

Е.Н. ЧЕРНОВА, Е.В. ЛЫСЕНКО

Биомониторинг тяжелых металлов на южном участке Дальневосточного морского заповедника

В 2015 г. изучено содержание металлов в саргассумах южного участка Дальневосточного морского биосферного заповедника. Металлы в макрофитах содержатся в основном в концентрациях фонового диапазона. Долговременные наблюдения за макрофитами (1987, 1996, 1998, 2008 и 2015 гг.) показали, что в настоящее время концентрации Cu, Zn, Cd в водорослях снижаются по сравнению с 1996–1998 гг., вероятно, в связи с динамикой глобального аэриального переноса загрязняющих веществ.

Ключевые слова: саргассум бледный, *Sargassum pallidum*, саргассум Миябе, *Sargassum miyabei*, биоиндикаторы, тяжелые металлы.

Biomonitoring of heavy metals in the southern sector of the Far Eastern Marine Reserve. E.N. CHERNOVA^{1,2}, E.V. LYSENKO¹ (¹Pacific Geographical Institute, FEB RAS, Vladivostok, ²Far Eastern Federal University, Vladivostok).

The metals content in Sargassum from the southern area of the Far Eastern Marine Biosphere Reserve in 2015 were studied. Metals in macrophytes are found mainly in concentrations of the background range. Long-term observations of macrophytes (1987, 1996, 1998, 2008 and 2015) have shown that Cu, Zn, Cd concentrations in algae are currently decreasing compared to the period 1996–1998, probably due to the dynamics of global air transport of pollutants.

Key words: Sargassum pallidum, Sargassum miyabei, bioindicators, trace metals.

Введение

Тяжелые металлы – один из наиболее приоритетных для мониторинга классов загрязняющих веществ морской среды. Их поступление в среду связано как с природными, так и с антропогенными источниками. Природные источники металлов формируют геохимический фон территории или акватории, в том числе и биогеохимические особенности их накопления организмами. Многие элементы выполняют в организмах важные функции, поэтому их концентрирование связано с биологическими потребностями, причем в фоновых условиях именно биологические потребности определяют концентрации элементов в водных организмах [8].

Определение характеристик геохимического фона территорий и акваторий и мониторинг его изменения во времени в связи с глобальными изменениями климата и флуктуациями антропогенного воздействия являются важной народнохозяйственной задачей. Вследствие удаленности акватории Дальневосточного морского заповедника от антропогенных источников загрязнения микроэлементный состав массовых видов организмов-биоиндикаторов (моллюски и водоросли) изучался периодически начиная с 1979 г. [7] с целью

ЧЕРНОВА Елена Николаевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, доцент (Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), *ЛЫСЕНКО Евгения Валерьевна – кандидат географических наук, научный сотрудник (Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: lysenko_tig@mail.ru

определить фоновые концентрации тяжелых металлов в акватории заповедника и отслеживать глобальные тренды изменения окружающей среды.

Цель данной работы – по содержанию тяжелых металлов в бурых водорослях оценить современное экологическое состояние прибрежных вод южного участка Дальневосточного морского заповедника (ДВМЗ – филиал Национального научного центра морской биологии ДВО РАН), а также выявить долговременные изменения регионального фонового уровня тяжелых металлов.

Материалы и методы исследований

Сборы водорослей были осуществлены в июле 2015 г. в прибрежных водах материковой части южного участка ДВМЗ. Водоросли были собраны в четырех зонах: 1 – бухта Сивучья, мыс Островок Фальшивый; 2 – бухта Калевала, мыс Сулова; 3 – бухта Пемзюва, мыс Острено; 4 – бухта Западная, о-в Фуругельма (рис. 1). С одного места отбиралось 3–5 экз. каждого вида водорослей – *Sargassum miyabei* (саргассум Миябе) и *S. pallidum* (саргассум бледный). Талломы водорослей отмывались от взвеси морской водой, очищались от эпифитов, из них составлялась объединенная проба, которая высушивалась при температуре 85 °С до воздушно-сухого состояния. Далее пробы гомогенизировались, навески проб минерализовались азотной кислотой марки ОС. Ч. в трех повторностях. Концентрации металлов определяли в лаборатории геохимии Тихоокеанского института географии ДВО РАН атомно-абсорбционным методом на приборе Shimadzu AA-6800: Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni – в пламенном, Pb – в беспламенном варианте. Для оценки корректности определения использовались стандартные образцы листа березы (ЛБ-1 ГСО 8923-2007) с известными концентрациями металлов. Ошибка определения Mn, Cu, Zn, Pb – 3–12 %; Fe, Ni, Cd – 16–20 %. Концентрации металлов приведены в табл. 1.

