# УСЛОВИЯ ОБИТАНИЯ ПРОМЫСЛОВЫХ ОБЪЕКТОВ

# УДК [502.51:504.5](265.54)

# А.В. Мощенко, Т.А. Белан, Т.С. Лишавская, А.В. Севастьянов, Б.М. Борисов\*

Дальневосточный региональный научно-исследовательский гидрометеорологический институт, 690091, г. Владивосток, ул. Фонтанная, 24

# МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИОРИТЕТНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ И ОБЩЕГО УРОВНЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ ВЛАДИВОСТОКА (ЗАЛИВ ПЕТРА ВЕЛИКОГО ЯПОНСКОГО МОРЯ)

Исследованы изменения концентраций углеводородов, фенолов, суммы ДДТ и его производных, Cu, Pb, соотношений ДДД/ДДЭ и ДДД+ДДЭ/ДДТ, а также общего уровня химического загрязнения (индекс *TPF*) в 1982-2018 гг. в осадках на станциях Общегосударственной службы наблюдений. Для суммы ДДТ, меди, свинца, соотношения ДДД/ДДЭ и TPF характерна двухфазная динамика с ростом на первом этапе и последующей стабилизацией с начала — первой половины 1990-х гг. Для углеводородов отмечены высокие и относительно стабильные концентрации в начальный период наблюдений, затем их резкое падение во второй половине 1990-х гг. и рост с начала миллениума; у фенолов и соотношения (ДДД+ДДЭ)/ДДТ — низкие концентрации и значения вплоть до середины 1990-х гг. — начала текущего столетия и последующее их скачкообразное увеличение. Причиной снижения концентраций загрязняющих веществ, очевидно, был спад экономической активности, связанный с дефолтом 1998 г. Для всех загрязняющих веществ и индексов характерен высокий уровень изменчивости, который затрудняет идентификацию процессов, «ответственных» за наблюдаемые у них схемы многолетних изменений. Показано, что понятие ассимиляционной емкости применимо также к донным отложениям. Очищение осадков и поддержание в них баланса

2020

<sup>\*</sup> Мощенко Александр Владимирович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: avmoshchenko@mail.ru; Белан Татьяна Алексеевна, кандидат биологических наук, ведущий научный compydник, e-mail: tbelan@ferhri.ru; Лишавская Татьяна Семеновна, заведующая отделом, e-mail: tlishavskaya@ferhri.ru; Севастьянов Александр Владимирович, старший научный compydник, e-mail: asevastyanov@ferhri.ru; Борисов Борис Михайлович, научный compydник, e-mail: boris-borisov-54@mail.ru.

Moshchenko Alexander V., D.Biol., leading researcher, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: avmoshchenko@mail.ru; Belan Tatyana A., Ph.D., leading researcher, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: tbelan@ferhri.ru; Lishavskaya Tatyana S., head of department, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: tlishavskaya@ferhri.ru; Sevastianov Alexander V., senior researcher, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: tlishavskaya@ferhri.ru; Sevastianov Alexander V., senior researcher, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: asevastyanov@ferhri.ru; Borisov Boris M., researcher, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: asevastyanov@ferhri.ru; Borisov Boris M., researcher, Far-Eastern Regional Hydrometeorological Research Institute, 24, Fontannaya St., Vladivostok, 690091, Russia, e-mail: boris-borisov-54@mail.ru.

загрязняющих веществ на исследованной акватории Амурского залива осуществляется, скорее всего, за счет деятельности микроорганизмов и аккумуляции загрязняющих веществ макрозообентосом, а в бухте Золотой Рог — микроорганизмами и высокими темпами осадконакопления. В открытых районах Уссурийского залива заметную роль играет гидродинамическая сортировка отложений, которая способствует вымыванию наиболее тонких фракций, обогащенных всеми загрязняющими веществами. Увеличение концентрации фенолов отражает, вероятно, рост эвтрофикации. Продолжительность негативного воздействия химического загрязнения в бухте Золотой Рог в целом составляет не менее 35 лет (превышение пороговой величины  $ERL_q$ ) и резко снижается в открытых районах, причем эта длительность тесно коррелирует с общим уровнем химического загрязнения донных отложений.

Ключевые слова: химическое загрязнение, динамика, донные отложения, залив Петра Великого, продолжительность негативного воздействия.

DOI: 10.26428/1606-9919-2020-200-377-400.

**Moshchenko A.V., Belan T.A., Lishavskaya T.S., Sevastianov A.V., Borisov B.M.** Long-term dynamics of prior pollutants concentration and total level of chemical contamination in the coastal areas at Vladivostok (Peter the Great Bay, Japan Sea) // Izv. TINRO. — 2020. — Vol. 200, Iss. 2. — P. 377–400.

Contents of hydrocarbons, phenols, DDT and its metabolites, Cu, Pb, DDD/DDE and DDD+DDE/DDT ratios, and total level of chemical contamination (TPF index) in bottom sediments are traced for 16 stations in the coastal areas at Vladivostok in 1982–2018. The content of DDT, Cu and Pb, DDD/DDE ratio, and TPF had increased until the early 1990s and then had some stabilizing; the concentration of hydrocarbons was high and relatively stable until the middle 1990s, then dropped sharply and had new gradual growth since the early 2000s; the values of phenols concentration and (DDD+DDE)/DDT ratio were low until the middle 1990s early 2000s and then increased swiftly. The reason for the pollution decreasing was possibly the lowering of economical activity in the 1990s. All contaminants and indices are very variable that's why there is difficult to identify the processes responsible for their long-term dynamics. Conception of assimilatory capacity is applied to the bottom sediments. Self-purification of the sediments and maintenance of their contaminants balance is likely provided by microorganisms activity coupled with accumulation of contaminants by macrobenthos in the Amur Bay, by the microorganisms activity coupled with high rates of sediment accumulation in the Golden Horn Bay, and by the microorganisms activity and hydrodynamic sorting of sediments that washes the fine fractions enriched by contaminants in the open areas of the Ussuri Bay. Modern increasing of phenols concentration reflects probably a tendency to eutrophication. Situation of negative impact of chemical contamination (exceeding of *ERL*, threshold value) is detected for the last 35 years in the Golden Horn Bay but this period is much shorter in other areas with the minimal time in the open Ussuri Bay. The time of negative impact is strongly correlated with the total level of chemical contamination of sediments.

**Key words:** chemical contamination, dynamics of pollution, bottom sediments, Peter the Great Bay, duration of negative impact.

#### Введение

В течение тысячелетий хозяйственная деятельность человека не оказывала негативного воздействия на состояние морской среды: рыбный промысел и другие ее виды приводили лишь к локальным нарушениям в прибрежной зоне. Однако во второй половине 20-го столетия угроза прибрежным экосистемам во многих внутренних и окраинных морях достигла критического уровня, что связано прежде всего с поступлением в морскую среду сотен тысяч тонн различных загрязняющих веществ (3B). Химическое загрязнение стало глобальным экологическим фактором, масштабы действия которого на прибрежных акваториях сопоставимы с влиянием температуры и солености.

Прибрежные акватории Владивостока в этом отношении не стали исключением. Общий уровень химического загрязнения грунтов играет здесь определяющую роль в изменчивости донного населения: с его ростом наблюдается уменьшение характеристик обилия и экологических индексов, а на наиболее загрязненных участках формируются так называемые «мертвые зоны», где макрозообентос отсутствует. В численном выражении изменения уровня загрязнения объясняют в среднем более 65 % дисперсии индексов *AMBI* и *M-AMBI*\*, а также около 20 % общих параметров сообществ макрозообентоса — плотности поселения, биомассы, количества групп и видов, статистики Кларка и индекса Шеннона-Винера [Мощенко и др., 2017а, 2019].

Донные отложения — один из конечных этапов миграции вещества в морских экосистемах [Martin, Whitfield, 1983]. Многие ЗВ накапливаются в грунтах, их содержание может служить интегральным показателем степени загрязнения прибрежных вод [Goldberg et al., 1979; Bradford, Luoma, 1980; Daskalakis, O'Connor, 1995; Hirschberg et al., 1996]. Поэтому в системе оценки воздействия самыми показательными становятся именно осадки как более надежный, чем вода, индикатор загрязнения водных объектов.

Антропогенное загрязнение осадков металлами — ртутью, свинцом, медью и другими элементами — началось предположительно в первой половине прошлого века, что совпадает с началом интенсивного промышленного развития прибрежных территорий [Аксентов, 2008; Поляков, 2008]. Загрязнение этих районов нефтепродуктами «стартовало» в 40–50-е гг. прошлого столетия, что связано с переходом судов на дизельное топливо [Шорников, Зенина, 2014]. В силу ряда свойств углеводородов (УВ) их накопление способствовало усилению аккумуляции других ЗВ. Пик техногенного воздействия на природные комплексы Приморья пришелся на 1960–1980 гг. [Петренко, 2003]. В последнее десятилетие 20-го века в грунтах этой акватории наблюдалось снижение содержания ряда ЗВ из-за спада хозяйственной активности [Огородникова, 2001; Belan, 2003].

До настоящего времени исследования долговременной динамики ЗВ среды затрагивали лишь отдельные районы прибрежья Владивостока и в основном акцентировались на характеристике общего уровня загрязнения морской среды [Белан и др., 2007; Moshchenko, Belan, 2008; Moshchenko et al., 2008; Мощенко и др., 2017б]. В то же время в региональном центре обработки данных (РЦОД) ДВНИГМИ накоплен большой объем наблюдений над содержанием ЗВ в грунтах на станциях Общегосударственной службы наблюдений (ОГСН, 1982–2018 гг.), что позволяет проанализировать динамику приоритетных ЗВ за относительно длительный период времени на довольно обширной акватории зал. Петра Великого.

Цель работы — описать динамику содержания приоритетных загрязняющих веществ, общего уровня химического загрязнения осадков и выяснение продолжительности его негативного воздействия на донное население.

## Материалы и методы

**Отбор проб.** Пробы грунта отбирали дночерпателем Ван-Вина (0,11 м<sup>2</sup>) в 1982–2018 гг. на 16 станциях ОГСН в Амурском и Уссурийском заливах, бухте Золотой Рог и прол. Босфор Восточный (рис. 1; прил. табл. 1\*\*).

