

ГИДРОХИМИЯ, ГИДРОБИОЛОГИЯ,  
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

УДК 504.054: 574.24

АНАЛИЗ ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ  
АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ) НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИХ  
И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

© 2019 г. С. А. Черкашин<sup>1, \*</sup>, М. В. Симоконов<sup>1</sup>, Т. С. Пряжевская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тихоокеанский филиал ВНИРО (ТИНРО),

Россия 690091 Владивосток

<sup>2</sup>Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет,

Россия 690095 Владивосток

\*e-mail: sergey.cherkashin@tinro-center.ru

Поступила в редакцию 08.07.2015 г.

После доработки 03.08.2017 г.

Принята к печати 26.04.2018 г.

Приведены данные о содержании Cd, Cu, Pb и Zn в донных отложениях Амурского залива. Загрязнение донных отложений особенно велико вблизи центральной части г. Владивостока, где концентрации всех металлов, за исключением кадмия, превышали пороговые уровни, при которых возможны негативные биологические эффекты. Биотестирование (2003–2014 гг.) показало токсичность вод локальных участков этой наиболее загрязненной акватории залива для морских ракообразных. Однако лишь в августе и сентябре 2003 г. и июле 2007 г. выживаемость мизид в поверхностных водах из внутреннего района в целом была достоверно ниже, чем из внешней части залива. В последующие годы экотоксикологическое состояние вод залива улучшилось, вероятно, из-за снижения загрязнения.

*Ключевые слова:* донные отложения, металлы, биотестирование вод, токсичность, морские ракообразные.

DOI: 10.31857/S0321-0596463308-317

Амурский залив, являющийся северо-западной частью зал. Петра Великого (Японское море), имеет важное значение для развития марикультуры, прибрежного промысла рыб, беспозвоночных животных. Вместе с тем в бассейне Амурского залива расположены большие города – крупнейшие Владивосток (население примерно 580 тыс. человек) и Усурийск; практически по всему побережью залива расположены места отдыха населения и гостей края. В вершину залива впадает крупная р. Раздольная, в долине которой ведутся сельскохозяйственные и другие работы.

Многочисленными исследованиями показано, что Амурский залив – один из наиболее загрязненных участков зал. Петра Великого [1, 2, 6–10, 20, 27, 32]. В конце 1980-х гг. экологическая обстановка во многих районах Амурского залива была признана критической [8].

Существенную опасность для обитателей залива представляют высокие концентрации широко распространенных и весьма токсичных

веществ – тяжелых металлов (ТМ). Содержание некоторых ТМ в водах залива регулярно превышало ПДК для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Так, в 1989 г. максимальная концентрация кадмия в водах Амурского залива достигала 23 ПДК [5]. Миграция загрязняющих веществ, поступающих в Амурский залив, приводит к их аккумуляции в донных осадках (ДО). Установлено, что к 1980-м гг. содержание Zn, Cu, Pb, Hg, Ni в ДО Амурского залива увеличилось в 1.5–5.0 раз по сравнению с фоновыми концентрациями, соответствующими периоду до 1900 г. [17]. Миграция металлов в водоемах тесно связана с их переходом в системе вода–ДО. Увеличение концентраций ТМ в морской воде на первом этапе вызывает их аккумуляцию в ДО. При изменении динамического равновесия, а также в результате физико-химических и микробиологических процессов аккумулярованные металлы могут поступать обратно в воду, оказывая влияние на экотоксикологическое состояние залива, создавая при определенных условиях

опасность вторичного загрязнения. Поэтому уровни содержания ТМ в ДО – индикатор загрязнения водоемов.

Спад промышленного производства в Приморском крае в 1990-е гг. способствовал заметному снижению объемов сброса загрязненных вод и, как следствие, ослаблению экологической напряженности состояния зал. Петра Великого [1, 11, 23, 25]. Однако, в отличие от веществ органического происхождения, большая часть которых с течением времени подвергается деструкции, ТМ сохраняют биологическую активность практически бесконечно и, накапливаясь в ДО, отчасти характеризуют экотоксикологическое состояние водоемов.

Многими исследователями отмечены негативные изменения состояния планктона и бентоса в максимально загрязненных районах залива [1, 11, 23, 26]. Весьма актуально раннее выявление последствий воздействия загрязнения на биоресурсы, наступающих до изменения состояния индикаторных видов [12, 21]. Существенная роль в оперативной оценке состояния биоты и среды ее обитания принадлежит экспериментальным методам, основанным на регистрации биологических откликов (биотестировании). Вследствие низкой концентрации большинства поллютантов в Амурском заливе для оценки потенциальной токсичности необходимы высокочувствительные тест-организмы.

По сравнению с большинством эстуарных и морских организмов некоторые виды мелкоразмерных ракообразных – мизид (*Mysidae*, *Mysidacea*) обладают пониженной устойчивостью к воздействию многих токсикантов [18, 19, 21, 24, 30, 34]. Кроме того, они как объекты токсикологических исследований обладают следующими свойствами тест-организмов [18, 19]: экологической значимостью, массовостью, широкой распространенностью, доступностью. Многолетние комплексные исследования выявили эффективность использования мезопланктонных или нектобентосных мизид для оценки экотоксикологического состояния прибрежных акваторий Приморья. С 1984 г. биотестирование на рачках двух видов входит в комплекс экотоксикологических исследований состояния зал. Петра Великого [12, 19, 21, 23, 29].

Цель данной работы – анализ экотоксикологического состояния Амурского залива и тех изменений, которые произошли в нем за 2003–2014 гг.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Район исследований и схема отбора проб*

Амурский залив – один из наиболее крупных внутренних участков зал. Петра Великого длиной ~65, шириной до 20 км. Максимальная глубина – 50 м – на входной линии залива.