В качестве критерия разделения прибрежных вод на чистые и загрязненные металлами использовали пороговые концентрации металлов в выборках саргассумов, рассчитанные

как медиана выборки плюс медиана абсолютных отклонений от медианы [11, 16] по данным 1987–2003 гг. [10] и уточненные по данным 2008–2017 гг. [9]. Для всех элементов пороговой концентрацией считались их более высокие значения, кроме свинца, для которого порог был корректно рассчитан только по выборке данных за 2008–2017 гг. Для сравнительной оценки полученных данных с пороговыми были рассчитаны коэффициенты превышения пороговых концентраций металлов ($C_x / C_{\text{порог}}$).

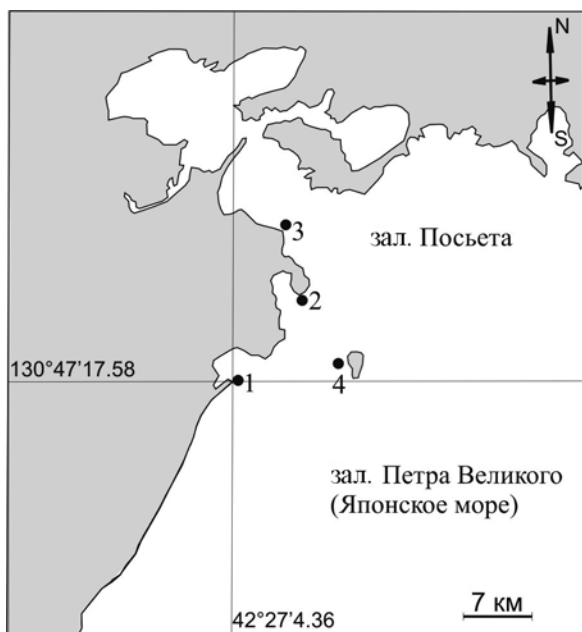


Рис. 1. Карта-схема района исследований: 1 – бухта Сивучья, мыс Островок Фальшивый; 2 – бухта Калевала, мыс Сулова; 3 – бухта Пемзюва, мыс Острено; 4 – бухта Западная, о-в Фуругельма

Результаты и обсуждение

Водоросли являются концентраторами химических элементов, в частности металлов, и концентрация металлов в их талломах представляет собой интегральную

оценку загрязнения металлами морской среды. Степень интегрирования зависит от скорости накопления и выведения элементов, количества молекул-мишеней в их составе и типа связи металла с этими молекулами [15, 18].

Фоновые концентрации металлов в водорослях отражают природный диапазон – от наименьших, физиологически необходимых для растений концентраций до медианы, от медианы до пороговой величины (Med+2MAO) [10, 11]. Такой диапазон концентраций в водорослях наблюдается в прибрежных водах с фоновыми условиями [8].

В 2015 г. в водорослях заповедника содержание Fe, Mn, а также Cu, Zn и Pb было ниже медианных концентраций (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в прибрежных водах, где растут водоросли, концентрации данных элементов находятся на уровне природного фона [8, 14]. Концентрации Cd и Ni в макрофитах заповедника выше медианы, хотя и не превышают порогового уровня.

