

О.В. ЛОСЕВ

## Содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях залива Углового (залив Петра Великого, Японское море)

*Проведен анализ содержания тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях зал. Углового. В феврале 2016 г. определено высокое загрязнение тяжелыми металлами и нефтепродуктами донных отложений северной части залива. Загрязненность донных отложений залива в это время имела высокую вероятность токсичного влияния на гидробионты. С 30 на 31 августа 2016 г. на Южное Приморье обрушился тайфун Лайонрок, который сопровождался обильными осадками и наводком, что привело к коренному изменению загрязненности донных отложений в зал. Угловом. В сентябре 2016 г. накопление загрязняющих веществ установлено в горле залива, в районе устьев загрязненных рек и на участке распространения устричников. По результатам исследования донных отложений, проведенных осенью 2016 г. и зимой 2017 г., сделан вывод о значительном снижении потенциальной токсичности биотопа зал. Углового.*

*Ключевые слова: тяжелые металлы, нефтепродукты, токсичность, коэффициент обогащения, индекс экологического риска.*

**Heavy metals and petroleum hydrocarbons contents in bottom sediments of Uglovoy Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan).** O.V. LOSEV (Far Eastern Interregional Department of the Federal Service for Supervision of Natural Resources, Vladivostok).

*Analysis of heavy metals and oil products content in bottom sediments of Uglovoy Bay was carried out. In February 2016, high contamination of bottom sediments with heavy metals and oil products was determined in the northern part of the Bay. At this time contamination of bottom sediments of the Uglovoy Bay had a high probability of toxicity to hydrobionts. Content pollutants in the bottom sediments in Uglovoy Bay decreased radically, after typhoon Lionrock followed by a heavy rainfall and flood in the south coast of Primorye from 30 to 31 August 2016. In the throat of the Bay, around the mouth of polluted rivers and at the oyster distribution site the accumulation of pollutants was determined in September 2016. According to the data of the sampling of bottom sediments in autumn 2016 and winter 2017 the potential toxicity of the biotope of the Bay decreased radically.*

*Key words: heavy metals, oil products, toxicity, enrichment factor, ecological risk index.*

### Введение

Амурский залив – акватория второго порядка в зал. Петра Великого, занимающая особое положение как бассейн с высокой продуктивностью ценных промысловых видов. Северная часть залива характеризуется эстуарными условиями осолонения, сложной береговой линией на обширном мелководье с полузакрытыми заводями и лагунами, банками и песчаными косами – благоприятное место для обитания двустворчатых моллюсков. Кроме того, береговая линия, образуемая островами, косами и барами, способствует формированию неоднородных гидрологических условий, что нашло отражение

---

ЛОСЕВ Олег Валерьевич – ведущий специалист-эксперт (Дальневосточное межрегиональное управление Федеральной службы по надзору в сфере природопользования, Владивосток). E-mail: ranealarik@mail.ru

в седиментогенезе залива. Материковый сток в Амурском заливе играет ключевую роль в накоплении донных осадков, главным образом благодаря стоку р. Раздольная. Скорость осадконакопления для центральной части залива составляет 7 мм/год [2].

Главная причина вариации внутригодового стока рек, впадающих в Амурский залив, – муссонный климат. Периодический выход тропических тайфунов в водосборный бассейн зал. Петра Великого является главной чертой климата этой территории. В это время наблюдаются сильные дожди, ураганные ветры, штормы с формированием нагонных волн и паводком на реках. Влияние паводков может проследиваться в течение последующих 1,5–2 мес. с постепенным ослаблением такого воздействия [11]. Приход тайфуна в шельфовую зону сопровождается изменением в режиме седиментации: количество взвеси, выносимое реками, увеличивается многократно.

В настоящей работе исследуется загрязнение донных отложений (ДО) зал. Углогового, расположенного в северо-восточной части Амурского залива и соединенного с его кутом через узкое горло, сформированное п-овом Де-Фриза, далеко выступающим в море. Такая конфигурация береговой линии и образует собственно зал. Угловой (основная часть) и его горло (пролив). В геоморфологическом строении дна залива выделяется мелководная северная часть и горло залива. По данным лоции, в основной части залива преобладающая глубина составляет 1,0–1,5 м, вблизи берега 0,5–1,0 м, в горле залива наблюдается резкое углубление от 4 до 6 м. Дно залива очень неоднородное: в местах распространения устричных банок и песчаных кос фиксируются поднятие дна и уменьшение глубины.

Накопление загрязняющих веществ в ДО связано с размерностью частиц, и ключевое значение в этом случае приобретают условия накопления терригенного материала. Взвешенный материал накапливается главным образом в седиментационных ловушках [16]. На этих участках морской акватории происходит ослабление наносодвижущей способности течений и волнения. Так, большая скорость накопления глинистого материала отмечается у берегов курортной местности Садгород и у п-ова Де-Фриза (горло залива)<sup>1</sup>. Кроме того, в работе [11] указывается, что осадочный материал накапливается у входа в зал. Угловой, напротив бухты Бражникова и в мористой части Амурского залива, где формируются песчано-галечные косы с большой примесью створок устриц и органических останков. Осаждение терригенного материала здесь происходит в результате изменения глубины (4–6 м), сказывается также влияние входящего из Амурского залива течения.

Донные осадки зал. Углогового представлены глинистыми илами (серые и черные илы, часто с запахом сероводорода), ракушечником, реже песком с галькой и смешанными грунтами [11]. Распределение ДО в заливе подчиняется общей схеме: в прибрежных частях формируются песчано-алевритовые осадки, которые по мере удаления от берега сменяются более тонкими – алевропелитами. По вещественно-генетическому признаку осадки зал. Углогового являются терригенными. На положительных формах рельефа (банки), имеющих превышение над дном в 1,0–1,5 м, развиты грубозернистые отложения (ракушняки), сложенные карбонатным материалом. При удалении от банок, с увеличением глубины, осадки постепенно становятся более тонкозернистыми и переходят в алевропелитовые. Таким образом, в зал. Угловом более или менее четко выражена вертикальная зональность в распределении донных отложений.