Обработка проб. Использовали ненарушенный поверхностный слой осадков (1–2 см), в котором определяли концентрации УВ, фенолов, меди, свинца, pp'-ДДТ, его метаболитов pp'-ДДД и pp'-ДДЭ и их суммы (далее ДДТ, ДДД, ДДЭ и ΣДДТ). Все анализы были выполнены в лаборатории мониторинга загрязнения морских вод Приморского УГМС по стандартным методикам Росгидромета\*\*\*. Содержание УВ устанавливали методом инфракрасной спектрофотометрии после экстракции четы-

<sup>\*</sup> Индексы AMBI (AZTI Marine Biotic Index) и M-AMBI характеризуют экологическое состояние среды по составу и численности макрозообентоса на основе отношения видов к содержанию органического углерода [Borja et al., 2004; Muxika et al., 2007].

<sup>\*\*</sup> Все приложения размещены на странице статьи на сайте журнала [http://izvestiya. tinro-center.ru] как дополнительный файл.

<sup>\*\*\*</sup> Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси: методические указания. РД 52.10.556-95. М.: Федер. служба России по гидрометеорологии и мониторингу окруж. среды, 1996. 56 с.



Рис. 1. Схема расположения исследованных станций ОГСН Fig. 1. Scheme of sampling sites location

реххлористым углеродом на спектрофотометре АН-2 (предел обнаружения — 0,04 мг/г). Концентрацию фенолов измеряли флюориметрическим методом (флюориметр Флюорат-02-2М; 0,05 мкг/г). Подготовку проб грунта к анализу металлов проводили обработкой смесью HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub>, затем их концентрации определяли при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра Agilent AA 240Z (0,20 мкг/г). Содержание хлорированных углеводородов устанавливали при помощи газожидкостного хроматографа Shimadzu GC-2010plus (ДДЭ и ДДД — 1,0, ДДТ — 4,0 нг/г). Перечисленное оборудование применяется с 2013–2015 гг. (Флюорат-02-2М — с 2001 г.), до этого использовали приборы с аналогичными пределами обнаружения. При статистических расчетах использовали фактические концентрации, даже если они были ниже предела обнаружения.

Кроме того, в работе использованы данные авторов по гранулометрическому составу, содержанию различных ЗВ и органического углерода (С<sub>орг</sub>) на исследованной акватории в разные годы, а также наблюдений над среднегодовым стоком р. Раздольной, любезно предоставленные А.А. Соколовым (ОГИ ДВНИГМИ).

Анализ данных. Критериями чувствительности биоты к отдельным ЗВ послужили пороговые величины *ERL* и *ERM* (Cu, Pb, УВ, ΣДДТ) [Long et al., 1995; Buchman, 2008]. Общий уровень загрязнения характеризовали индексом  $TPF = (YB + \Phi E + Pb + Cu + \SigmaДДТ)/5$ , где УВ,  $\Phi E$ , Pb, Cu и  $\SigmaДДТ - 5$ -ранговые оценки (*In*-масштаб) содержания углеводородов, фенолов, свинца, меди, суммы ДДТ и его метаболитов [Belan, Moshchenko, 2005; Мощенко, Белан, 2007]. Степень антропогенного нарушения бентоса оценивали методом, который основан на зависимости изменений индекса Шеннона-Винера для двустворчатых моллюсков от *TPF* [Мощенко, Белан, 2007, 2008]. Показатели этих нарушений — величины *ERL*<sub>q</sub> и *ERM*<sub>q</sub> (*TPF* = 2,8 и 3,2), которые ограничивают область прогрессивной деградации — почти линейного падения индекса Шеннона-Винера.

Кроме того, использовали соотношения ДДД к ДДЭ и суммы ДДД и ДДЭ к ДДТ. Известно, что преобразование микроорганизмами ДДТ в ДДД происходит в анаэробных, а в ДДЭ — в аэробных условиях (соответственно ДДД/ДДЭ больше или меньше 1) [Doong et al., 2002; Tan et al., 2009]. Поскольку период полураспада ДДТ в окружающей среде составляет 18–20 лет, (ДДД+ДДЭ)/ДДТ>1 свидетельствует о «старом» применении ДДТ и его активной трансформации микробиологическим путем, а (ДДД+ДДЭ)/ДДТ<1 — о его «свежем» использовании и слабой деструкции микроорганизмами [Галиулин, Галиулина, 2008]. Наименования типов осадков даны по Ф.Р. Лихту с соавторами [1983].

**Первичная обработка данных и статистический анализ.** Так как число измерений варьировало от 1 до 3 в год, а отбор проб на станциях выполняли в разные месяцы, использовали среднегодовые концентрации и величины индексов. Пропуски (1989, 1993, 2003 гг. на всех станциях; в Амурском заливе, а также в точках Z1 и U100 — и в 1994 г.) заполняли методом скользящей средней, подбирая ширину окна осреднения так, чтобы форма кривой не изменилась; данные в начальных точках «восстанавливали» подбором модельной функции [Боровиков, Боровиков, 1998]. За выбросы принимали концентрации, выходящие за пределы 3σ от кривой модели; эти экстремумы также «исправляли» при помощи скользящей средней (главным образом ΣДДТ).

Всего было получено 128 рядов концентраций и значений индексов длиной в 36–37 значений. Для снижения размерности данные были усреднены по 5 группам станций с экстремальным, сильным, умеренным, слабым загрязнением и почти полным его отсутствием (соответственно группы V–I; 50 станций, съемка 2016 г.) [Мощенко и др., 2019]. В выборке станций, использованных в данной работе, представлены все эти группы: I — A28, U106, U108; II — A11, A12, A37, U104; III — A16, A24, U100, Z18; IV — Z1, Z12; V — Z7, Z11, Z22.

Для сравнения указанных групп по концентрациям поллютантов и величинам индексов использовали непараметрические аналоги однофакторного дисперсионного анализа и *t*-критерия — тесты Крускала-Уоллиса и Манна-Уитни (проверяются нулевые гипотезы  $H_0$  — влияние фактора не приводит к сдвигу распределений относительно друг друга и два распределения величин переменных идентичны). Совместное влияние факторов «группа» и «год» исследовали при помощи однофакторного ковариационного анализа (ANCOVA; год — ковариата), выполненного на основе обобщенных линейных моделей [https://cran.r-project.org/web/packages/glm2/glm2.pdf]. Эта процедура, в отличие от стандартного ANCOVA, позволяет пренебречь внутригрупповой нормальностью и равенством внутригрупповых дисперсий первичных данных [Кабаков, 2014; Мастицкий, Шитиков, 2014\*]. Преобразование концентраций (алгоритм Бокса-Кокса, https://cran.r-project.org/web/packages/AID/AID.pdf) с целью выполнения указанных требований не привело к гомоскедастичности выборок.

## Результаты и их обсуждение

Статистический анализ. Средние концентрации почти всех ЗВ и величины *TPF* последовательно возрастают от самой «чистой» I к экстремально загрязненной V группе станций (прил. рис. 1). Исключение — содержание фенолов, которое максимально в группе IV. Влияние фактора «группа» статистически значимо для всех ЗВ и индексов (тест Крускала-Уоллиса: вероятность справедливости  $H_0 p = 0,000$ ). Попарное сравнение дает значимые различия в подавляющем большинстве случаев (тест Манна-Уитни: вероятность справедливости  $H_0 p = 0,000-0,028$ ) (прил. табл. 2). Исключения составляют главным образом группы, близкие по уровню загрязнения. Например, у групп IV и V не было найдено значимых различий для фенолов, ΣДДТ и соотношений ДДД/ДДЭ и (ДДД+ДДЭ)/ДДТ (p = 0,058-0,907); у групп I и II — для УВ, ΣДДТ и тех же индексов (p = 0,059-0,287). Следовательно, с позиций статистики использование предложенной ранее классификации правомочно и для анализа временной изменчивости концентраций приоритетных ЗВ и показателей, вычисляемых на их основе. При этом сохраняется ранжирование групп по степени загрязнения осадков (I–V; почти полное отсутствие — экстремальное загрязнение).

<sup>\*</sup> Мастицкий С.Э., Шитиков В.К. Статистический анализ и визуализация данных с помощью R. Электронная книга. 2014. http://r-analytics.blogspot.com.

Влияние факторов «группа» и «год» статистически значимо у всех переменных (табл. 1). Воздействие первого фактора, судя по величине критерия Фишера (*F*), сильнее выражено у Сu, Pb, УB, ΣДДТ и *TPF*, а ковариаты «год» — у фенолов, соотношений ДДД/ДДЭ и (ДДД+ДДЭ)/ДДТ. Эффект взаимодействия факторов значим у большинства переменных (исключение — ΣДДТ); для индекса (ДДД+ДДЭ)/ДДТ величины *F* у факторов «год» и «группа» имеют близкие значения (табл. 1). Значимость эффекта градации факторов свидетельствует о различиях в динамике переменных в разных группах, что отражается главным образом в разных темпах изменения концентраций ЗВ и производных показателей либо на начальном этапе (Cu, Pb, ДДД/ДДЭ, *TPF*), либо примерно с середины 1990-х гг. — начала миллениума (остальные параметры). Выражение этих различий — разный угол наклона модельных кривых (рис. 2, а;

Таблица 1

# Результаты ANCOVA на основе обобщенных линейных моделей с учетом краевых эффектов (тесты II типа):

# Зависимая переменная = glm2(полином(год, степень=3)\*группа)

Table 1

Зависимая		Сумма	Число степеней			
переменная	Параметр	квадратов	свободы	F	$\Pr(\geq F)$	
	Год	105690	3	16,73	0,000	
Медь	Группа	3712506	4	440,80	0,000	
	Год : Группа	181246	12	7,17	0,000	
	Остатки	1170671	556			
Свинец	Год	236254	3	40,22	0,000	
	Группа	4032521	4	514,90	0,000	
	Год : Группа	196162	12	8,35	0,000	
	Остатки	1088536	556			
Углеводороды	Год	584,5	3	7,15	0,000	
	Группа	12711	4	116,60	0,000	
	Год : Группа	1371	12	4,19	0,000	
	Остатки	15156	556			
Фенолы	Год	877,5	3	64,19	0,000	
	Группа	709,2	4	38,91	0,000	
	Год : Группа	143,2	12	2,62	0,002	
	Остатки	2534	556			
	Год	96857	3	9,58	0,000	
хнит	Группа	281701	4	20,90	0,000	
2дд 1	Год : Группа	40486	12	1,001	0,446	
	Остатки	1873795	556			
ддд/ддэ	Год	1296	3	63,51	0,000	
	Группа	435,8	4	16,02	0,000	
	Год : Группа	256,7	12	3,15	0,000	
	Остатки	3782	556			
(ДДД+ДДЭ)/ДДТ	Год	938,6	3	37,24	0,000	
	Группа	250,1	4	7,44	0,000	
	Год : Группа	738,4	12	7,32	0,000	
	Остатки	4671	556			
TPF	Год	56,44	3	135,90	0,000	
	Группа	419,6	4	758,0	0,000	
	Год : Группа	4,16	12	2,51	0,003	
	Остатки	76,94	556			

Results of ANCOVA based on generalized linear models with marginal effects (II type tests). Dependent variable = glm2(poly(year, degree=3)\*group)

Примечание. glm2 — функция; F — критерий Фишера; Pr — вероятность; жирным шрифтом выделено статистически незначимое воздействие.