Таблица 1

Концентрации металлов (мкг/г сухой массы) в водорослях из южного участка ДВМЗ и пороговые концентрации (Med+2MAO [10])

Станция, год	Cu	Mn	Fe	Zn	Pb	Cd	Ni
<i>Sargassum pallidum</i>							
Med+2MAO							
2008–2017 гг.	3,6 (2,2)	174 (64)	699 (356)	18,4 (11,8)	1,1 (0,46)	2,8 (1,8)	7,0 (5,4)
1987–2003 гг.	3,9	455	672	23,8	5,5	3,8	1,7
Бухта Калевала							
Кут, 2003 г.	1,0 ± 0,1	14,9 ± 0,5	133 ± 6	5,1 ± 1,0	–	1,3 ± 0,7	1,1 ± 0,3
Мыс Суслова, 2015 г.	1,1 ± 0,1	10,0 ± 1,0	137 ± 24	5,8 ± 0,9	0,06 ± 0,01	2,6 ± 0,07	4,6 ± 0,2
Бухта Пемзовая, мыс Острено							
2015 г.	1,6 ± 0,1	40,0 ± 0,6	474 ± 22	8,2 ± 1,7	0,2 ± 0,1	2,9 ± 0,2	6,4 ± 0,3
Бухта Сивучья, мыс Островок Фальшивый							
1987 г.	2,1	103	127	12,4	–	1,7	1,4
1996 г. [5]	3,6	300	347	21,9	–	3,1	6,4
1998 г. [5]	4,2 ± 1,0	53,5 ± 3,5	233 ± 19	20,1 ± 1,7	–	3,6 ± 0,04	–
2008 г.	1,8 ± 0,03	49,1 ± 2,1	97,4 ± 2,9	10,5 ± 0,14	–	1,1 ± 0,04	1,0 ± 0,1
2015 г.	1,2 ± 0,2	11,2 ± 3,8	315 ± 103	5,2 ± 0,8	0,12 ± 0,01	2,4 ± 0,2	5,0 ± 0,7
2016 г. [4]	2,0 ± 0,2	–	186 ± 20	14,9 ± 0,2	1,1 ± 0,06	2,9 ± 0,03	6,2 ± 0,1
<i>Sargassum miyabei</i>							
Med+2MAO							
2008–2017 гг.	5,8 (3,5)	329 (119)	879 (467)	26,4 (17,0)	1,8 (0,8)	3,7 (2,1)	8,2 (5,2)
1987–2003 гг.	4,7	714	746	23,9	3,8	2,9	3,6
Бухта Западная, о-в Фуругельма							
1996 г. [5]	3,9	14,4	68	20,5	–	3,8	5,2
2015 г.	2,2 ± 0,2	19,7 ± 1,3	308 ± 29	10,4 ± 0,4	0,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2	7,0 ± 0,3

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены уточненные пороговые концентрации, в скобках – медианные значения, прочерк – нет данных.

Основными источниками поступления металлов в морскую среду являются речной сток и атмосферные выпадения [12]. Как было рассчитано В.М. Шулькиным для зал. Петра Великого, площади доминирования в поступлении Fe и Mn с речным стоком относительно атмосферных выпадений максимальны в Амурском заливе, где они равны площади всего залива, однако для поступления Cu площадь доминирования речного стока даже

в Амурском заливе не превышает 20 % от общей площади акватории [12]. На побережье Дальневосточного морского заповедника отсутствуют крупные водотоки. Соответственно, атмосферные выпадения на его акватории как источники химических веществ будут доминировать над речным стоком. Так, в зал. Петра Великого в целом площадь резкого доминирования речного стока для растворенных форм Fe и Mn составляет соответственно 46 и 30 % от общей площади залива. Для Cu зона доминирования речного стока не превышает 3–4 %, а для Zn, Pb, Cd – 1–2 % [12]. Атмосферный перенос – основной источник загрязнения не только металлами (Cd, Pb), но и пылью, оксидами серы и азота (SO₂, NO₂) [17]. Cd и, возможно, Ni вместе с другими загрязняющими веществами поступают с трансграничным атмосферным переносом, поскольку над территорией заповедника преобладает летний вынос воздушных масс из урбанизированных районов центрального Китая и Японии (с юго-запада и юго-востока) [4–6]. Этим объясняется то, что концентрации Cd и Ni в макрофитах заповедника выше их медианных значений. Повышенные концентрации Ni, возможно, связаны также с близостью заповедника к судоходным трассам (на морских судах используется топливо, содержащее этот элемент) [4]. О северо-восточном переносе загрязняющих веществ стока р. Туманной на акваторию южного участка заповедника с дрейфовыми течениями при сильных ветрах южных румбов неоднократно сообщали в своих публикациях Н.И. Григорьева и А.В. Мощенко [1]. В то же время преобладание направленного на юг Приморского течения вызывает перенос речного стока р. Туманной к берегам Корейского полуострова и ограничивает влияние реки на прибрежные воды российской акватории [13].

