

УДК: 550.47:504.054

## ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ ПРИБРЕЖНЫХ ВОД УССУРИЙСКОГО И АМУРСКОГО ЗАЛИВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРΟΣЛЕЙ

© 2025 г. Е. Н. Чернова<sup>1, 2, \*</sup>, С. И. Коженкова<sup>1</sup>, С. Г. Юрченко<sup>1</sup><sup>1</sup> Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток, Россия<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

\*e-mail: elena@tjgdvo.ru

Поступила в редакцию 14.08.2024 г.

После доработки 30.09.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Определены концентрации ртути в талломах массовых видов водорослей *Ulva lactuca*, *Ulva linza*, *Sargassum miyabei*, *Sargassum pallidum*, *Stephanocystis crassipes* и *Costaria costata* из северо-западной части Японского моря в июне–июле 2017–2022 гг. Макрофиты в среднем содержат низкие концентрации ртути, не превышающие предельно допустимые концентрации (ПДК) для промысловых водорослей (500 нг/г в пересчете на сух. массу) и соответствующие третьим квартилям общемировых выборок для зеленых и бурых водорослей (170 и 105 нг/г соответственно). Прибрежные морские воды вокруг г. Владивостока не загрязнены ртутью, за исключением локальных участков на западном побережье Уссурийского залива Японского моря. Максимальная концентрация ртути – 1071 нг/г сухой массы – выявлена в зеленой водоросли *Ulva lactuca* на участке, примыкающем к рекультивированному полигону ТБО “Горностай”, где ранее в водорослях отмечали повышенное содержание Cu, Pb, Fe, Zn. Рассчитаны пороговые величины фоновых концентраций Hg как медиана плюс двойная медиана отклонений от медианы. Они составили для *U. lactuca* 34 нг/г сух. массы, *U. linza* – 36, *S. miyabei* – 43, *S. pallidum* – 38, *S. crassipes* – 115 и *C. costata* (пластина без ризоидов) – 83 нг/г. Показана зависимость концентрации ртути от возраста таллома.

**Ключевые слова:** ртуть, зеленые водоросли, бурые водоросли, экологический мониторинг, загрязнение, Японское море

DOI: 10.31857/S0030157425020063, EDN: DYEOSD

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Ртуть – высокотоксичный химический элемент группы тяжелых металлов первого класса опасности, избыточное поступление которого в окружающую среду приводит к негативным экологическим последствиям. Ее распространение в осадочных породах по А.П. Виноградову очень низко и составляет  $4 \times 10^{-5}\%$  [12]. Ртуть образует металлоорганические соединения, которые накапливаются по пищевым цепям в верхних трофических уровнях [37, 42].

Бурые и зеленые водоросли-макрофиты давно используются в качестве организмов-биоиндикаторов тяжелых металлов в морской среде [5, 6, 11, 17, 26, 34, 35, 46 и др.], в том числе ртути [16, 20, 32, 49]. Однако ртуть обсуждается реже, чем другие металлы, так как для ее определения необходима иная пробоподготовка для предотвращения ее улетучивания – замораживание образцов или невы-

сокая температура сушки ( $\leq 40^\circ\text{C}$ ). В водорослях Японского моря ртуть изучали в основном с целью установления качества водорослевого сырья [2].

В донных отложениях (ДО) северо-западной части Японского моря ртуть в высоких концентрациях найдена в Уссурийском, Амурском заливах и прол. Босфор Восточный [7, 13, 15, 19, 21], что свидетельствует о наличии источников ее поступления в пределах данных акваторий. В частности, загрязненные ртутью и другими элементами ДО (выше целевых показателей (target value) Голландских листов (Нидерланды) [50]) локализованы в радиусе 1–5 км от рекультивированного в 2011 г. полигона ТБО г. Владивостока на западном побережье Уссурийского залива. В Амурском заливе такие ДО обнаружены вдоль наиболее промышленно освоенного побережья, занятого г. Владивостоком. Умеренно загрязненные ртутью осадки (выше природного

фона) отмечены в вершинах Амурского и Уссурийского заливов — эстуарных зонах рек [15]. Загрязненные ДО являются источником вторичного загрязнения морской среды в течение многих десятилетий. Например, как отмечал Чакли с коллегами [35], даже через 30 лет после закрытия мощного источника загрязнения морской среды металлами — медной шахты в Англии, концентрации металлов в донных отложениях и гидробионтах вблизи шахты оставались повышенными. Наши наблюдения за концентрациями тяжелых металлов в бух. Рудная Дальнегорского района Приморского края, испытывающей воздействие от разработки полиметаллического месторождения, также свидетельствуют о долговременном загрязнении свинцом и цинком грунтов и водорослей [30, 46].

Учитывая наличие загрязнения ртутью донных осадков вокруг г. Владивостока в Амурском и Уссурийском заливах, определение концентрации Hg в массовых видах гидробионтов — индикаторов состояния природной среды является актуальным. Цель работы — определить пороговые величины природного фонового диапазона концентраций ртути в зеленых и бурых водорослях — индикаторах загрязнения металлами морской среды, и оценить степень загрязнения ртутью прибрежных вод Амурского и Уссурийского заливов.

