

МНОГОЛЕТНИЙ БИОМОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БУХТЫ РУДНОЙ ЯПОНСКОГО МОРЯ

Коженкова С.И.,

Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток

Аннотация. В ходе долговременного мониторинга с использованием бурых водорослей *Fucus distichus* subsp. *evanescens* и *Silvetia babingtonii* установлено, что в последние десятилетия после прекращения работы свинцового плавильного завода в пос. Рудная Пристань Приморского края, в б. Рудной произошло значительное уменьшение загрязнения морской воды свинцом. Вместе с тем, загрязнение окружающей среды цинком продолжает оставаться высоким. Источниками загрязнения являются цинковый концентрат, перегрузка которого осуществляется в гавани бухты, а также воды реки Рудной, дренирующей территорию горно-добывающих производств.

Ключевые слова: цинк, свинец, загрязнение, бурые водоросли.

LONG-TERM BIOMONITORING OF SEA WATER POLLUTION IN RUDNAYA BAY, SEA OF JAPAN

Kozhenkova S.I.,

Pacific Geographical Institute FEB RAS, Vladivostok

Abstract. Long-term monitoring of heavy metal pollution using brown algae *Fucus distichus* subsp. *evanescens* and *Silvetia babingtonii* has revealed that lead pollution of seawater in Rudnaya Bay (Sea of Japan) has decreased in recent decades following the closure of the lead smelter in the Rudnaya Pristan Settlement, Primorsky Krai. Despite this, zinc pollution remains high. Sources of the pollution include both zinc concentrate, which is transshipped in the harbor, and the Rudnaya River, which drains the mining area.

Keywords: zinc, lead, pollution, brown algae.

Введение. Бухта Рудная находится на севере Приморского края. Площадь акватории около 3 км², бухта открыта к Японскому морю с востока, вдается в материк на 1.2 км, имеет ширину у входа 2.7 км. Максимальная глубина 16-18 м, преобладающие грунты – ил и песок. Южное и северное побережье бухты возвышенное и каменистое, местами обрывистое; западный берег преимущественно низкий и песчаный. В юго-западную часть бухты впадает р. Рудная, имеющая длину 73 км и общую площадь водосборного бассейна 1140 км². В бассейне реки развита горнодобывающая промышленность: добыча полиметаллических руд и боросиликатов ведется как открытым, так и подземным способом, на предприятиях проводят обогащение руд, производство концентратов и химического сырья. Большие площади занимают карьеры, отвалы вскрышных пород, хвостохранилища.

Разработка первого серебряно-свинцово-цинкового месторождения в долине р. Рудной началась в 1897 г. В настоящее время на восточном макросклоне центральной части горного хребта Сихотэ-Алинь в долине р. Рудной функционирует горнопромышленный кластер, включающий добычу и обогащение Pb-Zn руд, а также добычу и глубокую переработку боросиликатных руд, производство боросодержащей продукции, свинцового и цинкового концентратов. До недавнего времени здесь же осуществляли выплавку свинца на свинцовом плавильном заводе, построенном в устье р. Рудной в 1930-х гг. В целом освоение горно-рудного района проходило без соблюдения экологических правил. Вследствие избыточного

поступления в окружающую среду тяжелых металлов сформировалась геохимическая аномалия, охватывающая как наземные, так и водные экосистемы долины р. Рудной и прилегающей морской акватории. Интенсивность хозяйственной деятельности сильно менялась: до конца 1980-х годов происходил рост производства, но в начале 1990-х годов в связи с экономическим кризисом объемы выпуска продукции существенно уменьшились. В 2000-е годы произошло частичное восстановление производства, однако выплавку свинца на плавильном заводе прекратили [1, 3, 4, 7, 8].

С 1976 г. в северном Приморье ведется наблюдение за экологическим состоянием прибрежных морских вод с использованием бурых водорослей [4]. Степень загрязнения морской среды тяжелыми металлами определяют, анализируя концентрации элементов в тканях растений, в том числе фукусовых водорослях *Fucus distichus* subsp. *evanescens* (С. Agardh) Н.Т. Powell и *Silvetia babingtonii* (Harvey) E.A. Serrão, T.O. Cho, S.M. Boo et Brawley. Эти преимущественно литоральные виды являются многолетними. Достоинствами фукусовых водорослей как мониторов степени загрязнения морской среды тяжелыми металлами являются: 1) их способность аккумулировать химические элементы с высоким коэффициентом накопления (до $10^4 - 10^6$), 2) относительная простота отбора проб, 3) меньшая вероятность загрязнить пробы при отборе (в отличие от проб воды), 4) многолетний жизненный цикл, который обеспечивает стабильное произрастание популяций на одних и тех же станциях мониторинга, 5) массовое развитие на мелководье и формирование продуктивных сообществ, что обеспечивает относительную простоту отбора проб, а их изъятие не угрожает сокращению биоразнообразия исследуемого района.