В зал. Угловом и бухте Бражникова известны скопления двустворчатых моллюсков, которые являются важным звеном экосистемы залива, выполняющим функции механизма самоочищения и биогенной седиментации. По данным работ [11, 18], здесь можно встретить устричные поля и банки из устриц *Ostrea laperusii*, *Crassostrea gigas*, *Anadara broughtoni*. Морские организмы «питают» седиментацию посредством связывания растворенных в морской воде элементов в составе панцирей, скелетов и мягких тканей [6].

<sup>1</sup> Материалы коразведки эксплуатируемого грязевого месторождения зал. Углогового с подсчетом балансовых запасов участка разработки для курортов Приморского края. Протокол № 56 заседания секции лечебных грязей НТС ГУП «Лечминресурсь» Минздрава России от 04.08.1995 г. М. 107 с.

Биологические виды, представленные устрицами, планктонными ракообразными и другими активными фильтраторами, играют важную роль в процессе самоочищения залива от загрязнения. Общая площадь распространения устричников в заливе достигает нескольких сотен гектаров [11]. В ряде работ [8, 12, 15] биологические виды, распространенные в зал. Угловом, использовались для биоиндикации и оценки загрязнения отдельных районов зал. Петра Великого, в том числе кута Амурского залива. Так, для устьевой зоны р. Раздольной в мягких тканях двустворчатых моллюсков определено повышенное содержание тяжелых металлов [8]. Места распространения устричников в зал. Угловом также подвержены загрязнению, и, следовательно, здесь можно ожидать соответствующий биологический отклик.

Высокое содержание тяжелых металлов (ТМ) в среде обитания приводит к их накоплению в биологических тканях двустворчатых моллюсков пропорционально концентрации металлов в морской воде. Морская флора проявляет такой же отклик на высокие концентрации тяжелых металлов и нефтепродуктов в воде. Исследование морского взморника (*Zostera marina* L.) [12, 15], отобранного в зал. Угловом, указывает на накопление Ni, Cu, Zn, Cd и Mn в концентрациях выше фоновых значений. По данным [15], восстановительная обстановка в ДО способствует накоплению подвижных форм Mn в корневищах этого растения. Накопление тяжелых металлов в тканях растительности свидетельствует о высокой биодоступности и опасности непрерывной миграции загрязняющих веществ по трофическим цепям [13]. Наибольшую способность к накоплению в биологических тканях, панцирях и скелетах гидробионтов проявляют металлы, имеющие физиологическое значение, – Zn, Mn и Fe [4]. При этом в условиях высокой мутности значительному накоплению загрязняющих веществ подвержены организмы-фильтраторы, обитающие в зал. Угловом.

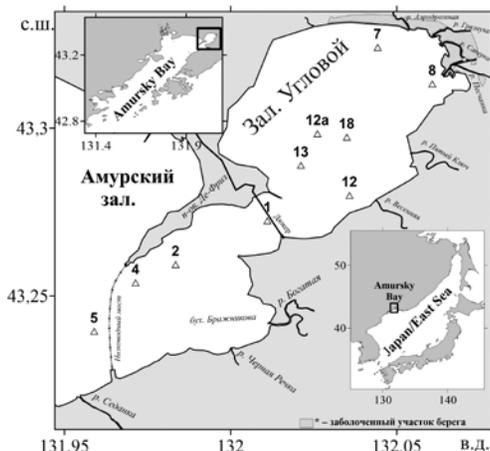
Доступная информация о загрязненности зал. Углогого имеет противоречивый характер. Так, в местах поступления загрязненных стоков обнаруживались высокие содержания Cd, Ni и Pb [5]. Однако исследование осадков залива в 1999–2005 гг. [3] показало, что содержание Cr, Zn, Pb, Cu, Ni находится на уровне фона. В то же время статистические данные о поступлении загрязняющих веществ от точечных источников загрязнения, предоставленные отделом водных ресурсов по Приморскому краю Амурского бассейнового водного управления (АБВУ), указывают на высокий уровень антропогенного воздействия, имевший место в течение значительного периода времени.

## Материалы и методы

В теплый и холодный периоды 2016–2017 гг. сотрудниками Инженерной школы Дальневосточного федерального университета (ИШ ДВФУ) при содействии лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН были отобраны пробы ДО в зал. Угловом для контроля содержания тяжелых металлов (Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Mn, Co, Cr, V, Cd, As, Hg) и нефтепродуктов (НП). В зимний сезон отбор проб проводили со льда трубкой ГОИН на станциях 7, 8 и 12а в 2016 г. и на станциях 1, 4, 7, 8 и 13 в 2017 г. При этом на станциях 1, 4 и 7 отбиралось по две пробы: из поверхностного и нижележащего слоя. Осенью 2016 г. отбор проб ДО осуществлялся с резиновой лодки бентосным дночерпателем на восьми станциях (1, 2, 4, 5, 7, 8, 12 и 18). Места отбора проб показаны на рис. 1. Результаты исследования донных отложений зал. Углогого приведены в табл. 1.

Анализ морских ДО выполнен в экоаналитической лаборатории – Межведомственном центре аналитического контроля состояния окружающей среды ИШ ДВФУ. Валовое содержание металлов определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометрах AA-6800 и AA-6300 с HVG-1 (Shimadzu, Япония). Для определения нефтепродуктов в ДО использовался фурье-спектрометр FTIR-8400S (Shimadzu, Япония).

