмом 1 л с помощью системы хлороформ — ДДТК-На. Количество взвешенного вещества устанавливали путём взвешивания фильтров до и после фильтрации. Концентрации растворённых форм металлов определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Shimadzu AA-6800. Дополнительный контроль точности определения концентраций Pb и Cd в воде и Pb в водорослях осуществляли с использованием стандартных добавок, воспроизводимость которых была в пределах 80–85 %. Солёность устанавливали кондуктометрически.

Для каждой станции рассчитывали среднее арифметическое и стандартное отклонение концентрации элементов в выборке водорослей из 5 экз.

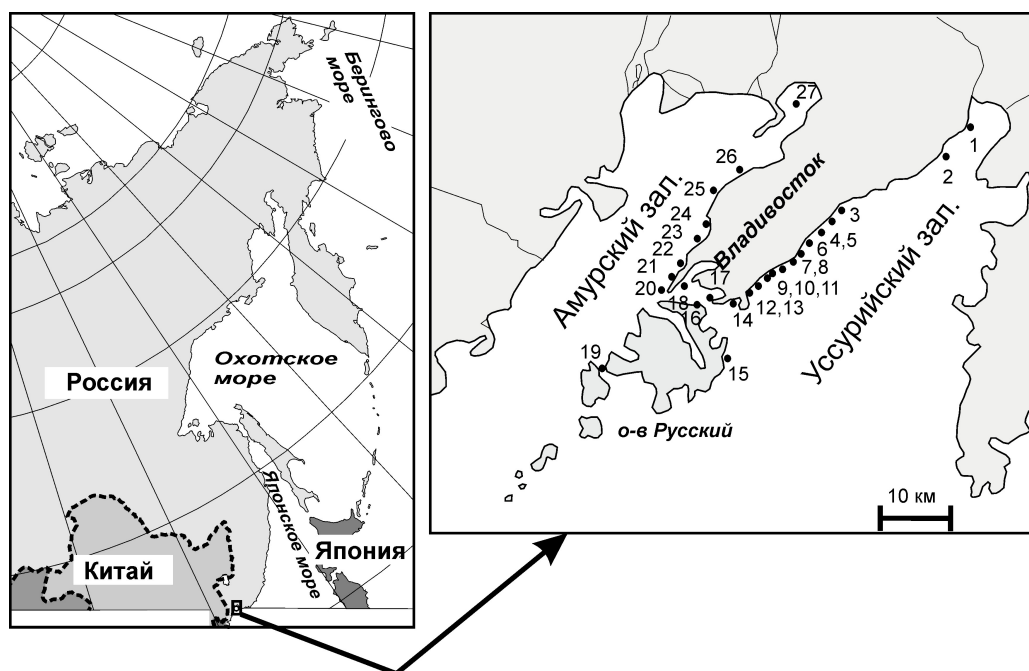


Рис. 1. Карта-схема отбора проб вокруг полуострова Муравьёва-Амурского. Уссурийский залив: 1 — мыс Черепакхи; 2 — мыс Муравьиный; 3 — бухта Лазурная, мыс Зелёный; 4 — центр отдыха «Политехник»; 5 — центр отдыха «Жемчужина»; 6 — бухта Десантная; 7 — полигон твёрдых бытовых отходов «Горностай»; 8 — посёлок Рыбачий; 9 — бухта Горностай; 10 — бухта Промежуточная, север; 11 — бухта Промежуточная, юг; 12 — бухта Сухопутная; 13 — бухта Соболь; 14 — бухта Патрокл. Остров Русский: 15 — мыс Ахлестышева; 16 — мыс Пospelова. Пролив Босфор Восточный: 17 — мыс Назимова; 18 — бухта Токаревская Кошка. Остров Попова: 19 — пролив Старка. Амурский залив: 20 — мыс Токаревский; 21 — гавань Приморской Железной Дороги; 22 — бухта Безымянная; 23 — бухта Кирпичного Завода; 24 — станция между мысами Фирсова и Грозный; 25 — мыс Красный; 26 — железнодорожная станция Санаторная; 27 — залив Угловой

Fig. 1. Sampling stations off the Muravyov-Amursky Peninsula. The Ussuri Bay: 1, Cherepakha Cape; 2, Muravyiny Cape; 3, Lazurnaya Cove, Zeleny Cape; 4, “Politekhnik” recreational base; 5, “Zhemchuzhina” recreational base; 6, Desantnaya Cove; 7, “Gornostay” solid waste landfill; 8, Rybachy village; 9, Gornostay Cove; 10, Promezhutochnaya Cove, north; 11, Promezhutochnaya Cove, south; 12, Sukhoputnaya Cove; 13, Sobol Cove; 14, Patrokl Cove. The Russky Island: 15, Akhlestyshv Cape; 16, Pospelov Cape. The Eastern Bosphorus Strait: 17, Nazimov Cape; 18, Tokarevskaya Koshka Cove. The Popov Island: 19, Stark Strait. The Amur Bay: 20, Tokarevsky Cape; 21, Primorskaya Railway harbor; 22, Bezymyannaya Cove; 23, Kirpichny Zavod Cove; 24, a site between Firsov Cape and Grozny Cape; 25, Krasny Cape; 26, Sanatornaya railway station; 27, Uglovoy Bay

Таблица 1. Анализ стандартных образцов «Лист берёзы» (ЛБ-1, ГСО 8923-2007, Иркутск) и «Устрица» (NBS Oyster 1566a)

Table 1. Analysis of standard reference material “Leaf of Birch” (LB-1, GSO 8923-2007, Irkutsk) and “Oyster” (NBS Oyster 1566a)

Параметр	Содержание металла, мкг·г ⁻¹						
	Cu	Mn	Fe	Zn	Cd	Pb	Ni
«Лист берёзы»							
Паспортные данные	7,3 ± 0,6	930 ± 70	730 ± 70	94 ± 6	0,16 ± 0,03	3,7 ± 0,6	5,8 ± 0,8
Результат контроля определения	7,4	835	765	95,2	0,13	3,15	6,3
«Устрица»							
Паспортные данные	66,3 ± 4,3	12,3 ± 1,5	539 ± 15	830 ± 57	4,15 ± 0,38	0,37 ± 0,014	2,25 ± 0,44
Результат контроля определения	64	11,4	517	903	4,65	0,34	2,09

Оценку степени загрязнения Амурского и Уссурийского заливов тяжёлыми металлами проводили путём сравнения фактических концентраций элементов в водорослях, полученных в данном исследовании, с опубликованными верхними пороговыми уровнями фоновых диапазонов элементов для конкретных видов ($C_{\text{порог}}$) (табл. 2), которые были рассчитаны сложением медианы с двойной медианой абсолютных отклонений от медианы выборки (медиана + 2 MAO) [Chernova, 2012; Chernova, Kozhenkova, 2016] и верифицированы [Chernova, Shulkin, 2019].