В Приморском крае, как и в целом по миру, анализ содержания тяжелых металлов в водорослях проводили в основном в целых растениях и без учета возраста талломов. Однако со временем была накоплена информация о влиянии возраста анализируемых тканей на уровень содержания металлов. Поскольку *F. distichus* и *S. babingtonii* являются многолетними видами, то определение концентраций металлов в разновозрастных талломах водорослей является актуальным. Целью работы был долговременный мониторинг степени загрязнения морской воды б. Рудной по содержанию тяжелых металлов в целых талломах *F. distichus* и *S. babingtonii*, а также выявление особенностей элементного состава растений в зависимости от возраста анализируемых тканей.

Материалы и методы. Пробы водорослей собирали в конце июля 2020 г. с трех станций, расположенных вдоль северного побережья Японского моря. Станция 1 находится в зал. Опричник южнее Сихотэ-Алинского биосферного заповедника, не подвержена локальному загрязнению и рассматривается нами в качестве фоновой. Станции 2 и 3 расположены в б. Рудной: ст. 2 находится в 100 м от входа в гавань "Ковш", где осуществляется погрузка концентратов металлов на суда; ст. 3 располагается к югу от ст. 2 на мористой стороне м. Бринера. Бурая водоросль *F. distichus* была отобрана на трех станциях, а *S. babingtonii* только на ст. 1 и 3.

Выделяли пять размерно-возрастных групп фукуса и две размерно-возрастные группы сальвеции. Талломы размерных групп G1, G2 и G3 *F. distichus* имели по 2 – 4, 5 – 6 или 8 - 10 дихотомических ветвлений, соответственно, все их веточки были вегетативными, оливкового цвета. В группу G4 отнесены экземпляры фукуса, несущие на концах ветвей рецептакулы разной степени зрелости, но при этом часть дихотомий оканчиваются вегетативными ветвями. У наиболее старых талломов *F. distichus* (G5) макушки всех ветвей были обломаны и не несли молодых дихотомий. Группы G1 и G2, предположительно, имеют возраст до 1 года, G3 и G4 – до 2 лет, G5 – 3 года и более. В группу P1 включали талломы *S. babingtonii* высотой 5–10 см с 5-9 дихотомическими ветвлениями и без воздушных пузырей (их возраст предположительно менее 2 лет); к группе P2 относили образцы, высота которых 12–22 см, число дихотомий достигало 10 или более, верхние ветви несли рецептакулы и/или воздушные пузыри (возраст > 2 лет). Часть талломов высушивали целиком, другие перед высушиванием делили на

фрагменты. В итоге, пробы *F. distichus* были представлены целыми талломами (или ½ талломов) - G1, G2, G3, G4 и G5, а также фрагментами: а) старыми частями – O2, O3, O4; б) верхними молодыми ветвями – T2, T3, T4; в) ветвями с рецептакулами – R4. Пробы *S. babingtonii* для определения концентраций металлов включали как целые талломы (или ½ талломов) – P1 и P2, так и их фрагменты: а) старые части – O1 и O2; б) верхние молодые ветви – T1; в) ветви с рецептакулами – R2. Каждая серия проб представлена 5-10 экземплярами. Металлы Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в макрофитах определяли атомно-абсорбционным методом. Результаты представлены в микрограммах на 1 г сухой массы.

Степень загрязнения б. Рудной оценивали путем сравнения концентраций тяжелых металлов в водорослях с верхними пороговыми значениями фоновых диапазонов элементов ($C_{\text{порог}}$), рассчитанными как медиана плюс двойная медиана абсолютных отклонений от медианы содержания элемента ($Me + 2MAO$) [5]. Кратность превышения концентрации металла в растении (C_i) над $C_{\text{порог}}$ обозначали как коэффициент опасности загрязнения водорослей металлами: $K_0 = C_i / C_{\text{порог}}$ [6].