Рис. 2. Графический пример результатов ANCOVA — влияние фактора «группа», ковариаты «год» и их взаимодействия (а, концентрации > 250 мкг/г не показаны) и динамика концентраций металлов для разных групп станций (в скобках — буквенно-цифровое обозначение): б, в — логарифмический масштаб; планки погрешностей — ошибка репрезентативности

Fig. 2. Example of ANCOVA results plotting: **a** — mutual effects of factor «group» and covariate «year» (concentrations > 250 mg/g are not shown) and dynamics of metals concentration, by groups of stations (in brackets): **6**, **B** — the same with logarithmic scale; bars — standard errors

прил. рис. 2 — рисунки в приложении цветные и более развернутые). Таким образом, временная изменчивость всех переменных статистически значима, причем их динамика различается в группах, разных по степени загрязнения (кроме ΣДДТ).

Динамика концентраций 3В и индексов. Характерная черта динамики Си и Pb — довольно быстрый рост их содержания в 1982–1992 гг., который был интенсивнее на станциях наиболее загрязненных групп IV и V (рис. 2, б, в; прил. рис. 2). Затем, примерно с середины 90-х гг. прошлого столетия, концентрация металлов, прежде всего свинца, несколько снижается, а далее наблюдается стабилизация их содержания. Наиболее отчетливо уменьшение концентраций Сu и Pb проявляется на станции U100, расположенной на относительно небольшой глубине (20–22 м) в прибрежном районе Уссурийского залива (грунт — песок алевритовый) (рис. 3). Подобное отчетливое, но не столь выраженное падение было отмечено на всех станциях, где содержание песчаной фракции было по крайней мере заметным — A28, U106, U108, Z18 (прил. табл. 1). Для сравнения на рис. 3 приведена динамика содержания металлов на станции A24, опробованной примерно на той же глубине, что и U100, на более защищенной акватории в Амурском заливе (грунт — алеврит пелитовый). Некоторые статистические характеристики концентраций 3В и производных индексов до исправления выбросов приведены в прил. табл. 3.



Рис. 3. Динамика концентраций меди и свинца на станциях U100 и A24 (соответственно 1 и 2): данные сглажены фильтром 4253Н

Fig. 3. Dynamics of Cu and Pb concentration at the stations U100 (1) and A24 (2); the data are smoothed by 4253H filter

Временные изменения содержания углеводородов носят иной характер (рис. 4, а). В группах IV и V средние концентрации УВ с 1982 по 1997 г. были относительно стабильными, затем резко снизились до минимума в 1999-2001 гг. и вновь пошли в рост, причем положительный тренд в этих группах сохраняется и в настоящее время. В группе III в изменениях содержания УВ в начальный период наблюдений был отмечен отрицательный тренд, затем, как и в группах IV и V, произошло довольно сильное падение концентраций, новый быстрый рост и стабилизация начиная примерно с 2006 г. (рис. 4, а; прил. рис. 3). В группах I и II на первом этапе некоторое снижение средних концентраций (как в группе III) сопровождалось резкими колебаниями, затем содержание этих соединений, как и в остальных группах, существенно уменьшилось, вновь возросло и опять стало падать. Однако главное отличие динамики УВ у групп IV–V и I–III после 2001 г. — наличие у последних двух локальных максимумов, пришедшихся на 2004 и 2008 гг., причем выраженность этих пиков уменьшается с ростом уровня загрязнения, а в 2004 г. — и в сторону открытого моря (прил. рис. 4). Первый пик был отчетлив повсеместно, кроме бухты Золотой Рог, второго не было на станциях А37, А24, U100, U104 и Z18, где подобный выброс наблюдался в 2007 г., а в 2008 г. содержание УВ явно было повышенным.

В динамике концентраций фенолов наблюдался отчетливый положительный и статистически значимый тренд (p < 0,05 для всех станций), причем в 1995 г. произошел резкий рост содержания этих соединений, который был отмечен во всех группах и на всех станциях, хотя до этого времени их увеличение было довольно медленным (рис. 4, 6; прил. рис. 3). Затем, к 2004–2005 гг., содержание фенолов сильно уменьшилось, а вновь пошло в рост с локальным максимумом в 2006–2008 гг. (разные группы). Далее наблюдалось его поступательное снижение с минимумом в 2013 г. во всех группах и вновь повышение, более длительное в группах I–III, за счет чего в 2017 г. средние концентрации фенолов здесь превысили содержание этих соединений в группах IV и V. При аппроксимации рядов концентраций фенолов линейными моделями (по станциям) темпы прироста содержания данных ЗВ наиболее высоки в бухте Золотой Рог и северной части Амурского залива (прил. рис. 4).

Концентрация фенолов тесно коррелирует с содержанием органического углерода (прил. рис. 5). Эти зависимости заметно различаются у съемок в конце гидрологической весны и в разгар лета (начало июня и середина — конец августа, данные соответственно 2005 г. и 2001, 2016 и 2018 гг.). В последнем случае они отчетливы и для отдельных лет опробования — коэффициент корреляции r = 0,926, 0,909 и 0,761 (n = 34, 31 и 14; p = 0,000-0,002). Для другого источника органического углерода — углеводородов — эта связь незначима для весны и заметно слабее для лета (прил. рис. 5). В то же время для летних съемок по отдельности она более чем отчетлива: 2001 г. — r = 0,924, p = 0,000; 2016 - r = 0,904, p = 0,000; 2018 г. - r = 0,892, p = 0,003.

Временные изменения суммы ДДТ и его производных в разных группах довольно синхронны, а существенных различий в темпах изменения концентраций не наблюдается, о чем свидетельствует отсутствие значимого эффекта взаимодействия факторов «год» и «группа». Основные черты динамики этих соединений сочетают в себе таковые металлов и УВ (рис. 4, в; прил. рис. 3): рост содержания в 1982–1992 гг., затем его снижение с минимумом в 2001–2004 гг. и последующее увеличение (группы III–V) или стабилизация (I и II). В группах I–III падение концентраций после первичного повышения началось на 1–2 года раньше, чем в группах IV и V.

В 1988 г. во всех группах произошло резкое увеличение соотношения ДДД/ДДЭ, причем в этом же году оно достигло наибольших значений в группах III и V, в 1989 г. — в группах II и IV, а в 1991 г. — в группе I (рис. 5; прил. рис. 6). Затем наблюдалось поступательное уменьшение этого индекса (локальные минимумы: группа I — 1995 г., II — 1998, III–V — 1999 г.), далее последовал кратковременный рост с максимумами в 2000–2004 гг. (разные группы), после чего в 2005 г. его значения во всех группах упали до минимальных за весь период наблюдений (близких к 1). Период низких



Рис. 4. Динамика некоторых загрязняющих веществ для разных групп станций (а, в — логарифмический масштаб): планки погрешностей — ошибка репрезентативности

Fig. 4. Dynamics of some contaminants, by groups of stations, logarithmic scale (**a**, **b**); bars — standard errors



Рис. 5. Динамика соотношений ДДД/ДДЭ, (ДДД+ДДЭ)/ДДТ и индекса *TPF* для разных групп станций (в скобках — буквенно-цифровые обозначения): планки погрешностей — ошибка репрезентативности

Fig. 5. Dynamics of DDD/DD $\exists$  and (DDD+DD $\exists$ )/DDT ratios and *TPF* index, by groups of stations; bars — standard errors

величин ДДД/ДДЭ затянулся вплоть до 2011 г. и сменился новым повышением, которое продолжается до настоящего времени, оставаясь таким же неравномерным, как и изменения этого индекса в начальный период наблюдений.

Соотношение (ДДД+ДДЭ)/ДДТ заметно превышало единицу в 80-е гг. прошлого века, в следующее десятилетие оно было в среднем ей равно или принимало близкие значения, а с начала миллениума резко возросло, существенно превысив средние величины на начальном этапе во всех группах станций (рис. 5; прил. рис. 6). Временной ход этой переменной, как и всех остальных, был неравномерным, сопровождался отчетливыми локальными минимумами и максимумами и различался в группах станций.

Изменения интегрального уровня загрязнения осадков отражают, естественно, общие черты временного хода отдельных ЗВ и его своеобразие, характерное для отдельных групп станций (рис. 5; прил. рис. 6). Это увеличение *TPF* с разной интенсивностью в разных группах в период с 1982 по начало 1990-х гг., затем некоторая стабилизация или снижение разной продолжительности и новый рост с локальными максимумами в 2007–2009 гг. в разных группах. После этого в группах III–V какие-либо поступательные изменения отсутствовали, а в группах I и II было отмечено постепенное снижение *TPF*, причем во всех группах временной ход этого индекса был крайне неравномерным. Следует отметить совпадение максимумов *TPF* в конце 1980-х — начале 1990-х гг. с наибольшими значениями соотношения ДДД/ДДЭ.

Таким образом, многолетние изменения концентраций всех исследованных ЗВ своеобразны, хотя у некоторых из них, например металлов и ΣДДТ, отчетливо прослеживаются и общие закономерности. Различия в степени загрязнения разных групп станций отражаются и в динамике большинства ЗВ. В то же время динамика общего уровня загрязнения позволяет выделить две основные фазы временных изменений химического фона. Это период первичного роста, продолжавшийся с 1982 по начало 1990-х гг., и период стабилизации. Последняя в разных группах станций была зафиксирована на разных уровнях, на минимальном — в наименее загрязненных и максимальном — в самых загрязненных. В течение обеих фаз временной ход как этого показателя, так и концентраций отдельных ЗВ и других индексов был крайне неравномерным, наблюдались их повышения и понижения разной продолжительности и амплитуды.

**Продолжительность негативного воздействия.** Средние концентрации металлов в I–III группах станций не превышали нижней пороговой концентрации *ERL*; среднее содержание Cu не выходило за верхнюю пороговую концентрацию *ERM* и в остальных группах; среднее содержание Pb в V группе превзошло этот критический уровень (табл. 2; прил. рис. 1). Ситуация с органическими ЗВ для донного населения выглядит заметно хуже: нижний порог был превышен как суммой производных ДДТ, так и углеводородами, а верхний — V группой ΣДДТ и III–V группами УВ. Общий уровень загрязнения *TPF* на станциях групп I и II был ниже *ERL*<sub>q</sub>, а в группах IV и V— выше *ERM*<sub>q</sub>.