Пробы воды для биотестирования отбирали из поверхностного слоя (0.1–0.7 м) на 18-ти станциях, расположенных преимущественно у восточного побережья Амурского залива (рис. 1) в основном с июня по сентябрь 2003–2014 гг. Отбор проб ДО на 45-ти станциях (темные кружки на рис. 2) проводили в июне 2004 г. на глубинах до 10 м водолазным способом, на глубинах 10–44 м – дночерпателем Ван-Вина с площадью захвата 0.025 м<sup>2</sup> с борта судна. При этом отбирали поверхностный слой ДО (0.05 м).

### *Определение содержания металлов в пробах донных отложений*

После высушивания при 105°C, просеивания через пластиковое сито с размером ячеек 0.75 мм для отделения более крупных фрагментов и нормирования ДО по гранулометрическому составу на содержание ТМ анализировали только песчаные и илисто-глинистые фракции ДО. Навески ДО (1 г) подвергали обработке смесью концентрированных азотной и хлорной кислот (в соот-

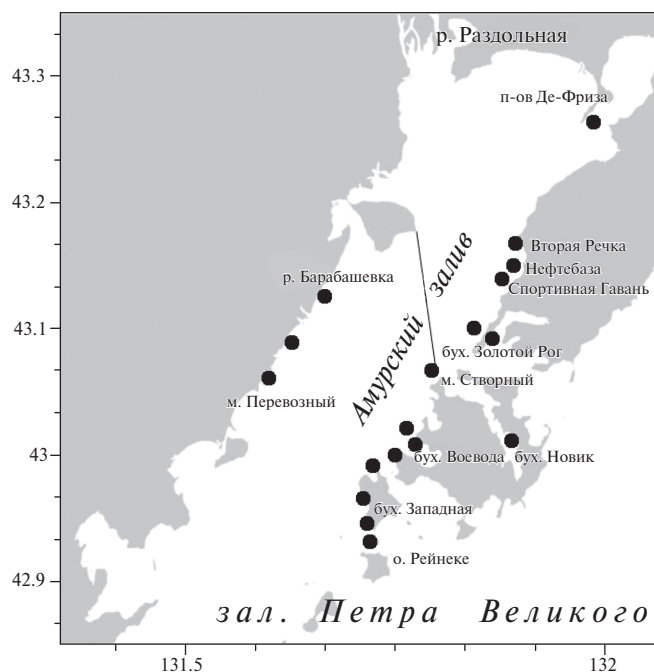


Рис. 1. Картограмма района отбора проб воды для биотестирования. Сплошная линия – граница между внутренней и внешней акваториями залива.

ношении 3 : 1) особой чистоты (по ГОСТ 11125-84). Определение содержания металлов в пробах ДО после кислотной минерализации проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Количественный анализ содержания меди и цинка проводили с использованием пламенного варианта, а кадмия и свинца – в графитовой печи спектрофотометра Shimadzu AA-6800 в соответствии с рекомендациями производителей аналитического оборудования. Относительная погрешность определения металлов атомно-абсорбционным методом – не  $\leq 7\%$ . Для стандартизации условий измерений использовали стандартные образцы растворов металлов (ГСОРМ), внесенные в Государственный реестр средств измерений.

#### *Биотестирование вод*

Биотестирование осуществляли согласно методическим указаниям по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [13], используя мизид *Neomysis mirabilis* и *Paracanthomysis* sp. (Mysidae, Mysidacea, Crustacea) длиной 15–20 и 9–14 мм соответственно. Виды идентифицировали по работам [15, 33] и по данным настоящего исследования. Эти виды мизид играют существенную роль в прибрежных экосистемах и являются перспективными промысловыми объектами. Наиболее многочисленными рачки *N. mirabilis* составляли в июне 60–98% общей численности мизид в мелководных районах Амурского залива. Дополнительные физиологические нагрузки, такие как нерест и линька, в процессе биотестирования в июне приводили к тому, что этот тест-объект в данный период оказывался более чувствительным, чем мизиды *Paracanthomysis* sp., численность которых в июле–сентябре у о. Рейнеке достигала 47–60%. В эти месяцы уязвимость рачков *Paracanthomysis* sp., представленных в опытах молодью, была выше, чем *N. mirabilis*, и поэтому они лучше подходили как тест-объекты.

Рачков отлавливали на глубине 0.1–1.5 м в прибрежной акватории о. Рейнеке (условно-фоновый район) и содержали в адаптационных аквариумах в течение 48 ч. Все пробы тестировали в трех повторностях. Продолжительность эксперимента составляла 48–96 ч в зависимости от времени выявления достоверных различий в смертности мизид в водах двух сопоставляемых акваторий. В течение всего времени эксперимента рачков не кормили. Гибель тест-объектов

фиксируют каждые 24 ч, погибших животных удаляли. Опыты в июне, июле, августе и сентябре проводили при температуре проб 13.2–15.4, 14.0–21.8, 19.8–22.4 и 17.4–21.4°C соответственно и солености 29.6–33.2‰ в экспериментах различных лет. Ход температуры тестируемых вод соответствовал ее природным суточным колебаниям. Содержание кислорода в тестируемых пробах составляло  $>80\%$  насыщения.