Таблица 2. Медиана и пороговые концентрации металлов ($C_{\text{порог}}$) в некоторых видах бурых водорослей (*Sargassum miyabei* и *Sargassum pallidum*) и зелёных водорослей (*Ulva lactuca*) прибрежных вод Японского моря ($\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ сухой массы)

Table 2. Median and threshold metal concentrations ($C_{\text{порог}}$) in brown algae (*Sargassum miyabei* and *Sargassum pallidum*) and green alga (*Ulva lactuca*) of coastal waters of the Sea of Japan ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ of dry mass)

Параметр	Таксон	Cu	Mn	Fe	Zn	Pb	Cd	Ni
Медиана* $C_{\text{порог}}$	<i>S. miyabei</i>	2,9	266	353	17,0	0,8	1,6	2,3
		4,7	714	746	23,9	1,8	2,9	3,6
	<i>S. pallidum</i>	2,3	168	317	15,0	0,6	1,1	2,0
		3,9	455	672	23,8	1,5	1,7	3,8
	<i>U. lactuca</i>	4,1	17,2	317	7,6	1,3	0,07	1,6
		7,3	34,6	672	13,9	3,0	0,15	3,5
Мировая медиана** Q3	бурые водоросли	5,7	67	301	49	5,5	1,0	6,0
		13,0	135	848	120	11,0	2,15	11,4
	зелёные водоросли	7,1	81	492	36	5,2	0,42	3,9
		12,6	182	1270	60,6	11,6	0,90	7,1

Примечание: * — [Коженкова, Чернова, 2017; Chernova, Kozhenkova, 2016]; ** — [Sánchez-Quiles et al., 2017].

Q3 — концентрация элемента, соответствующая величине третьего квартиля выборки.

Note: *, [Chernova, Kozhenkova, 2016; Kozhenkova, Chernova, 2017]; **, [Sánchez-Quiles et al., 2017].

Q3 is the element concentration corresponding to the value of the third quartile of the sample.

Для *U. linza* и *B. minima* в качестве порогового значения фоновой концентрации металлов было взято таковое в *U. lactuca* [Коженкова, Чернова, 2017]. Кратность превышения концентрации i -го металла в водоросли, C_i , к $C_{\text{порог}}$ обозначали как коэффициент опасности загрязнения акватории этим элементом: $K_O = C_i / C_{\text{порог}}$. Загрязнёнными считали станции, на которых $K_O > 1$.

Комплексную оценку загрязнения химическими элементами проводили на основе индекса загрязнения следовыми элементами ТЕПИ (trace element pollution index) [Richir, Gobert, 2014], трансформированного нами:

$$\text{ТЕПИ-порог} = (Cf_1 \times Cf_2 \times \dots \times Cf_n)^{1/n},$$

где $Cf_1, Cf_2 \dots Cf_n$ — нормализованная концентрация по $C_{\text{порог}}$ ($Cf_n / C_{\text{порог}}$);

n — количество элементов, концентрация которых превышает $C_{\text{порог}}$ или равна ему.

Загрязнёнными считали станции, на которых ТЕПИ-порог > 1 .

РЕЗУЛЬТАТЫ

Коэффициенты опасности (K_O) загрязнения металлами водорослей акваторий вокруг города Владивостока представлены на рис. 2 и 3.

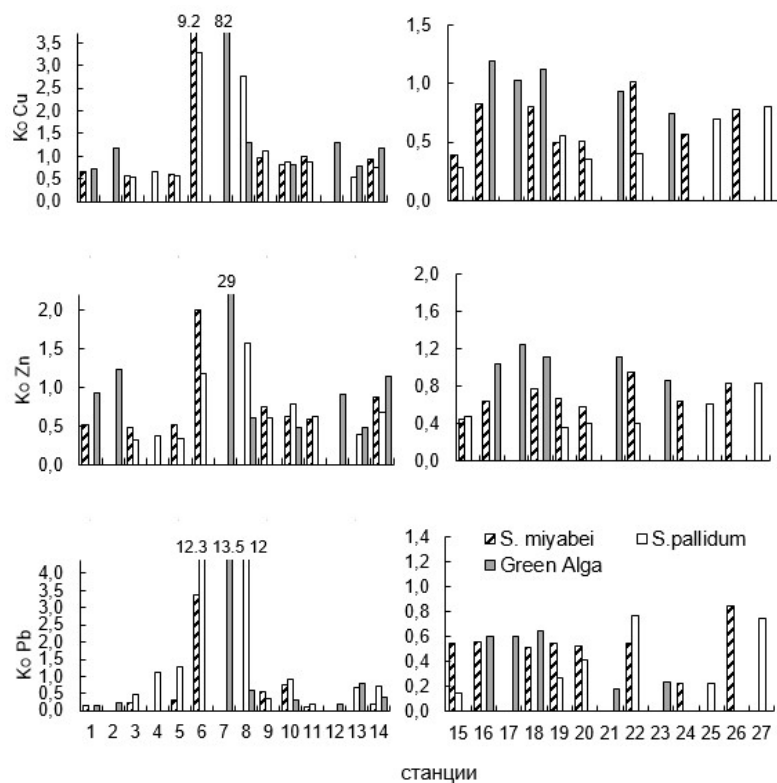


Рис. 2. Кратность превышения пороговых концентраций Cu, Zn и Pb ($K_O = C_i / C_{\text{порог}}$) в водорослях (номера станций — как на рис. 1)

Fig. 2. Hazard coefficient of algae pollution by Cu, Zn, and Pb ($K_H = C_i / C_{\text{threshold}}$) (station numbers are as in Fig. 1)

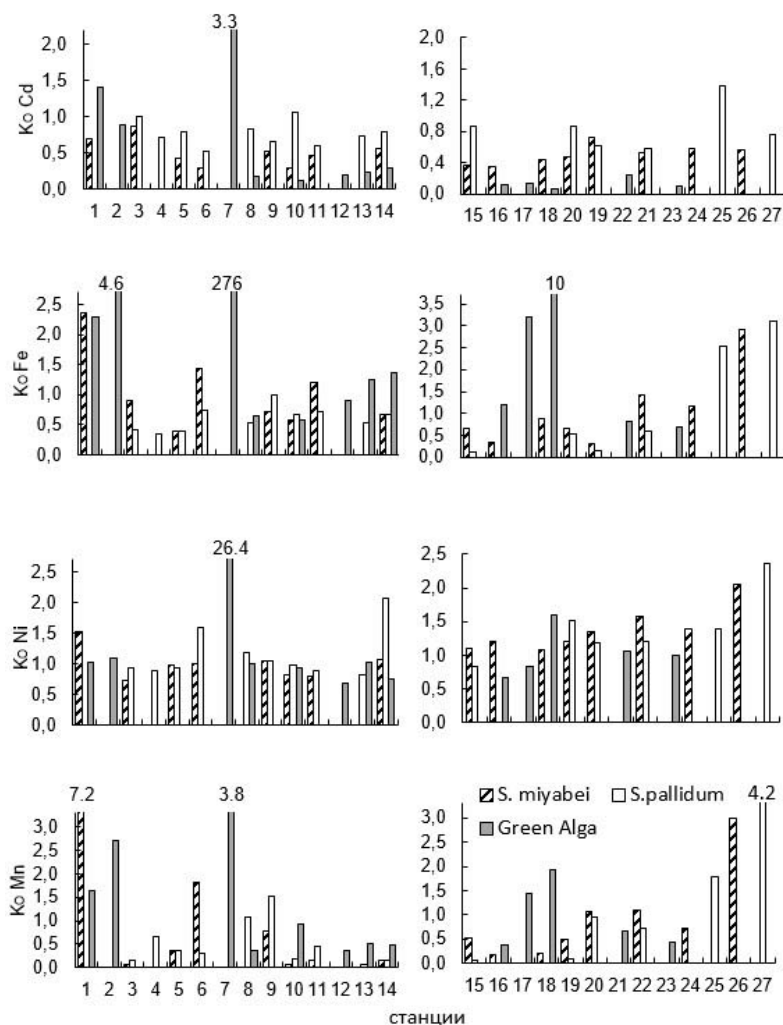


Рис. 3. Кратность превышения пороговых концентраций Cd, Fe, Ni и Mn ($K_O = C_i / C_{\text{порог}}$) в водорослях (номера станций — как на рис. 1)

Fig. 3. Hazard coefficient of algae pollution by Cd, Fe, Ni, and Mn ($K_H = C_i / C_{\text{threshold}}$) (station numbers are as in Fig. 1)

Станции с концентрациями металлов в саргассумах выше пороговых располагались в кутовой части Амурского залива [ст. 26 и 27 (Mn, Fe и Ni)], в прибрежных водах, примыкающих к городу [ст. 22 и 23 (Zn и Ni)], на контакте Амурского залива и бухты Золотой Рог [ст. 20 (Fe, Mn и Zn)], а также в проливе Босфор Восточный [ст. 19 (Mn, Fe и Pb)] (рис. 2). В Уссурийском заливе загрязнение металлами было отмечено в водорослях, росших вблизи рекультивированной в 2011 г. свалки «Горностай» [ст. 6–8 (Cu, Mn, Fe, Zn, Pb, Ni и Cd), ст. 9 (Cu, Zn, Pb и Ni) и ст. 10 (Ni)], а также в кутовой части залива [ст. 1 и 2 (Fe, Mn и Ni)] (рис. 3).