А



Б

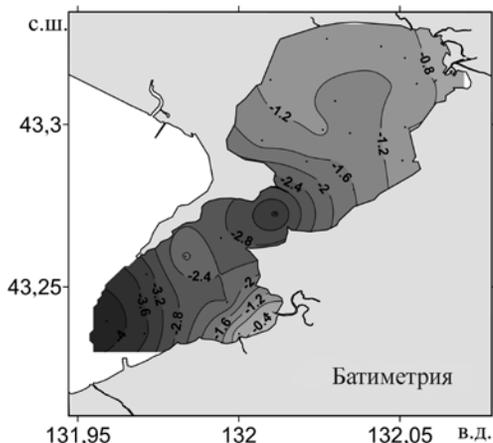


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб ДО (А) и глубин (Б) в зал. Угловом

Таблица 1

Описательная статистика данных анализа проб (ст. 7, 8, 12) в зал. Угловом (в мкг/кг, для Fe – в г/кг)

ЗВ	Февраль 2016 г.			Сентябрь 2016 г. (n = 8)			Февраль 2017 г. (n = 5)			PEL	ДК	Фон
	Ст. 7	Ст. 8	Ст. 12	μ	σ	Me	μ	σ	Me			
Ni	72,89	46,39	106,69	32,5	5,0	33,9	28,7	1,98	28,5	42,8	35	45
Fe	27,69	28,64	33,86	47,7	5,8	45,2	41,6	3,3	42,7	–	–	15,0
Cu	373,50	111,60	574,60	19,2	1,7	18,6	19,1	2,4	19,5	108,2	36,0	22,0
Zn	368,80	103,70	406,00	31,8	6,3	30,6	–	–	–	271	140	103
Pb	49,93	32,85	58,47	12,1	1,6	11,3	11,4	1,0	11,3	112,2	85,0	22,0
Mn	230,80	313,10	705,90	787,1	152	819,6	588,5	460	379,2	–	–	100
Co	123,10	55,90	113,60	13,2	3,7	11,5	23,0	4,4	22,5	–	20,0	8,0
Cr	61,75	55,78	54,45	73,6	5,9	75,1	–	–	–	160,4	100,0	41,0
Cd	3,10	2,07	5,17	0,63	0,1	0,63	0,56	0,04	0,57	4,2	0,8	0,1
As	25,42	22,11	63,00	11,61	2,63	12,86	–	–	–	41,6	29,0	1,98–2,2
Hg	0,32	0,20	0,38	0,08	0,02	0,07	0,06	0,01	0,06	0,70	0,30	0,02
V	–	–	–	82,5	12,13	78,2	–	–	–	–	42	–
НП	32,89	108,70	33,03	107,3	21,0	111,7	27,9	2,2	28,1	–	50,0	20,0

Примечание: μ – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, Me – медианное значение. Для зимы 2016 г. приведены фактические концентрации. ЗВ – загрязняющие вещества, ДК – допустимые концентрации.

Пробы перед анализом были высушены до воздушно-сухого состояния и просеяны через капроновые сита (хозяйственные) с отверстиями диаметром  $1,0 \pm 0,1$  мм.

Методика определения валового содержания Fe, Cu, Cr, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Zn, V в пробах ДО заключалась в разложении проб концентрированными хлорной, азотной и плавиковой кислотами с последующим определением металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии<sup>2</sup>. Относительная погрешность метода – 30 %.

<sup>2</sup> РД 52.18.685-2006. Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложениях. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М.: Росгидромет, 2007. 40 с.

Определение содержания As в ДО проведено по общепринятой методике<sup>3</sup>. Относительная погрешность – 30 %. Метод основан на извлечении определяемого элемента путем приготовления вытяжки концентрированными азотной и серной кислотами. Последующее определение мышьяка осуществлялось методом инверсионной вольтамперометрии.

Концентрации Hg оценивались по методике, сущность которой заключалась в термическом разложении<sup>4</sup>. Атомы ртути детектировались методом беспламенной атомной абсорбции с помощью анализатора РА-915М.

Метод анализа проб ДО на содержание нефтепродуктов<sup>5</sup> основан на извлечении нефтяных углеводородов в раствор путем полного разложения проб ацетоном и метиленхлоридом. Отделение нефтепродуктов осуществлялось на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия. Количество нефтепродуктов определялось по интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра.

В России для морских ДО в настоящее время не существует нормативно закрепленных количественных и качественных характеристик содержания загрязняющих веществ. Тем не менее степень загрязнения ДО можно оценить следующими способами: на основе уровня допустимых концентраций (ДК) загрязняющих веществ по «голландским листам» относительно фона [1, 7, 10] или при помощи различных индексов (Igeo, EF, SQG-Q и др.).

При оценке загрязненности морских ДО следует учитывать их гранулометрический состав, поскольку сорбционная способность частиц взвеси и материала донных осадков в значительной степени контролируется размерностью частиц. С целью нивелирования гранулометрических различий донных осадков проводится процедура геохимической нормализации относительно консервативного элемента – индикатора глинистых минералов (Fe, Al, Rb, Li, Sc) [17]. Процедура нивелирования гранулометрических различий лежит в основе оценки загрязнения, проводимой с использованием коэффициента обогащения (EF). Коэффициент рассчитывался в соответствии с методикой, представленной в работе [19], по формуле:

$$EF = \frac{((C/Fe)_s)}{((C/Fe)_c)},$$

где С – концентрация определяемого вещества в исследуемой (s) и фоновой (c) пробах. В расчете коэффициента Fe в качестве элемента нормализации используется по причине его широкой распространенности в литосфере.

Интерпретация значений EF выполнена в соответствии с [20]: EF < 1 указывает на отсутствие накопления; 1–3 – незначительное накопление; 3–5 – умеренное накопление; 5–10 – умеренно-тяжелое накопление; 10–25 – тяжелое накопление; 25–50 – очень тяжелое накопление; >50 – чрезвычайно тяжелое накопление.