#### *Статистический анализ данных*

Для всех трех повторностей в каждой пробе определяли среднюю долю (%) погибших рачков и стандартную ошибку. Достоверность различий влияния тестируемых растворов на выживаемость мизид определяли при уровне значимости  $P = 0.05$ , используя критерий Пирсона хи-квадрат. При сопоставлении результатов биотестирования воды из открытой части залива и из внутренней наиболее загрязненной акватории у центральной части г. Владивостока (от м. Створного до устья Второй Речки) выявлены различия качества вод.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Тяжелые металлы в донных отложениях Амурского залива как показатель химического загрязнения*

В Амурском заливе районы с повышенными относительно фоновых [10] концентрациями Cd, Cu, Hg, Pb и Zn в поверхностном слое ДО при анализе проб со значительно большего количества станций, чем в других исследованиях, обнаружены в прибрежной акватории, примыкающей к г. Владивостоку (рис. 2). Основные источники загрязнения здесь – выпуски городских и промышленных сточных вод, портовое хозяйство, терригенный сток. Северо-западный участок залива загрязняется в основном терригенным стоком р. Раздольной. В поверхностном слое ДО, отобранных в 1987 г., вблизи впадения р. Вторая Речка в черте г. Владивостока и коллектора выпуска сточных вод в залив обнаружено увеличение концентрации Zn, которая превысила фоновую в 7 раз [16]. Аналогичная ситуация отмечена для Pb и Cu, концентрации которых были выше фоновых соответственно в 6.4 и 3.7 раза. Повышенные концентрации Zn, Cu и Pb в слоях ДО в вершинной части Амурского залива в середине 1950-х и 1970-х гг. связаны в основном с сельскохозяйственной деятельностью человека. Сопоставление концентраций элементов в поверхностном слое ДО внутренних



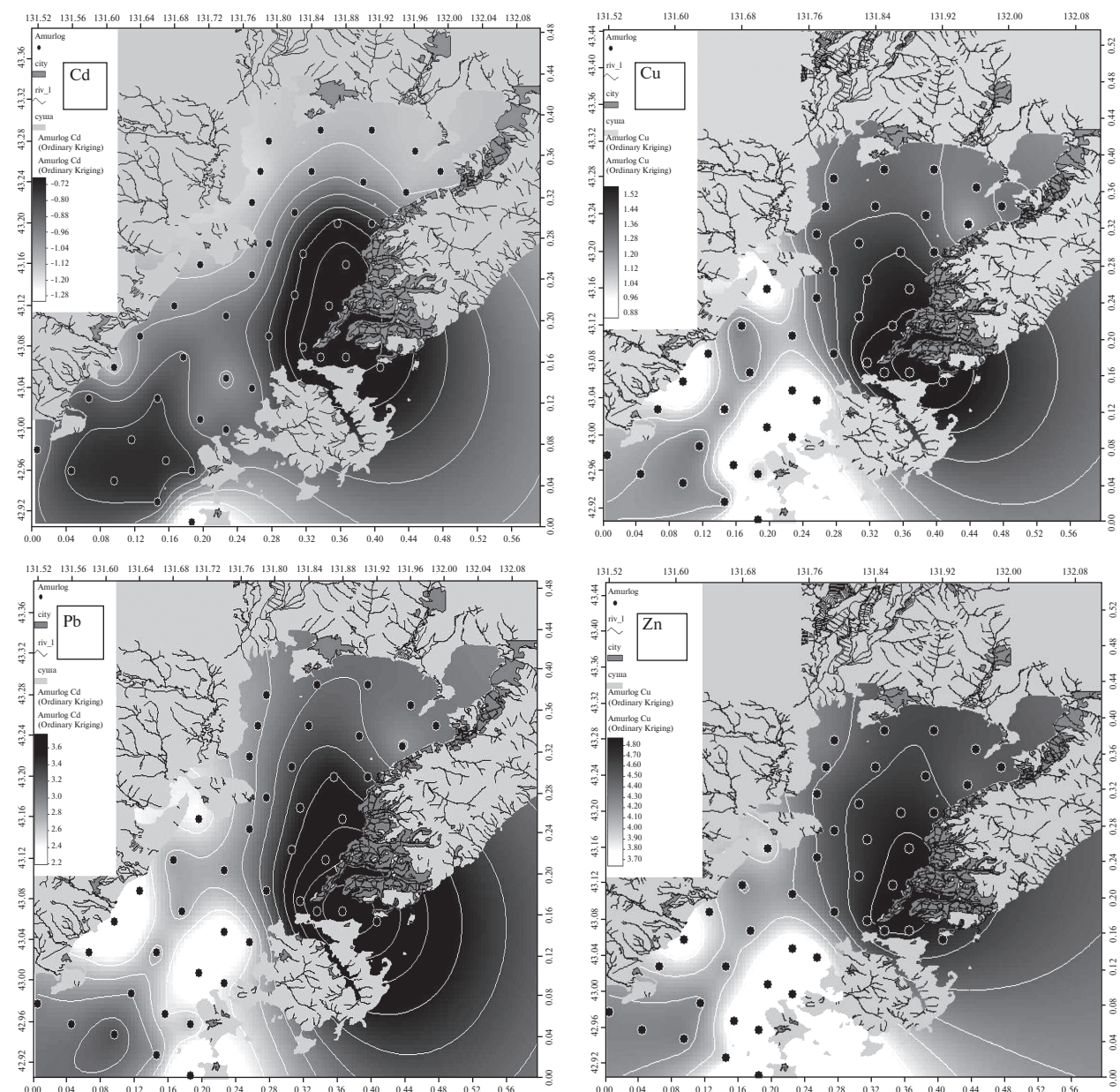


Рис. 2. Пространственное распределение кадмия (Cd), меди (Cu), свинца (Pb) и цинка (Zn) (логарифмы концентраций) в ДО Амурского залива, мг/кг сухой массы.