Наивысшие K_0 Fe и Cu выявлены в зелёной водоросли *B. minima* на ст. 7: значения превышали $C_{\text{порог}}$ в 276 и 82 раза соответственно (рис. 2, 3). Концентрации Zn, Ni, Pb, Cd и Mn составляли 29, 26, 13, 3 и 3 K_0 . Содержание никеля превышало $C_{\text{порог}}$ в водорослях на 50 % станций.

Концентрации растворённых металлов в воде с мест сбора водорослей были повышены относительно фона для залива Петра Великого только в районе ст. 7 (Mn, Cu, Zn, Cd, Pb и Ni) и ст. 6 (Zn и Pb). Содержание Cu в воде ст. 7 превышало ПДК_{р/х} (предельно допустимую концентрацию для рыбохозяйственных водоёмов) в 3 раза (табл. 3). Количество взвешенного вещества было максимальным на ст. 1, вблизи впадения реки Артёмовки.

Значения индекса ТЕП-порог, рассчитанные с учётом только тех элементов, концентрации которых равны $C_{\text{порог}}$ или выше него, представлены на рис. 4. ТЕП-порог, определённые с учётом всех семи исследованных элементов, приведены в скобках в следующем абзаце.

Наивысший уровень загрязнения водорослей семью металлами, ТЕП-порог = 16, отмечен на ст. 7 — на полигоне твёрдых бытовых отходов (рис. 4). ТЕП-порог вокруг полигона — на ст. 6 и 8 — снижен до 2,4–2,8 (1,6–1,7 с учётом семи металлов). В вершинных частях Уссурийского и Амурского заливов индекс был равен 1,7–3,0 (1,0–1,2) и 2,6–3,0 (1,2–1,4) соответственно. На всех остальных станциях вокруг полуострова Муравьёва-Амурского ТЕП-порог был в пределах 1 (ниже 1 с учётом концентраций семи металлов).

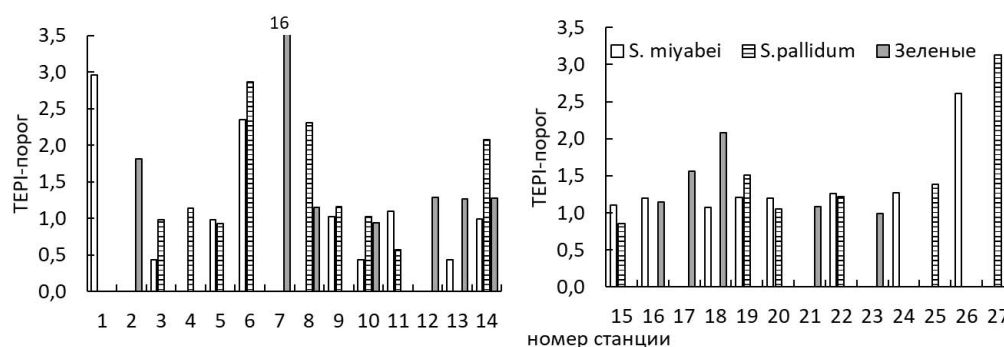


Рис. 4. Индекс загрязнения следовыми элементами (ТЕП-порог) водорослей вокруг полуострова Муравьёва-Амурского (номера станций — как на рис. 1)

Fig. 4. Trace Element Pollution Index (TEPI-threshold) values for algae off the Muravyov-Amursky Peninsula (station numbers are as in Fig. 1)

ОБСУЖДЕНИЕ

Металлы поступают в морскую среду вокруг города Владивостока с речным стоком, атмосферными осадками, муниципальными и промышленными сточными водами, поверхностным смывом с урбанизированных территорий, стоком от полигонов твёрдых бытовых отходов (далее — ТБО), золоотвалов и хвостохранилищ, вследствие коррозии объектов портовой инфраструктуры, днищ судов и затонувших плавсредств, а также из-за дноуглубительных работ и дампинга грунта в море [Kozhenkova et al., 2021; Shul'kin et al., 2017].

Таблица 3. Концентрации растворённых металлов ($\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$), солёность (S, ‰) и мутность (D, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) в водной среде Уссурийского и Амурского заливов

Table 3. Concentrations of dissolved forms of metals ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), salinity (S, ‰), and turbidity (D, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in the water environment of the Ussuri and Amur bays

Станция	№	Дата	S	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	D
Мыс Черепахи	1	12.07.2017	16,59	1,44	2,12	0,51	1,46	0,009	0,62	0,025	8,68
Мыс Муравьиный	2	12.07.2017	24,93	0,59	5,48	0,55	0,86	0,015	0,64	0,029	4,59
Бухта Десантная, юг	6	13.07.2017	32,09	2,08	3,81	0,47	2,73	0,041	0,91	0,238	2,95
Полигон твёрдых бытовых отходов	7	13.07.2017	31,49	1,24	44,62	16,92	8,62	0,123	1,42	0,159	3,36
Посёлок Рыбачий	8	12.07.2017	32,32	0,77	1,01	1,36	1,50	0,022	0,64	0,031	3,00
Бухта Горностай	9	13.07.2017	30,62	0,38	3,96	0,66	0,95	0,019	0,57	0,015	4,45
Бухта Сухопутная	12	12.07.2017	32,15	0,95	0,89	0,91	0,89	0,020	0,56	0,020	3,14
Бухта Патрокл	14	12.07.2017	32,47	1,53	0,64	0,59	2,27	0,021	0,47	0,008	3,04
Пролив Старка	19	30.07.2017	28,46	2,92	0,84	1,03	0,49	0,009	0,80	0,019	2,06
Мыс Поспелова	16	10.07.2017	30,68	1,52	1,95	0,75	1,04	0,017	0,60	0,017	0,95
Мыс Токаревский	20	13.07.2017	31,10	1,34	0,77	0,42	0,63	0,012	0,64	0,021	1,09
Гавань Приморской Железной Дороги	21	13.07.2017	30,26	0,89	2,23	0,48	0,90	0,014	0,68	0,022	0,82
Между мысами Фирсова и Грозный	24	10.07.2017	29,07	1,81	6,45	0,41	1,05	0,015	0,63	0,021	1,73
ПДК _{р/х}			—	100	50	5	50	1	10	6	—
Фон открытых/закрытых частей залива Петра Великого*			—	—	10	0,3 / 1,2	0,5 / 0,8	0,05 / 0,04	0,2 / 1,1	0,05 / 0,06	—

Примечание: * — [Шулькин, 2004; Shulkin et al., 2013]. Прочерк — данные отсутствуют.

Note: *, [Shulkin, 2004; Shulkin et al., 2013]. A dash denotes no data.

