

КОМПЛЕКСНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ МОРСКОЙ СРЕДЫ МЕТАЛЛАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Е.Н. Чернова^{1,2}, С.И. Коженкова¹

¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток

Аннотация. Для комплексной оценки загрязнения среды тяжелыми металлами с помощью их содержания в водорослях-биоиндикаторах адаптировали и опробовали несколько комплексных индексов. Индекс геохимической аномальности химического состава водорослей (I_{GA}) и индекс загрязнения металлами морской среды (F_p) представляют собой среднее значение суммы нормализованных концентраций металлов по медиане и пороговому значению фоновой концентрации ($C_{\text{порог}}$), соответственно. Индекс загрязнения следовыми элементами ТЕПИ-порог – возведенное в степень $1/n$ произведение концентраций металлов, нормализованных по $C_{\text{порог}}$. Значения индексов уменьшаются при участии в расчетах элементов, концентрации которых ниже пороговых или фоновых величин. Биоиндикационные оценки степени загрязнения тяжелыми металлами зал. Петра Великого Японского моря с помощью индексов дополняют и подтверждают данные мониторинга с использованием донных отложений.

Ключевые слова: мониторинг, тяжелые металлы, индексы загрязнения, биомониторы

COMPLEX ECOLOGICAL ASSESSMENT OF HEAVY METAL POLLUTION IN THE MARINE ENVIRONMENT USING ALGAE

E.N. Chernova^{1,2}, S.I. Kozhenkova¹

¹Pacific Geographical Institute FEB RAS, Vladivostok

²Far East Federal University, Vladivostok

Abstract. Complex indices for assessing heavy metal pollution in the marine environment were tested and adapted using data on the concentrations of elements in algae. The Algae Geochemical Anomaly Index (I_{GA}) and the Heavy Metal Pollution Factor (F_p) are the average of sum of metal concentrations divided to either the median or threshold background concentration ($C_{\text{threshold}}$), respectively. The Trace Element Pollution Index (TEPI-threshold) is calculated as exponentiation to the power of $1/n$ of the multiplication of metal concentrations divided to $C_{\text{threshold}}$. The index values decrease when elements whose concentrations are below threshold or background values are included in the calculations. Bioindicative assessments of the degree of heavy metal pollution in the Peter the Great Bay of the Sea of Japan using complex indices complements and confirms monitoring data using bottom sediments. The Bay has a low level of heavy metal pollution, but some parts of second-order bays, such as Amurskii Bay, Ussuriiskii Bay and Vostok Bay, have a moderate degree of pollution. The high pollution level was registered on the western coast of the Ussuriiskii Bay near the Vladivostok city landfill.

Key words: monitoring, heavy metals, pollution indices, biomonitors

Введение. Для контроля за содержанием тяжелых металлов в водной среде используют как прямые, так и косвенные методы, среди которых – химический состав гидробионтов. Аккумулирующие виды-индикаторы способны отражать в своем составе количество биодоступных форм загрязняющих веществ в воде и интегрировать их высокую временную изменчивость, вызванную динамическими гидрологическими процессами в акватории (суточными, сезонными и др.).

Установление пространственной структуры загрязнения, дифференцирующей акваторию или территорию по степени экологической опасности, является важной задачей геоэкологических исследований окружающей среды. Для оценки загрязнения компонентов экосистем, кроме индивидуальных оценок для каждого вещества-токсиканта, используют комплексные индексы. Широкое применение получили индекс загрязнения воды (ИЗВ) [6], суммарный показатель загрязнения почв (СПЗ) [4] и др. Основой многих индексов является усреднение относительных величин, полученных путем деления концентрации поллютанта в объекте исследования (вода, донные отложения, почва и др.) на фоновую, среднюю (кларк), или предельно допустимую концентрацию, например:
$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\text{ПДК}}}$$
. В зависимости от величины сравнения в знаменателе полученные коэффициенты называют коэффициентом превышения над фоном, кларком концентрации либо коэффициентом опасности, соответственно [1]. В формуле должны учитываться компоненты, максимально превышающие фон, кларк или ПДК. Комплексные индексы ниже единицы указывают на хорошее качество среды. Чем больше учитывается в формуле показателей, не превышающих знаменатель, тем ниже величина интегрального показателя. Как правило, при расчете индексов число учитываемых параметров равно пяти-шести, большее их количество нецелесообразно [12].