В период наблюдений концентрации металлов в группах I–III (а Cu — и в группе IV) ни разу не превысили *ERM*, причем в самых «чистых» группах они почти всегда были ниже и *ERL* (табл. 2). В группах IV и V нижний «порог» был превзойден в 89–96 % случаев, верхний — в 22–53 %. Доля превышений пороговых концентраций углеводородами (в процентах) также последовательно возрастала от I к V группе, но была заметно выше, чем у металлов, изменяясь от 56 до 97 % и от 5 до 95 % соответственно для *ERL* и *ERM*. Концентрации ΣДДТ во всех группах лишь изредка опускались ниже *ERL* (доля превышений — 86–90 %), а доля значений >*ERM*, как и у УВ, увеличивалась от 3 в группе I до 42 % в группе V. Величины индекса *TPF* обычно были ниже *ERL* в группах I и II (доля превышений — 3–10 %) и выше *ERM* в группах IV и V (92–94 %). Группа III занимала в этом отношении промежуточное положение: доля превышений *ERL* составила 68,2 %, а *ERM* — 38,5 %. Следует отметить, что указанные закономерности справедливы и в отношении фона — условного для углеводородов и природного для меди и свинца (табл. 2).

#### Таблица 2

# Суммарная продолжительность превышения геохимического фона и пороговых характеристик в осадках на станциях ОГСН в 1982–2018 гг. (без удаления выбросов)

Table 2

Total duration of chemical contamination exceeding the geochemical background and t	hreshold
values, by the stations sampled in 1982–2018 (without outbreaks removal)	

Загрязняющее вещество	Характе- ристика	Пороговое значение	Группы станций								Daara			
			I II		III		IV		V		Deero			
			N	%*	N	%	Ν	%	Ν	%	N	%	N	%
Медь, мкг/г	ERL	34,0	0	0,0	0	0,0	8	22,3	33	91,7	34	95,4	13	35,4
	ERM	270	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0	8	22,2	2	4,2
	Фон	$\frac{8\pm2}{28\pm3}$	0	0,0	0	0,0	16	43,9	33	91,7	34	95,4	15	41,1
Свинец, мкг/г	ERL	46,7	0	0,0	1	1,4	11	28,4	32	88,9	35	96,3	13	36,8
	ERM	218	0	0,0	0	0,0	0	0,0	2	5,6	19	52,8	4	10,4
	Фон	$\frac{20\pm5}{35\pm5}$	0	0,0	2	4,1	14	37,2	34	94,4	35	96,3	15	40,3
Углеводороды, мг/г	ERL	0,01	21	55,9	24	63,5	32	85,8	35	97,2	35	97,2	29	79,5
	ERM	0,10	2	4,5	3	7,4	13	35,1	35	97,2	34	95,4	15	41,8
	Фон	0,04	32	86,5	34	90,5	35	93,2	35	97,2	35	97,2	34	94,3
Сумма ДДТ и его	ERL	1,58	32	86,5	32	85,8	33	89,2	32	88,9	32	89,8	32	89,6
производных, нг/г	ERM	46,1	1	2,7	1	2,7	4	10,1	11	30,6	15	41,7	6	15,3
Общий уровень	ERL	2,8	1	2,7	4	10,1	25	68,2	33	91,7	34	94,4	18	50,0
загрязнения, <i>TPF</i> , усл. ед.	ERM <sub>q</sub>	3,2	0	0,0	1	3,4	14	38,5	33	91,7	34	93,5	14	39,8

Примечание. Фоновые концентрации для Си и Рb приведены по В.М. Шулькину [2004: в числителе — для песков, в знаменателе — для алевропелитов]; условный фон углеводородов — по А.В. Мощенко с соавторами [2019]; N — число лет.

\* От превышения пороговых значений.

В целом продолжительность негативного воздействия химического загрязнения (превышение пороговой величины  $ERL_q$  и переход бентосного населения в стадию прогрессивной деградации) в бухте Золотой Рог составляет не менее 35 лет и резко снижается до 2–3 лет в открытых районах Амурского и до 0 — Уссурийского заливов (прил. рис. 7). Его длительность тесно коррелирует с *TPF* — коэффициент детерминации  $R^2$ =0,971–0,998 (прил. рис. 8). Необходимо подчеркнуть, что уровень химического загрязнения осадков в бухте Золотой Рог менее изменчив, чем на более открытых акваториях Амурского и Уссурийского заливов (см. прил. рис. 7).

Основные источники поступления всех рассматриваемых соединений и элементов на прибрежные акватории района работ — стоки Владивостока, включая морской порт, железнодорожный и автомобильный транспорт и т.д. [Нигматулина и др., 2002; Черняев, 2005; Мощенко и др., 2019]. Естественно, большую роль играют и ливневые стоки, и эоловый разнос ЗВ с частицами пыли и т.п. В целом эти источники определяют почти 83 % изменчивости исследованных ЗВ.

Очевидно, что снижение загрязнения осадков углеводородами во второй половине 1990-х гг. отражает спад экономической деятельности, а его последующий рост после примерно 8 лет «стагнации» — ее некоторое оживление. Однако в последние 9–10 лет существенного увеличения концентраций УВ не наблюдается, что, вероятно, отражает отсутствие заметного прироста хозяйственной активности. Главной причиной значительных спорадических колебаний содержания УВ становятся, скорее всего, аварийные разливы нефтепродуктов разного масштаба, случающиеся на исследованной акватории с завидным постоянством. Следует подчеркнуть, что в течение 15 лет с момента начала наблюдений концентрация УВ находилась на некотором «предельном» уровне, по крайней мере на наиболее загрязненных участках — в бухтах Золотой Рог и Улисс. Подобное «предельное насыщение» наблюдалось и у металлов и ΣДДТ в течение фазы стабилизации.

Возникновение пиков концентраций УВ в 2004 и 2008 гг. не имеет логичного объяснения. В предшествующий им период какие-либо «катастрофические» разливы нефтепродуктов, затрагивающие целиком акватории Амурского и Уссурийского заливов, не были отмечены. Почти повсеместное возникновение этих экстремумов на довольно большой акватории должно быть связано с неким «глобальным» фактором (или факторами), на роль которого могут претендовать, например, вспышки численности микроводорослей как следствие паводковых сбросов биогенов или их поступления при пыльных бурях. Первые могут объяснить снижение относительной величины пиков 2004 г. в сторону открытого моря, вторые — отсутствие такового в 2008 г. Следует подчеркнуть, что в объемах среднегодового терригенного стока с 2003 г. наблюдается отчетливый положительный тренд (r = 0,69, p = 0,005, данные ДВНИГМИ), а пыльные бури — весьма частое явление для района работ. Многолетние наблюдения (тем более в интересующий нас период) над динамикой фитопланктона отсутствуют, а множество имеющихся литературных данных позволяют получить лишь общие представления о ее тенденциях. Кроме того, программа ОГСН не предполагает определение состава углеводородов (полиароматические, алифатические и т.п.), что делает невозможным установление происхождения найденных УВ.

Стабилизация концентраций ЗВ на разных уровнях в разных группах станций свидетельствует о некотором балансе их поступления и «выведения» из осадков. Вероятно, в этом проявляется способность экосистемы к активному удалению ЗВ, так называемая «ассимиляционная емкость» — максимальная вместимость такого количества того или иного вещества, которое может быть за единицу времени накоплено, разрушено, трансформировано и выведено за счет тех или иных процессов за пределы экосистемы [Израэль, Цыбань, 1983]. К наиболее важным процессам, которые способствуют «самоочищению» морской среды, относятся гидродинамический перенос, биохимическое окисление, биологическая трансформация, химические и физические превращения, седиментация абиогенных частиц, биоседиментация [https://ru-ecology. info/post/ 104169905600011].

Наши данные свидетельствуют, с одной стороны, что понятие «ассимиляционная емкость» применимо и к отдельным компонентам экосистемы, в данном случае — к донным отложениям, а с другой — подчеркивают показательность и надежность осадков для оценки силы антропогенного воздействия. Их «самоочищение» от УВ в северной части Амурского залива, бухтах Золотой Рог и Улисс в условиях ослабленной гидродинамической активности может осуществляться главным образом за счет деятельности микроорганизмов. По данным Н.К. Христофоровой с соавторами [2017] общая численность бактерий и плотности микроорганизмов-индикаторов нефтепродуктов и дизельного топлива в восточной части Амурского залива (мысы Лагерный и Фирсова) в сотни раз больше, чем в более открытых районах изученной акватории. В бухте Золотой Рог их численность еще выше [Бойченко, 2019].

Другим процессом «самоочищения» грунтов в таких условиях может быть седиментация материала, менее загрязненного по сравнению с уже отложенным. Однако скорость осадконакопления на севере Амурского залива в последние два десятка лет составляла всего 1,2 ± 0,7, а в его центральной части — 3,6–4,2 мм/год [Астахов и др., 2015; Шулькин, Струков, 2018]. На большей части Уссурийского залива она не превышала 1,5 мм/год [Лихт и др., 1983]. О темпах осадконакопления в бухте Золотой Рог можно судить лишь по косвенным данным [Шорников, Зенина, 2014]. Толщина антропогенных осадков в центральной части бухты в 1976 г. достигала примерно 2 м и, если считать с момента основания Владивостока (1860 г.), темпы их накопления составят около 17 мм/год. Примерно такая же скорость получается при использовании биологических индикаторов (19 мм/год). Следовательно, в Амурском и Уссурийском заливах отложение новых осадков вряд ли может существенно и в короткий срок снизить концентрации тех или иных ЗВ (толщина слоя опробования — 1–2 см), тогда как в бухте Золотой Рог засыпание поверхностного слоя грунта «свежими» отложениями может происходить довольно быстро.

При большой плотности поселения заметную роль в очищении осадка будут играть и макроформы бентоса, которые могут накапливать некоторые 3В как в мягких тканях, так и в элементах скелета (раковины моллюсков, домики усоногих раков и т.п.) или использовать загрязненные осадки для построения трубок и других конструкций (полихеты, форониды и др.). В дальнейшем, после отмирания животного, эти структуры вместе с накопленными элементами захораниваются в толще осадка. О высоких способностях донных животных аккумулировать 3В говорит, например, концентрация  $\Sigma$ ДДТ в тканях некоторых двустворчатых моллюсков — у *Modiolus kurilensis* и *Crenomytilus grayanus* из Амурского и Уссурийского заливов она составила соответственно 17,3 ± 4,0 и 14,3 ± 8,3 нг/г сухой массы [осредненные данные Tkalin et al., 2000]. Эти величины близки 90 %-ному перцентилю концентраций  $\Sigma$ ДДТ для I и II групп станций нашего исследования (см. прил. табл. 3). Кроме того, биотурбация донных отложений способствует перемешиванию осадков (и соответственно их аэрации), а также латеральному переносу 3В.