Как показали предыдущие исследования прибрежных акваторий вокруг Владивостока, в морской воде содержатся повышенные концентрации нефтеуглеводородов, фенолов и органического вещества бытовых сточных вод. Нефтяное загрязнение открытой части Амурского и Уссурийского заливов происходит за счёт сброса балластных и льяльных вод с судов в связи с отсутствием береговых нефтеочистных сооружений или с недостаточной их мощностью [Качество морских вод, 2018]. Донные осадки акваторий вокруг Владивостока обогащены нефтеуглеводородами, фенолами, пестицидами, а также кадмием и ртутью [Мощенко и др., 2019].

По степени загрязнения металлами и нефтеуглеводородами донные осадки Амурского и Уссурийского заливов оцениваются как «умеренно загрязнённые» или «грязные» [Мощенко и др., 2019]. Высокая мозаичность распределения поллютантов в донных осадках этих заливов, как и разнообразный гранулометрический состав осадков, обусловлены сложной гидродинамикой района. Самые загрязнённые акватории — бухта Золотой Рог и пролив Босфор Восточный: здесь концентрации металлов и углеводородов в несколько раз выше естественного фона и уровня ERL (effects range-low, то есть уровня концентрации, при котором биологический эффект маловероятен [Long et al., 1995, цит. по: Шулькин, 2004]). Амурский залив характеризуется умеренным уровнем загрязнения. Уссурийский залив — наиболее чистый район среди изучаемых. Исследователи полагают, что в настоящее время химическое загрязнение, наряду с эвтрофикацией, является основным фактором, который обуславливает экологическое состояние бентоса вокруг города Владивостока, но сильное загрязнение осадков локально [Мощенко и др., 2019].

Водоросли являются интегральными индикаторами степени загрязнения прибрежных морских вод металлами [Христофорова, 1989; Aboal et al., 2023; Pan et al., 2018; Rainbow, Phillips, 1993 и др.]. Вокруг Владивостока водоросли произрастают на каменистых, скальных субстратах в литорали и сублиторали и аккумулируют прежде всего биологически доступные и наиболее подвижные растворённые металлы.

Для выявления масштабов нарушений условий среды, её загрязнения металлами, исследователи сравнивают концентрации металлов в макрофитах изучаемых акваторий с таковыми незагрязнённых (фоновых) участков [Obluchinskaya et al., 2013; Scanes, Roach, 1999], выбор которых зачастую субъективен, или с фоновыми концентрациями, рассчитанными как средние значения (арифметические или геометрические) [Савенко, 2006], усечённые средние [Sánchez-Quiles et al., 2017], медианные значения [Лукашев, 2007; Reimann et al., 2005; Sánchez-Quiles et al., 2017] либо 85-й процентиль [Cantillo, 1998]. Санитарно-гигиенические ПДК тяжёлых металлов (Hg, Pb и Cd) и мышьяка, применяемые в России и за рубежом, непригодны для экологических оценок состояния природных систем, так как созданы для определения безопасности пищевых продуктов и сырья, а не для установления благополучия самих гидробионтов.

Как отмечено выше, для оценки экологического состояния морской среды на разных станциях в прибрежной зоне Амурского и Уссурийского заливов в качестве величины сравнения мы использовали пороговые значения фоновых концентраций металлов ($C_{\text{порог}} = \text{медиана} + 2 \text{ МАО}$) [Chernova, 2012; Chernova, Kozhenkova, 2016; Reimann et al., 2005] и рассчитанные на их основе коэффициенты опасности K_O (рис. 2, 3).

Соединения железа и марганца малоопасны для гидробионтов, о чём свидетельствуют высокие ПДК_{р/х} в морской воде (табл. 3). Поверхностный сток является основным источником поступления растворённых железа и марганца с полуострова Муравьёва-Амурского в прибрежные воды заливов [Шулькин, 2012]. В районах с большим количеством взвешенных веществ в морской воде металлы в водорослях аккумулируются не только из раствора, но и из осаждающейся взвеси [Бурдин, Золотухина, 1998; Malinovskaya, Khristoforova, 1997]. Вклад речного стока максимален в кутовых частях Амурского и Уссурийского заливов, примыкающих к полуострову Муравьёва-Амурского с запада и востока соответственно (рис. 1). Здесь отмечены повышенные

концентрации этих элементов в растворённой форме (табл. 3) и во взвешенной форме [Шулькин, 2004], а также в водорослях (ст. 1, 2, 27; см. рис. 2, 3).

Донные осадки являются ещё более опосредованным, чем взвешенное вещество, источником металлов для макрофитов, произрастающих на твёрдых субстратах. В проливе Босфор Восточный, где донные осадки характеризуются высоким уровнем загрязнения металлами [Мощенко и др., 2019], в водорослях также зарегистрированы повышенные концентрации Fe, Mn и Zn (ст. 17 и 18). Это связано, вероятно, с поступлением в пролив недостаточно очищенных сточных вод города Владивостока (коммунально-бытовых и вод с объектов портовой инфраструктуры), а также с судоходством и перемещением больших объёмов грунта при строительстве на побережье.

Амурский залив находится под бóльшим антропогенным прессом, чем Уссурийский залив, но под меньшим, чем пролив Босфор Восточный [Мощенко и др., 2019; Vashchenko et al., 2010]. Как правило, в морской воде этих акваторий концентрации растворённых металлов не превосходили ПДК_{р/х} [Качество морских вод, 2018], тогда как в донных осадках содержание тяжёлых металлов было повышено относительно допустимых концентраций, при которых биологический эффект маловероятен [Качество морских вод, 2018; Лосев, 2020; Петухов и др., 2018; Vashchenko et al., 2010]. Содержание металлов в водорослях, растущих вдоль западной части полуострова Муравьёва-Амурского, в основном не превосходило пороговые концентрации. Содержание Fe, Mn и Ni было повышено в макрофитах из мелководного залива Угловой (ст. 26 и 27), что обусловлено впадением в него нескольких водотоков. Изучение загрязнения донных осадков залива Угловой металлами и нефтепродуктами в разные сезоны показало возможность его самоочищения вследствие катастрофических событий типа тайфунов [Лосев, 2020]. Из-за этого в гидробионтах прибрежных вод Амурского залива не накапливаются металлы в концентрациях, превышающих $C_{\text{порог}}$.

Дренажный сток с территории бывшей свалки Владивостока, примыкающей к морскому побережью и рекультивированной в 2011 г. (ст. 6–9), и с золоотвалов ТЭЦ-2, рекультивация которых осуществлялась до 2018 г. (ст. 10–12), является существенным антропогенным источником загрязнения прибрежных вод восточного побережья полуострова Муравьёва-Амурского в Уссурийском заливе. Высокий уровень загрязнения металлами компонентов морской экосистемы вокруг свалки был отмечен как до её рекультивации [Симоконов, 2009; Шулькин, 2004], так и после. После рекультивации степень загрязнения морской среды уменьшилась [Belcheva et al., 2015; Kozhenkova et al., 2021]. Наши результаты показали, что летом 2017 г. соединения Fe и Cu были основными загрязняющими веществами водорослей с этих станций, в то время как Pb, Mn, Zn, Ni и Cd — сопутствующими (второстепенными) (рис. 2, 3). Сравнение концентраций растворённых металлов в воде (табл. 3) с фоновыми [Shulkin et al., 2013] также выявило высокие концентрации Cu (ст. 7), Zn, Cd, Ni и Pb (ст. 6 и 7). В летний период дренажные воды от района свалки распространяются главным образом на север из-за преобладания ветров южных направлений, поэтому максимальные концентрации металлов в водорослях и воде зарегистрированы не только на ст. 7, но и в 2 км к северу, на ст. 6. Однако при северных и западных ветрах поллютанты могут переноситься на юг и восток, повышая содержание элементов в воде и водорослях на южных станциях (ст. 8) (рис. 2, табл. 3). Концентрации металлов в водорослях резко снижались на северном мысе бухты Десантная (ст. 7), расположенном в 700 м от южного [Kozhenkova et al., 2021]. Этот факт согласуется с данными [Chalkley et al., 2019] о локальном действии источников загрязнения в воде и о быстром уменьшении концентраций металлов в макрофитах практически до фонового уровня уже в 100 м от источника.