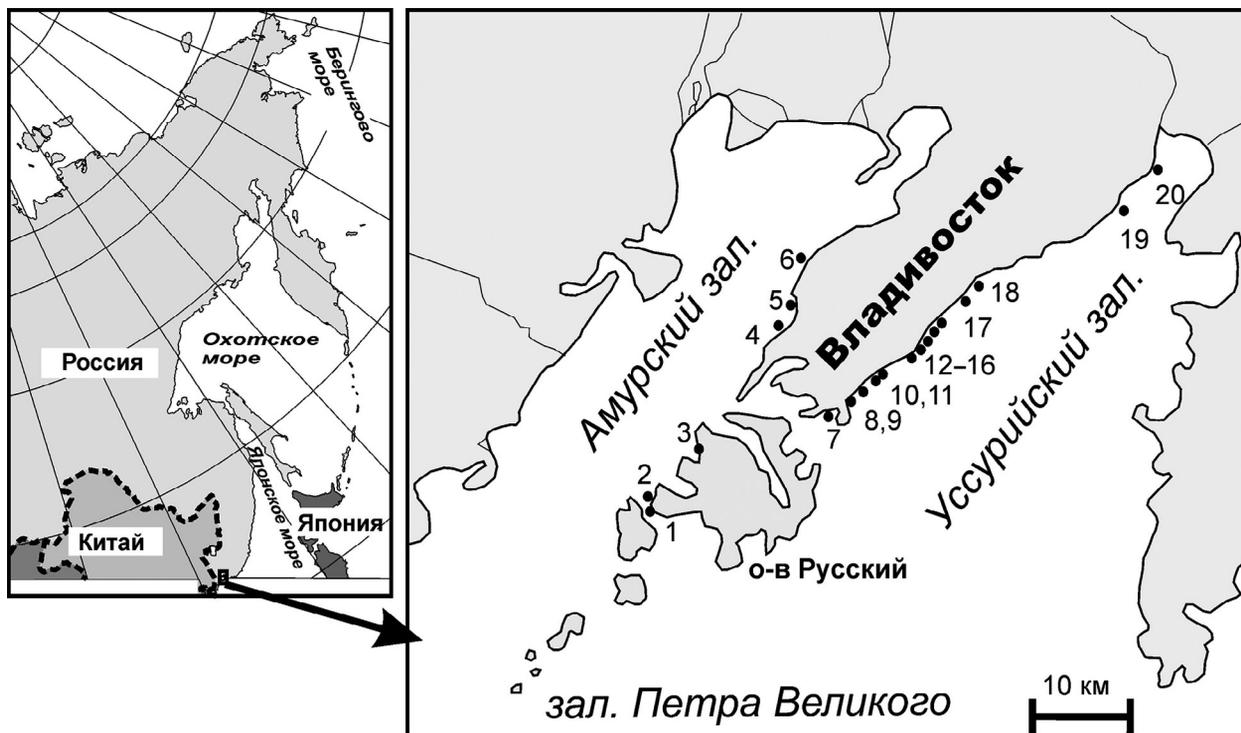
## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Бурые водоросли *Costaria costata*, *Sargassum miyabei*, *S. pallidum*, *Stephanocystis crassipes* и зеленые водоросли *Ulva lactuca*, *U. linza* были собраны вручную в июне — июле 2017–2018 и 2020–2022 гг. на литорали или верхней sublиторали (до глубины 1 м) с 35 станций, расположенных в заливах Славянка, Амурский, Уссурийский и Восток в пределах зал. Петра Великого Японского моря. В 2020 г. пробы отбирали также легководолазным способом с глубины 1.5–2.0 м на 7 станциях. В пределах заливов второго порядка расстояние между станциями соответствует расстояниям между мысами разных бухт и варьирует от 0.3 до 14 км, в среднем — 2–3 км. Выбор станций определялся наличием или отсутствием регулярных источников загрязнения, возможностью работы в литоральной зоне, наличием видов-индикаторов. Произрастававшие виды отбирали с каменисто-валунного грунта с площади около 20–40 м<sup>2</sup> в количестве 4–13 экземпляров бурых водорослей (каждый экземпляр представлял отдельную пробу) и 20 или более экземпляров зеленых водорослей (из них формировали 5 проб с сырой массой

не менее 2.5 г). Большая площадь станции невозможна в связи с узкой приливно-отливной зоной и мозаичным распределением видов. Для оценки загрязнения ртутью прибрежных вод вдоль побережья п-ова Муравьева-Амурского в Амурском заливе пробы собирали с 6 станций, в Уссурийском заливе — с 14 станций (рис. 1).

Водоросли тщательно промывали морской водой с места сбора, помещали в пластиковые пакеты и транспортировали в лабораторию. Дальнейшие действия заключались в очистке водорослей от эпифитов, кратковременном (3 с) ополаскивании дистиллированной водой, подсушивании между листами фильтровальной бумаги, сушке на воздухе при температуре 20–25°C, при необходимости — в сушильном шкафу с обдувом при температуре не выше 40°C, упаковке в бумажные пакеты. Часть талломов многолетних видов фукусовых водорослей — *S. miyabei*, *S. pallidum* и *S. crassipes* с нескольких станций делили на фрагменты: от многолетнего “стволика” с “подошвой” отсекали однолетние ветви с рецептакулами и пузырями, а также “почки” — зачатки ветвей. Ламинариевую водоросль *C. costata* разрезали на две части — пластину и стволик с ризоидами. Каждую пробу (целый таллом или его фрагмент) измельчали вручную в яшмовой ступке, затем на высокоскоростной роторной мельнице Pulverizette 14, хранили в пакетах из кальки при комнатной температуре. Перед анализом пакеты с измельченными образцами выдерживали четыре часа в сушильном шкафу с обдувом при температуре 30°C, и один час — в эксикаторе.

Концентрацию ртути в водорослях определяли в Центре ландшафтно-экологической диагностики и ГИС-технологии ТИГ ДВО РАН методом атомно-абсорбционной спектроскопии на ртутном анализаторе с пиролитической приставкой “ПИРО-915” путем перевода ртути, находящейся в анализируемой пробе, в атомарное состояние методом термического разложения из суховоздушной навески ≈ 0.1 г. В качестве стандарта с известной концентрацией элемента использовали стандартный образец почвы чернозема типичного СЧТ-3 (НИИПФ ИГУ, г. Иркутск, НПО “Тайфун”, г. Обнинск) (табл. 1). Результаты определения ртути для каждой пробы водорослей выражены в нг/г сух. массы в виде средних значений (из 3–7 измерений). Затем определяли среднее значение содержания ртути и его стандартное отклонение для 4–5 проб одного вида с одной станции. Достоверность различий между содержанием ртути в представителях одного вида на разных станциях или глубинах либо



**Рис. 1.** Карта-схема отбора проб в Амурском и Уссурийском заливах: 1 – о. Попова, прол. Старка; 2 – о. Русский, м. Рогозина; 3 – о. Русский, м. Кошелева; 4 – бух. Кирпичного завода, м. Лагерный; 5 – станция между мысами Фирсова и Грозный; 6–400 м к югу от мыса Красный; 7 – б. Патрокл; 8 – бух. Соболев; 9 – бух. Сухопутная; 10 – бух. Промежуточная, юг; 11 – бух. Промежуточная, север; 12 – пос. Рыбачий; 13 – полигон ТБО “Горностаи”; 14 – 400 м к северу от полигона ТБО “Горностаи”; 15 – бух. Стекланная; 16 – бух. Десантная, юг; 17 – центр отдыха “Жемчужина”; 18 – бух. Лазурная, мыс Зеленый; 19 – мыс Муравьиный; 20 – мыс Черепахи.

**Таблица 1.** Результаты определения ртути в стандартном образце почвы чернозема типичного СЧТ-3

№	Hg, нг/г
Паспорт	420 ± 60
1	416 ± 2
2	406 ± 5
3	411 ± 4
4	422 ± 3

в отдельных фрагментах талломов определяли с помощью непараметрического критерия Манна–Уитни пакета PAST 4.02.