Содержания металлов в водорослях-индикаторах из прибрежных вод заповедника, определяемые в течение нескольких десятилетий (1987–2016 гг.), не выходят из фонового диапазона (табл. 1, рис. 2, 3). В фоновых условиях концентрации металлов в организмах зависят главным образом от физиологических потребностей в микроэлементах [8]. Поэтому делать выводы о росте или снижении концентраций металлов в среде заповедника на основании данных по водорослям следует осторожно. Тем не менее именно мониторинг фоновых районов позволяет наблюдать за изменениями глобального уровня загрязнения [6].

В работе С.И. Коженковой и Н.К. Христофоровой [5] показано, что в водорослях заповедника в 1996 и 1998 гг. содержание металлов, в частности Zn, Cd, Ni, было выше по сравнению с 1987 г. По мнению авторов, это было связано с интенсивным антропогенным влиянием на заповедные воды и всю акваторию северо-западной части Японского моря в этот период глобальных атмосферного и водного переносов, преимущественно

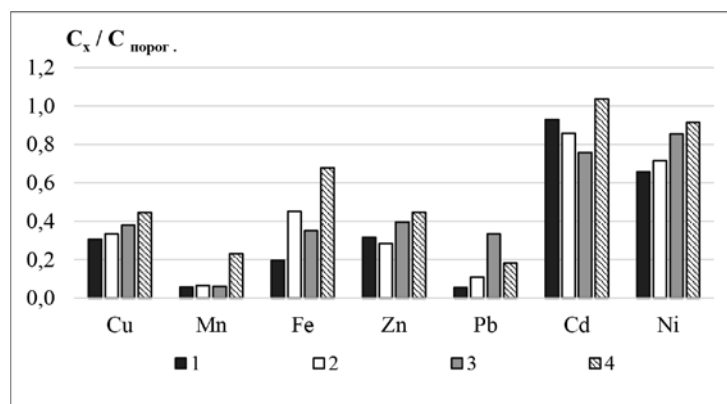


Рис. 2. Коэффициенты превышения пороговых концентраций металлов ($C_x / C_{\text{порог}}$) в саргассумах южного участка Дальневосточного морского заповедника в 2015 г. 1–4 – места сбора водорослей: 1 – бухта Калевала, мыс Сулова; 2 – бухта Сивучья, мыс Островок Фальшивый; 3 – бухта Западная, о-в Фуругельма; 4 – бухта Пемзоява, мыс Острено

с юго-запада, т.е. со стороны активно развивающихся и значительно более населенных, чем российский Дальний Восток, Китая и Южной Кореи.

В саргассуме бледном из прибрежных вод у мыса Островок Фальшивый и в саргассуме Миябе из прибрежных вод о-ва Фуругельма в 2008 и 2015 гг. снова наблюдается снижение концентраций Cu, Zn и Cd по сравнению с 1996–1998 гг. (табл. 1), тогда как содержание Ni несколько повысилось (рис. 3). За период с 1997 по 2016 г. на приграничных территориях стран, граничащих с российским Дальним Востоком, выросли численность и плотность населения, увеличился также валовый внутренний продукт как в целом, так и на душу населения (табл. 2). В то же время с 1997 по 2005 г. загрязнение SO₂ воздушной среды в Китае существенно снизилось – с 0,12 до 0,05 ppm, загрязнение оксидами азота осталось на прежнем уровне [17]. В атмосфере Южной Кореи концентрации оксидов серы и азота в этот период практически не изменились [17]. Снижение содержания оксидов серы в атмосфере Китая позволяет предположить уменьшение агрессивности атмосферных осадков, сформировавшихся на его территории, а затем выпавших на акватории заповедника.