Дренажные воды золоотвалов ТЭЦ-2, попадавшие в бухты Промежуточная и Горностай в течение многих лет, являлись ещё одним источником загрязнения прибрежных вод западной части Уссурийского залива [Симоконов, 2009; Шулькин, 2004; Kozhenkova et al., 2021]. Однако в 2017 г.

концентрации металлов в водорослях на ст. 9–11 были сопоставимы с таковыми на ст. 12–16 в пределах Владивостока и практически не превышали $C_{\text{порог}}$ (рис. 2, 3). Содержание растворённых металлов в воде в этом районе (ст. 10) соответствовало фоновым значениям, кроме Zn (табл. 3). Вероятно, одна из причин уменьшения поступления загрязнённых вод в морскую акваторию и снижения аккумуляции металлов растениями — рекультивация золоотвалов.

В рекреационной зоне Уссурийского залива (ст. 3–5) содержание тяжёлых металлов в водорослях не превышало $C_{\text{порог}}$. Концентрации растворённых металлов в воде в момент отбора также соответствовали фоновым значениям для залива Петра Великого Японского моря (табл. 3). Между тем вблизи островов Русский и Попова (ст. 15, 16 и 20) содержание никеля повышено, что связано, вероятно, с высокой интенсивностью судоходства в проливе Босфор Восточный и вокруг Владивостока в целом. Судоходство — причина загрязнения вод залива Петра Великого как нефтеуглеводородами [Качество морских вод, 2018; Мощенко и др., 2019], так и никелем, который является микропримесью в нефтепродуктах [Yakubov et al., 2017].

Высокие концентрации растворённых металлов в морской воде рядом со свалкой (ст. 7) хорошо согласуются с повышенным содержанием элементов в водорослях (табл. 3, рис. 2, 3). Между тем, по данным Приморского управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ПУГМС), концентрации растворённых металлов, превышающие $\text{ПДК}_{\text{р/х}}$, в Уссурийском заливе в 2017 г. не были выявлены, хотя значения были повышены относительно фоновых [Качество морских вод, 2018]. Вероятно, причинами разных значений содержания растворённых металлов в нашем исследовании и в изысканиях ПУГМС являются временные различия и расположение станций отбора проб ПУГМС на более глубоководных точках, где уже произошло перемешивание дренажных и морских вод. В. М. Шулькин [2004] в пробах воды вблизи полигона ТБО в 2001 г. тоже обнаружил концентрации растворённых металлов, повышенные относительно фона, но не превосходившие ПДК. Очевидно, выявленное нами в 2017 г. вблизи свалки содержание растворённой меди в воде, превышающее $\text{ПДК}_{\text{р/х}}$, было связано как с местом отбора (в прибрежной зоне на глубине 1 м), так и с периодом работ: перед отбором, после относительно сухого июня, за первую декаду июля выпало более 40 мм осадков. Обильные атмосферные осадки вымыли из «тела» свалки подвижные химические элементы. Загрязнённые дренажные воды перенеслись течением в основном в северном направлении и повлияли на химический состав биоиндикаторов. Как было экспериментально установлено, накопление металлов на 2 порядка величин из загрязнённой среды живыми водорослями происходит в течение 1,5–5 сут [Suresh Kumar et al., 2007], а выводятся металлы существенно дольше и с меньшей скоростью [Wang, Dei, 1999].

Содержание металлов в саргассумах вокруг полуострова Муравьёва-Амурского сравнили с обобщёнными мировыми показателями — с медианой и величиной третьего квартиля (Q3) концентраций элементов в бурых водорослях [Sánchez-Quiles et al., 2017]. Выявлено, что минимальные концентрации железа в саргассумах из Уссурийского и Амурского заливов практически соответствовали общемировой медиане, тогда как максимальные концентрации превышали Q3. Среди данных о содержании Mn в саргассумах исследуемого района были значения ниже общемировой медианы, но большая часть концентраций превышала Q3 (табл. 2). Максимальное значение Mn в водорослях из вершины Уссурийского залива, $(5063 \pm 450) \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$, в 4 раза выше известной концентрации Mn в бурых водорослях, согласно обобщению [Sánchez-Quiles et al., 2017]. Самое высокое содержание Mn в *S. miyabei* зафиксировано нами в бухте Абрек залива Стрелок Японского моря — $5863 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ [Kozhenkova et al., 2021]. Станции, где концентрации Mn в саргассумах превышали Q3, в 2017 г. располагались в вершине Уссурийского залива (ст. 1 и 2), куда впадают четыре малые реки, а также у западного побережья залива (ст. 6 и 7). В других заливах российского побережья Японского моря содержание Mn больше Q3 в саргассумах было характерно для эстуариев, портов и районов дампинга донных грунтов, извлечённых при дноуглубительных

работах в портах [Chernova, Kozhenkova, 2016]. Концентрации Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в саргассумах исследуемого района не превышали общемировую Q3 и часто были ниже медианы (табл. 2).

Экстремально высокие концентрации металлов, по сравнению с общемировыми данными, выявлены в зелёной водоросли *B. minima* со ст. 7, вблизи рекультивированного полигона ТБО, у западного побережья Уссурийского залива. Содержание Fe в билидингии, $38\,813\text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$, существенно превысило известное максимальное значение для железа в *Enteromorpha compressa* с чилийского побережья, $23\,000\text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ [Ratkevicius et al., 2003, цит. по: Sánchez-Quiles et al., 2017]. Концентрация Cu, $(601 \pm 145)\text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$, была сопоставима с максимально известной, $750\text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ в *E. compressa* с чилийского побережья. Также в этой водоросли обнаружены концентрации никеля, близкие к максимальной, — $(48,6 \pm 27,8)\text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ vs. $83,4\text{ мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ в *Halimeda tuna* с ливанского побережья Средиземного моря, Бейрут [Shiber, Shatila, 1979, цит. по: Sánchez-Quiles et al., 2017]. Содержание Zn и Pb в *B. minima* со ст. 7 тоже было существенно выше Q3. Значение для Mn не превышало Q3. Концентрация Cd соответствовала медиане общемировых данных для зелёных водорослей (табл. 2).

Таким образом, концентрации марганца в бурых водорослях вокруг полуострова Муравьёва-Амурского отличались от известных в мировой литературе данных и были экстремально высокими, тогда как максимальное содержание Cu, Zn, Pb, Cd и Ni не превышало общемировую Q3. Концентрации Mn больше Q3 в саргассумах были характерны для эстуариев, портов и районов дампинга донных грунтов. Максимальные значения Fe и Cu в зелёных водорослях с наиболее загрязнённой станции (рядом с полигоном ТБО) превысили известные в литературе; содержание Zn и Pb было выше Q3; концентрация Cd соответствовала медиане общемировых данных для зелёных водорослей.