Результаты и обсуждение. Особи всех 5 размерно-возрастных групп *F. distichus* удалось отобрать на ст.1. По уровню содержания металлов в целых талломах семь изученных элементов можно разделить на 2 группы: 1) Cd, Cu, Ni и Pb – до 8 мкг/г сух. массы; 2) Fe, Mn, Zn – 23-75 мкг/г, за исключением Fe в старой возрастной группе G5 более 120 мкг/г.

Влияние возраста и функционального состояния частей талломов на концентрацию металлов проявляется в более высоких значениях Fe, Mn и Ni в старых нижних частях и в ветвях с рецептакулами. Если в молодых вегетативных фрагментах талломов возрастных групп G2, G3 и G4 со ст. 1 концентрации Fe и Mn составляют в среднем 27.4 ± 8.0 и 31.9 ± 5.6 , то в старых частях они достигают 61.0 ± 31.0 и 61.9 ± 10.9 мкг/г, соответственно. В ветвях с рецептакулами содержание этих элементов сопоставимо с таковым в старых частях талломов. Концентрации Ni в молодых ветвях T2, T3 и T4 одинаковы и составляют в среднем 4.1 ± 0.3 мкг/г. Однако в старых частях значения больше и увеличиваются с возрастом: O2 = 6.2 ± 0.5 , O3 = 7.1 ± 1.4 , O4 = 8.4 ± 1.4 . Концентрации Ni в ветвях с рецептакулами (R4) составляют 8.9 ± 1.7 мкг/г, то есть в 2 раза больше, чем в молодых ветвях без органов размножения. По Cd, Cu, Pb и Zn в растениях со ст. 1 не выявлено достоверной зависимости содержания элементов в талломах от возраста или функционального состояния [2].

Бурые водоросли *F. distichus*, собранные на ст. 2 (б. Рудная, "Ковш"), представлены возрастными группами G3 и G4. В целых талломах выявлены максимальные концентрации Zn, они увеличиваются с возрастом растений: G3 – 2077 ± 125 , G4 – 2947 ± 414 мкг/г. Концентрации железа изменяются от 56.3 до 72.4 мкг/г в талломах G3 и от 42.4 до 117.3 в G4; марганца – от 92.1 до 126.6 и от 103.8 до 252.9, соответственно. При этом наблюдается рост содержания элементов с возрастом. Концентрации Ni сопоставимы со значениями по ст. 1. Возрастных различий в содержании Cd, Cu и Pb целыми талломами *F. distichus* со ст. 2 не выявлено.

Химический анализ отдельных фрагментов талломов выявил возрастные и функциональные особенности микроэлементного состава водорослей в условиях высокого загрязнения морской среды тяжелыми металлами. Если верхние вегетативные части *F. distichus* возрастных групп G3 и G4 содержали примерно одинаковое количество элементов, то в старых частях G4 их концентрации как правило были больше, чем у G3. Уровни содержания Ni в фукусах со ст. 2 существенно различались как между старыми и молодыми фрагментами талломов одной возрастной группы, так и между O3 и O4. Для Fe, Mn, Cu и Pb отмечена тенденция к увеличению концентраций металлов в старых частях (рис. 1). Сравнительный анализ концентраций элементов в фрагментах T4 и R4 показал, что ветви с рецептакулами содержат в 2 раза больше Mn, Zn, Ni и Cd, чем вегетативные молодые ветви.

В целых талломах *S. babingtonii*, собранных у м. Бринера бухты Рудной (ст. 3), различий в концентрациях металлов в возрастных группах P1 и P2 не выявлено. В целом, растения с

этой станции содержали больше Zn, Ni, Mn и Cu, чем в зал. Опричник (ст. 1) – в 6, 5, 3 и 2 раза, соответственно. По концентрациям Cd и Pb различия между станциями небольшие. Так, в б. Рудной концентрации кадмия в апикальных и базальных частях водорослей были в 1.5 раза больше, чем. в зал. Опричник. Содержание свинца в *S. babingtonii* со ст. 3 в 2 раза больше в ветвях с рецептакулами R2 старшей возрастной группы, по сравнению с аналогичными частями талломов водорослей со ст. 1.