Потенциальная биологическая опасность биотопа зал. Углого для гидробионтов была оценена на основе показателя PEL (уровень вероятного воздействия) [21]. Этот показатель определяет диапазон концентраций загрязняющих веществ, который связан с частыми токсическими эффектами. Превышение уровня PEL указывает на возможную токсичность донных отложений и высокую вероятность негативных биологических эффектов [20]. Интегральная оценка потенциальной токсичности ДО зал. Углого была выполнена

<sup>3</sup> ПНД Ф 16.1:2.2:3.17-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли (валового содержания) мышьяка и сурьмы в твердых сыпучих материалах атомно-абсорбционным методом с предварительной генерацией гидридов. Изд. 2004 г. / Гос. комитет РФ по охране окружающей среды. – <http://docs.cntd.ru/document/1200085913>

<sup>4</sup> ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.25-02. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания ртути общей в твердых и жидких отходах производства и потребления. осадках, шламах, активном иле, донных отложениях атомно-абсорбционным методом. Изд. 2017 г. / Центр экологического контроля и анализа. – <http://docs.cntd.ru/document/556189819>

<sup>5</sup> РД 52.10.556-95. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. М.: Росгидромет, 1996. 50 с.

с помощью индекса экологического риска (SQG-Q) [3, 21]. Данный индекс позволяет охарактеризовать токсичность накопленных загрязняющих веществ для морских организмов в абиотических компонентах исследуемого биотопа. Показатель PEL применяется в качестве основного критерия в расчете индекса SQG-Q:

$$SQG - Q = \sum_{i=1}^n C^i / PEL,$$

где  $n$  – количество исследуемых металлов,  $C^i$  – осредненная концентрация металла.

Значения индекса SQG-Q ранжируются следующим образом:  $\leq 0,1$  – нетоксичные осадки, наименьшая вероятность появления негативных биологических эффектов;  $0,1-1,0$  – умеренно токсичные осадки, средняя вероятность появления негативных биологических эффектов;  $>1$  – сильно токсичные осадки, высокая вероятность появления негативных биологических эффектов [3].

## Результаты и обсуждение

Закономерности пространственного распределения загрязняющих веществ в зал. Угловом связаны с неравномерным накоплением Fe и Mn в ДО. Фазовыми носителями этих металлов являются, как правило, глинистые фракции [14]. Тяжелые металлы поставляются в прибрежную часть моря с органическим веществом речного стока. В зал. Угловом указанные явления выражаются в повышенной мутности в прибрежных участках в результате ветрового взмучивания [11] и речного стока. До открытой части моря доходят только особо тонкие взвеси, большая же часть твердых и растворенных веществ задерживается в барьерной зоне. Таким образом, по постепенному увеличению содержания Fe в пробах ДО [9] от станций в предустьевой части до горла залива можно судить о влиянии терригенного стока на различные участки зал. Углового (рис. 2).

На распределение Fe в донных осадках сильное влияние оказал тайфун Лайонрок, предшествовавший отбору проб осенью 2016 г. Увеличение среднего содержания Fe и Mn связано с повышенным выносом терригенного материала в этот период. Наиболее высокие содержания Fe обнаружены на станциях 1 и 5. Эти станции расположены в местах, где, по данным [11], происходит отложение терригенного материала и наблюдается увеличение глубины (рис. 1). После тайфуна среднее содержание Fe и Mn в ДО на станциях в основной части залива возросло на 157 и 214 % соответственно по сравнению с данными зимы 2016 г. (станции 7, 8, 12). Средние концентрации Fe и Mn зимой 2017 г. уменьшились и составили 137 и 160 % в сравнении с их содержанием зимой 2016 г.

По максимальному содержанию Fe (62,2 г/кг) и Mn (2161 мг/кг) в горле залива (станция 1) можно говорить о преимущественном накоплении тонкозернистого материала в этой части залива. Осаждение взвешенного материала здесь происходит в результате резкого увеличения глубины (рис. 1) и замедления динамики вод. Кроме того, в горле залива по изменению солености определяется переходная зона, что в период паводка могло сказаться на выпадении из раствора морской воды Fe и Mn при смешении опресненных и морских вод кута Амурского залива, различающихся физико-химическими свойствами [17].

С целью изучения влияния гранулометрического состава ДО на накопление загрязняющих веществ был проведен анализ полученных концентраций ТМ и НП путем их представления в виде отношения к содержанию Fe в каждой пробе. Данная процедура показала, что в результате паводка, вызванного тайфуном Лайонрок, содержание всех представленных загрязняющих веществ в ДО зал. Углового уменьшилось на 1–2 порядка. Наиболее чувствительными к изменению содержания Fe в пробах оказались Cd, Cu, Pb и Cr. Эти металлы показали рост концентрации при уменьшении содержания Fe в пробе ДО. В то же время с сентября 2016 г. по февраль 2017 г. наблюдалось увеличение содержания Cu, Cd, Co и снижение Mn, Hg и нефтепродуктов в исследуемых пробах ДО.