Пороговую величину фоновой концентрации ртути в водорослях определяли как медиана плюс двойная медиана абсолютных отклонений от медианы содержаний Hg [14, 43] после проверки выборки на принадлежность нормальному (логнормальному) распределению и исключению из нее экстремальных значений [27, 28]. Если в выборке имелись содержания ртути в одном виде водорослей с одной станции за несколько лет, то для расчета фоновой концентрации такие данные усредняли.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчитанные величины медианы и пороговых значений фоновых концентраций ( $C_{\text{порог}}$ ) представлены в табл. 2. В зеленых водорослях пороговые значения фоновых концентраций ртути в среднем меньше, чем в бурых: *U. lactuca* = *U. linza* = *S. pallidum* ≤ *S. miyabei* < *C. costata* (пластина) ≤ *S. crassipes*.

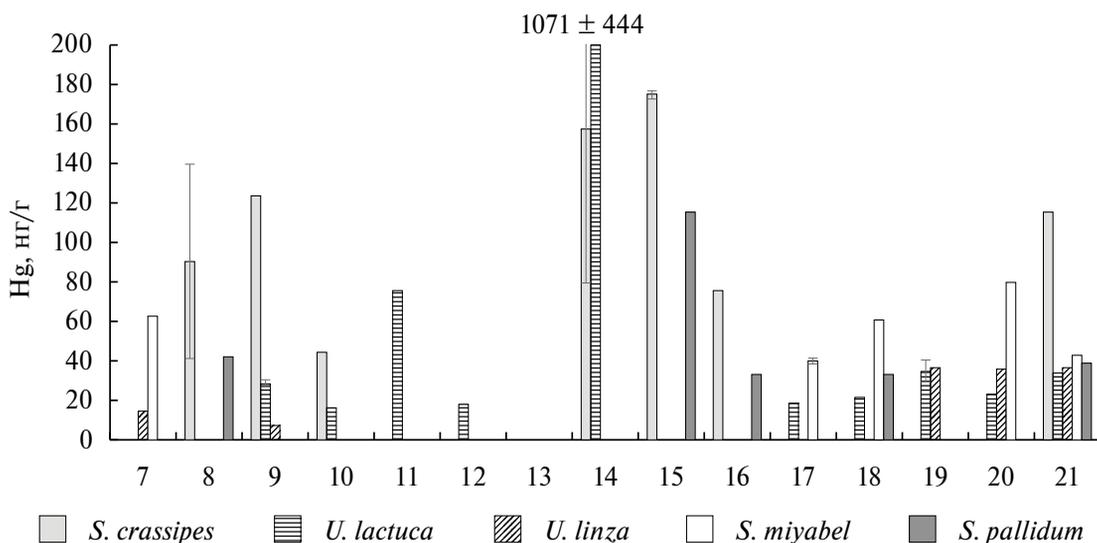
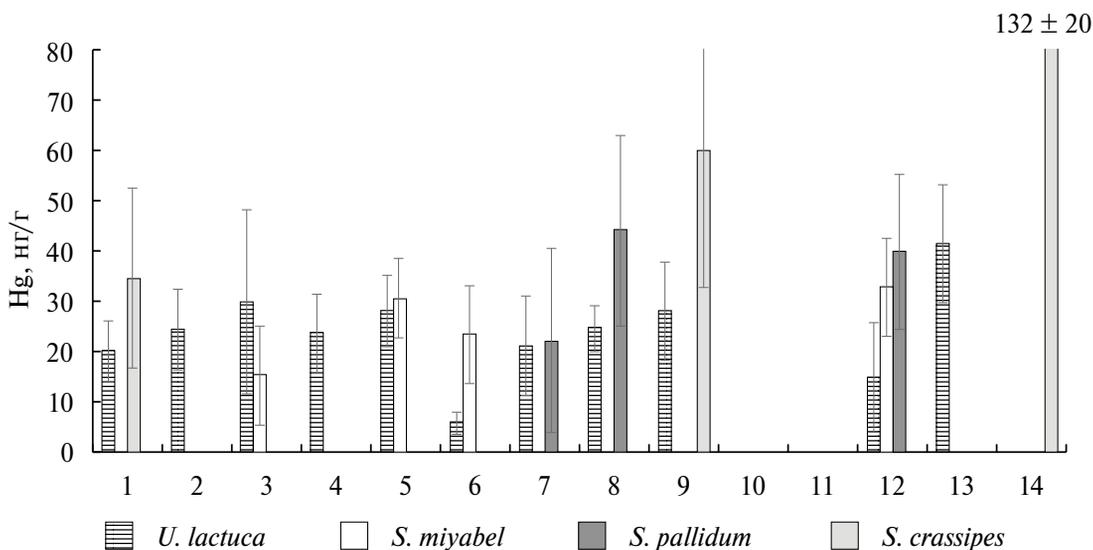
Талломы *S. crassipes* содержали более высокие концентрации Hg, чем саргассумы (ст. 7, 15, 16) (рис. 2, 3). Концентрация ртути в пластинах *C. costata* сопоставима с содержанием в *S. crassipes*. В слоевищах саргассумов (*Sargassum*) значения Hg в среднем выше (ст. 1, 7, 17, 18, 20) либо сопоставимы (ст. 5, 8) с таковыми в ульвах (*Ulva*). Экстремально высокая концентрация ртути – 1070 ± 440 нг/г выявлена в зеленой водоросли *U. lactuca* на ст. 14 (табл. 4), расположенной вблизи полигона ТБО у западного побережья Уссурийского залива, и в ризоидах бурой водоросли *C. costata* на ст. 15 – 8560 ± 2650 нг/г (табл. 3).

Концентрация ртути в отдельных фрагментах водорослей представлена в таблице 3. По сравнению с целыми талломами фукусовых водорослей

**Таблица 2.** Диапазон, медиана и пороговые величины фоновой концентрации ртути (Медиана + 2МАО) в массовых видах водорослей из зал. Петра Великого, Японское море, нг/г сух. массы

Вид водоросли	<i>N</i>	Диапазон (макс)*	Медиана + 2МАО ( $C_{\text{порог}}$ )
<i>U. lactuca</i>	31	5.8–81.5	22.9 + 10.2 (34.1)
<i>U. linza</i>	11	7.5–102 (1070)	18.9 ± 17.4 (36.3)
<i>S. pallidum</i>	12	22.1–44.0 (116)	32.7 + 5.6 (38.3)
<i>S. miyabei</i>	21	15.1–82.1 (199)	27.7 + 15.2 (42.9)
<i>S. crassipes</i>	12	23.4–110 (116–216)	67.7 + 47.2 (115)
<i>C. costata</i> (пластина)	10	20.7–80.3 (99–180)	46.1 + 36.8 (82.9)
Бурые водоросли [43]	169	(5080 ± 1070)	70 (105)**
Зеленые водоросли [43]	143	(8000)	100 (170)**
ПДК [8]	–	–	500

*Примечание.* МАО – медиана абсолютных отклонений от медианы; *N* – величина выборки; \* (макс) – в скобках экстремальные концентрации, не вошедшие в расчет пороговых величин фоновой концентрации ртути; \*\* – медиана, в скобках Q3 – величина третьего квартиля.