Известно несколько систем комплексной оценки загрязнения химическими элементами на основе использования биологических индикаторов [Richir, Gobert, 2014; Usero et al., 1996]. Одна из официальных систем (Андалусия, Испания) — индекс загрязнения металлами (metal pollution index, MPI) [AMA, 1992, цит. по: Usero et al., 1996]:

$$\text{MPI} = (C_{f1} \times C_{f2} \times C_{f3} \times \dots \times C_{fn})^{1/n},$$

где $C_{f1}, C_{f2} \dots C_{fn}$ — концентрации 1, 2... n -го элементов;

n — количество исследованных элементов в образце.

J. Richir и S. Gobert [2014] использовали индекс MPI [Usero et al., 1996] при определении загрязнения как металлами, так и неметаллами, назвав его ТЕПИ. Авторы указали на необходимость нормализации концентрации каждого элемента по его среднему значению в выборке:

$$\text{ТЕПИ} = (Cf_1 \times Cf_2 \times \dots \times Cf_n)^{1/n},$$

где $Cf_1, Cf_2 \dots Cf_n$ — нормализованная концентрация по среднему (отношение концентрации индивидуального металла в организме на отдельной станции к его среднему значению в выборке);

n — количество элементов, определённых в образце.

Нормализация полезна в случае, когда приходится иметь дело с концентрациями металлов, разными по величине [Moreda-Piñeiro et al., 2001]. Если концентрации металлов в макрофитах не превышают среднее значение, то $\text{ТЕПИ} \leq 1$. Чем выше ТЕПИ, тем выше уровень загрязнения вод станции. Авторы [Richir, Gobert, 2014] полагают, что использование этого индекса позволяет провести достоверное сравнение глобальных уровней загрязнения акваторий химическими элементами в разные периоды мониторинговых обследований, даже если списки контролируемых элементов и/или видов-биоиндикаторов различаются.

Между тем следует помнить, что любой комплексный индекс усредняет общую величину загрязнения, так как избыток одного химического элемента может быть скомпенсирован тем, что содержание нескольких других не превышает пороговые значения. В частности, чем больше в величине ТЕРІ учтено металлов, концентрации которых не превосходят средние значения, тем ниже (и ближе к 1) получаемая расчётная степень загрязнения. Наличие всего одного вещества, концентрация которого существенно превышает нормативный показатель, может привести к неблагоприятной ситуации сообщества [Рисник и др., 2012] и к его перестройке.

При расчёте ТЕРІ в прибрежных водах полуострова Муравьёва-Амурского для нормализации концентраций нами были использованы пороговые значения фоновых концентраций металлов ($C_{\text{порог}} = \text{медиана} + 2 \text{ МАО}$) вместо их среднего значения в выборке (рис. 4).

Чтобы избежать компенсации избытка одних элементов, концентрации которых превосходили $C_{\text{порог}}$, другими элементами, значения которых не превышают пороговые, и получить реальный показатель загрязнения металлами макрофитов, мы рассчитали ТЕРІ-порог только с учётом элементов, значения которых выше $C_{\text{порог}}$ (рис. 4). Если содержание ни одного из металлов не превосходило пороговых концентраций, для расчёта ТЕРІ выбирали один элемент с концентрацией, максимально приближенной к пороговой.

В целом оценка степени загрязнения различных участков прибрежной зоны вокруг полуострова Муравьёва-Амурского с помощью интегрального коэффициента ТЕРІ-порог подтвердила слабое загрязнение тяжёлыми металлами (рис. 4). На половине станций отбора проб величина ТЕРІ-порог была меньше либо равна 1. На остальных участках значения индекса варьировали от 1,1 до 3,2, что было обусловлено поступлением металлов в прибрежную среду преимущественно в составе речных вод, впадающих в кутовые части Амурского и Уссурийского заливов. Максимальное загрязнение металлами вокруг полуострова Муравьёва-Амурского локализовано вблизи городской свалки, рекультивированной в 2011 г. (ТЕРІ-порог = 16).

Выводы. Согласно величинам коэффициента опасности загрязнения акватории отдельными элементами (K_O) и интегрального показателя загрязнения металлами водорослей (ТЕРІ-порог), в июле 2017 г. прибрежные воды вокруг города Владивостока были слабо загрязнены следовыми металлами. Локальная зона высокой степени загрязнения, сформированная за счёт поверхностного смыва поллютантов с территории полигона твёрдых бытовых отходов (ТБО) Владивостока (ТЕРІ-порог = 16), находится у восточного побережья полуострова Муравьёва-Амурского. Здесь из числа исследованных элементов Fe и Cu были основными загрязнителями макрофитов ($K_O > 80$), а Pb, Mn, Zn и Ni — сопутствующими. Содержание растворённых форм металлов в морской воде с этой станции превышало фоновые уровни, концентрация меди достигала 3 ПДК для рыбохозяйственных водоёмов. Содержание растворённых металлов в воде на других станциях в момент отбора в основном соответствовало фоновым значениям для залива Петра Великого Японского моря, кроме Zn.

Индекс ТЕРІ-порог на станциях, граничащих с полигоном ТБО к северу и югу, составил 2,4–2,8 из-за загрязнения Pb и Cu (2,7–12 K_O), а также Zn, Fe, Mn и Ni. Водоросли из вершин Уссурийского и Амурского залива обогащены Fe и Mn в связи с выносом металлов водами рек; ТЕРІ-порог — 1,7–3,0. В проливе Босфор Восточный отмечено повышенное содержание в макрофитах Fe (3–10 K_O), а также Mn, Cu, Zn и Ni (1–1,5 K_O), что обусловлено портовой деятельностью, судоходством и строительством; ТЕРІ-порог — 1,0–2,1.

При расчёте комплексного индекса загрязнения элементами (ТЕРІ-порог) учёт нормализации по $C_{\text{порог}}$ и включение только тех элементов, содержание которых равно пороговым величинам фоновых концентраций или превышает их, позволяют наиболее объективно оценить степень загрязнения акватории и избежать компенсации избытка одних элементов другими, значения которых не превосходят фоновые уровни.