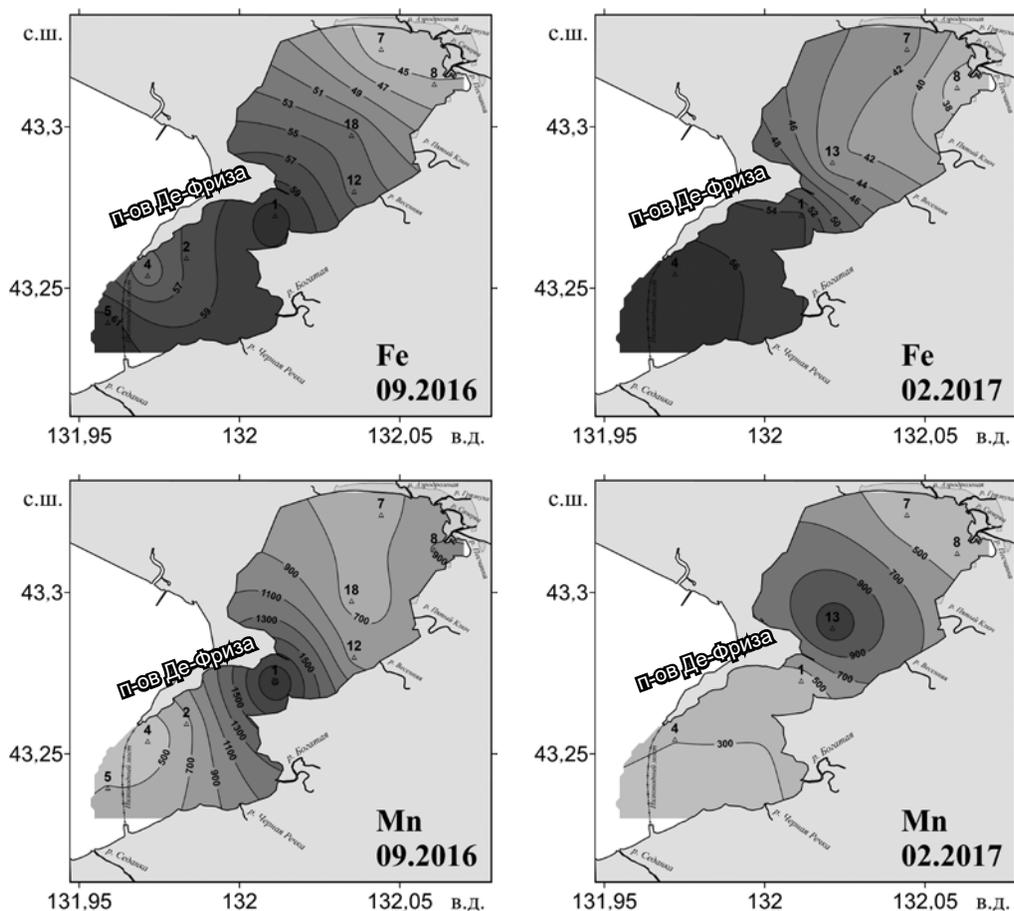


Рис. 2. Пространственное распределение Fe (г/кг) и Mn (мг/кг) в поверхностном слое ДО зал. Угловое осенью 2016 г. и зимой 2017 г.

Принимая во внимание высочайшую сорбционную способность мелкоразмерной фракции ДО, т.е. ее способность накапливать загрязняющие вещества, данные отбора проб были проанализированы при помощи коэффициента обогащения (ЕF) (табл. 2) для нивелирования влияния гранулометрического состава ДО. Высокое содержания Fe в пробах указывает на мелкоразмерную фракцию, а также на интенсивное отложение взвешенного материала.

В феврале 2016 г. в ДО залива содержания НП, Cr, Mn, Pb, Zn и Ni свидетельствовали о незначительном накоплении. Содержания Hg и Co находились на умеренно высоком уровне. Концентрации Cu и Cd соответствовали уровню «высокое накопление». Самое большое загрязнение отмечено для As, степень которого определялась от «очень тяжелого накопления» до «чрезвычайно тяжелого накопления». Высокое содержание загрязняющих веществ в зал. Угловом, выявленное по результатам отбора проб зимой 2016 г., вероятно, является следствием антропогенного воздействия, в том числе результатом загрязнения неочищенными сточными водами.

Осенью 2016 г. после тайфуна Лайонрок загрязненность залива существенно снизилась: содержания Co, Cr, Ni, Cu, Zn и Pb демонстрировали отсутствие накопления, Cd, As, Hg, Mn и НП имели незначительное накопление. Наиболее высокое накопление отмечалось для Mn на станциях 1 и 8 – от умеренного до умеренно тяжелого. Зимой 2017 г. отмечалось преимущественное накопление Cd, Co и Hg в горле залива. Концентрации Pb, Ni

Коэффициент обогащения (ЕФ) для донных отложений зал. Углого

ЗВ	Февраль 2016 г.				Сентябрь 2016 г.							
	Ст. 7	Ст. 7b*	Ст. 8	Ст. 12а	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 4	Ст. 5	Ст. 7	Ст. 8	Ст. 12	Ст. 18
Fe	27,7	30,8	28,6	33,9	62,2	57,5	53,5	62,1	43,5	45,2	54,2	53,6
Ni	0,9	0,9	0,5	1,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
Cu	<b>9,2</b>	<b>11,6</b>	2,7	<b>11,6</b>	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2
Zn	1,9	<b>7,2</b>	0,5	1,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	1,2	1,4	0,8	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Mn	1,3	1,1	1,6	3,1	<b>5,2</b>	1,6	1,0	1,2	2,1	<b>3,1</b>	2,3	1,7
Co	<b>8,3</b>	<b>6,4</b>	<b>3,7</b>	<b>6,3</b>	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
Cr	0,8	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
Cd	<b>16,8</b>	<b>20,1</b>	<b>10,8</b>	<b>22,9</b>	1,6	1,0	1,8	1,2	2,5	1,7	1,8	1,4
As	<b>29,1</b>	<b>43,1</b>	<b>87,6</b>	<b>57,3</b>	1,9	1,2	2,2	1,2	2,2	2,0	1,1	1,6
Hg	<b>8,6</b>	<b>10,8</b>	<b>5,3</b>	<b>8,4</b>	1,6	1,2	1,7	1,1	1,0	1,1	1,5	1,0
НП	0,9	0,7	<b>2,8</b>	0,7	1,6	1,1	1,2	0,9	1,5	2,1	1,5	1,3

\*На станции 7b подповерхностный слой ДО мощностью 10–20 см.

Примечание. Содержание Fe приведено в реальной концентрации (г/кг), остальные – в относительных.

и Cu находились на уровне фонового содержания. НП и Co в наибольших концентрациях накапливались у северного побережья и в центральной части залива.