Средние плотности макрозообентоса на станциях I–III групп весьма велики — в среднем 3366–3585 экз./м<sup>2</sup>, а таковые в группах IV–V — в 5,6 раза меньше (603–643 экз./м<sup>2</sup>), причем почти на всех станциях их основу создают трубкообразующие организмы — полихеты и форониды (неопубликованные данные авторов, съемки 2016 и 2018 гг.). Таким образом, влияние донной фауны на очищение осадков при относительно небольшом уровне загрязнения вполне вероятно и, кроме того, оно должно быть существенно выше, чем при сильном и экстремальном.

Поведение металлов при миграции, осаждении и трансформации взвеси — их основного источника для донных отложений — весьма сложный биогеохимический процесс, на который влияют как множество внешних факторов (интенсивность микробной деструкции, состав осадка, его окислительно-восстановительный потенциал и т.п.), так и химические свойства самих элементов [Шулькин, 2004]. Например, аэробная деструкция осаждающейся взвеси и верхнего слоя осадков мобилизует в раствор медь, тогда как свинец прочнее связан с твердой фазой и относительно малоподвижен при ее действии. Вероятно, причина более выраженного снижения содержания Рb, чем Си, отмеченного в середине 90-х гг. прошлого века, заключается в резком снижении применения тетраэтилсвинца в качестве антидетонирующей добавки к моторному топливу, а не в свойствах этих металлов. В 1980-е гг. это соединение содержалось почти во всем производимом в СССР бензине (кроме А-72), а в середине 1990-х гг. доля этилированного бензина снизилась примерно до 47 % [https://www.kommersant. ru/doc/355772]. Иллюстрацией этому служат данные на рис. 3: уменьшение концентраций свинца составило 4,3 мкг/г на станции U100 и 1,8 мкг/г на станции A24 (12 лет), меди — 2,9 и 0,8 мкг/г (13 и 10 лет).

Концентрации 3В, прежде всего металлов, тесно связаны с содержанием тонких фракций осадка — алевритов и пелитов (< 0,1 мм), что отражается в сильной коррелированности их содержания с так называемыми консервативными (индикаторными) элементами, чье распределение по гранулометрическим фракциям мало меняется под влиянием антропогенных факторов [Ackerman et al., 1983]. К таким металлам-индикаторам относится и железо: коэффициенты корреляции r у Си и Pb с ним составляют соответственно 0,887 и 0,764, сама же связь Fe с алевропелитами еще сильнее — r = 0,917 (p = 0,000 во всех случаях) [Moshchenko et al., 2017; Мощенко и др., 2019]. Следовательно, при всех прочих равных условиях, например расстоянии от источника, осадки с большим содержанием песка будут накапливать меньшее количество 3В, чем алевритовые и пелитовые.

Среди частиц всех гранулометрических фракций гидродинамической эрозии наиболее подвержены размерности в 0,2–0,4 мм (мелкие и средние пески); кроме того, известно, что средний размер зерен (m) отражает напряженность среды гидрогенного седиментогенеза [Романовский, 1988]. В нашем случае по размеру зерен наиболее «гидродинамически напряженной» является станция U108, за ней следуют U100, A28 и т.д., вплоть до станции A11 с минимальной величиной m. На большинстве станций гранулометрические спектры полимодальны (исключение — мелкие пески на самой глубоководной станции U108), причем уменьшение m отражает и увеличение вклада пелитов разной крупности (прил. рис. 9). Полимодальность спектров говорит о наличии различных гидродинамических режимов осаждения и сортировки материала, а малые величины m — о высокой аккумуляционной способности осадков.

На станции U100 группа модальных фракций включает крупные алевриты, мелкие и средние пески, причем две последние фракции в сумме составляют более 50 % от всего осадка, а доля пелитов здесь — одна из самых низких. Эта станция расположена на относительно малой глубине в прибрежном районе, что позволяет предположить периодическое волновое воздействие, взмучивающее донные отложения. При этом более тонкие фракции, обогащенные 3В, в первую очередь металлами, переходят во взвесь, как гидравлически более легкие, и уносятся движением воды. Это, скорее всего, объясняет более резкое падение концентраций Сu и Pb в период экономического спада на станции U100 по сравнению с A24. Простые вычисления показывают, что такое «гидродинамическое вымывание» эффективнее, чем другие механизмы «самоочищения» осадка, в 3,6 и 2,4 раза соответственно для меди и свинца. По фракционному составу станции U100 наиболее близка точка A28, грунты которой являются одними из наиболее чистых, хотя доля пелитов здесь почти в два раза выше, чем на U100. Различия в степени загрязненности этих двух станций явно связаны с расстоянием от основного источника изученных 3В.

Река Раздольная — трансграничный водоток, протекающий и по территории РФ, и по густонаселенным районам КНР. Источники фенолов и пестицидов — бытовые, промышленные и сельскохозяйственные сточные воды; фенолы обильны также в биологических объектах [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D0%BD%D0%B E%D0%BB%D1%8B#cite note-Finkelstein-1]и, вероятно, в продуктах их метаболизма. Увеличение концентрации фенолов, учитывая пространственные вариации в интенсивности их накопления, показывает, скорее всего, рост эвтрофикации как следствие усиления терригенного стока и соответствующего увеличения концентраций биогенов, ведущее к росту продукции микроводорослей. Прямым доказательством этого предположения служит сильная коррелированность концентраций органического углерода и фенолов, особенно заметная в конце гидрологической весны (начало июня) в северной части Амурского залива, т.е. после весеннего пика фитопланктона и в районе, который в наибольшей степени подвержен влиянию стока р. Раздольной (см. прил. рис. 5). Высокий прирост содержания этих соединений в бухте Золотой Рог — результат, возможно, возведения вдоль нее новых жилых комплексов: естественно, их подключали к уже существующим коллекторам, стоки которых до сих пор идут напрямую в бухту, так как строительство очистных сооружений все еще не завершено.

Анаэробные условия преобразования ДДТ, учитывая динамику индекса ДДД/ДДЭ, преобладали во время максимального загрязнения грунтов, затем последовал период «более аэробной» трансформации этого соединения (2005–2011 гг.), после чего его превращения вновь стали бескислородными. Возможно, рост этого индекса в последнее десятилетие связан с усилением эвтрофикации, которая, как и загрязнение, ведет к снижению содержания кислорода у дна и в поверхностном слое осадков из-за развития процессов гниения. В результате — увеличение ДДД/ДДЭ на начальном этапе наблюдений и в настоящее время, соответственно из-за высокого уровня загрязнения и эвтрофикации.

Низкое летнее содержание кислорода у дна — весьма распространенное явление для акватории Амурского и большей части Уссурийского заливов, причем снижение насыщенности вод О, прослеживается и в историческом плане [Tishchenko et al., 2016]. Одной из причин этого становится микробиологическое окисление избыточной биомассы диатомовых водорослей в условиях слабой динамики вод и при низкой интенсивности фотосинтетически активной радиации [Тищенко и др., 2011]. Другое объяснение придонного падения  $O_2$  летом — отсутствие вертикального перемешивания при наличии ярко выраженного сезонного термоклина [Севастьянов и др., 2012]. Следует подчеркнуть, что анаэробная трансформация ДДТ — характерная черта большей части исследованной акватории, за исключением мелководных районов Амурского и Уссурийского заливов [Мощенко и др., 2019]. Об интенсификации процессов гниения в недавнем прошлом (1998–2006 гг.) свидетельствует отчетливый положительный тренд, отмеченный в динамике общей биомассы и плотности микроорганизмов в северной части Амурского залива (для станций A11, A12, A16: r = 0,80-0,94, p = 0,002-0,049) [Moshchenko et al., 2011]. Это же подтверждают многочисленные работы, свидетельствующие об увеличении поступления биогенных элементов — фосфатов, нитратов и т.д. — вблизи впадения основных водотоков, и в частности р. Раздольной [см. напр., Шулькин, Семыкина, 2012].

Таким образом, содержание фенолов, скорее всего, результат разложения поступающей на дно органики — антропогенной и природной (продукты метаболизма человека, отмирающий фитопланктон и т.д.), а их концентрацию можно использовать для характеристики процесса эвтрофикации. Следовательно, учитывая наличие фазы стабилизации индекса *TPF*, с одной стороны, и рост концентрации фенолов — с другой, можно отметить, что за исследованный период значительно изменилась «структура» вредного воздействия — уровень химического загрязнения снизился на фоне усиления эвтрофирования. К сожалению, детальнее проанализировать найденные фенолы невозможно: как и для УВ, программа ОГСН не предусматривает определение их состава (хлорфенолы, нитрофенолы и т.д.).

Официальный запрет на применение ДДТ в СССР был введен в 1969–1970 гг., но по некоторым данным его использовали и в 80-е гг. прошлого века. Рост соотношения ДДД+ДДЭ/ДДТ с начала XXI в. — результат снижения применения ДДТ, которое произошло в начале 1980-х гг.: 2000 – 18 = 1982... В настоящее время ДДТ продолжают интенсивно применять в КНР (наблюдения одного из авторов настоящей работы) и со стоками р. Раздольной эти пестициды попадают в наши воды, что и отражают результаты наших исследований.

Следует подчеркнуть высокую изменчивость всех исследованных переменных — концентраций ЗВ, величин соотношений и индексов. Такая изменчивость сильно затрудняет восприятие основных закономерностей их временного хода и не дает возможности даже качественно описать процессы, обусловливающие поступление и выведение тех или иных ЗВ и изменения различных индексов. Вероятно, для этого следует более жестко подойти к «выбросам», после чего использовать процедуры, предлагаемые факторным и спектральным анализом.

В токсикологии продолжительность воздействия ядовитого вещества — один из наиболее важных параметров в оценке его эффектов. Например, длительное воздействие больших или малых доз токсиканта ведет соответственно к острому или хроническому токсикозу и соответствующей динамике использованного биологического показателя. В нашем случае 35-летнее действие больших, но, по-видимому, не летальных доз загрязнителей свидетельствует о наличии хронического загрязнения на таких акваториях, как бухты Золотой Рог и Улисс. В этих условиях донные сообщества образованы небольшим числом видов многощетинковых червей, которые весьма устойчивы к загрязнению, — это *Aphelochaeta pacifica, Schistomeringos japonica, Capitella capitata, Nereis* sp., причем эти группировки начали формироваться более 40 лет назад [Климова, 1971; Белан, 2001]. Они существуют в довольно стабильных условиях высокого загрязнения — основного фактора, определяющего количественные характеристики этой группировки [Мощенко и др., 20176, 2018].