Использование в мониторинге состояния окружающей среды санитарно-гигиенических ПДК загрязняющих веществ, разработанных для оценки опасности для здоровья человека разных сред, подвергается критике [9]. В 2000 г. в Европейском Союзе была принята Рамочная Водная Директива ЕС (РВД) (Directive 2000/60/EC), что привело к изменениям методических и правовых основ нормирования. Ключевым изменением в новой системе нормирования в сравнении с предыдущими стал переход от нормирования качества воды по видам водопользования к экологическому нормированию на основе показателей ненарушенного состояния водных объектов [9]. В качестве критериев для констатации ненарушенности среды были выдвинуты следующие требования: для неприродных поллютантов – их концентрация в объекте исследования должна быть близкой к нулю, или, «по крайней мере, ниже уровня определения наиболее совершенными из методик общего использования»; для природных соединений – их концентрация находится в диапазоне величин, обычно наблюдаемых в неизмененных условиях (природный фон) [8].

Оценка степени загрязнения акватории химическими элементами с помощью индикаторных организмов находится в стадии становления: разрабатывается методология, шкалы количественных оценок [14, 15]. В настоящее время в качестве критериев оценки предложено использовать не ПДК токсичных элементов, а пороговые уровни их фоновых концентраций. Отработана методика расчета пороговых величин фоновых концентраций как $C_{\text{порог}} = \text{медиана} + 2\text{МАО}$ (медиана абсолютных отклонений) [10]. Целью данной работы является поиск и опробование комплексных индексов для оценки загрязнения тяжелыми металлами прибрежных вод с использованием водорослей-мониторов.

Материалы и методы. Оценку степени загрязнения прибрежных вод северо-западной части Японского моря проводили на основе выборки концентраций металлов в водорослях за период наблюдений с 1987 по 2018 гг. В тканях макрофитов определяли концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Ni в мкг/г сух. массы методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии. Пороговые величины фоновых концентраций металлов в водорослях опубликованы ранее [3, 10, 11]. Рассчитывали два комплексных индекса загрязнения – индекс геохимической аномальности химического состава водорослей (I_{GA}) и индекс загрязнения металлами морской среды (Fr). Для проверки индекса ТЕРИ-порог были использованы водоросли со станций вокруг п-ова Муравьева-Амурского, отобранные в 2017 г.

Результаты и обсуждение. На основе известных геохимических и экологических индексов предложены три индекса для оценки степени загрязнения морских вод с помощью

организмов-биомониторов: 1) индекс геохимической аномальности химического состава водорослей (I_{GA}), 2) индекс загрязнения металлами морской среды (F_p), 3) индекс загрязнения следовыми элементами ТЕРИ-порог. Первый индекс – аналог суммарного нормализованного коэффициента концентрации для донных осадков; с его помощью оценивались особенности накопления металлов водорослями в конкретных условиях относительно средних значений:

$$I_{GA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{med}},$$

где $N = 5$ – число элементов, используемых для расчета, C_i – концентрация i -го металла в водоросли из района исследования, C_{med} – медианная концентрация металла, используемая как структурная средняя из выборки с любым типом распределения [11], вместо средней арифметической, для которой данные должны быть распределены по нормальному закону.

Индекс загрязнения металлами морской среды (F_p) основан на расчете среднего из суммы отношений концентраций металлов в районе исследования к пороговой величине фоновой концентрации ($C_{порог} = \text{Медиана} + 2\text{МАО}$):

$$F_p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{C_i a_i}{C_{порог}}$$

где C_i – концентрация i -го металла в водоросли-мониторе из контролируемого района, a_i – коэффициент токсичности; $N = 5$ – число элементов, используемых для расчета индекса, $C_{порог}$ – верхний пороговый уровень фоновой концентрации элемента для конкретного вида-монитора. Особенностью индекса F_p является учет при его расчете степени токсичности элементов путем применения коэффициента токсичности a_i , величина которого зависит от класса опасности металла в водной среде: $a_i = 2.5$, если элемент I класса (Hg), $a_i = 1.5$ – II класса (Cd, Pb), $a_i = 1.0$ – III класса (Cu, Zn, Ni), $a_i = 0.5$ – IV класса опасности (Fe, Mn).

Индексы I_{GA} и F_p использованы для оценки изменения экологического состояния зал. Петра Великого Японского моря и отдельных его частей (заливов второго порядка) по данным о содержании тяжелых металлов в тканях бурой водоросли *Sargassum miyabei* за период с 1995 по 2017 гг. [11].