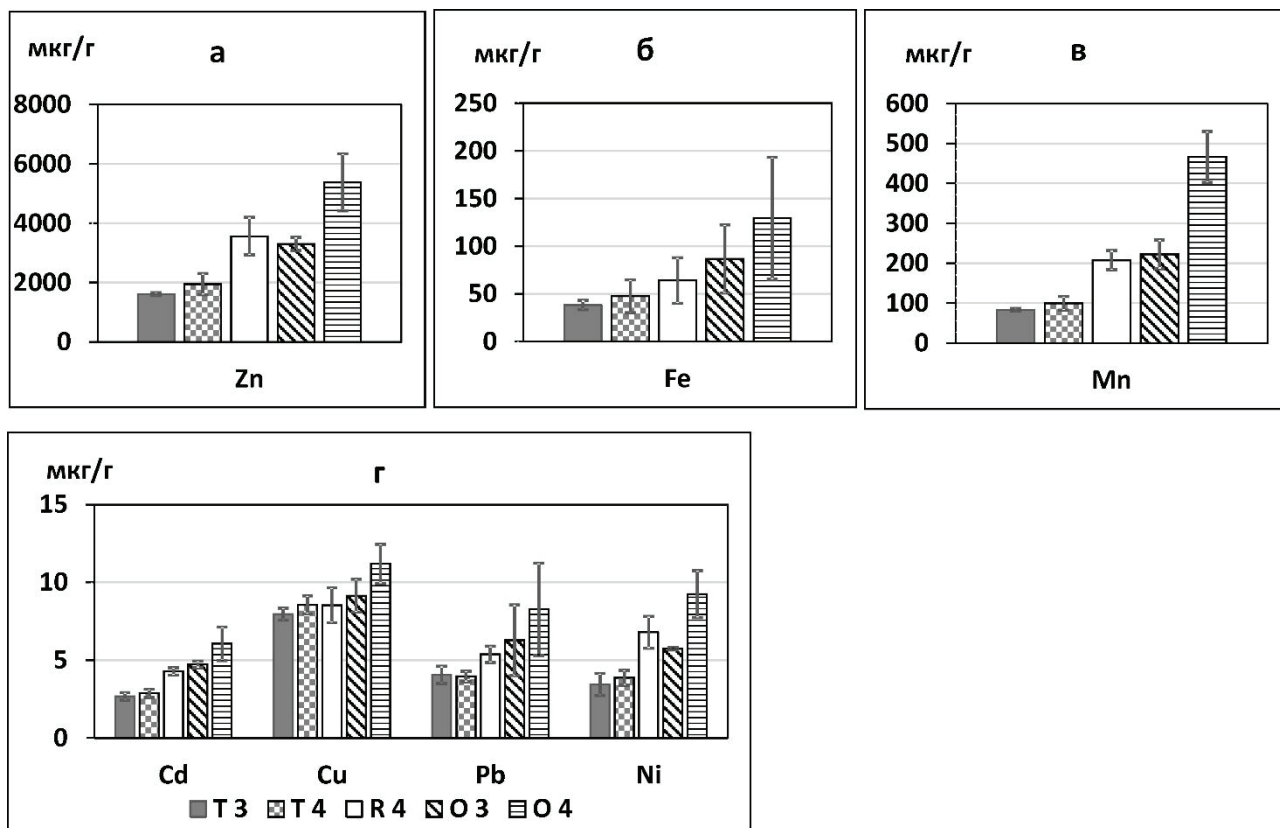


Рис. 1. Концентрации Zn (а), Fe (б), Mn (в), Cd, Cu, Pb и Ni (г) в разных фрагментах талломов *F. distichus* из б. Рудной (ст. 2). Столбики – средние значения, линии – стандартное отклонение. Усл. обозначения: T3, T4 – молодые вегетативные ветви возрастных групп G3, G4; R4 – верхние ветви с рецептакулами; O3, O4 – старые части талломов групп G3 и G4 [2].

Общий ряд убывания количества металлов в талломах сальвеции на ст. 3 следующий: Zn > Fe > Mn, Ni > Cu > Cd > Pb. Концентрации элементов в тканях *S. babingtonii* из б. Рудной в 2020 г. изменялись в диапазоне: Zn от 52.2 до 95.6, Fe от 14.2 до 46.1, Mn от 7.0 до 28.4, Ni от 3.7 до 15.8, Cu от 2.8 до 5.6, Cd от 0.61 до 1.40, Pb от 0.09 до 0.51 мкг/г сух. массы. В водорослях старшей возрастной группы P2 ветви с рецептакулами (R2) содержат более высокие концентрации Fe и Zn, чем молодые ветви (T1) младшей возрастной группы P1, не имеющие органов размножения: R2 – 28.2±9.6 и 75.9±12.2 мкг/г, T1 – 20.0±3.9 и 56.3±2.8 мкг/г, соответственно. Выявлены различия в содержании цинка и марганца между апикальными и базальными частями талломов *S. babingtonii*: в «старых» частях концентрации в 1.2–1.7 раза больше, чем в «молодых». По другим элементам различия в содержании между разными частями талломов не обнаружены.