При снижении уровня и продолжительности негативного воздействия — в прол. Босфор Восточный и в городской черте у побережья п-ова Муравьева-Амурского — в условиях частого развития экстремального загрязнения сообщества становятся более многообразными, но любое дополнительное негативное воздействие среды, например снижение содержания кислорода у дна, может вызвать их разрушение [Мощенко и др., 2018]. Очевидно, в этом проявляется связь изменчивости среды с изменчивостью сообществ макрозообентоса: среда стабильна — стабильно и донное население и наоборот.

Наши исследования показали, что индекс *TPF* отражает не только химическое загрязнение, но и продолжительность его воздействия. Кроме того, включение в него концентраций фенолов позволяет характеризовать в первом приближении и уровень эвтрофирования среды. По-видимому, такое совмещение способствует его успешному применению при моделировании и выяснении причин изменений состава и количественных характеристик донного населения [Moshchenko et al., 2017; Мощенко и др., 2017а, б, 2018].

## Заключение

Таким образом, у всех ЗВ и индексов временные изменения значимы с позиций статистики и зависят от степени загрязнения конкретной акватории, причем интенсивность изменения их величин уменьшается на фоне снижения общего уровня загрязнения. Временному ходу концентраций всех ЗВ и индексов свойственны свои особенности. Для суммы ДДТ, меди, свинца, соотношения ДДД/ДДЭ и TPF характерна двухфазная динамика с ростом на первом этапе и последующей стабилизацией с начала — первой половины 1990-х гг., которой предшествует падение содержания ЗВ и величин индексов разной продолжительности. Для УВ отмечены высокие и относительно стабильные концентрации в начальный период наблюдений, затем их резкое падение во второй половине 1990-х гг. и рост с начала миллениума: у фенолов и соотношения (ДДД+ДДЭ)/ДДТ — низкие концентрации и значения вплоть до середины 1990-х гг. — начала текущего столетия и последующее их скачкообразное увеличение. Причиной снижения концентраций ЗВ, очевидно, был спад экономической активности, пришедшийся на последнее десятилетие прошлого века. Стабилизация концентраций различных ЗВ на разных уровнях при разной степени загрязнения позволяет применить понятие ассимиляционной емкости и к отдельным компонентам экосистемы, в данном случае — к донным отложениям. Очищение осадков и поддержание в них баланса ЗВ на исследованной акватории Амурского залива осуществляется преимущественно за счет деятельности микроорганизмов и аккумуляции ЗВ макроформами бентоса, в бухте Золотой Рог — микроорганизмами и высокими темпами осадконакопления, в открытых районах Уссурийского залива большую роль играет гидродинамическая сортировка отложений. Характер распределения приростов концентраций фенолов и их корреляция содержанием органического углерода позволяют судить о динамике эвтрофирования исследованной акватории. Продолжительность негативного воздействия химического загрязнения в бухте Золотой Рог в целом составляет не менее 35 лет (превышение ERL) и резко снижается в открытых районах.

### Благодарности

Авторы благодарны рецензентам за ценные замечания, которые были учтены при подготовке статьи к печати.

## Финансирование работы

Исследование не имело спонсорской поддержки.

#### Соблюдение этических стандартов

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных в качестве объектов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Информация о вкладе авторов

Все авторы принимали участие в первичной обработке данных, обсуждении полученных результатов и редактировании текста рукописи; статистическая обработка и написание текста — А.В. Мощенко.

#### Список литературы

Аксентов К.И. Ртуть в абиотических компонентах экосистемы залива Петра Великого // Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря. — М. : ГЕОС, 2008. — С. 173–184.

Астахов А.С., Калугин И.А., Аксентов К.И., Дарьин А.В. Геохимические индикаторы палеотайфунов в шельфовых отложениях // Геохимия. — 2015. — № 4. — С. 387–392. DOI: 10.7868/S0016752515040020.

Белан Т.А. Особенности обилия и видового состава бентоса в условиях загрязнения (залив Петра Великого, Японское море) : дис. ... канд. биол. наук. — Владивосток : ДВГУ, 2001. — 141 с.

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.

**Бойченко Т.В.** Опыт применения методов микробной индикации в оценке качества среды хронически загрязненных морских акваторий // Вестн. СВФУ. — 2019. — № 2(70). — С. 5–13.

**Боровиков В.П., Боровиков И.П.** STATISTICA<sup>®</sup> — Статистический анализ и обработка данных в среде Windows<sup>®</sup> : моногр. — М. : Инф.-издат. дом «Филинъ», 1998. — 608 с.

Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Эколого-геохимическая оценка «отпечатков» стойких хлорорганических пестицидов в системе почва — поверхностная вода // Агрохимия. — 2008. — № 1. — С. 52–56.

Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Об ассимиляционной емкости Мирового океана // ДАН СССР. — 1983. — Т. 272, № 3. — С. 702–704.

Кабаков Р.И. R в действии. Анализ и визуализация данных в программе R : пер. с англ. П.А. Волковой : моногр. — М. : ДМК Пресс, 2014. — 588 с.

Климова В.Л. Количественное распределение бентоса залива Петра Великого (Японское море) летом 1970 г. // Тр. ВНИРО. — 1971. — Т. 87, № 7. — С. 97–104.

Лихт Ф.Р., Астахов А.С., Боцул А.И. и др. Структура осадков и фации Японского моря : моногр. — Владивосток : ДВНЦ АН СССР, 1983. — 287 с.

Мощенко А.В., Белан Т.А. Метод оценки антропогенного нарушения сообществ макрозообентоса рыхлых грунтов // Биол. моря. — 2008. — Т. 34, № 4. — С. 279–292.

Мощенко А.В., Белан Т.А. Новые методы оценки экологического состояния природной среды Дальневосточных морей России // Динамика морских экосистем и современные проблемы сохранения биологического потенциала морей России. — Владивосток : Дальнаука, 2007. — С. 276–313.

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) // Изв. ТИНРО. — 2019. — Т. 196. — С. 155–181. DOI: 10.26428/1606-9919-2019-196-155-181.

**Мощенко А.В., Белан Т.А., Ивин В.В.** Сообщества макрозообентоса восточной части пролива Босфор Восточный (залив Петра Великого Японского моря) // Изв. ТИНРО. — 2018. — Т. 193. — С. 112–142. DOI: 10.26428/1606-9919-2018-193-112-142.

**Мощенко А.В., Белан Т.А., Лишавская Т.С., Борисов Б.М.** Экологическое состояние морской среды и макрозообентоса у южной оконечности полуострова Муравьева-Амурского // Тр. ДВНИГМИ. — 2017а. — Вып. 155. — С. 178–220.

Мощенко А.В., Белан Т.А., Борисов Б.М. и др. Макрозообентос рыхлых грунтов залива Петра Великого и химическое загрязнение среды // Дальневосточные моря и их бассейны: биоразнообразие, ресурсы, экологические проблемы : сб. мат-лов Второй Всерос. конф. с междунар. участием, приуроч. к году экологии в России. — Владивосток : ДВФУ, 20176. — С. 90–92.

Нигматулина Л.В., Огородникова А.А., Щеглов В.В. Влияние стока прибрежных территорий на степень загрязнения вод Амурского залива (Японское море) // Человек в прибрежной зоне: опыт веков : мат-лы Междунар. конф. — Владивосток : ТИНРО-центр, 2002. — С. 73–77.

**Огородникова А.А.** Эколого-экономическая оценка воздействия береговых источников загрязнения на природную среду и биоресурсы залива Петра Великого : моногр. — Владивосток : ТИНРО-центр, 2001. — 193 с.

**Петренко В.С.** Основные черты техногенеза на побережье Приморья // Гидрометеорология и экология Дальнего Востока. — Владивосток : Дальнаука, 2003. — Тем. вып. ДВНИГМИ № 4. — С. 175–183.

**Поляков Д.М.** Накопление тяжелых металлов донными осадками Амурского залива (Японское море) // Современное состояние и тенденции изменения природной среды залива Петра Великого Японского моря. — М. : ГЕОС, 2008. — С. 163–173.

Романовский С.И. Физическая седиментология : моногр. — Л. : Недра, 1988. — 240 с.

Севастьянов А.В., Лишавская Т.С., Чаткина Т.В. Гипоксия придонных вод прибрежных районов залива Петра Великого // Тр. ДВНИГМИ. — 2012. — Вып. 154. — С. 226–245.

**Тищенко П.Я., Лобанов В.Б., Звалинский В.И. и др.** Сезонная гипоксия Амурского залива (Японское море) // Изв. ТИНРО. — 2011. — Т. 165. — С. 136–157.

**Христофорова Н.К., Бойченко Т.В., Косьяненко А.А., Белоногов В.В.** Микробная индикация состояния вод залива Петра Великого // Дальневосточные моря и их бассейны: биоразнообразие, ресурсы, экологические проблемы : сб. мат-лов Второй Всерос. конф. с междунар. участием, приуроч. к году экологии в России. — Владивосток : ДВФУ, 2017. — С. 98–100.

**Черняев А.П.** Распределение нефтяных углеводородов в воде и донных отложениях Амурского залива (Японское море) // Изв. ТИНРО. — 2005. — Т. 140. — С. 240–244.

Шорников Е.И., Зенина М.А. Остракоды как индикаторы состояния и динамики водных экосистем (на примере залива Петра Великого Японского моря) : моногр. — Владивосток : Дальнаука, 2014. — 334 с.

Шулькин В.М. Металлы в экосистемах морских мелководий : моногр. — Владивосток : Дальнаука, 2004. — 279 с.

Шулькин В.М., Семыкина 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 : Издат. дом ДВФУ, 2012. — С. 252–287.

Шулькин В.М., Струков А.Ю. Влияние межгодовой изменчивости речного стока на геохимию эстуарных и прибрежно-морских донных отложений // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами : мат-лы 3-й Всерос. конф. с междунар. участием. — Улан-Удэ : БНЦ СО РАН, 2018. — С. 210–213. DOI: 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-210-213.

Ackerman F., Bergmann H., Schleichert U. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments — a question of grain-size: <20 µkm versus <60 µkm // Environ. Technol. Lett. — 1983. — Vol. 4, Iss. 7. — P. 317–328. DOI: 10.1080/09593338309384212.