Индекс I_{GA} оценивает особенности накопления металлов водорослями в конкретных условиях относительно медианного значения концентрации. Индекс $I_{GA} = 1$, если содержание металлов в водоросли соответствует медианному уровню. Если значение $I_{GA} < 2$, то в среде наблюдается природный уровень содержания металлов: $2I_{GA} \approx F_p$ [11]. При $I_{GA} > 2$ антропогенное влияние на концентрацию металлов в морской среде является определяющим.

В зал. Петра Великого значения I_{GA} варьировали в диапазоне 0.3 – 7.5, 50 % значений (Q1-Q3 выборки) находилось в пределах 0.8-1.5. На 56% станций в зал. Петра Великого, где были отобраны саргассумы, I_{GA} меньше 1; на 20% станций величина коэффициента геохимической аномальности превышала 2.

Станции с повышенными коэффициентами I_{GA} в водорослях ($I_{GA} > 2$) располагались в восточной части Амурского залива: ж/д станция Санаторная (1995 г., $I_{GA} = 5.1$) за счет вклада Mn, Fe, Pb, Zn и Cu (в порядке убывания C_i/C_{med} , здесь и далее); м. Токаревского (1995 г., $I_{GA} = 4.0$, 2002 г., $I_{GA} = 2.7$) – Mn, Pb, Fe, Zn и Cu; м. Марковского (2011 г., $I_{GA} = 3.5$) за счет вклада Pb и Cu; б. Пионерская (1995 г., $I_{GA} = 3.3$) – Mn и Cu, и другие станции, расположенные вдоль побережья полуострова Муравьева-Амурского, где находится город Владивосток. В Уссурийском заливе наибольшие I_{GA} были найдены в б. Десантная (7.5 в 2016 г. и 5.6 в 2017 г.) за счет вклада Cu, Pb и Mn, источником которых является уже закрытый полигон твердых бытовых отходов (ТБО) г. Владивостока. В заливах Стрелок, Восток и Находка также выявлены станции с $I_{GA} > 2$. Таким образом, в северо-западной части Японского моря станции, где $I_{GA} > 2$, связаны с загрязнением тяжелыми металлами от промышленных и муниципальных сточных вод города Владивостока, других населенных

пунктов, смыва загрязняющих веществ с территории городской свалки, влиянием портов. В юго-западной части зал. Петра Великого значения I_{GA} не были повышены.

Индекс загрязнения морской среды (F_p) характеризует обогащение водорослей тяжелыми металлами относительно $C_{\text{порог}}$ и с учетом класса опасности элементов для водных организмов. Станции с наибольшими значениями F_p оцениваются как наиболее опасные в токсикологическом отношении для морской биоты (табл. 1).

Вдоль побережья зал. Петра Великого Японского моря индекс загрязнения (F_p) на разных станциях варьировал в диапазоне 0.2 – 4.7; 85 % выборки полученных значений не превышали 1.0. Это характеризует степень загрязнения залива в целом как умеренную. При оценке разных частей залива степень загрязнения морской среды металлами по содержанию их в водорослях-мониторах изменяется от слабой (юго-западная часть залива) до средней (Амурский и Уссурийский заливы) (табл. 2). В зал. Восток выявлены районы со средней степенью загрязнения тяжелыми металлами ($F_p > 0.80$). Сильное загрязнение наблюдается у западного побережья Уссурийского залива за счет влияния свалки ТБО г. Владивостока ($F_p > 3.50$). В целом в зал. Петра Великого превышение $C_{\text{порог}}$ металлов в водорослях-мониторах выявлено на 24 станциях, это 30% станций мониторинга со средним или сильным уровнем загрязнения металлами.

Таблица 1

Шкала соответствия степени загрязнения акватории величине индекса загрязнения металлами (F_p) [3]

Степень загрязнения	F_p
чисто	< 0.4
слабая	0.4-0.5
умеренная	0.51-0.8
средняя	0.81-3.5
сильная	3.51-7.5
очень сильная	> 7.5

Таблица 2

Индекс загрязнения тяжелыми металлами (F_p) разных частей зал. Петра Великого (ЗПВ) [13]