Коэффициент опасности загрязнения водорослей металлами K_0 рассчитывали на основе данных о концентрациях элементов только в молодых вегетативных ветвях фукусов. На ст. 2 значения K_0 составили по цинку 29–36, по меди 3.8 – 4.1, по марганцу и кадмию 2.0 – 2.5, по железу и свинцу 1.2 – 1.5, по никелю 0.7 – 0.9. На ст. 3 превышение C_i над $C_{\text{порог}}$ было максимальным по Zn (3.1 – 3.2) и в меньшей степени по Mn и Cu (1.3 – 1.7). Для Fe, Ni, Pb и

Cd значения K_0 для фукусов с м. Бринера не превышали 1. Сравнение данных о содержании металлов в *S. babingtonii* с этой же станции с фоновыми диапазонами, рассчитанными по фоновым данным за период с 1987 по 2008 гг. [5], показало, что концентрации Zn превышают фоновые значения в 2 раза. Следовательно, основным поллютантом морской среды в б. Рудной является цинк, другие металлы – Mn, Fe, Pb, Cu и Cd – являются сопутствующими загрязняющими веществами.

Данные долговременных наблюдений за уровнями содержания тяжелых металлов в макрофитах из б. Рудной свидетельствуют о том, что в последние десятилетия концентрации Pb в бурых водорослях значительно уменьшились. В 1970-е годы в *S. babingtonii* на ст. 3 концентрация свинца достигала 19 мкг/г сух. массы, в *F. distichus* – 13.8 мкг/г, но к 2020 г. снизилась до 0.3 ± 0.1 и 3.4 ± 0.3 , соответственно (рис. 2), что связано, прежде всего, с прекращением работы свинцового плавильного завода на побережье б. Рудной. Однако загрязнение цинком в этом районе продолжает оставаться высоким; концентрации Zn в талломах сальвеции от года к году изменяются в диапазоне 78.7 – 217.4 мкг/г (рис. 2), в фукусах 171 – 506 мкг/г. Более того, по сравнению с 1970-ми гг., в 2020 г. концентрации Zn в *F. distichus* со ст. 2 (б. Рудная, «Ковш») стали даже выше. Так, в 1979 г. в целых талломах фукусов с южного бенча б. Рудной содержалось 915 мкг/г цинка; у м. Бринера - 230 мкг Zn/г сух. массы [4]. В 2020 г. целые растения возрастной группа G4 содержали цинка в 3 раза больше: 2946.6 ± 413.9 мкг/г на ст. 2 и 796.6 ± 99.7 мкг/г на ст. 3, что свидетельствует о высоком загрязнении б. Рудной. Очевидно, что источниками загрязнения являются цинковый концентрат, перегрузка которого осуществляется в гавани бухты, а также воды р. Рудной, дренирующей территорию горно-добывающих производств. Площадь территории рудников, отвалов (мест складирования горной породы с непромышленными концентрациями металлов) и хвостохранилищ (складов отходов после обогащения руд) в водосборном бассейне р. Рудной год от года увеличивается. В результате окисления рудных минералов (сульфидов) на этих объектах формируются кислые сульфатные воды и образуются растворимые соединения рудных элементов, которые вовлекаются в водную миграцию. Со стоком р. Рудной загрязняющие вещества поступают в море; наиболее интенсивно этот процесс идет в период прохождения тайфунов, характерных для июля и августа.