**Belan T.A.** Benthos abundance pattern and species composition in conditions of pollution in Amursky Bay (the Peter the Great Bay, the Sea of Japan) // Mar. Pollut. Bull. — 2003. — Vol. 49,  $N_{2}$  9. — P. 1111–1119.

**Belan T.A., Moshchenko A.V.** Polychaete taxocenes variability associated with sediment pollution loading in the Peter the Great Bay (the East Sea/Japan Sea) // Ocean Science J. — 2005. — Vol. 40, N 1. — P. 1–10.

**Borja Á., Franco J., Muxika I.** The biotic indices and the Water Framework Directive: the required consensus in the new benthic monitoring tools // Mar. Pollut. Bull. — 2004. — Vol. 48, № 3–4. — P. 405–408.

**Bradford W.L., Luoma S.N.** Some perspectives on heavy metal concentrations in shellfish and sediment in San Francisco Bay, California // Contaminants and Sediments / ed. by R.A. Baker. — Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science, 1980. — Vol. 2. — P. 501–532.

**Buchman M.F.** NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. — Seattle, WA, 2008. — 34 p.

**Daskalakis K.D., O'Connor T.P.** Distribution of chemical concentrations in US coastal and estuarine sediment // Mar. Environ. Res. — 1995. — Vol. 40, № 4. — P. 381–398.

**Doong R.A., Sun Y.C., Liao P.L. et al.** Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan // Chemosphere. — 2002. — Vol. 48, № 2. — P. 237–246.

**Goldberg E.D., Griffin J.J., Hodge V. et al.** Pollution history of the Savannah River estuary // Environ. Sci. Technol. — 1979. — Vol. 13. — P. 588–594.

**Hirschberg D.J., Chin P., Feng H., Cochran J.K.** Dynamics of sediment and contaminant transport in the Hudson River estuary: evidence from sediment distributions of naturally occurring radionuclides // Estuaries. — 1996. — Vol. 19,  $N_{2}$  4. — P. 931–949. DOI: 10.2307/1352309.

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. — Vol. 19, Iss. 1. — P. 81–97.

Martin J.-M., Whitfield M. The Significance of the River Input of Chemical Elements to the Ocean // Trace Metals in Sea Water. NATO Conference Series (IV Marine Sciences) / eds C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, and E.D. Goldberg. — Boston, MA : Springer, 1983. — Vol. 9. — P. 265–296. DOI: 10.1007/978-1-4757-6864-0 16.

**Moshchenko A.V., Belan T.A.** Ecological state and long-term changes of macrozoobenthos in the northern part of Amursky Bay (Sea of Japan) // 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. — Vol. 1. — P. 61–91.

Moshchenko A.V., Belan T.A., Borisov B.M., Lishavskaya T.S. Macrozoobenthic Population under Heavy Anthropogenic Impact: Coastal Area of Vladivostok (Peter the Great Bay, Sea of Japan) // Int. J. Oceanogr. Aquac. — 2017. — Vol. 1, № 4. 000123. DOI: 10.23880 / IJOAC-16000123.

**Moshchenko A.V., Belan T.A., Korostelev Yu.** Long-term changes in the marine environment and benthic communities in the north part of Amursky Bay (Sea of Japan) // PICES-11. Mechanisms of Marine Ecosystem Reorganization in the North Pacific Ocean. North Pacific Marine Science Organization. — Khabarovsk, Russia, 2011. — P. 93.

Moshchenko A.V., Chernova A.S., Lishavskaya T.S. Some features of long-term changes of the marine environment in the inner part of Amursky Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan) // Pacific Oceanography. — 2008. — Vol. 4, № 1–2. — P. 98–108.

**Muxika I., Borja Á., Bald J.** Using historical data, expert judgement and multivariate analysis in assessing reference conditions and benthic ecological status, according to the European Water Framework Directive // Mar. Pollut. Bull. — 2007. — Vol. 55, N 1–6. — P. 16–29.

Tan L., He M., Men B., Lin C. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China) // Estuarine, Coastal and Shelf Science. — 2009. — Vol. 84, № 1. — P. 119–127. DOI: 10.1016/j.ecss.2009.06.013.

**Tishchenko P., Tishchenko P., Lobanov V. et al.** Summertime in situ monitoring of oxygen depletion in Amursky Bay (Japan/East Sea) // Cont. Shelf Res. — 2016. — Vol. 118. — P. 77–87. DOI: 10.1016/j.csr.2016.02.014.

**Tkalin A.V., Samsonov D.P., Lishavskaya T.S., Chernik G.V.** New data on organochlorine distributions in the marine environment near Vladivostok // Mar. Pollut. Bull. -2000. - Vol. 40, N 10. - P. 879–881. DOI: 10.1016/S0025-326X(00)00091-6.

## References

**Aksentov, K.I.,** Mercury in Abiotic components of the Peter-the-Great Bay ecosystem, in *Sovremennoe sostoyanie i tendencii izmeneniya prirodnoi sredy zaliva Petra Velikogo Yaponskogo morya* (Current Environmental condition and tendencies of its change in the Peter the Great Bay, the Sea of Japan), Moscow: GEOS, 2008, pp. 173–184.

Astakhov, A.S., Kalugin, I.A., Aksentov, K.I. and Dar'in, A.V., Geochemical indicators of paleotyphoons in shelf sediments, *Geochimiya*, 2015, no. 4, pp. 387–392. doi 10.7868/S0016752515040020

Belan, T.A., Patterns of abundance and species composition of benthos exposed to pollution conditions (Peter the Great Bay, Sea of Japan), *Cand. Sci. (Biol.) Dissertation*, Vladivostok: Dal'nevost. Gos. Univ., 2001.

**Belan, T.A., Moshchenko, A.V. and Lishavskaya T.S.,** Long-term variations in the level of pollution of sea environment and benthos in Peter the Great Bay, in *Dinamika morskikh ekosistem i sovremennye problemy sokhraneniya biologicheskogo potentsiala morei Rossii* (Dynamics of Marine Ecosystems and the Current Problems of Conservation of the Biological Potential of the Russian Seas), Vladivostok: Dal'nauka, 2007, pp. 50–74.

**Boichenko**, **T.V.**, Experience of microbial indication methods application in evaluating the environmental quality of the chronically polluted marine aquatories, *Vestnik SVFU*, 2019, no. 2(70), pp. 5–13.

**Borovikov, V.P. and Borovikov, I.P.,** *STATISTICA. Statisticheskii analiz i obrabotka dannykh v srede Windows* (STATISTICA. Statistical Analysis and Data Processing in the Windows Environment), Moscow: Filin, 1998.

Galiulin, R.V. and Galiulina, R.A., Ecological and geochemical assessment of "imprints" of persistent organochlorine pesticides in the soil–surface water system, *Agrokhimiya*, 2008, no 1, pp. 52–56.

Israel, Ya.A. and Tsyban, A.V., On assimilatory capacity of the ocean, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1983, Vol. 272, no. 3, pp. 702–704.

**Kabakov**, **R.I.**, *R v deistvii*. *Analiz i vizualizatsiya dannykh v programme R* (R in Action: Data Analysis and Visualization in the R Software), Moscow: DMK, 2014. [transl. from English by P.A. Volkova].

Klimova, V.L., Quantitative distribution of benthos in Peter the Great Bay (Sea of Japan) in summer of 1970, *Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 1971, vol. 87, no. 7, pp. 97–104.

Likht, F.R., Astakhov, A.S., Botsul, A.I., Derkachev, A.N., Dudarev, O.V., Markov, Yu.D., and Utkin, I.V., *Struktura osadkov i fatsii Yaponskogo morya* (Structure of Sediments and Facies in the Sea of Japan), Vladivostok: Dal'nevost. Nauchn. Tsentr, Akad. Nauk SSSR, 1983.

Moshchenko, A.V. and Belan, T.A., Method for the appraisal of anthropogenic disturbance of macrozoobenthic communities of soft substrata, *Russ. J. Mar. Biol.*, 2008, vol. 34, no. 4, pp. 235–248.

**Moshchenko, A.V. and Belan, T.A.,** New methods of assessment of ecological condition of the natural environment in the Far Eastern seas of Russia, in *Dinamika morskikh ekosistem i sovremennye problemy sokhraneniya biologicheskogo potentsiala morei Rossii* (Dynamics of Marine Ecosystems and the Current Problems of Conservation of the Biological Potential of the Russian Seas), Vladivostok: Dal'nauka, 2007, pp. 276–313.

Moshchenko, A.V., Belan, T.A., Borisov, B.M., Lishavskaya, T.S. and Sevastianov, A.V., Modern contamination of bottom sediments and ecological state of macrozoobenthos in the coastal zone at Vladivostok (Peter the Great Bay, Japan Sea), *Izv. Tikhookean. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 2019, vol. 196, pp. 155–181. doi 10.26428/1606-9919-2019-196-155-181

Moshchenko, A.V., Belan, T.A. and Ivin, V.V., Macrozoobenthic communities in the eastern part of the Eastern Bosphorus Strait (Peter the Great Bay, Japan Sea), *Izv. Tikhookean. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 2018, vol. 193, pp. 112–142. doi 10.26428/1606-9919-2018-193-112-142

Moshchenko, A.V., Belan, T.A., Lishavskaya, T.S., and Borisov, B.M., Ecological condition of the marine environment and macrozoobenthos off the southern tip of the Muravyov-Amursky Peninsula, *Tr. Dal'nevost. Nauchno–Issled. Gidrometeorol. Inst.*, 2017a, vol. 155, pp. 178–220.

**Moshchenko, A.V., Belan, T.A., Borisov, B.M., Lishavskaya, T.S. and Sevastianov, A.V.,** Macrozoobenthos of soft sediments in the Peter the Great Bay and chemical contamination of the environments, in *Sb. mater. Vtoroy Vseross. konf. mezhdunar. uchastiem, priuroch. k godu ekologii v Rossii "Dal'nevostochnyye morya i ikh basseyny: bioraznoobraziye, resursy, ekologicheskiye problemy"* (The far eastern seas and their basins: biodiversity, resources, environmental problems, proceedings of the second All-Russian conference with international participation, dedicated to the ecology year in Russia), Vladivostok: Far Eastern Federal University, 2017b, pp. 90–92.

**Nigmatulina, L.V., Ogorodnikova, A.A. and Shcheglov, V.V.,** The effect of coastal areas runoff on degree of water pollution in Amur Bay (Sea of Japan), in *Mater. Mezhdunar. konf. "Chelovek v pribrezhnoy zone: opyt vekov"* (Proc. Int. Conf. "Man in the coastal zone: experience of centuries"), Vladivostok: TINRO-Tsentr, 2002, pp. 73–77.