**Рис. 2.** Содержание ртути (нг/г сух. массы) в водорослях Уссурийского залива в 2017 г. Станции с юга на север, как на рис. 1. 21 –  $C_{\text{порог}}$ **Рис. 3.** Содержание ртути (нг/г сух. массы) в водорослях Амурского и Уссурийского заливов в 2020 г. Станции с юга на север, как на рис. 1.

**Таблица 3.** Концентрация ртути (нг/г) в целых талломах бурых водорослей и их фрагментах

Вид водоросли	Таллом/фрагмент	Станция					
		1	8	9	12	14	15
<i>S. crassipes</i>	Целиком	—	—	63.4 ± 27.2	—	132 ± 16	—
	Ветви	—	—	48.3 ± 8.2	—	85 ± 18*	—
	“Почки”	—	—	24.9 ± 6.2*	—	—	—
<i>S. pallidum</i>	Целиком	—	—	—	38.2 ± 0.1	—	—
	Ветви	45.3 ± 19.9	50.4 ± 5.0	—	39.8 ± 15.4	—	—
	“Почки”	23.5 ± 5.1*	15.1 ± 10.5*	—	24.5 ± 14.7	—	—
<i>S. miyabei</i>	Целиком	—	—	—	31.7 ± 7.8/ 40.3 ± 4.8	—	—
	Ветви	—	—	—	21.9 ± 7.4/ 28.7 ± 3.1*	—	—
<i>C. costata</i>	Пластина	—	—	80.3 ± 15.9*	—	131 ± 91*	179 ± 107*
	Ризоиды и стволик	—	—	1800 ± 550	—	2220 ± 1670	8560 ± 2650

*Примечание.* \* – различия между молодыми и старыми частями растений достоверны при  $p \leq 0.05$ , число проб с каждой станции  $n = 3-10$ ; значения через “/” на ст. 12 за разные годы – 2020 и 2021 гг.

*S. crassipes*, *S. miyabei*, *S. pallidum*, содержание Hg в однолетних ветвях и “почках” было меньше: для саргассумов различия недостоверны, для стефанокцистиса (*Stephanocystis*) достоверны. В ламинариевой однолетней водоросли *C. costata* концентрации Hg в ризоидах были на порядок величин выше, чем в пластине.

На ст. 2 и 5 в пределах Амурского залива *U. lactuca* и *S. miyabei* были собраны как на литорали, так и на глубине 1.5–2 м: соответственно  $24 \pm 8$  и  $20 \pm 6$  нг/г в ульве салатной со ст. 2;  $37 \pm 8$  и  $30 \pm 8$  нг/г в саргассуме Миябе со ст. 5;  $28 \pm 7$  и  $11 \pm 4$  нг/г в ульве салатной со ст. 5 (в последнем случае различия достоверны,  $p \leq 0.05$ ,  $n = 5$ ).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворенные в воде элементы накапливаются на поверхности живых организмов с помощью физико-химической адсорбции и внутриклеточно – в ходе ростовых и обменных процессов в тканях гидробионтов. Первым способом накапливаются практически любые растворенные в воде элементы, в том числе токсичные, пропорционально их содержанию в среде, вторым способом – биологически важные элементы и их химические аналоги, избирательно, в зависимости от видовых особенностей [18, 47]. Ртуть всегда присутствовала в компонентах окружающей среды, в том числе водорослях, в некотором количестве. Ее минимальные концентрации в водорослях (бурых, красных, зеленых) находятся в диапазоне 27–50 нг/г, согласно обзору Д. Сан-

чес-Квиллес с коллегами [44], изучивших выборку из 962 проб по литературным источникам. Медианные концентрации Hg и значения третьего квартиля (Q3) для зеленых водорослей составляют 100 и 170 нг/г, для бурых – 70 и 105 нг/г, соответственно (табл. 2). Максимальные концентрации Hg отмечались в талломах красной водоросли *Corallina granifeta* (10500 нг/г сух. массы), зеленой водоросли *Ulva lactuca* (8000 нг/г) и бурой водоросли *Cystoseira barbata* (5080 нг/г) из Средиземного моря (Shiber, Washburn, 1978; Guven et al., 1992 – цит. по [44]).

Концентрация ртути в водорослях из залива Петра Великого Японского моря (табл. 2, рис. 2) в основном не превышала величину Q3 общемировой выборки [44]. В макрофитах из Уссурийского и Амурского заливов содержание Hg изменялось в диапазоне 5–216 нг/г сух. массы и только на ст. 14 в *U. lactuca* превысило 1000 нг/г (рис. 2). Эта станция расположена в западной части Уссурийского залива и граничит с полигоном ТБО г. Владивостока, использование которого осуществлялось в течение нескольких десятилетий и прекратилось в 2011 г. после его рекультивации.

Концентрационные особенности накопления металлов представителями разных систематических групп известны давно [6, 18, 24]. В водорослях они вызваны: удельной поверхностью таллома; биохимическим составом – количеством и качеством полисахаридов и других органических соединений, связывающих металлы в прочные комплексы (металлотioneины, фитохелатины) или нерастворимые соединения;

специфической и пока малоизученной видовой избирательностью к накоплению определенных элементов. В фоновых условиях зал. Петра Великого исследуемые нами виды по способности накапливать ртуть можно разделить на две группы: 1) зеленые водоросли рода *Ulva* и бурые рода *Sargassum* с относительно низкими концентрирующими способностями (медиана 19–33 нг/г); 2) бурые водоросли родов *Costaria* и *Stephanocystis* с более высокими содержаниями Hg (медиана 46–68 нг/г). В то же время, именно ульва накапливает одни из самых высоких концентраций Hg в условиях загрязненной среды (1070 нг/г – ст. 14 (данная работа), 8000 нг/г – Средиземное море [44]). Базальные части (ризоиды и стволик) костарии накапливают значительно более высокие концентрации ртути, чем пластина (табл. 3), однако для объяснения этого факта нужны дополнительные исследования по содержанию металлов разными частями талломов.

Растения, собранные в диапазоне глубин 0.2–2.0 м из фоновых районов по содержанию ртути и других металлов в водорослях – ст. 2 и 5 [39], содержали в основном сопоставимые концентрации ртути. Различия содержания ртути на разных глубинах в ульве со станции 5 достоверны, но в фоновом районе они могут быть результатом воздействия других, более критических факторов среды [29]. Например, разной степенью освещения растений на литорали и в сублиторали. Оптимальное для представителей конкретного вида освещение вызывает снижение содержания металлов в растении за счет увеличения скорости роста таллома и “разбавления в биомассе” поступающего из воды элемента [47].