Осенью 2016 г. наибольшими содержаниями (в относительных величинах к ДК) отличались следующие ТМ: V (2,15), Co (1,62), Ni (0,97), Cr (0,77), Cd (0,71) и Hg (0,31). Наиболее высокие их концентрации зафиксированы на станциях 1, 4 и 8. Станция 1 по гидродинамическим условиям может быть отнесена к седиментационной ловушке, что определяет накопление металлов в этой части залива. Севернее этой станции находится песчаная коса, за которой в центральной части залива (станция 13) во время зимнего отбора проб обнаружены скопления створок устриц. Этот район также можно отнести к области преимущественного осадконакопления. Накопление загрязняющих веществ в ДО в районе станции 4 может происходить в результате размыва отсыпки дамбы низководного моста (рис. 3). В пользу этого суждения говорят результаты исследования отсыпки, выполненные в 2014 и 2016 гг.: среднее содержание металлов в пробах составило здесь: 2881 мг/кг для V, 963,62 мг/кг для Cr, 204,03 мг/кг для Ni, 115,06 мг/кг для As.

Минимальная концентрация многих металлов обнаружена на станциях 7, 8 и 18 в основной части залива и на станции 2 в его горле. Такое распределение загрязняющих веществ объясняется паводком на реках и выносом осадочного материала. В то же время основным источником загрязнения залива является речной сток, с которым связано загрязнение залива НП и некоторыми ТМ (Cu, Pb, Hg, Zn). Отдельно следует сказать о станции 2, расположенной на банке в горле залива. Низкое содержание загрязняющих веществ на этом участке относительно соседних станций отбора проб обусловлено уменьшением глубины, из-за чего волновое воздействие приводит здесь к размыву донных отложений.

Пространственное распределение НП и Cd (рис. 4) свидетельствует о поступлении загрязняющих веществ в залив со стоком загрязненных рек, дренирующих промышленный и урбанизированный ландшафт городов Владивосток и Артем. Повышенные содержания Co, Cu и Cd (1,89, 0,58 и 0,79 ДК соответственно) на станции 4 указывают на поступление этих металлов от дамбы моста. Кроме того, обращают на себя внимание высокие содержания Cd на станции 7 и Co на станции 12, которые, видимо, связаны со стоком из промышленного района пос. Трудовое и с военного аэродрома, расположенного на северном побережье залива.

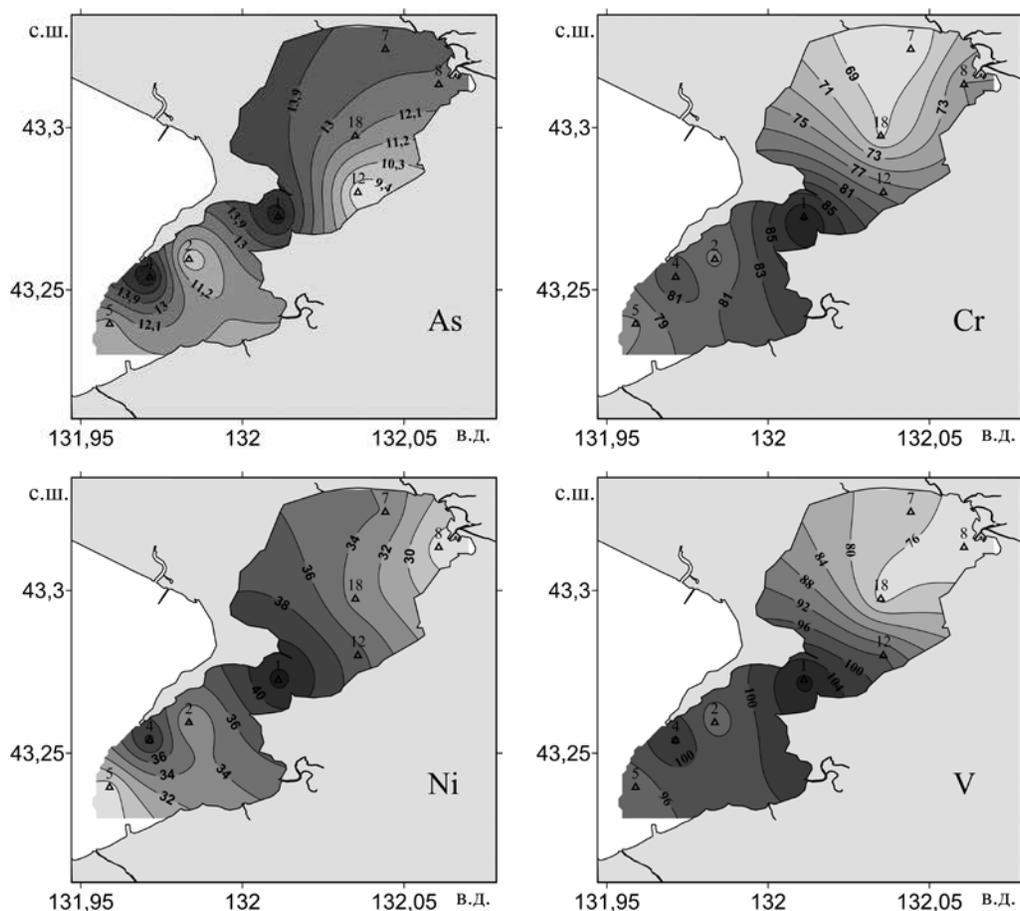


Рис. 3. Пространственное распределение V, Ni, Cr и As (мг/кг) в донных осадках зал. Углового осенью 2016 г.