В бурых водорослях (саргассумах) вокруг полуострова Муравьёва-Амурского найдены экстремально высокие концентрации Mn. В зелёных водорослях зарегистрированы значения Fe и Cu, превосходящие известные в литературе природные концентрации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ АААА-А16-116111610032-5).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Бурдин К. С., Золотухина Е. Ю. *Тяжёлые металлы в водных растениях (аккумуляция и токсичность)*. Москва : Диалог МГУ, 1998. 202 с. [Burdin K. S., Zolotukhina E. Yu. *Tyazhelye metally v vodnykh rasteniyakh (akkumulyatsiya i toksichnost')*. Moscow : Dialog MGU, 1998, 202 p. (in Russ.)]
2. *Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2017* / ред. А. Н. Коршенко. Москва : Наука, 2018. 220 с. [*Marine Water Pollution. Annual Report 2017* / A. Korshenko (Ed.). Moscow : Nauka, 2018, 220 p. (in Russ.)]
3. Коженкова С. И., Чернова Е. Н. Фоновые концентрации металлов в зелёной водоросли *Ulva lactuca* из северо-западной части Японского моря // *Геосистемы в Северо-Восточной Азии: территориальная организация и динамика* : материалы всероссийской научно-практической конференции, Владивосток, 20–21 апреля 2017 г. Владивосток : ТИГ ДВО РАН, 2017. С. 522–526. [Kozhenkova S. I., Chernova E. N. Background concentrations of metals in green alga *Ulva lactuca* of the north-western Sea of Japan. In: *Geosistemy v Severo-Vostochnoi Azii: territorial'naya organizatsiya i dinamika* : materialy vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, Vladivostok, 20–21 aprelya 2017 g. Vladivostok : TIG DVO RAN, 2017, pp. 522–526. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/zmrltf>
4. Лосев О. В. Содержание тяжёлых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях залива Угловой (залив Петра Великого, Японское море) // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2020. № 5 (213). С. 104–115. [Losev O. V. Heavy metals and petroleum hydrocarbons contents in bottom sediments of Uglovoy Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan). *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk*, 2020, no. 5 (213), pp. 104–115. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/umooak>
5. Лукашев Д. В. Метод расчёта фоновых концентраций тяжёлых металлов в мягких тканях двустворчатых моллюсков для оценки загрязнения р. Днепр // *Биология внутренних вод*. 2007. № 4. С. 97–106. [Lukashev D. V. The method of calculation of background concentrations of trace metals in freshwater mussel tissue for assessment of pollution in River Dnieper. *Biologiya vnutrennikh vod*, 2007, no. 4, pp. 97–106. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/ibkepb>
6. Мощенко А. В., Белан Т. А., Борисов Б. М., Лишавская Т. С., Севастьянов А. В. Современное загрязнение донных отложений и экологическое состояние макрозообентоса в прибрежной зоне Владивостока (залив Петра Великого Японского моря) // *Известия ТИНРО*. 2019. Т. 196. С. 155–181. [Moshchenko A. V., Belan T. A., Borisov B. M., Lishavskaya T. S., Sevastianov A. V. Modern contamination of bottom sediments and ecological state of macrozoobenthos in the coastal zone at Vladivostok (Peter the Great Bay, Japan Sea). *Izvestiya TINRO*, 2019, vol. 196, pp. 155–181. (in Russ.)]. <https://doi.org/10.26428/1606-9919-2019-196-155-181>
7. Петухов В. И., Петрова Е. А., Лосев О. В. Тяжёлые металлы и нефтепродукты в водах залива Угловой (Амурский залив, Японское море) в тёплый и холодный периоды года // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2018. № 1. С. 85–93. [Petukhov V. I., Petrova E. A., Losev O. V. Heavy metals and petroleum hydrocarbons in the waters of the Uglovoy Bay (the Amur Bay, the Sea of Japan) in the warm and cold seasons. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk*, 2018, no. 1, pp. 85–93.

- (in Russ.)). <https://elibrary.ru/yotixj>
8. Рисник Д. В., Беляев С. Д., Булгаков Н. Г., Левич А. П., Максимов В. Н., Машихин С. В., Милько Е. С., Фурсова П. В., Ростовцева Е. Л. Подходы к нормированию качества окружающей среды. Законодательные и научные основы существующих систем экологического нормирования // *Успехи современной биологии*. 2012. Т. 132, № 6. С. 531–550. [Risnik D. V., Belyaev S. D., Bulgakov N. G., Levich A. P., Maksimov V. N., Mamikhin S. V., Milko E. S., Fursova P. V., Rostovtseva E. L. Approaches to standardization of environment quality. Legislative and scientific foundations of current ecological normalization systems. *Uspekhi sovremennoi biologii*, 2012, vol. 132, no. 6, pp. 531–550. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/phgcmh>
 9. Савенко В. С. *Химический состав взвешенных наносов рек мира*. Москва : ГЕОС, 2006. 174 с. [Savenko V. S. *Chemical Composition of World River's Suspended Matter*. Moscow : GEOS, 2006, 174 p. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/qkgfwz>
 10. Симоконь М. В. Загрязнение донных отложений Уссурийского залива металлами и металлоидами // *Уссурийский залив: современное экологическое состояние, ресурсы и перспективы природопользования* : материалы международной научно-практической конференции, Владивосток, 29 ноября 2008 г. Владивосток : Изд-во Дальневосточного государственного университета, 2009. С. 35–38. [Simokon M. V. Zagryaznenie donnykh otlozhenii Ussuriiskogo zaliva metallami i metalloidami. In: *Ussuri Bay and Adjacent Water Areas Current Ecology, Resources and Prospects of Nature Management* : materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, Vladivostok, 29 noyabrya 2008 g. Vladivostok : Izd-vo Dal'nevostochnogo gosudarstvennogo universiteta, 2009, pp. 35–38. (in Russ.)]
 11. Христофорова Н. К. *Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжёлыми металлами*. Ленинград : Наука, 1989. 192 с. [Khristoforova N. K. *Bioindikatsiya i monitoring zagryazneniya morskikh vod tyazhelymi metallami*. Leningrad : Nauka, 1989, 192 p. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/zsyzlv>
 12. Шулькин В. М. *Металлы в экосистемах морских мелководий*. Владивосток : Дальнаука, 2004. 279 с. [Shulkin V. M. *Metally v ekosistemakh morskikh melkovodii*. Vladivostok : Dal'nauka, 2004, 279 p. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/qkmzkl>
 13. Шулькин В. М. Сравнительная оценка аэраль-ного и флювиального поступления вещества в морские экосистемы (на примере Японского моря) // *География и природные ресурсы*. 2012. № 2. С. 135–140. [Shul'kin V. M. Comparative assessment of the aerial and fluvial inputs of matter into marine ecosystems. *Geografiya i prirodnnye resursy*, 2012, no. 2, pp. 135–140. (in Russ.)]. <https://elibrary.ru/ozpnyx>
 14. Aboal J. R., Pacín C., García-Seoane R., Varela Z., González A. G., Fernández J. A. Global decrease in heavy metal concentrations in brown algae in the last 90 years. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, vol. 445, art. no. 130511 (14 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130511>
 15. Belcheva N., Istomina A., Dovzhenko N., Lishavskaya T., Chelomin V. Using heavy metal content and lipid peroxidation indicators in the tissues of the mussel *Crenomytilus grayanus* for pollution assessment after marine environmental remediation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, vol. 95, iss. 4, pp. 481–487. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1624-3>
 16. Bryan G. W., Hummerstone L. G. Brown seaweed as an indicator of heavy metals in estuaries in south-west England. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 1973, vol. 53, iss. 3, pp. 705–720. <https://doi.org/10.1017/S0025315400058902>
 17. Cantillo A. Y. Comparison of results of Mussel Watch programs of the United States and France with worldwide Mussel Watch studies. *Marine Pollution Bulletin*, 1998, vol. 36, iss. 9, pp. 712–717. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00049-6)
 18. Chalkley R., Child F., Al-Thaqafi K., Dean A. P., White K. N., Pittman J. K. Macroalgae as spatial and temporal bioindicators of coastal metal pollution following remediation and diversion of acid mine drainage. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, vol. 182, art. no. 109458 (10 p.). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109458>
 19. Chernova E. N. Determination of the background ranges of trace metals in the brown alga *Sargassum pallidum* from the Northwestern Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology*, 2012, vol. 40, iss. 3, pp. 267–274. <https://doi.org/10.1134/S1063074012030030>