Акватория	Медиана	Среднее± ст. откл.	Диапазон	Степень загрязнения
Юго-западная часть ЗПВ	0.45	0.49 ± 0.18	0.49 – 0.79	слабая
Амурский зал.	0.65	0.85 ± 0.51	0.34 – 2.67	средняя
Уссурийский зал.	0.62	1.03 ± 1.06	0.35 – 4.65	средняя
Зал. Восток	0.43	0.78 ± 0.72	0.2 – 3.13	умеренная
Зал. Находка	0.52	0.52 ± 0.19	0.26 – 1.17	умеренная
Б. Киевка	0.40	0.36 ± 0.14	0.15 – 0.51	слабая

Индекс загрязнения металлами организмов – Metal Pollution Index (MPI), предложен испанскими учеными Дж. Юсеро с коллегами [15]:

$$MPI = (C_{f1} \times C_{f2} \times C_{f3} \dots C_{fn})^{1/n},$$

где $C_{f1}, C_{f2}, \dots, C_{fn}$ – концентрации элементов 1, 2, ..., n-го, n – количество исследованных элементов в образце. Чем выше расчетная величина MPI относительно MPI фоновой станции, тем выше загрязнение акватории. В России этот индекс был применен для оценки загрязнения Баренцевоморского побережья Кольского п-ова [7].

Трансформировав индекс MPI путем нормализации концентрации каждого элемента по среднему значению в выборке, бельгийские исследователи Дж. Ришир и С. Гоберт назвали его TEPI (Trace Element Pollution Index) и применили для оценки степени загрязнения прибрежной зоны Средиземного моря с использованием двух видов-мониторов: морской травы *Posidonia oceanica* и двустворчатого моллюска *Mytilus galloprovincialis* [14]:

$$\text{TEPI} = (C_{f1} \times C_{f2} \times \dots \times C_{fn})^{\frac{1}{n}},$$

где C_{fn} – нормированная концентрация по среднему; n – количество элементов, определенных в образце и используемых в расчете ТЕПИ.

Данный индекс был преобразован нами в ТЕПИ-порог с учетом нормализации по $C_{\text{порог}}$ элементов для конкретных видов-мониторов: ТЕПИ-порог = $(C_{f1} \times C_{f2} \dots C_{fn})/n$, где C_{f1} , C_{f2} , ..., C_{fn} – нормированная концентрация по $C_{\text{порог}}$ ($C_{fn}/C_{\text{порог}}$); n – количество элементов, превышающих или равных $C_{\text{порог}}$.

Для того, чтобы избежать компенсации избытка одних элементов, концентрации которых превышали $C_{\text{порог}}$, другими, не превышающими пороговые, и получить реальный показатель загрязнения металлами макрофитов, ТЕПИ-порог был рассчитан только с учетом элементов, превышающих $C_{\text{порог}}$. Если ни один из металлов не превышал пороговых концентраций, для расчета ТЕПИ-порог выбирали один элемент с концентрацией, максимально приближенной к пороговой. Загрязненными считали станции, на которых ТЕПИ-порог > 1 .

Как показали результаты исследования, в окрестностях г. Владивостока – в прибрежных водах Амурского, Уссурийского заливов и прол. Босфор Восточный, ТЕПИ-порог изменялся от величин ниже 1 до 16. Водоросли из вершин Уссурийского и Амурского заливов обогащены Fe и Mn в связи с выносом металлов водами рек, ТЕПИ-порог 1.7-3.0. В проливе Босфор Восточный в макрофитах повышены концентрации Fe (3-10 $C_{\text{порог}}$), а также Mn, Cu, Zn и Ni (1-1.5 $C_{\text{порог}}$), что связано с портовой деятельностью, судоходством и строительством мостов, ТЕПИ-порог = 1.0-2.1. Локальная зона высокой степени загрязнения, сформированная за счет дренирования дождевыми водами рекультивированного полигона ТБО г. Владивостока, с ТЕПИ-порог = 16, находится у восточного побережья п-ова Муравьева-Амурского – в Уссурийском заливе. Из числа исследованных элементов Fe и Cu были основными загрязнителями макрофитов этого участка, а Pb, Mn, Zn и Ni – сопутствующими. В целом, можно отметить, что прибрежные воды вокруг г. Владивостока в 2017 г. были слабо загрязнены металлами.