районов Амурского залива, отобранных в 1987 и 2000 гг., показало, что содержания Ва, Рb одинаковые, а Zn и Со – больше в 1987 г. [16]. Другие исследователи при анализе фракции равного гранулометрического состава не выявили значимых различий средних концентраций Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb и Zn в ДО фоновой станции (о. Рейнеке) за период 1982–2002 гг. [10] и за 2011 г. [9].

Анализ пространственного распределения металлов в ДО Амурского залива (рис. 2) показал, что основные источники соединений Cd, Cu и Pb – промышленные, хозяйственно-бытовые сточные воды и портовое хозяйство. Повышен-

ные концентрации Zn также связаны с его антропогенным сбросом многочисленными выпусками в центральной части г. Владивостока. В то же время содержание Zn в ДО залива в значительной степени обусловлено стоком р. Раздольной. Минимальные концентрации ТМ обнаружены в ДО у о. Рейнеке. Изменчивость концентраций металлов в ДО в зависимости от расстояния до источников загрязнения весьма существенна: Cd – от 0.058 до 0.326, Cu – 6.3–52.5, Pb – 2.5–90, Zn – 5.0–132.5 мкг/г сухой массы. В [32] указано, что содержание Pb, Cu и Zn в ДО северо-восточной части Амурского залива в 2–3 раза

выше, чем фоновое. В [9, 10, 27, 28] отмечены максимальные концентрации Cu, Cd, Zn и Pb, превышающие фоновые в десятки раз, в ДО северо-восточного района Амурского залива. Так, содержание кислоторастворимых форм Cd здесь достигало 2, Cu – 138, Pb – 155, Zn – 170 мкг/г [10]. Концентрации Cu, Zn и Pb в ДО бухты Спортивная Гавань и у м. Токаревского (центральная и южная часть г. Владивостока) в 2–18 раз выше, чем на приостровных станциях [6].

Максимальное содержание Cu в илесто-песчаных фракциях (размеры частиц <0.75 мм) ДО отмечено от прол. Босфор Восточный до бухты Спортивная Гавань включительно (рис. 2). Этот элемент вместе с Zn и Ni вносит существенный вклад в потенциальную токсичность ДО из “пригородной” зоны [2], так как концентрации этих металлов оказались близки к концентрациям, вызывающим различные негативные биологические эффекты [31], или даже выше этих значений. Для Cu в ДО наиболее загрязненных участков залива авторами настоящей статьи также отмечено значительное превышение уровней загрязнения, при которых возможны негативные последствия для донных организмов.

Картина пространственного распределения концентраций Cd в ДО Амурского залива (рис. 2) позволяет определить основные источники поступления этого элемента в морскую среду – это промышленные и хозяйственно-бытовые стоки г. Владивостока, хотя считается, что даже для этого залива преобладает атмосферное поступление Cd [27]. Высокий уровень содержания металлов в ДО создает угрозу вторичного загрязнения морских экосистем за счет взмучивания ДО при интенсивном перемешивании вод в мелководных районах, негативно влияя на донных и придонных беспозвоночных. Выполненная оценка содержания ТМ в ДО залива позволила выявить акваторию у центральной части г. Владивостока, где в зафиксированных концентрациях Cu, Zn и Pb в ДО могут быть токсичны для бентосных организмов и, в соответствии с временными показателями качества ДО [31], могут приводить к негативным биологическим последствиям, что послужило обоснованием выбора для биотестирования станций с различным уровнем загрязнения.

#### *Экотоксикологическое состояние вод Амурского залива*

Биотестирование экотоксикологического состояния Амурского залива в августе 2003 г. показало при уровне значимости  $P = 0.05$  меньшую

гибель мизид в воде условно-фоновой акватории, чем в пробах из внутренней (загрязненной) части залива, уже после 48-часовой экспозиции – 17 и 60% соответственно (таблица). В августе 2004 г. вода внутреннего участка залива также была токсичной. К завершению 72-часового опыта смертность мизид в воде, отобранной вблизи Спортивной Гавани, превышала 93%. Биотестирование проб из прибрежных районов Амурского залива, проведенное в июне 2005 г. на эврибионтных мизидов *N. mirabilis*, выявило токсичность вод у нефтебазы, расположенной в центральной части города. Однако данные по гибели мизид в водах всех станций внутренних акваторий залива в среднем не были достоверно выше, чем аналогичные показатели процента гибели в приостровных водах. В экспериментах 2007 г. по оценке влияния загрязнения Амурского залива на выживаемость мизидов повышенная токсичность вод внутреннего района выявлена лишь в июле (таблица).

Значительные, но кратковременные повышения загрязнения после залповых сбросов, случавшиеся за последнее десятилетие, незамедлительно сказывались на выживаемости мизидов. Биотестирование, проведенное в сентябре 2008 г. после массовой гибели многих видов рыб и ракообразных во внутренней части залива, показало, что вода из этих акваторий увеличивала смертность мизидов и в опытах настоящего исследования. Но качество вод более загрязненной зоны не отличалось от качества вод условно-фоновой акватории (таблица) при уровне значимости  $P = 0.05$ . Токсичность вод выявлена лишь у нефтебазы и в бух. Новик о. Русского. В воде у о. Рейнеке гибель мизидов увеличилась в два раза по сравнению с предыдущим годом, но оставалась меньше, чем в других районах.