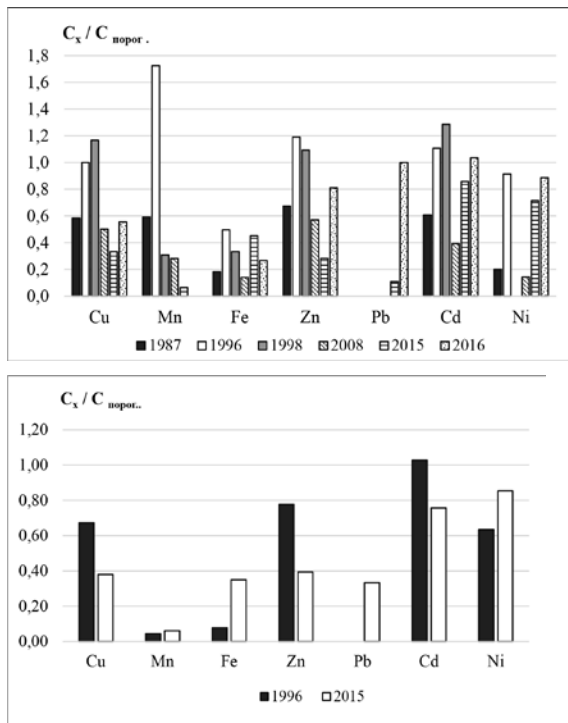


Рис. 3. Коэффициенты превышения пороговых концентраций металлов ($C_x / C_{\text{порог}}$) в водорослях южного участка Дальневосточного морского заповедника в 1987–2016 гг.

a – значения коэффициента для *S. pallidum* (бухта Сивучья, мыс Островок Фальшивый); *б* – значения коэффициента для *S. miyabei* (бухта Западная, о-в Фуругельма)

Таблица 2

Главные социально-экономические показатели стран NOWPAP (северо-западного побережья Тихого океана) в 2002–2012 гг. [17]

Страна	Население, млн чел.		Плотность, чел./км ²		ВВП, 10 ⁶ USD		ВВП на душу населения, USD	
	2002 г.	2012 г.	2002 г.	2012 г.	2002 г.	2012 г.	2002 г.	2012 г.
Китай (провинции Хэйлунцзян, Цзилинь, Ляонинь, Шаньдун и Цзянсу)	272,6	285,4	261	273	473 048	2 512 230	1641	8802
Япония (Хоккайдо и префектуры западного побережья Хонсю и Кюсю)	34,4	33,6	195	191	527 435	779 704*	15 340	23 183*
Южная Корея	46,1	51,8	478	518	457 200	1 147 490	9446	22 708
Россия (прибрежные районы Приморского и Хабаровского краев, о-в Сахалин)	1,4	1,3	14	13	1611	3437**	1118	2882**

* Данные за 2010 г.

** Данные за 2011 г.

Влияние на акваторию Дальневосточного морского заповедника северного переноса вод и воздушных масс с территории Приморского края наблюдается в основном зимой. С 1995 по 2016 г. на фоне повышения ВВП региона (табл. 2) загрязнение атмосферы снизилось благодаря уменьшению количества загрязняющих веществ от стационарных источников (с 245 до 186 тыс. т/год, в том числе оксида серы с 83,8 до 53,3 тыс. т/год). Снижился объем сточных вод (с 686 до 448 млн м³), в том числе сбрасываемых без очистки в воды Японского моря (с 393 до 276 млн м³) [2, 3].