20. Chernova E. N., Kozhenkova S. I. Determination of threshold concentrations of metals in indicator algae of coastal waters in the northwest Sea of Japan. *Oceanology*, 2016, vol. 56, iss. 3, pp. 363–371. <https://doi.org/10.1134/S0001437016030024>
21. Chernova E. N., Shulkin V. M. Concentrations of metals in the environment and in algae: The bioaccumulation factor. *Russian Journal of Marine Biology*, 2019, vol. 45, iss. 3, pp. 191–201. <https://doi.org/10.1134/S1063074019030027>
22. Kozhenkova S. I., Chernova E. N., Shulkin V. M. Microelement composition of the green alga *Ulva fenestrata* from Peter the Great Bay, Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology*, 2006, vol. 32, iss. 5, pp. 289–296. <https://doi.org/10.1134/S106307400605004X>
23. Kozhenkova S. I., Khristoforova N. K., Chernova E. N., Kobzar A. D. Long-term biomonitoring of heavy metal pollution of Ussuri Bay, Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology*, 2021, vol. 47, iss. 4, pp. 256–264. <https://doi.org/10.1134/S106307402104009X>
24. Malea P., Kevrekidis T. Trace element patterns in marine macroalgae. *Science of the Total Environment*, 2014, vol. 494–495, pp. 144–157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.134>
25. Malinovskaya T. M., Khristoforova N. K. Characterization of coastal waters of the South Kuril Islands by the trace element content of indicator organisms. *Russian Journal of Marine Biology*, 1997, vol. 23, iss. 4, pp. 212–218. <https://elibrary.ru/ldzuqj>
26. Moreda-Piñeiro A., Marcos A., Fisher A., Hill S. J. Evaluation of the effect of data pre-treatment procedures on classical pattern recognition and principal components analysis: A case study for the geographical classification of tea. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, vol. 3, iss. 4, pp. 352–360. <https://doi.org/10.1039/b103658k>
27. Obluchinskaya E. D., Aleshina E. G., Matishov D. G. Comparative assessment of the metal load in the bays and inlets of Murmansk coast by the Metal Pollution Index. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 448, iss. 2, pp. 236–239. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13020153>
28. Pan Y., Wernberg T., de Bettignies T., Holmer M., Li K., Wu J., Lin F., Yu Y., Xu J., Zhou C., Huang Z., Xiao X. Screening of seaweeds in the East China Sea as potential bio-monitors of heavy metals. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, iss. 17, pp. 16640–16651. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1612-3>
29. Rainbow P. S. Mining-contaminated estuaries of Cornwall – field research laboratories for trace metal ecotoxicology. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 2020, vol. 100, iss. 2, pp. 195–210. <https://doi.org/10.1017/S002531541900122X>
30. Rainbow P. S., Phillips D. J. H. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, 1993, vol. 26, iss. 11, pp. 593–601. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90497-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90497-8)
31. Reimann C., Filzmoser P., Garrett R. G. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 2005, vol. 346, iss. 1–3, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>
32. Richir J., Gobert S. A reassessment of the use of *Posidonia oceanica* and *Mytilus galloprovincialis* to biomonitor the coastal pollution of trace elements: New tools and tips. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, vol. 89, iss. 1–2, pp. 390–406. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.030>
33. Sánchez-Quiles D., Marbà N., Tovar-Sánchez A. Trace metal accumulation in marine macrophytes: Hotspots of coastal contamination worldwide. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 576, pp. 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.144>
34. Scanes P. R., Roach A. C. Determining natural ‘background’ concentrations of trace metals in oysters from New South Wales, Australia. *Environmental Pollution*, 1999, vol. 105, iss. 3, pp. 437–446. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00030-5)
35. Shul'kin V. M., Chernova E. N., Khristoforova N. K., Kozhenkova S. I. Effect of mining activities on the chemistry of aquatic ecosystem components. *Water Resources*, 2015, vol. 42, iss. 7, pp. 843–853. <https://doi.org/10.1134/S009780781507012X>
36. Shul'kin V. M., Kachur A. N., Kozhenkova S. I. Environmental objectives and indicators of the state of marine and coastal zones in the Northwest Pacific region. *Geography and Natural Resources*, 2017, vol. 38, iss. 1, pp. 52–59. <https://doi.org/10.1134/S1875372817010073>

37. Shulkin V. M., Orlova T. Yu., Shevchenko O. G., Stonik I. V. The effect of river runoff and phytoplankton production on the seasonal variation of the chemical composition of coastal waters of the Amursky Bay, Sea of Japan. *Russian Journal of Marine Biology*, 2013, vol. 39, iss. 3, pp. 197–207. <https://doi.org/10.1134/S1063074013030115>
38. Suresh Kumar K., Ganesan K., Subba Rao P. V. Phycoremediation of heavy metals by the three-color forms of *Kappaphycus alvarezii*. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 143, iss. 1–2, pp. 590–592. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.061>
39. Usero J., González-Regalado E., Gracia I. Trace metals in the bivalve mollusc *Chamelea gallina* from the Atlantic coast of southern Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, vol. 32, iss. 3, pp. 305–310. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00209-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00209-6)
40. Vashchenko M. A., Zhadan P. M., Almyashova T. N., Kovalyova A. L., Slinko E. N. Assessment of the contamination level of bottom sediments of Amursky Bay (Sea of Japan) and their potential toxicity. *Russian Journal of Marine Biology*, 2010, vol. 36, iss. 5, pp. 359–366. <https://doi.org/10.1134/S1063074010050056>
41. Wang W.-X., Dei R. C. H. Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae. *Marine Biology*, 1999, vol. 135, iss. 1, pp. 11–23. <https://doi.org/10.1007/s002270050596>
42. Yakubov M. R., Sinyashin K. O., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Borisova Yu. Yu. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, iss. 10, pp. 849–854. <https://doi.org/10.1134/S096554411710019X>

ASSESSMENT OF HEAVY METAL POLLUTION OF COASTAL WATERS OFF THE MURAVYOV-AMURSKY PENINSULA USING ALGAE AS BIOINDICATORS

E. Chernova^{1,2} and S. Kozhenkova¹

¹Pacific Geographical Institute FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

²Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation

E-mail: elena@tigdvo.ru

Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, and Ni concentrations were measured in brown algae [*Sargassum miyabei* Yendo and *S. pallidum* (Turner) C. Agardh] and green algae [*Blidingia minima* (Nägeli ex Kützling) Kylin, *Ulva lactuca* Linnaeus, and *U. linza* Linnaeus] sampled in July 2017 in coastal waters off the city of Vladivostok, Muravyov-Amursky Peninsula, Sea of Japan. Heavy metal concentrations in algae were determined by atomic absorption spectroscopy after thalli mineralization with nitric acid. Dissolved trace elements in seawater were measured by ultrafiltration of water samples and CHCl₃-DDTK-Na method. The degree of pollution in various areas of the coastal zone was assessed applying the hazard coefficient for algae (K_H). It was calculated as the ratio of metal concentration in an alga to the upper threshold level of background concentrations of the element. Also, integral Trace Element Pollution Index (TEPI-threshold) was applied using $K_H \geq 1$. Coastal waters off Vladivostok were slightly polluted by heavy metals. At stations located north and south from a solid waste landfill, TEPI-threshold was 2.4–2.8 due to pollution by Pb and Cu (2.7–12 $C_{\text{threshold}}$), as well as Zn, Fe, Mn, and Ni. Algae from upper areas of the Amur and Ussuri bays were Fe- and Mn-enriched because of river discharge; TEPI-threshold was 1.7–3.0. Macrophytes of the Eastern Bosphorus Strait were polluted by Fe (3–10 $C_{\text{threshold}}$), as well as Mn, Cu, Zn, and Ni (1–1.5 $C_{\text{threshold}}$), which results from port activities, shipping, and construction of bridges; TEPI-threshold was 1.0–2.1. Off the eastern coast of the Muravyov-Amursky Peninsula, there was a local zone of high-degree pollution formed due to rainwater drainage from the reclaimed solid waste landfill in Vladivostok; TEPI-threshold was 16. Out of heavy metals studied, Fe and Cu were main pollutants at this station ($K_H > 80$ in algae), while Pb, Mn, Zn, and Ni were co-pollutants. In seawater at this station, concentrations of dissolved elements exceeded the background levels, and pollution by Cu was equal to 3MPL for fishery reservoirs.

Keywords: heavy metals, brown algae, green algae, Amur Bay, Ussuri Bay, Peter the Great Bay, Muravyov-Amursky Peninsula, Sea of Japan