Анализируя результаты исследований, необходимо отметить, что в последние годы в заливе появились некоторые признаки улучшения экотоксикологической обстановки. В 2009–2014 гг. загрязнение Амурского залива было менее опасно для мизидов (таблица). Индекс загрязнения вод залива в целом, по данным Приморского УГМС, уменьшился с 1.73–1.91 в 2007–2008 гг. до 1.11 в 2009 г. [4]. В 2009–2013 гг. индекс загрязнения вод залива в целом варьировал от 1.02 до 1.6: III класс “умеренно-загрязненные” и IV класс “загрязненные” [4]. В 2009 г. после улучшения качества вод внутренних районов Амурского залива по сравнению с 2007–2008 гг. доля нормальных эмбрионов и личинок морского ежа *Scaphechinus mirabilis* при биотестировании ока-

**Таблица.** Гибель мизид (%) в острых опытах при биотестировании вод Амурского залива (верхние индексы: <sup>1</sup> – 48-, <sup>2</sup> – 72-, <sup>3</sup> – 96-часовая экспозиция)

Год, месяц	Виды мизид	Условно-фоновый район	Загрязненный район
2003	Paracanthomysis sp.		
август*		16.7±6.7 <sup>1</sup>	60.0±11.6 <sup>1</sup>
сентябрь*		20.0±0.0 <sup>2</sup>	66.7±6.7 <sup>2</sup>
2004	Paracanthomysis sp.		
август		53.3±11.6 <sup>2</sup>	63.2±16.7 (33.3-93.3) <sup>2</sup>
сентябрь		13.3±6.7 <sup>2</sup>	26.7±6.7 <sup>2</sup>
2005			
июнь	Neomysis mirabilis	46.7±11.6 <sup>2</sup>	66.7±10.2 (53.3-86.7) <sup>2</sup>
сентябрь	Paracanthomysis sp.	20.0±0.0 <sup>2</sup>	33.4±6.7 (26.7-40.0) <sup>2</sup>
2007			
июнь	Neomysis mirabilis	6.7±0.0 (6.7-6.7) <sup>2</sup>	13.3±4.7 (6.7-26.7) <sup>2</sup>
июль*	Paracanthomysis sp.	36.7±3.4 (33.3-40.0) <sup>2</sup>	70.0±3.3 (66.7-73.3) <sup>2</sup>
сентябрь		26.7±5.8 (26.7-26.7) <sup>3</sup>	56.7±5.8 (46.7-66.7) <sup>3</sup>
2008			
июнь	Neomysis mirabilis	3.4±3.4 (0.0-6.7) <sup>3</sup>	3.4±3.4 (0.0-6.7) <sup>3</sup>
сентябрь	Paracanthomysis sp.	44.5±5.5 <sup>2</sup>	63.4±6.3 (46.7-76.7) <sup>2</sup>
2009			
июль	Neomysis mirabilis	31.1±5.9 (20.0-40.0) <sup>3</sup>	33.4±6.7 (26.7-40.0) <sup>3</sup>
2010			
июль	Paracanthomysis sp.	53.3±6.7 <sup>2</sup>	83.3±3.4 (75.0-91.7) <sup>2</sup>
сентябрь		20.0±6.7 <sup>2</sup>	29.2±3.3 (25.0-33.3) <sup>2</sup>
2011			
июнь	Neomysis mirabilis	26.7±6.7 (20.0-33.3) <sup>3</sup>	36.7±3.4 (33.3-40.0) <sup>3</sup>
август	Paracanthomysis sp.	26.7±6.7 (20.0-33.3) <sup>2</sup>	50.0±16.7 (33.3-66.7) <sup>2</sup>
2012			
июнь	Neomysis mirabilis	13.3±3.4 (6.7-20.0) <sup>2</sup>	16.7±3.4 (13.3-20.0) <sup>2</sup>
август	Paracanthomysis sp.	52.8±6.7 (40.0-66.7) <sup>2</sup>	63.4±5.8 (60.0-66.7) <sup>2</sup>
2013			
июнь	Neomysis mirabilis	44.4±5.7 (33.3-61.1) <sup>1</sup>	47.4±6.7 (33.3-61.1) <sup>1</sup>
август	Paracanthomysis sp.	61.1±11.2 (55.5-66.7) <sup>3</sup>	63.9±3.1 (50.0-77.8) <sup>3</sup>
2014			
июнь	Neomysis mirabilis	33.3±5.7 (27.8 – 44.4) <sup>3</sup>	24.1±1.8 (22.2 – 27.8) <sup>3</sup>
август	Paracanthomysis sp.	41.7±8.3 (33.3 – 58.3) <sup>2</sup>	69.4±5.7 (58.3 – 75.0) <sup>2</sup>

\* Достоверное различие между гибелью мизид в условно-фоновых и загрязненных районах.

залась значительно выше, чем в 2007 г. [7], так же как и выживаемость мизид.

Анализ результатов многолетнего биотестирования на мизидах выявил более высокий показатель гибели рачков в пробах из внутреннего района залива, за исключением июня 2008, июля 2009, сентября 2010, июня 2012, июня, августа 2013 и 2014 гг. (таблица). Зарегистрированное опреснение исследованных вод этих акваторий достоверного влияния на выживаемость мизид не оказывало [29].