Усиление природоохранной деятельности в XXI столетии как в России, так и в странах ближнего зарубежья (Китае, Южной и Северной Корее, Японии), вероятно, привело к сокращению трансграничных потоков загрязняющих веществ, в результате чего фоновые концентрации в макрофитах прибрежной зоны вернулись к исходным, физиологически необходимым диапазонам значений.

Выводы

Металлы в макрофитах из прибрежных вод южного участка Дальневосточного морского заповедника содержатся в основном в концентрациях фонового диапазона. Долговременные наблюдения за микроэлементным составом макрофитов (1987, 1996, 1998, 2008 и 2015 гг.) показали, что в последние годы концентрации Cu, Zn, Cd в водорослях снижаются. Это связано, вероятно, с динамикой глобального, в основном аэриального, переноса загрязняющих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьева Н.И., Мощенко А.В. Водный перенос и гидрологические условия акватории к северу от устья реки Туманной // Вестн. ДВО РАН. 1998. № 1. С. 7–11.
2. Доклад об экологической ситуации в Приморском крае в 2016 году / Администрация Приморского края // Примор. газета. 2017. 30 июня, № 74 (1412).
3. Доклад о состоянии окружающей и природной среды Приморского края в 1995 году / Приморский краевой комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов. Владивосток, 1996. 174 с.
4. Кобзарь А.Д., Христофорова Н.К. Оценка экологического состояния залива Посыета (Японское море) по содержанию тяжелых металлов в бурых водорослях-макрофитах // Самар. науч. вестн. 2017. Т. 6, № 2 (19). С. 91–95.
5. Коженкова С.И., Христофорова Н.К. Биомониторинг содержания тяжелых металлов в морских прибрежных водах юго-западной части залива Петра Великого с использованием бурых водорослей // Экологическое состояние и биота юго-западной части залива Петра Великого и устья реки Туманной. Т. 3. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 33–41.
6. Кондратьев И.И. Трансграничный атмосферный перенос аэрозоля и кислотных осадков на Дальний Восток России. Владивосток: Дальнаука, 2014. 300 с.
7. Христофорова Н.К., Богданова Н.Н., Толстова Л.М. Металлы в составе тихоокеанских саргассовых водорослей в связи с проблемой мониторинга загрязнения вод // Океанология. 1983. Т. 23, № 2. С. 270–275.
8. Чернова Е.Н., Шулькин В.М. Концентрация металлов в воде и в водорослях: биоаккумуляционный фактор // Биол. моря. 2019. № 4. С. 191–201.
9. 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: материалы Всерос. науч. конф. с международным участием, посвященной 20-летию Международной кафедры ЮНЕСКО «Морская экология» ДВФУ. Владивосток, 8–10 ноября 2018 г. Владивосток, 2018. С. 126–128.
10. 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. 1–10.
11. 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.
12. Шулькин В.М., Орлова Т.Ю., Шевченко О.Г., Стоник И.Г. Влияние речного стока и продукции фитопланктона на сезонную изменчивость химического состава прибрежных вод Амурского залива Японского моря // Биол. моря. 2013. Т. 39, № 3. С. 202–212.

13. 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 / под ред. Н.К. Христофоровой. Владивосток: ДВФУ, 2012. С. 252–287.
14. Шулькин В.М. Сравнительная оценка аэриального и флювиального поступления вещества в морские экосистемы (на примере Японского моря) // География и природные ресурсы. 2012. № 2. С. 135–140.
15. Baumann H.A., Morrison L., Stengel D.B. Metal accumulation and toxicity measured by PAM-chlorophyll fluorescence in seven species of marine macroalgae // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2009. Vol. 72. P. 1063–1075.
16. Reinmann C., Filzmoser P., Garrett R.G. Background and threshold critical comparison of methods of determination // *Sci. Total Environ.* 2005. Vol. 346. P. 1–16.
17. State of the marine environment report for the NOWPAP region (SOMER 2) / eds V.M. Shulkin, A.N. Kachur. Vladivostok: PGI FEB RAS, 2014. 140 p.
18. Wang W.X., Dei R.C.H. Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae // *Mar. Biol.* 1999. Vol. 135. P. 11–23.