Водоросли поглощают металлы всей поверхностью таллома, но их разные по возрасту части, особенно у многолетних видов, отличаются по содержанию элементов [6, 9]. На уровне целого растения также показано, что водоросли (в частности, фукусы) старших возрастов содержат более высокие концентрации металлов, чем молодые, в связи с большей долей старых тканей. А.Н. Камнев [9] связывает это с нарушением оттока ассимилятов и замедлением метаболических процессов в старых тканях. Испанские ученые [38] в ходе работы по стандартизации программ мониторинга рекомендовали для получения адекватных результатов по содержанию металлов в макрофитах-индикаторах загрязнения металлами водной среды использовать разновозрастные части растений, например однолетние ветви. В дальневосточных морях России, как и в целом по миру, в целях мониторинга загрязнения тяжелыми ме-

таллами долгое время использовали целые талломы водорослей [10, 24–27 и др.]. Среди прочих условий, такой подход в 1970–2000 гг. был связан с преемственностью данных для долговременных оценок, а также с низкой чувствительностью аналитических приборов, в связи с чем велся поиск биоиндикаторов с более высокими концентрациями металлов. Выявленные нами повышенные концентрации ртути в более старых фрагментах талломов многолетних саргассумов и стефаноцистиса из Японского моря согласуются с наблюдениями других исследователей. Это устанавливает необходимость учитывать возраст растений и анализируемых частей в биомониторинге тяжелых металлов, в том числе ртути.

Использование водорослей в пищу и в качестве сырья для получения биологически активных веществ, полисахаридов-сорбентов, стабилизаторов влаги в продуктах [1, 4, 23] определяет важность гигиенического нормирования токсичных веществ и контроль за их содержанием. В большинстве государственных законодательств нормированы концентрации Cd, Pb, As и Hg в продуктах питания [8]. В водорослях концентрация ртути не должна превышать 100 нг/г сырой [8] или 500 нг/г сух. массы. Согласно результатам нашего исследования, водоросли из Амурского и Уссурийского заливов в районе г. Владивостока содержат низкие концентрации этого токсичного элемента и их можно использовать как сырье для получения биологически активных веществ или в пищу.

Санитарно-гигиенические нормативы содержания токсичных веществ в организмах, продуктах, используемых в пищу, разработаны для их безопасного употребления человеком, однако для оценки загрязнения водной среды они не подходят, так как не отвечают на вопрос о безопасности этих нормативных содержаний для самих живых организмов и не учитывают видовые и региональные особенности накопления. Для ответа на вопрос о качестве среды с помощью химического состава водорослей необходимо изучить весь возможный диапазон концентраций ртути в водорослях в природных условиях данной акватории и выделить диапазон фоновых, природных или нетоксичных значений. С точки зрения экологического закона толерантности Шелфорда – зону оптимума.

Задача определения фоновых концентраций металлов в организмах-индикаторах состоит в определении максимальной величины из регионального фонового диапазона. В качестве предельной величины фоновой концентрации ранее

использовали среднее значение плюс-минус стандартное отклонение [6], при этом статистические данные должны быть распределены по нормальному закону. Однако полученные в ходе полевых исследований выборки концентраций металлов в компонентах среды, в том числе биоиндикаторах, не всегда ему соответствуют [14, 28, 43]. По программе мониторинга морской среды Mussel Watch в качестве пороговой величины оптимального диапазона концентраций металлов принят восемьдесят пятый процентиль выборки [33]. В последние годы для определения фонового диапазона концентраций металлов в среде или организмах при любом типе распределения данных [14, 27, 28, 43] рассчитывают величину медианы концентраций плюс-минус двойная медиана абсолютных отклонений от этой медианы (Медиана  $\pm 2\text{MAO}$ ). Рассчитанные данным методом пороговые величины содержания ртути в водорослях ( $C_{\text{порог}}$ ) родов *Ulva* и *Sargassum* (34 и 43 нг/г) из Японского моря ниже, чем у *Costaria* и *Stephanocystis* (83 и 115 нг/г) (табл. 2).

С учетом пороговых концентраций была проведена оценка загрязнения ртутью прибрежных вод Амурского и Уссурийского заливов, берега которых занимает г. Владивосток (рис. 2, 3). Повышенные уровни содержания Hg в макрофитах Амурского и Уссурийского заливов, относительно  $C_{\text{порог}}$  (рис. 2, 3, табл. 2) на 9 станциях из 20, свидетельствуют о локальном загрязнении этим элементом отдельных участков литоральной зоны вокруг г. Владивостока как в 2017 г., так и в 2020 г.

Самые высокие содержания ртути наблюдались в *U. lactuca* и *S. crassipes*, отобранных на станции 14 в Уссурийском заливе (рис. 2, 3). Это свидетельствует о поступлении Hg в морскую среду с дренажными водами от полигонов ТБО – уже рекультивированного “старого”, действовавшего с 1967 по 2011 г., а также, вероятно, и “нового”, размещенного на 1.6 км севернее, за пределами береговой черты. В этом же районе неоднократно обнаруживались повышенные концентрации и других элементов в макрофитах – Cu, Pb, Fe, Zn [25, 27, 39]. Донные осадки (ДО) этого участка загрязнены ртутью и квалифицируются как “загрязненные”, в соответствии с критериями Канадских нормативов содержания вредных веществ в ДО [15]. Концентрации Hg в осадках ряда станций Амурского и Уссурийского заливов находятся выше эффективного порогового уровня TEL (threshold effect level), при котором негативные биологические эффекты наблюдаются редко, но ниже возможного эффективного уровня PEL (probable effect level), при котором негативные

биологические эффекты наблюдаются часто [41]. В России нормативы содержания вредных веществ в ДО до настоящего времени не разработаны. Соединения тяжелых металлов, поступая в морскую среду с дренажным стоком полигона ТБО, в основном перемещаются на север благодаря переносу течениями [22] и проявляются их повышенными содержаниями в макрофитах вплоть до южного мыса бух. Десантной (ст. 16), расположенной на расстоянии 1.5 км от “тела” рекультивированного полигона [39]. Однако ртуть, вероятно, в связи с более низкими концентрациями в среде, чем Cu и Zn, проявляется повышенными концентрациями в водорослях до бух. Стеклоплавильной (1.2 км от “тела” полигона, ст. 15) (рис. 2).