Межгодовая изменчивость содержания растворенного в воде кислорода в период биотестирования была незначительной как в за-

грязненном, так и в условно-фоновом районах залива [29]. Средняя многолетняя доля содержания кислорода в поверхностном слое внешнего района в это время составляла 104.2, а загрязненного – 102.8%. Случаев снижения содержания кислорода ниже критического уровня (70% насыщения), в отличие от исследований 1981–1985 и 2000–2001 гг., не отмечено. Поэтому ускоренная гибель тест-организмов в пробах воды из акваторий у центральной части г. Владивостока, вероятно, связана с повышенными концентрациями поллютантов, поступающих с городскими стоками, но не снижающих содержания кислорода в тестируемых водах. В этих районах Амурского залива вид мизид, требовательный



к качеству окружающей среды – *Paracanthomysis* sp., исчез в 1984 г. и не был обнаружен до 2004 г. [29]. В середине 2000-х гг. ситуация здесь стабилизировалась, о чем говорят сходные данные по относительному обилию вида в последующие годы [12].

Таким образом, насыщение кислородом и отмечаемое опреснение вод внутренних районов залива не способствовали снижению жизнестойкости мизид. Следовательно, увеличение смертности рачков вызвано антропогенным загрязнением, как установлено и в более ранних исследованиях [24].

Содержание металлов в воде Амурского залива подвержено сезонной изменчивости и зависит преимущественно от стока р. Раздольной (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni), антропогенного стока с территории г. Владивостока (Zn, Ni, Cd) и поступления из ДО (Mn, Fe) [20]. В 2011–2013 гг. среднегодовые и максимальные концентрации таких металлов, как Pb, Co, Cd, Ni, Cr и Mn, в водах залива оказались ниже ПДК. Максимальные концентрации Cu и Zn были выше ПДК в 2.6 и 3.2 раза соответственно [3, 4]. Уровень загрязнения локальных внутренних акваторий залива растворенными формами этих металлов зачастую превышал величины 96 ч ЛК<sub>0</sub> для мизид; следовательно, обнаруживаемые концентрации металлов способны увеличить их гибель в природных условиях.

Наибольшую опасность для ракообразных представляет загрязнение залива растворенными и взвешенными формами Cu. Оценка влияния Cu на выживаемость мизид выявила меньшую устойчивость стенобионтной *Paracanthomysis* sp. по сравнению с эврибионтной *N. mirabilis* [19]. Значения 96 ч ЛК<sub>0</sub>, ЛК<sub>10</sub> и ЛК<sub>50</sub> Cu<sup>2+</sup> для самок *Paracanthomysis* sp. и *N. mirabilis* в июле 2006 г. составили 0.9, 1.5, 3.2 мкг/л и 3.4, 4.8, 8.1 мкг/л соответственно. Приведенные величины максимальных нелетальных концентраций Cu, рассчитанные по результатам 96-часовых опытов (96 ч ЛК<sub>0</sub>), выше известных концентраций ее растворенных форм в открытых прибрежных водах внешней части Амурского залива [27], т.е. наблюдаемое здесь загрязнение Cu не токсично для мизид. Однако во внутренних районах определяемые концентрации Cu и ряда других металлов способны существенно снизить выживаемость мизид. Например, загрязнение по Cu вод внутренних участков Амурского залива способно привести к гибели 50% особей мизиды *Paracanthomysis* sp. Для *N. mirabilis* неблаго-

приятный уровень содержания Cu отмечен лишь в наиболее загрязненных бухтах [18].

Максимальные нелетальные концентрации Zn для мизид зал. Петра Великого находятся в диапазоне 0.8–45.5 мкг/л [18], что ниже ПДК для морской воды объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, составляющей 50 мкг/л [14]. В водах большинства районов Амурского залива существующее загрязнение по Zn не токсично для исследованных видов рачков. Уровень загрязнения растворенными формами Zn некоторых локальных акваторий превышает величины 96 ч ЛК<sub>0</sub> для мизид; следовательно, его обнаруживаемые концентрации способны увеличить их гибель. Такая ситуация обычна для акваторий вблизи крупных населенных пунктов, таких как г. Владивосток.

На выживаемость мизид влияют и другие поллютанты. Наиболее детальный анализ состояния биоты Амурского залива и содержания в поверхностном слое суммарных углеводов (СУВ) выполнен сотрудниками ТИНРО-Центра в 2004 г. Показано, что мизиды отсутствовали на акватории от нефтебазы до Первой Речки (в черте г. Владивостока) в августе 2004 г. Общая концентрация СУВ в воде здесь составляла 0.1–0.2 мг/л [22]. В районах выпусков сточных вод г. Владивостока общее содержание СУВ возрастало в основном до 0.25–0.30 мг/л [26], превышая ПДК нефти и нефтепродуктов для рыбохозяйственных водоемов (0.05 мг/л) в 5–6 раз. Более ранние экспериментальные работы авторов статьи, выполненные на о. Рейнеке в зал. Петра Великого, показали, что концентрация дизельного топлива, вызывающая после 48-часовой экспозиции гибель 50% (ЛК<sub>50</sub>) самок и молоди *N. mirabilis*, составляла 0.375 и 0.219 мг/л соответственно [19]. Величина ЛК<sub>0</sub> дизельного топлива для самок этого вида мизид с увеличением длительности экспозиции с 24 до 48 ч снижалась с 0.055 до 0.047 мг/л, оставаясь близкой к ПДК. Среднегодовая концентрация нефтяных углеводов в целом в водах залива в 2009–2013 гг. превышала ПДК в 1.3–3.7 раза [4], т.е. нефтяное загрязнение, вероятно, продолжало снижать выживаемость рачков. Прибрежные воды открытых акваторий Амурского залива характеризуются относительно невысокими концентрациями СУВ: у о. Рейнеке содержания СУВ не превышали 0.05–0.1 мг/л [26].