Наши оценки степени загрязнения тяжелыми металлами зал. Петра Великого дополняют и подтверждают данные мониторинга с использованием донных отложений (ДО). В целом для акватории содержание металлов в грунтах характеризует экологическое состояние залива как благополучное [2] или «загрязнено мозаично» [5]. Очень сильное загрязнение металлами донных отложений наблюдается в ограниченной зоне – в пределах порта г. Владивостока, т.е. в бухтах Золотой Рог и Диомид. Концентрации свинца, кадмия, ртути, цинка и меди в ДО там превышают фоновый уровень в 10 и более раз. В юго-восточной части Амурского залива сформировалась зона с превышением концентраций Pb, Cd, Cu и Zn в грунтах в 1.5-3 раза, что связано с дампингом загрязненных грунтов, извлекаемых при дноуглубительных работах в пределах порта г. Владивостока. Донные осадки юго-западного побережья Уссурийского зал. содержали Pb, Cu и Zn в концентрациях в 2-3 раза выше фона. Максимальное загрязнение металлами грунтов зарегистрировано вблизи городской свалки у западного побережья Уссурийского залива – более чем 13-кратное превышение фона для Pb, Cd, Hg и Cu, что хорошо согласуется с результатами наших исследований.

Выводы. Для оценки степени загрязнения морских прибрежных вод тяжелыми металлами в северо-западной части Японского моря с помощью биомониторов опробованы три экологических индекса. Индекс I_{GA} представляет собой среднюю величину концентраций металлов в одном из видов-мониторов, нормированных по медиане (или среднему значению, при условии нормального распределения данных). Индекс F_p – средняя величина концентраций металлов, нормированных по $C_{\text{порог}}$, рассчитанных с учетом индивидуальных

особенностей биомонитора, а также класса опасности элементов. Индекс ТЕРІ-порог – произведение множителей - концентраций металлов в биомониторе, нормированных по $S_{\text{порог}}$, в степени $1/n$. Все индексы имеют свойство снижаться при привлечении в расчеты элементов, концентрации которых ниже пороговых (фоновых) величин. Биоиндикационные оценки степени загрязнения тяжелыми металлами зал. Петра Великого с помощью индексов дополняют и подтверждают данные мониторинга с использованием донных отложений.

Литература

1. 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.
2. Дударев О.В., Боцул А.И., Чаркин А.Н. и др. Современная геоэкологическая обстановка зал. Петра Великого (Японское море) // Известия ТИНРО, 2002. Т. 131. С. 132-140.
3. Коженкова С.И., Чернова Е.Н. Патент на изобретение № 2655441 «Способ определения степени загрязнения морских прибрежных вод тяжелыми металлами с использованием макроводорослей». ФУБУН ТИГ ДВО РАН. 28 мая 2018 г.
4. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 07.02.1999).
5. 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 DOI: 10.26428/1606-9919-2019-196-155-181) // Известия ТИНРО, 2019. Т. 196. С. 155–181.
6. Новиков Ю.В., Плитман С.И., Ласточкина К.С. и др. Оценка качества воды по комплексным показателям // Гигиена и санитария, 1987. № 10. С. 7–11.
7. 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.
8. Рисник Д.В., Беляев С.Д., Булгаков Н.Г. и др. Подходы к нормированию качества окружающей среды. Законодательные и научные основы существующих систем экологического нормирования // Успехи современной биологии, 2012. Т. 132, № 6. С. 531-550.
9. Рисник Д.В., Беляев С.Д., Булгаков Н.Г. и др. Подходы к нормированию качества окружающей среды. Методы, альтернативные существующей системе нормирования в Российской Федерации // Успехи современной биологии, 2013. Т. 133, № 1. С. 3–18.
10. Чернова Е.Н., Коженкова С.И. Определение пороговых концентраций металлов в водорослях-индикаторах прибрежных вод северо-западной части Японского моря // Океанология, 2016. Т. 56, № 3. С. 393-402.
11. 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.
12. Шириев Р.Р. К вопросу оптимизации методики определения интегрального показателя загрязнения водных объектов // Современные наукоемкие технологии, 2005. № 6. С. 79-82.
13. Kozhenkova S.I., Chernova E.N. Assessment of heavy metal pollution of the Peter the Great Bay (North-West Pacific Region) using brown algae // Journal of Geoscience and Environment Protection, 2020. Vol. 8. P. 134-146.
14. Richir J., Gobert S. A reassessment of the use of *Posidonia oceanica* and *Mytilus galloprovincialis* to biomonitor the coastal pollution of trace elements: New tools and tips // Marine Pollution Bulletin, 2014. Vol. 89. P. 390–406.
15. Usero J., Gonzalez-Regalado E., Gracia I. Trace metals in the bivalve mollusk *Chamelea gallina* from the Atlantic Coast of Southern Spain // Marine Pollution Bulletin, 1996. Vol. 32. P. 305-310.