Повышенные содержания ртути относительно  $C_{\text{порог}}$  в водорослях со станций 9 и 11 (рис. 1), вероятно, связаны с другими локальными источниками загрязнения. Так, в бух. Сухопутную (ст. 9) поступали не перехваченные очистными сооружениями коммунальные стоки от микрорайона “Бухта Тихая”. В бух. Промежуточную (ст. 10, 11) впадает ручей, дренирующий золоотвал ТЭЦ-2 (рекультивированный после 2017 г.). Воды этого ручья вливаются в поток морских вод, направленный на север, поэтому, вероятно, в ульве с северного мыса бух. Промежуточной (ст. 11) содержание Hg выше, чем с южного (ст. 10) (рис. 2). На побережье вершины Уссурийского залива (ст. 20) ведется масштабное строительство; водоросли из этого района, кроме повышенных концентраций ртути, характеризуются высоким содержанием железа и марганца – индикаторов наличия и мощности терригенного стока [39]. Донные отложения из этих районов имеют статус “умеренно загрязненные” – ртуть в них содержится в концентрациях выше природного фона [15].

Наличие данных по содержанию Hg в нескольких видах-индикаторах с одного места сбора, часть которых не превышает пороговые, а другая часть превышает, как, например, на станциях 9, 18, 20 (рис. 2) дает основание поразмышлять над возможностью корректно интерпретировать полученные данные. Вероятно, важную роль в этом вопросе играет продолжительность жизни макрофитов: зеленые рода *Ulva* вегетируют в течение трех месяцев, имеют на протяжении года несколько генераций, тогда как бурые могут быть как однолетними (*C. costata*), так и многолетними (*S. crassipes*, *S. miyabei*, *S. pallidum*). Отсутствие повышенной концентрации Hg у зеленых, но присутствие у бурых дает основание предполагать

действие источника загрязнения в более ранний период, чем последние 2–3 месяца. Полисахариды клеточной стенки водорослей служат долговременным депо металлов [45], поэтому поллютанты аккумулируются и с разной скоростью выводятся из талломов в течение всей жизни [36, 51]. Экспериментально установлено, что для накопления металлов живыми водорослями на два порядка величин из загрязненной среды достаточно 1.5–5 сут. [36, 40, 51]. Часть из них впоследствии подвергается десорбции с поверхности талломов в связи с установлением нового равновесия между содержанием элементов в среде и организмах, однако это занимает более длительный период [36]. Ртуть с высокой скоростью как аккумулируется (в течение первых 48 ч) бурыми и зелеными водорослями, так и выводится в среду на 90–100% (за 7 сут.) [51].

Сравнительная оценка данных по содержанию ртути в водорослях в июле 2017, 2020–2022 гг. (табл. 4) в районе пос. Рыбачий (ст. 12) показала их стабильные сходные концентрации в короткоживущей ульве в рамках фоновых значений и более низкие концентрации в саргассуме в 2021 г. Станция у пос. Рыбачий подвергается воздействию дренажных вод полигона ТБО только при условии их переноса вдольбереговым течением, сформированным северными ветрами, нехарактерными для лета [38]. Изменения содержания металлов в организмах в фоновом диапазоне, даже если они имеют статистически достоверные отличия, могут быть не связаны с изменениями их концентраций в среде. Как было отмечено выше, колебания содержания металлов в талломах водорослей могут быть связаны с другими факторами среды, лимитирующими рост и развитие организмов: концентрациями биогенных элементов в воде, усиливающих рост биомассы

и вызывающих “разбавление” концентраций металлов в тканях; светового режима и режима осушения и др. [29, 47, 48].

В бухтах к северу от полигона ТБО, с более высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами компонентов среды (ст. 14–15), содержание Hg в водорослях из года в год более контрастно (табл. 4). В год с интенсивным разбавлением морской среды поверхностным стоком (178 мм атмосферных осадков выпали в течение июля 2022 г., перед отбором проб) содержание Hg в растениях минимально. Экспериментально показано, что уменьшение солености морской среды, имеющее место при увеличении поверхностного стока, способствует увеличению накопления металлов макрофитами [36]. Кроме того, на примере речных вод показано [31], что на участках с ощутимой антропогенной нагрузкой увеличение расхода воды ведет к разбавлению антропогенной составляющей и уменьшению контрастности антропогенной аномалии.

Высокий уровень содержания ртути в ульве со ст. 14 (табл. 4) наблюдался в июле 2017 г. и также сопровождался выпадением большого количества осадков за месяц (215 мм). В этом случае ливневые дожди прошли накануне отбора водорослей, при пониженном уровне осадков в предшествующий месяц [39]. Вероятно, за сухой и теплый период в почвах водосборного бассейна накопились продукты разложения, в том числе содержащие металлы, которые вымылись из полигона атмосферными осадками, поступили в морскую среду непосредственно перед отбором проб и были накоплены в талломах водорослей.

Таким образом, объем поверхностного стока и режим его поступления в морскую среду, связанный с количеством атмосферных выпадений, изменением солености морских вод в районах

**Таблица 4.** Межгодовые изменения концентрации Hg (нг/г) в водорослях на станциях 12, 14 и 15 в Уссурийском заливе

Вид	Месяц	2017	2020	2021	2022
Ст. 12 – пос. Рыбачий					
<i>U. lactuca</i>	VII	17.5 ± 0.1	14.8 ± 10.9	16.8 ± 3.7	19.1 ± 3.9
<i>S. miyabei</i>	VII	32.7	31.7 ± 7.8	18.7 ± 2.1*	28.7 ± 3.1
Ст. 14–400 м к северу от полигона ТБО					
<i>U. lactuca</i>	VII	1070 ± 440	–	199 ± 46	102 ± 11*
Ст. 15 – бух. Стеклянная					
<i>U. lactuca</i>	VII	–	–	91.8 ± 9.0	58.4 ± 9.1*
Сумма осадков, мм**	VII	215	30	24	178

*Примечание.* “–” – нет данных; \* – различия между содержанием Hg в данном году и предыдущем достоверны при  $p \leq 0.05$ ; \*\* – количество атмосферных осадков, выпавших в районе работ за месяц до отбора проб [3].

с ощутимой антропогенной нагрузкой, оказывают влияние на распределение ртути в компонентах прибрежной экосистемы, в частности, в водорослях. В связи с этим информация о количестве атмосферных осадков и режиме их поступления в районе работ перед исследованием, а также о солености, существенно облегчает интерпретацию данных по содержанию металлов в биоиндикаторах.