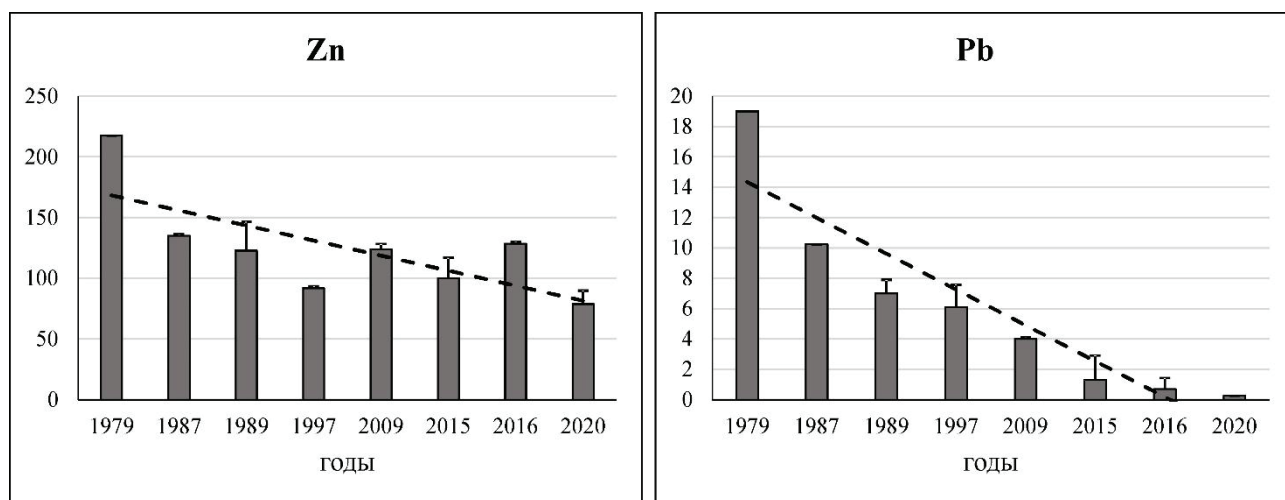


Рис. 2. Концентрации Zn и Pb в целых талломах *S. babingtonii* со ст. 3 (б. Рудная, м. Бринера) за период с 1979 по 2020 гг., мкг/г сух. массы, и линия тренда. Составлено по: [1, 4, 5] и данным автора.

Выводы

В ходе долговременного мониторинга с использованием бурых водорослей установлено, что в последние десятилетия после прекращения работы свинцового плавильного завода в пос. Рудная Пристань, в б. Рудной произошло значительное уменьшение загрязнения свинцом. Вместе с тем, загрязнение морской среды цинком продолжает оставаться высоким.

Выявлены особенности концентрирования металлов фукусовыми водорослями в зависимости от возраста анализируемых тканей. В фоновых условиях старые части растений содержат более высокие концентрации тяжелых металлов, чем молодые верхние ветви: для *F. distichus* это отмечено по Fe, Mn и Ni, для *S. babingtonii* – по Fe и Pb. В условиях загрязнения морской среды тяжелыми металлами с увеличением возраста талломов фукусов выявлено увеличение концентраций цинка; для Mn и Ni это отмечено на уровне тенденции. Кроме того, «старые» нижние части талломов двух исследованных видов бурых водорослей из б. Рудной содержат более высокие концентрации Zn и Mn, чем апикальные участки; для *F. distichus* различия в содержании элементов между частями таллома выявлены также по Fe, Ni и Cd.

Литература

1. Кобзарь А.Д., Христофорова Н.К. Мониторинг загрязнения бухты Рудной (Японское море) по содержанию тяжелых металлов в бурых водорослях // Биология моря. 2019. Т. 45. № 2. С. 133–140.
2. Коженкова С.И. Бурая водоросль *Fucus distichus* subsp. *evanescens* (C.Agardh) H.T.Powell как индикатор загрязнения морской среды тяжелыми металлами // Биология моря. – 2025. – № 3. – С. 160–174.
3. 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.
4. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. – Л.: Наука, 1989. – 192 с.
5. Чернова Е.Н., Коженкова С.И. Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-западной части Японского моря // Океанология. – 2016. – Т. 56. – № 3. – С. 393–402.
6. 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.
7. Kachur A.N., Arzhanova V.S., Yelpatyevsky P.V., von Braun M.C., von Lindern I.H. Environmental conditions in the Rudnaya River watershed - a compilation of Soviet and post-Soviet era sampling around a lead smelter in the Russian Far East // Sci. Total Environ. – 2003. – Vol. 303 (1–2). – Pp. 171–185.
8. von Braun M.C., von Lindern I.H., Khrstoforova N.K., Kachur A.H., Yelpatyevsky P.V., Elpatyevskaya V.P., Spalinger S.M. Environmental lead contamination in the Rudnaya Pristan - Dalnegorsk mining and smelter district, Russian Far East // Environ. Res. – 2002. – Vol. 88 (3). – Pp. 164–173.