Для определения уровня опасности загрязненной абиотической среды залива для биоты выполнена оценка потенциальной токсичности донных отложений (табл. 3). В качестве основного критерия приняты значения PEL (уровень вероятного воздействия). Содержания загрязняющих веществ выше этого показателя с высокой вероятностью приводят к негативным биологическим последствиям. Отправной точкой в оценке уровня токсичности

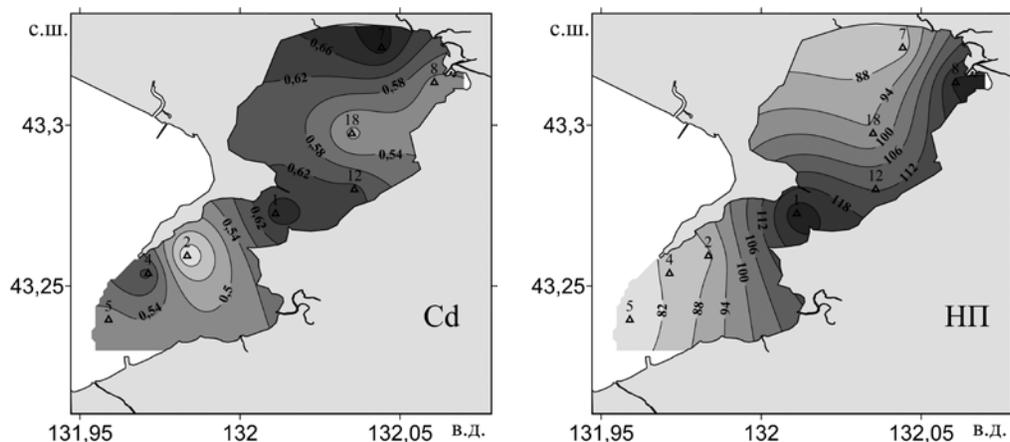


Рис. 4. Пространственное распределение Cd и HPI (мг/кг) в донных осадках зал. Углового осенью 2016 г.

Содержание ТМ, приведенное по отношению к PEL, и показатель SQG-Q по материалам 2016 г.

ЗВ	Т*, %	Февраль 2016 г.				Сентябрь 2016 г.							
		Ст. 7	Ст. 7b	Ст. 8	Ст. 12a	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 4	Ст. 5	Ст. 7	Ст. 8	Ст. 12	Ст. 18
Zn	64,8	<b>1,4</b>	<b>5,6</b>	0,4	1,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu	55,9	<b>3,5</b>	<b>4,9</b>	<b>1,0</b>	<b>5,3</b>	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Ni	9,4	<b>1,7</b>	<b>1,9</b>	<b>1,1</b>	<b>2,5</b>	<b>1,0</b>	0,7	<b>1,0</b>	0,6	0,8	0,6	0,9	0,8
Cr	52,9	0,4	0,5	0,3	0,3	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4
Pb	58,4	0,4	0,5	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hg	36,7	0,5	0,6	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
As	46,8	0,6	<b>1,1</b>	0,5	<b>1,5</b>	0,4	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
Cd	70,8	0,7	<b>1,0</b>	0,5	<b>1,2</b>	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
SQG-Q		<b>1,6</b>	<b>2,9</b>	0,7	<b>2,4</b>	0,5	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4

\*Т – процент негативных биологических последствий ( $\geq$  PEL).

среды зал. Углового стали материалы, датируемые 1999–2005 гг. [3]. Токсическая опасность среды в это время, полученная на основе показателя SQG-Q (0,27), соответствовала уровню «умеренно токсичные осадки» и имела среднюю вероятность проявления токсических эффектов.

Результаты расчета индекса SQG-Q по данным отбора проб в феврале 2016 г. указывают на высокую токсичность по причине загрязнения ДО следующими элементами: Cu > Ni > Zn > Cd > As в порядке уменьшения по отношению к PEL. После тайфуна Лайонрок содержание металлов в ДО многократно снизилось по сравнению с данными зимней съемки. Пробы, отобранные в 2017 г., подтвердили тенденцию снижения загрязненности и токсической опасности экосистемы зал. Углового. В осенний период только содержание Ni находилось на уровне, равном PEL, однако этот металл имеет самую низкую вероятность негативных биологических эффектов по значению PEL. Расчет показателя потенциальной токсической опасности указывает на умеренную токсичность ДО и среднюю вероятность проявления негативных биологических эффектов.

Современный уровень токсической опасности ДО зал. Углового оценивается на уровне, определенном в работе [3]. Содержания Cd, Cu, Zn, Pb, Hg соответствуют уровню TEL (от 4 до 15 % вероятности проявления токсичности), указывая на низкую вероятность проявления биологических эффектов. И только концентрации Ni (8,4 %), As (12,9 %), Cr (15,4 %) и НП (36,9 %) находятся в диапазоне между TEL и PEL, что свидетельствует о средней вероятности потенциальной токсичности. При этом для горла залива зимой 2017 г. отмечалось самое значительное загрязнение Cd и самое низкое НП.

## Заключение

Содержания загрязняющих веществ в ДО зал. Углового, по данным за 1999–2005 гг. [3], были невысокими и сопоставимыми с таковыми на участках в зал. Петра Великого, где наблюдается незначительное антропогенное воздействие. Исследование ДО в феврале 2016 г. позволило зафиксировать колоссальное повышение содержания загрязняющих веществ по сравнению с данными, приведенными в работе [3].

Оценка загрязненности проб, отобранных в феврале 2016 г., с помощью коэффициента обогащения (EF) показала очень тяжелое накопление As и умеренно тяжелое Co, Hg, Cu и Cd. Данное обстоятельство, вероятно, связано с ростом экономической активности в преддверии саммита АТЭС-2012 и залповыми сбросами загрязненных сточных вод, что подтверждается как материалами отбора проб морской воды в зал. Угловом в период 2010–2017 гг., так и данными статистической отчетности, предоставленной отделом водных ресурсов по Приморскому краю АБВУ.