## 5. ВЫВОДЫ

Рассчитаны фоновые диапазоны концентраций Hg в зеленых (*Ulva sp.*) и бурых водорослях (*Sargassum sp.*, *Stephanocystis crassipes*, *Costaria costata*) северо-западной части Японского моря. Наиболее высокие пороговые величины фоновых концентраций ртути наблюдаются у *S. crassipes* и *C. costata*. У *Ulva sp.* и *Sargassum sp.* аккумуляционная способность по отношению к Hg ниже, в связи с чем более низки  $C_{\text{порог}}$ .

Концентрации Hg в макрофитах Амурского и Уссурийского заливов в целом не превышали Q3 общемировых выборок для бурых и зеленых водорослей, что позволяет считать большинство станций не загрязненными ртутью. Наиболее высокие и превышающие  $C_{\text{порог}}$  и Q3 концентрации ртути в водорослях-индикаторах наблюдались у западного побережья Уссурийского залива в районе полигонов ТБО г. Владивостока. Другие локальные участки загрязнения ( $C_{\text{Hg}}$  в водорослях  $> C_{\text{порог}}$ ) выявлены также в Уссурийском заливе – в бухтах Сухопутная, Промежуточная, Муравьиная. Источниками их загрязнения являются, очевидно, коммунально-бытовые сточные воды, дренажные воды золоотвала, масштабные строительные работы.

Для работ по биомониторингу загрязнения прибрежных вод металлами рекомендуется включать в состав биоиндикаторов как долгоживущие, так и короткоживущие виды. С их помощью можно определить период интенсивного поступления поллютанта в морскую среду в течение времени их вегетации. Для биомониторинга следует выбирать однолетние части слоевищ водорослей. Старые участки талломов многолетних видов желательно исключать из анализа.

**Финансирование работы.** Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Федерального Государственного бюджетного учреждения науки “Тихоокеанский институт географии” Дальневосточного отделения Российской академии наук (государственное задание Минобрнауки РФ № 122020900188-3), а также бюджета

Дальневосточного федерального университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

**Благодарности.** Авторы благодарят коллег инженеров-аналитиков А.М. Плотникову и А.А. Струкова за участие в подготовке и анализе проб.

**Соблюдение этических стандартов.** В настоящей работе отсутствуют исследования человека или животных.

**Конфликт интересов.** Авторы настоящей работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аминина Н.М. Сравнительная характеристика бурых водорослей прибрежной зоны Дальнего Востока // Известия ТИНРО. 2015. Т. 182. С. 258–268.
2. Аминина Н.М., Вишневская Т.И., Гурулева О.Н. и др. Состав и возможности использования бурых водорослей дальневосточных морей // Вестник ДВО РАН. 2007. № 6. С. 123–130.
3. Архив погоды во Владивостоке. [https://gr5.ru/Архив\\_погоды\\_во\\_Владивостоке,\\_им.\\_В.К.\\_Арсеньева\\_\(аэропорт\),\\_METAR](https://gr5.ru/Архив_погоды_во_Владивостоке,_им._В.К._Арсеньева_(аэропорт),_METAR)
4. Боголицын К.Г., Каплицин П.А., Кашина Е.М. и др. Особенности минерального состава бурых водорослей Белого и Баренцева морей // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 243–250.
5. Боголицын К.Г., Малко, А.В., Иванченко Н.Л. Оценка содержания свинца и ртути в водах Белого и Баренцева морей // Химия. 2013. № 4. С. 119–124.
6. Бурдин К.С., Золотухина Е.Ю. Тяжелые металлы в водных растениях (аккумуляция и токсичность). М.: Диалог МГУ, 1998. 202 с.
7. 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.
8. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Решение Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 г. № 299. [http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2\\_299.aspx/](http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx/)
9. Камнев А.Н. Структура и функции бурых водорослей. М.: Изд-во МГУ, 1989. 200 с.
10. Коженкова С.И., Христофорова Н.К., Чернова Е.Н. Долговременный мониторинг загрязнения морских вод Северного Приморья тяжелыми металлами с помощью бурых водорослей // Экология. 2000. № 3. С. 233–237.

11. Коженкова С.И., Чернова Е.Н., Шулькин В.М. Микроэлементный состав зеленой водоросли *Ulva fenestrata* из залива Петра Великого Японского моря // Биология моря. 2006. Т. 32. № 5. С. 346–352.
12. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
13. Лосев О.В. Содержание тяжелых металлов и нефтепродуктов в донных отложениях залива Углового (залив Петра Великого, Японское море) // Вестник ДВО РАН. 2020. № 5. С. 104–115.
14. Лукашев Д.В. Метод расчета фоновых концентраций тяжелых металлов в мягких тканях двусторчатых моллюсков для оценки загрязнения р. Днепр // Биология внутренних вод. 2007. № 4. С. 97–106.
15. Мощенко А.В., Белан Т.А., Борисов Б.М. и др. 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.
16. Мурадов С.В. Воздействие тяжелых металлов на водоросли-макрофиты Авачинской губы // Фундаментальные исследования. 2014. № 9. С. 1998–2002.
17. Облучинская Е.Д., Алешина Е.Г., Матишов Д.Г. Сравнительная оценка загрязнения металлами губ и заливов Мурмана по индексу МРІ (Metal Pollution Index) // Доклады Академии наук. 2013. Т. 448. № 5. С. 588–591.
18. Патин С.А. Морозов Н.П. Микроэлементы в морских организмах и экосистемах. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 152 с.
19. Петухов В.И., Петрова Е.А., Лосев О.В. Тяжелые металлы и нефтепродукты в водах залива Угловой (Амурский залив, Японское море) в теплый и холодный периоды года // Вестник ДВО РАН. 2019. № 1. С. 85–93.
20. Подкорытова А.В., Вафина Л.Х. Химический состав бурых водорослей Черного моря // Труды ВНИРО. 2013. Т. 150. С. 100–107.
21. Поляков Д.М., Марьяш А.А., Можеровский А.В. Накопление тяжелых металлов осадками Амурского залива (Японское море) под влиянием биохимических факторов // Водные ресурсы. 2019. Т. 46. № 2. С. 172–177.
22. Симоконь М.В. Загрязнение донных отложений Уссурийского залива металлами и металлоидами // Уссурийский залив: современное состояние, ресурсы и перспективы природопользования. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2009. С. 35–38.
23. Титлянов Э.А., Титлянова Т.В. Морские растения стран Азиатско-тихоокеанского региона, их использование и культивирование. Владивосток: Дальнаука, 2012. 377 с.
24. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
25. Христофорова Н.К., Кобзарь А.Д., Григоров Р.А. Уссурийский залив: загрязнение прибрежных вод тяжелыми металлами и его оценка с использованием бурых водорослей // Вестник ДВО РАН. 2020. № 3. С. 116–125.
26. Чернова Е.Н. Биогеохимический фон и особенности накопления металлов фукусовыми водорослями в прибрежных водах Японского, Охотского и Белого морей // Биология моря. 2016. Т. 42. № 1. С. 60–68.
27. Чернова Е.Н., Коженкова С.И. Пространственная оценка загрязнения залива Петра Великого (Японское море) металлами с помощью бурой водоросли *Sargassum miyabei* // Океанология. 2020. Т. 60. № 1. С. 49–56.
28. Чернова Е.Н. Определение фоновых концентраций металлов в бурой водоросли *Sargassum pallidum* из северо-западной части Японского моря // Биология моря. 2012. Т. 38. № 3. С. 249–256.
29. Чернова Е.Н. Принцип лимитирующих факторов применительно к накоплению металлов водорослями // Биота и среда природных территорий. 2023. Т. 11. № 1. С. 73–83.
30. Шулькин В.М., Коженкова С.И., Чернова Е.Н. и др. Металлы в различных компонентах прибрежно-морских экосистем Сихотэ-Алинского биосферного района // Геоэкология. 2003. № 4. С. 318–327.
31. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Киселев В.И. Металлы в речных водах Приморского края // Геохимия. 2007. № 1. С. 79–88.
32. Akcali I., Kucuksezgin F. A biomonitoring study: Heavy metals in macroalgae from eastern Aegean coastal areas // Marine Pollution Bulletin. 2011. V. 62. P. 637–645.
33. 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. V. 36. P. 712–717.
34. Chakraborty S., Bhattacharya T., Singh G. et al. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment // Ecotoxicology and Environmental safety. 2014. V. 1001. P. 61–68.
35. Chalkley R., Child F., Al-Thaqafi K. et al. Macroalgae as spatial and temporal bioindicators of coastal metal pollution following remediation and diversion of acid mine drainage // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019, V. 132, P. 1–10.
36. Costa M., Henriques B., Pinto J. et al. Influence of salinity and rare earth elements on simultaneous removal of Cd, Cr, Cu, Hg, Ni and Pb from contaminated waters by living macroalgae // Environmental Pollution. 2020. V. 266. N115374.
37. Di Benedetto A.P.M., Kehrig H.A., Pestana I.A. From past use to present effects: total mercury in crustaceans