Среднегодовая концентрация фенолов в воде Амурского залива в 2009–2013 гг. превышала ПДК (0.001 мг/л) в  $\leq 1.4$  раза [4], хотя в отдельных пробах содержание фенолов достигало

2.5 мкг/дм<sup>3</sup>. Такие концентрации в кратковременных экспериментах не вызывали гибели мизид *N. mirabilis* [23].

Таким образом, анализ совокупности результатов биотестирования выявил токсичность для мизид исследованных проб из локальных участков внутренней акватории Амурского залива, прилегающей к центральной части г. Владивостока и подверженной интенсивному антропогенному загрязнению. Однако лишь в августе и сентябре 2003 и июле 2007 гг. показатели выживаемости мизид в водах этого района в целом были достоверно ниже, чем во внешней части залива. В 2009–2014 гг. экотоксикологическое состояние залива стало более удовлетворительным по сравнению с 2003–2008 гг., вероятно, из-за снижения загрязнения. Наименее напряженные экотоксикологические условия характерны для открытой островной зоны зал. Петра Великого. Однако в ряде опытов установлено кратковременное ухудшение качества вод и в этих районах, например в сентябре 2008 г. Следовательно, экологическое состояние Амурского залива нестабильно и последствия загрязнения нуждаются в регулярной экотоксикологической оценке. В прибрежной зоне все параметры экосистем чрезвычайно изменчивы в пространстве и во времени. Поэтому для принятия управленческих решений по рациональному природопользованию необходимо продолжить экотоксикологические исследования локальных условий и ресурсов.

### ВЫВОДЫ

Пространственное распределение Cu, Pb, и Cd в ДО Амурского залива свидетельствует о том, что основные источники их поступления в морскую среду – промышленные и хозяйственно-бытовые стоки г. Владивостока. Повышенные концентрации Zn также приурочены к городским выпускам сточных вод, но в значительной степени этот элемент привносится водами и взвесью из р. Раздольной. Загрязнение ДО особенно велико вблизи центральной части г. Владивостока. В этих ДО отмечено значительное превышение всеми рассматриваемыми металлами, за исключением Cd, концентраций, выше которых наблюдаются негативные биологические эффекты.

Исследованные пробы воды из внутренней акватории залива, подверженной интенсивному антропогенному загрязнению, в большинстве случаев токсичны для мизид. Температурный

режим, насыщение кислородом и отмечаемое опреснение вод при экспериментах не оказывали существенного воздействия на снижение жизнестойкости тест-организмов. Следовательно, увеличение смертности рачков вызывалось антропогенным загрязнением. В водах этих районов некоторые металлы и нефтяные углеводороды в обнаруженных концентрациях способны существенно снизить выживаемость мизид. Анализ экотоксикологического состояния Амурского залива в 2003–2014 гг. методом биотестирования выявил улучшение обстановки после снижения уровня загрязнения вод с 2008 г. Наиболее благоприятные экологические условия характерны для островной открытой зоны залива.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белан Т.А., Мощенко А.В., Лишавская Т.С. Долговременные изменения уровня загрязнения морской среды и состава бентоса в заливе Петра Великого // Динамика морских экосистем и современные проблемы сохранения биологического потенциала морей России. Владивосток: Дальнаука, 2007. С. 50–74.
2. Ващенко М.А., Жадан П.М., Альмяшова Т.Н., Ковалева А.Л., Слинко Е.Н. Оценка уровня загрязнения донных осадков Амурского залива (Японское море) и их потенциальной токсичности // Биология моря. 2010. Т. 36. № 5. С. 354–361.
3. Доклад об экологической ситуации в Приморском крае. Владивосток: Администрация Приморского края, 2012. 73 с.
4. Доклад об экологической ситуации в Приморском крае в 2013 году. Владивосток: Администрация Приморского края, 2014. 230 с.
5. Ежегодник качества морских вод по гидрохимическим показателям за 1989 год. СПб.: Гидрометеозидат, ГОИН, 1990. 191 с.
6. Жадан П.М., Ващенко М.А., Альмяшова Т.Н., Слинко Е.Н. Мониторинг экологического состояния прибрежных экосистем Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) по биологическим и биогеохимическим показателям // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 201–227.
7. Журавель Е.В., Подгурская О.В. Раннее развитие плоского морского ежа *Scaphechinus mirabilis* в воде из различных районов залива Петра Великого (Японское море) // Изв. ТИНРО. 2014. Т. 178. С. 206–216.
8. Ильичев В.И., Каракин В.П. Оценка остроты экологических проблем Дальневосточного региона // Вестн. АН СССР. 1988. № 11. С. 84–88.