После паводка, вызванного тайфуном Лайонрок, было зафиксировано резкое снижение концентрации загрязняющих веществ в ДО. Накопление таких металлов, как Cd, Cu, Pb и Cr, указывает на их антропогенное происхождение в экосистеме залива. Расчет EF также показывает существенное уменьшение накопления загрязняющих веществ в ДО после тайфуна: накопление Co, Cr, Ni, Cu, Zn и Pb отсутствовало, а Cd, As, Hg, Mn и НП демонстрировали незначительное накопление. Результаты отбора проб зимой 2017 г. подтвердили существенное уменьшение загрязненности залива: отсутствие накопления для Ni, Cu, Pb, НП, незначительное накопление для Co, Cd, Hg (преимущественное накопление в горле залива).

Повышенные содержания загрязняющих веществ в ДО зал. Углового осенью 2016 г. зафиксированы в местах их поступления и районах преимущественного осадконакопления. Такие участки обнаружены в районе устьев загрязненных рек, вблизи низководного моста, в местах распространения устричников и горле залива.

Содержание загрязняющих веществ в ДО зал. Углового, по данным отбора проб зимой 2016 г., имело высокую вероятность потенциальной токсичности для гидробионтов залива на основании показателя PEL (3,26 – Cu, 1,76 – Ni, 1,08 – Zn, 0,82 – Cd, 0,89 – As). После тайфуна Лайонрок, обрушившегося на Южное Приморье 30–31 августа 2016 г., потенциальная токсичность среды значительно сократилась: показатель SQG-Q (0,3–0,5) указывает на среднюю вероятность проявления негативных биологических эффектов.

В результате анализа проб ДО в период 2016–2017 гг. были получены данные, указывающие на процессы самоочищения в зал. Угловом, связанные с летними паводками. Уровень антропогенного воздействия существенно снизился вследствие ликвидации ряда источников загрязнения, расположенных в водосборном бассейне залива, что способствовало уменьшению поступления загрязняющих веществ со сточными водами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аксентов К.И. Ртуть в донных осадках залива Петра Великого: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Владивосток, 2013. 16 с.
2. Астахов А.С., Калугин И.А., Аксентов К.И. и др. Геохимические индикаторы палеотайфунов в шельфовых отложениях // Геохимия. 2015. № 4. С. 387–392.
3. Ващенко М.А., Жадан П.М., Альмяшова Т.Н. и др. Оценка уровня загрязнения донных осадков Амурского залива (Японское море) и их потенциальной токсичности // Биология моря. 2010. Т. 36, № 5. С. 354–361.
4. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Галкин С.В. и др. Тяжелые металлы в маргинальном фильтре р. Обь // Геология морей и океанов: материалы 18-й междунар. конф. (школы) по морской геологии, Москва, 16–20 ноября 2009 г. Т. 4. М.: ГЕОС, 2009. С. 61–66.
5. Дулепов В.И., Лелюх Н.Н., Лескова О.А. Анализ и моделирование процессов функционирования экосистем залива Петра Великого. Владивосток: Дальнаука, 2002. 248 с.
6. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология. М: Гидрометеоздат, 1989. 519 с.
7. Калинин В.В., Мишуков В.Ф., Елисафенко Т.Н. Комплексные химико-экологические исследования прибрежной зоны северо-восточной части острова Русский // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 96–106.
8. Кику Д.П., Ковековдова Л.Т. Сравнительная оценка содержания микроэлементов в двусторчатых моллюсках из Уссурийского и Амурского заливов // Уссурийский залив: современное экологическое состояние, ресурсы и перспективы природопользования: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Владивосток, 29 ноября 2008 г. Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2009. С. 94–98.
9. Ковековдова Л.Т., Кику Д.П., Блохин М.Г. Металлы в донных отложениях залива Петра Великого // Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря. Владивосток: Изд-во ДВФУ, 2012. С. 312–333.
10. Ковековдова Л.Т., Иваненко Н.В., Симоконов М.В. Особенности распределения As в компонентах морских прибрежных экосистем Приморья // Исследовано в России. 2002. № 5. С. 1437–1445. – <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2002/127.pdf>
11. Раков В.А. Распространение и экология устричных рифов северной части Амурского залива // Экол. вестн. 2010. № 4. С. 21–30.
12. Савинок Н.В., Шишлова М.А. *Zostera marina* как биоиндикатор морской среды // Усп. совр. естествознания. 2008. № 6. С. 163.
13. Слуковский З.И., Медведев А.С. Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях озер Четырехверстного и Ламбы (г. Петрозаводск, Республика Карелия) // Экол. химия. 2015. № 24 (1). С. 56–62.

14. Степанова Н.Ю., Латыпова В.З., Анохина О.К. и др. Сорбционная способность и факторы формирования химического состава донных отложений Куйбышевского и Нижнекамского водохранилищ // Экол. химия. 2003. № 12 (2). С. 105–116.
15. Чернова Е.Н. Фоновые концентрации металлов в зоостере морской из залива Петра Великого и оценка его современного экологического состояния // Современное экологическое состояние залива Петра Великого Японского моря. Владивосток: ДВФУ, 2012. С. 382–396.
16. Чистяков А.А., Щербakov Ф.А. Геология и геоморфология шельфов и материковых склонов. М.: Наука, 1985. 231 с.
17. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 2004. 276 с.
18. Явнов С.В., Поздняков С.Е. Атлас двустворчатых моллюсков дальневосточных морей России. Владивосток: Дюма, 2000. 168 с.
19. Kannan R., Kannan V., Srinivasalu S. et al. Others Impact of anthropogenic input on physicochemical parameters and trace metals in marine surface sediments of Bay of Bengal off Chennai, India // Environ. Monitoring Assessment. 2011. Vol. 177, N 1. P. 95–114.
20. Macdonald D.D., Carr R.S., Calder F.D. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters // Ecotoxicology. 1996. N 5. P. 253–278.
21. MacDonald D.D., Carr R.S., Eckenrod D. et al. Development, evaluation, and application of sediment quality targets for assessing and managing contaminated sediments in Tampa Bay, Florida // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2004. Vol. 46. P. 147–161.