- and fish in the inner estuary of Paraíba do Sul River, Southeast Brazil // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2021. V. 107. P. 124–130.
38. *García-Seoane R., Fernández J.A., Villares R. et al.* Use of macroalgae to biomonitor pollutants in coastal waters: Optimization of the methodology // *Ecological Indicators*. 2018. V. 84. P. 710–726.
  39. *Kozhenkova S.I., Khristoforova N.K., Chernova E.N. et al.* Long-term biomonitoring of heavy metal pollution of Ussuri Bay, Sea of Japan // *Russian Journal of Marine Biology*. 2021. V. 47 4. P. 256–264.
  40. *Kumar K.S., Ganesan K., Subba Rao P.V.* Phycoremediation of heavy metals by the three-color forms of *Kappaphycus alvarezii* // *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V. 143. P. 590–592.
  41. *Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L. et al.* Incidence of adverse biological effects with ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // *Environ. Management*. 1995. V. 19. P. 81–97.
  42. *Murillo-Cisneros D.A., O'Hara T.M., Elorriaga-Verplancken F.R. et al.* Trophic structure and biomagnification of total mercury in ray species within a benthic food web // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2019. V. 773. P. 321–329.
  43. *Reinmann C., Filzmoser P., Garrett R.G.* Background and threshold: Critical comparison of methods of determination // *Sci. Total Environ.* 2005. V. 346. P. 1–16.
  44. *Sanchez-Quiles D., Marba N., Tovar-Sanchez A.* Trace metal accumulation in marine macrophytes: Hotspots of coastal contamination worldwide // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 576. P. 520–527.
  45. *Sawidis T., Brown M.T., Zachariadis G. et al.* Trace metal concentration in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea // *Environment international*. 2001. V. 27. P. 43–47.
  46. *Shul'kin V.M., Chernova E.N., Khristoforova N.K. et al.* Effect of mining activities on the chemistry of aquatic ecosystem components // *Water Resources*. 2015. V. 42. P. 843–853.
  47. *Sunda W.G., Huntsman S.A.* Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model system // *The Science of the Total Environment*. 1998. V. 219. P. 165–181.
  48. *Tropin I.V., Bourdine K.S.* Periodic changes in metal content *Fucus distichus* thalli under polar day // *J. of the Appl. Phycology*. 1997. V. 9. P. 269–276.
  49. *Wallenstein C., Neto A., Alvaro N. et al.* Algae based biotopes of the Azores (Portugal): Spatial and seasonal variation // *Aquatic Ecology*. 2008. V. 42. P. 547–559.
  50. *Warmer H., Dokkum R.* Water pollution control in the Netherlands // *Policy and practice* 2001. 2002. RIZA report 2002.009.
  51. *Wang W.X., Dei R.C.H.* Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae // *Marine Biology*. 1999. V. 135. P. 11–23.

## ASSESSMENT OF MERCURY POLLUTION OF COASTAL WATERS IN USSURI BAY AND AMUR BAY USING MACROALGAE

E. N. Chernova<sup>a, b, \*</sup>, S. I. Kozhenkova<sup>a</sup>, S. G. Yurchenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Pacific Geographical Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

<sup>b</sup> Far East Federal University, Vladivostok, Russia

\* e-mail: elena@ijgdvo.ru

Mercury concentrations were determined in common macroalgae *Ulva lactuca*, *Ulva linza*, *Sargassum miyabei*, *Sargassum pallidum*, *Stephanocystis crassipes* and *Costaria costata* from the northwestern part of the Sea of Japan in June – July 2017–2022. On average, biomonitors contain low mercury concentrations that do not exceed the MPC for commercial algae (500 ng/g in terms of dry weight) and corresponding to the third quartiles of global samples for green and brown algae (170 and 105 ng/g, respectively). Coastal waters around Vladivostok City are not contaminated with mercury, except for local areas on the western coast of the Ussuri Bay. Maximum Hg concentration – 1071 ng/g of dry weight – was found in the green algae *Ulva lactuca* growing near the reclaimed landfill “Gornostay”, where the increased content of Cu, Pb, Fe, Zn in the algae was already noted earlier. Threshold values of Hg concentrations were calculated as the median plus double median of deviations from the median. They are 34 ng/g of dry weight for *U. lactuca*, 36 for *U. linza*, 43 for *S. miyabei*, 38 for *S. pallidum*, 115 for *S. crassipes* and 83 ng/g for *C. costata* (blade without rhizoids). The influence of thalli ages on mercury concentration in macroalgae is considered.

**Keywords:** mercury, green algae, brown algae, environmental monitoring, pollution, Sea of Japan