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. дом ДВФУ, 2012. С. 312–333.
10. Ковековдова Л.Т., Симоконь М.В. Тенденции изменения химико-экологической ситуации в прибрежных акваториях Приморья. Токсичные элементы в донных отложениях и гидробионтах // Изв. ТИНРО. 2004. Т. 137. С. 310–320.
11. Лукьянова О.Н., Черкашин С.А., Нигматулина Л.В., Черняев А.П., Вейдеман Е.Л., Ирейкина С.А., Пряжевская Т.С. Комплексная химико-экологическая оценка состояния Уссурийского залива (Японское море) // Вод. ресурсы. 2009. Т. 36. № 5. С. 615–622.
12. Лукьянова О.Н., Черкашин С.А., Симоконь М.В. Обзор современного экологического состояния залива Петра Великого (2000–2010 гг.) // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 2. С. 55–63.
13. Методические указания по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: ФАР, 2009. 136 с.
14. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды и водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: ВНИРО, 1999. 304 с.
15. Петряшев В.В. Отряд Мизиды – Mysidacea Воас, 1883 // Ракообразные (ветвистоусые, тонкопанцирные, мизиды, эвфаузиды) и морские пауки. Биота Российских вод Японского моря. Владивосток: Дальнаука, 2004. С. 55–96.
16. Поляков Д.М. Геохимия металлов при седиментогенезе в маргинальном фильтре // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием речного стока / Под ред. Грамм-Осипова Л.М. Владивосток: Дальнаука, 2005. С. 168–184.
17. Поляков Д.М. Многолетние изменения концентрации тяжелых металлов в донных отложениях Амурского залива // Вестн. ДВО РАН. 2008. № 6. С. 134–140.
18. Пряжевская Т.С., Черкашин С.А. Влияние меди на выживаемость мизид *Neomysis mirabilis* и *Paracanthomys* sp. (Crustacea: Mysidacea) // Изв. ТИНРО. 2014. Т. 177. С. 219–226.
19. Пряжевская Т.С., Черкашин С.А. Экспериментальная оценка влияния загрязнения залива Петра Великого на ракообразных // Материалы 2-й междунар. науч.-техн. конф. “Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана”. Владивосток: Дальрыбвтуз, 2012. Ч. 1. С. 262–266.
20. Христофорова Н.К., Шулькин В.М., Кавун В.Я., Чернова Е.Н. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого. Владивосток: Дальнаука, 1993. 296 с.
21. Черкашин С.А. Биотестирование: терминология, задачи, основные требования и применение в рыбохозяйственной токсикологии // Изв. ТИНРО. 2001. Т. 128. Ч. III. С. 1020–1035.
22. Черкашин С.А. Отдельные аспекты влияния углеводородов нефти на рыб и ракообразных // Вестн. ДВО РАН. 2005. № 3. С. 83–91.
23. Черкашин С.А., Блинова Н.К. Экспериментальные исследования токсичности фенола для ракообразных (обзор) // Гидробиол. журн. 2013. Т. 49. № 3. С. 61–74.
24. Черкашин С.А., Вейдеман Е.Л. Экотоксикологический анализ состояния прибрежных экосистем залива Петра Великого (Японское море) // Вопр. рыболовства. 2005. Т. 6. № 4. С. 637–652.
25. Чернова А.С., Лишавская Т.С., Севастьянов А.В. Концентрации загрязняющих веществ в заливе Петра Великого (Японское море) в 2004–2008 гг. // Изв. ТИНРО. 2011. Т. 164. С. 330–339.
26. Черняев А.П., Лукьянова О.Н., Черкашин С.А. Распределение нефтяных углеводородов и оценка состояния биоты в Амурском заливе (Японское море) // Экол. химия. Т. 15. № 1. 2006. С. 28–38.
27. Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий. Владивосток: Дальнаука, 2004. 279 с.
28. 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. Владивосток: Изд. дом ДВФУ, 2012. С. 252–287.
29. Cherkashin S.A., Veideman E.L., Pryazhevskaya T.S. Laboratory assessment of ecotoxicological state of the Amur Bay (Peter the Great Bay, Japan Sea) in 2003–2012 // “Ecology of the marginal seas and their basins–2013”. Materials Int. Sci. Conf. Vladivostok, 2013. P. 54–61.
30. Cripe G.M. Comparative acute toxicities of several pesticides and metals to *Mysidopsis bahia* and postlarval *Penaeus duorarum* // Environ. Toxicol. and Chem. 1994. V. 13. № 11. P. 1867–1872.
31. Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // Environ. Management. 1995. V. 19. № 1. P. 81–97.
32. Lutaenko K.A., Vaschenko M.A. Amursky Bay – an ecosystem under stress // Ecological studies and the state of the ecosystem of Amursky Bay and the estuarine zone of the Razdolnaya River (Sea of Japan). Vladivostok: Dalnauka, 2008. V. 1. P. 7–29.
33. Mauchline J. The biology of mysids and euphausiids // Adv. Mar. Biol. 1980. V. 18. P. 1–369.
34. Verslycke T., Vangheluwe M., Heijerick D. et al. The toxicity of metal mixtures to the estuarine mysid *Neomysis integer* under changing salinity // Aquat. Toxicol. 2003. V. 64. № 3. P. 307–315.

## ANALYSIS OF ECOTOXICOLOGICAL CONDITION OF AMUR BAY (THE SEA OF JAPAN) BASED ON CHEMICAL AND TOXICOLOGICAL INDICATORS

© 2019 S. A. Cherkashin<sup>1,\*</sup>, M. V. Simokon<sup>1</sup>, T. S. Pryazhevskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, Pacific branch (TINRO),  
Russia 690091 Vladivostok*

<sup>2</sup>*Far Eastern State Technical Fisheries University,  
Russia 690950 Vladivostok*

\**e-mail: sergey.cherkashin@tinro-center.ru*

Received: 08.07.2015

Received version received: 03.08.2017

Accepted: 26.04.2018

Data on the Cd, Cu, Pb, and Zn contents in the bottom sediments of Amur Bay are presented. Contamination of bottom sediments is particularly heavy near the central part of Vladivostok, where the concentration of all metals, except for Cd, exceeds the threshold levels, at which negative biological effects are possible. Biological tests of marine crustaceans were conducted between 2003 and 2014 on water toxicity in this most contaminated bay water area. However, only in August 2003, September 2003, and July 2007, the survival rate of mysids in the surface water of the entire inner area was credibly lower than that in the outer part of the bay. In the following years, the ecotoxicological condition of the bay water improved owing to the decrease in contamination.

**Keywords:** bottom sediments, metals, water biological test, toxicity, marine crustaceans.

**DOI:** 10.31857/S0321-0596463308-317