**Ogorodnikova, A.A.,** *Ekologo-ekonomicheskaya otsenka vozdeistviya beregovykh istochnikov zagryazneniya na prirodnuyu sredu i bioresursy zaliva Petra Velikogo* (Ecological and Economic Assessment of the Impact of Coastal Pollution Sources on the Natural Environment and Bioresources of Peter the Great Bay), Vladivostok: TINRO-Tsentr, 2001.

**Petrenko, V.S.,** The main features of technogenesis on the coast of Primorsky Krai, *Gidrome-teorologiya i ekologiya Dal'nego Vostoka* (Hydrometeorology and Ecology of the Far East), Vladivostok: Dal'nauka, 2003. [Thematical issue of the Far Eastern Regional Research Hydrometeorological Institute, no. 4, pp. 175–183.]

**Polyakov, D.M.,** Accumulation of heavy metals in the bottom sediments of the Amur Bay (Sea of Japan), in *Sovremennoe sostoyanie i tendencii izmeneniya prirodnoi sredy zaliva Petra Velikogo yaponskogo morya* (Current Environmental condition and tendencies of its change in the Peter the Great Bay, the Sea of Japan), Moscow: GEOS, 2008, pp. 163–173.

Romanovsky, S.I., *Fizicheskaya sedimentologia* (Physical sedimentology), Leningrad: Nedra, 1988.

Sevastianov, A.V., Lishavskaya, T.S. and Chatkina, T.V., Hypoxia of near-bottom waters of coastal areas in Peter the Great Bay, *Tr. Dal'nevost. Nauchno–Issled. Gidrometeorol. Inst.*, 2012, vol. 154, pp. 226–245.

Tishchenko, P.Ya., Lobanov, V.B., Zvalinsky, V.I., Sergeev, A.F., Volkova, T.I., Koltunov, A.M., Mikhailik, T.A., Sagalaev, S.G., Tishchenko, P.P. and Shvetsova, M.G., Seasonal hypoxia

in Amur Bay (Japan Sea), Izv. Tikhookean. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr., 2011, vol. 165, pp. 136–157.

Khristoforova, N.K., Boychenko, T.V., Kosyanenko, A.A. and Belonogov, V.V., Microbial indication of the coastal waters state of the Peter the Great Bay (the Sea of Japan), in *Sb. mater. Vtoroy Vseross. konf. mezhdunar. uchastiem, priuroch. k godu ekologii v Rossii "Dal'nevostochnyye morya i ikh basseyny: bioraznoobraziye, resursy, ekologicheskiye problemy"* (The far eastern seas and their basins: biodiversity, resources, environmental problems, proceedings of the second All-Russian conference with international participation, dedicated to the ecology year in Russia), Vladivostok: Far Eastern Federal University, 2017, pp. 98–100.

**Chernyaev, A.P.,** Petroleum hydrocarbons distributions in seawater and bottom sediments in the Amur Bay (Japan Sea), *Izv. Tikhookean. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 2005, vol. 140, pp. 240–244.

**Schornikov, E.I. and Zenina, M.A.**, *Ostrakody kak indikatory sostoyaniya i dinamiki vodnykh ekosistem (na primere zaliva Petra Velikogo Yaponskogo morya)* (Ostracods as Indicators of Conditions and Dynamics of Water Ecosystems (on the Example of Peter the Great Bay, Sea of Japan)), Vladivostok: Dalnauka, 2014.

**Shul'kin**, V.M., *Metally v ekosistemakh morskikh melkovodii* (Metals in Ecosystems of Marine Shallow Waters), Vladivostok: Dal'nauka, 2004.

**Shul'kin, V.M. and Semykina, G.I.,** Input of pollutants in Peter the Great Bay and assessment of their role in forming of ecological problems, in *Sovremennoye ekologicheskoe sostoyanie zaliva Petra Velikogo Yaponskogo morya* (The Current Ecological State of Peter the Great Bay, Sea of Japan), Vladivostok: Far Eastern Federal University Press, 2012, pp. 252–287.

**Shul'kin, V.M. and Strukov, A.Yu.,** Influence of inter-annual variability of river runoff on the geochemistry of estuarine and coastal bottom sediments, in *Mater. 3 Vseross. konf. mezhdunar. uchast-iem "Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami"* (Proc. 3<sup>rd</sup> All-Russian Sci. Conf. with international participation "The geological evolution of the water-rock interaction"), Ulan-Ude: BNTS SO RAN, 2018, pp. 210–213. doi 10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-210-213

Ackerman, F., Bergmann, H., and Schleichert, U., Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments—a question of grain-size: <20 µkm versus <60 µkm, *Environ. Technol. Lett.*, 1983, vol. 4, no. 7, pp. 317–328. doi 10.1080/0959338309384212

Belan, T.A., Benthos abundance pattern and species composition in conditions of pollution in Amursky Bay (the Peter the Great Bay, the Sea of Japan, *Mar. Pollut. Bull.*, 2003, vol. 49, no. 9, pp. 1111–1119.

Belan, T.A. and Moshchenko, A.V., Polychaete taxocenes variability associated with sediment pollution loading in the Peter the Great Bay (the East Sea/Japan Sea), *Ocean Sci. J.*, 2005, vol. 40, no. 1, pp. 1–10.

**Borja, Á., Franco, J., and Muxika, I.,** The biotic indices and the Water Framework Directive: the required consensus in the new benthic monitoring tools, *Mar. Pollut. Bull.*, 2004, vol. 48, no. 3–4, pp. 405–408.

**Bradford, W.L. and Luoma, S.N.,** Some perspectives on heavy metal concentrations in shellfish and sediment in San Francisco Bay, California, in *Contaminants and Sediments*, Baker, R.A., ed., Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci., 1980, vol. 2, pp. 501–532.

**Buchman, M.F.,** NOAA screening quick reference tables, *NOAA OR&R Report 08-1, Office of Response and Restoration Division*, Seattle, WA: Natl. Oceanic Atmos. Adm., 2008.

**Daskalakis, K.D. and O'Connor, T.P.,** Distribution of chemical concentrations in US coastal and estuarine sediment, *Mar. Environ. Res.*, 1995, vol. 40, no. 4, pp. 381–398.

**Doong, R.A., Sun, Y.C., Liao, P.L., Peng, C.K., and Wu, S.C.,** Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan, *Chemosphere*, 2002, vol. 48, no. 2, pp. 237–246.

Goldberg, E.D., Griffin, J.J., Hodge, V., Koide, M., and Windom, H.L., Pollution history of the Savannah River estuary, *Environ. Sci. Technol.*, 1979, vol. 13, pp. 588–594.

**Hirschberg, D.J., Chin, P., Feng, H., and Cochran, J.K.,** Dynamics of sediment and contaminant transport in the Hudson River estuary: evidence from sediment distributions of naturally occurring radionuclides, *Estuaries*, 1996, vol. 19, no. 4, pp. 931–949. doi 10.2307/1352309

Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., and Calder, F.D., Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, *Environ. Manage.*, 1995, vol. 19, no. 1, pp. 81–97.

Martin, J.-M. and Whitfield, M., The significance of the river input of chemical elements to the ocean, in *Trace Metals in Sea Water*, NATO Conference Series (IV Marine Sciences), vol. 9, Wong,

C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., and Goldberg, E.D., Eds., Boston, MA: Springer, 1983, pp. 265–296. doi 10.1007/978-1-4757-6864-0\_16

**Moshchenko**, **A.V. and Belan**, **T.A.**, Ecological state and long-term changes of macrozoobenthos in the northern part of Amursky Bay (Sea of Japan), *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, vol. 1, pp. 61–91.

Moshchenko, A.V., Belan, T.A., Borisov, B.M., and Lishavskaya, T.S., Macrozoobenthic population under heavy anthropogenic impact: Coastal area of Vladivostok (Peter the Great Bay, Sea of Japan), *Int. J. Oceanogr. Aquacult.*, 2017, vol. 1, no. 4, art. ID 000123. doi 10.23880/IJOAC-16000123

Moshchenko, A.V., Belan, T.A., and Korostelev, Yu., Long-term changes in the marine environment and benthic communities in the north part of Amursky Bay (Sea of Japan), *PICES-11. Mechanisms of Marine Ecosystem Reorganization in the North Pacific Ocean. North Pacific Marine Science Organization*, Khabarovsk, Russia, 2011, pp. 93.

Moshchenko, A.V., Chernova, A.S., and Lishavskaya, T.S., Some features of long-term changes of the marine environment in the inner part of Amursky Bay (Peter the Great Bay, Sea of Japan), *Pacific Oceanography*, 2008, vol. 4, no. 1–2, pp. 98–108.

Muxika, I., Borja, Á., and Bald, J., Using historical data, expert judgement and multivariate analysis in assessing reference conditions and benthic ecological status, according to the European Water Framework Directive, *Mar. Pollut. Bull.*, 2007, vol. 55, nos. 1–6, pp. 16–29.

Tan, L., He, M., Men, B., and Lin, C., Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China), *Estuarine*, *Coastal Shelf Sci.*, 2009, vol. 84, no. 1, pp. 119–127. doi 10.1016/j.ecss.2009.06.013

Tishchenko, P., Tishchenko, P., Lobanov, V., Sergeev, A., Semkin, P., and Zvalinsky, V., Summertime in situ monitoring of oxygen depletion in Amursky Bay (Japan/East Sea), *Cont. Shelf Res.*, 2016, vol. 118, pp. 77–87. doi 10.1016/j.csr.2016.02.014

Tkalin, A.V., Samsonov, D.P., Lishavskaya, T.S., and Chernik, G.V., New data on organochlorine distributions in the marine environment near Vladivostok, *Mar. Pollut. Bull.*, 2000, vol. 40, no. 10, pp. 879–881. doi 10.1016/S0025-326X(00)00091-6

**Opredeleniye zagryaznyayushchikh veshchestv v probakh morskikh donnykh otlozheniy i vzvesi : metodicheskiye ukazaniya. RD 52.10.556-95** (Determination of pollutants in samples of marine bottom sediments and suspended matter: guidelines. RD 52.10.556-95), Moscow: Federal Service of Russia for Hydrometeorology and Environmental Monitoring, 1996.

**Mastitsky, S.E. and Shitikov, V.K.**, *Statisticheskiy analiz i vizualizatsiya dannykh s pomoshch 'yu R. Elektronnaya kniga* (Statistical analysis and data visualization using R. E-book), 2014.

Поступила в редакцию 6.02.2020 г.

После доработки 21.02.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.