## УДК 574.587(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

# ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ВРЕМЕННОГО ХОДА КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИОРИТЕТНЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ОСАДКАХ ПРИБРЕЖНЫХ АКВАТОРИЙ ВЛАДИВОСТОКА (ЗАЛИВ ПЕТРА ВЕЛИКОГО ЯПОНСКОГО МОРЯ)

Исследованы изменения концентраций углеводородов, фенолов, суммы ДДТ и его производных, Cu, Pb, Fe, Ni, соотношений ДДД/ДДЭ и ДДД+ДДЭ/ДДТ, а также общего уровня химического загрязнения (индекс ТРF) в 1982-2017 гг. в осадках на станциях Общегосударственной службы наблюдений. На основе применения процедур разведочного, конфирматорного факторного и кросскорреляционного анализа, а также классификационных построений, использующих теорию нечетких множеств, показано, что временной ход концентраций загрязняющих веществ и их производных индексов представлен четырьмя типами балансовых кривых (профилей) — первичного и вторичного загрязнения, экспоненциального роста и полимодальной динамики. Эти профили соответствуют двум основным источникам загрязнения — индустриальному, который объединяет стоки Владивостока и близлежащих поселений, золовый разнос и приток загрязняющих вешеств из-за выпадения осадков, и терригенному — поступлению загрязнителей из водотоков, впадающих в Амурский и Уссурийский заливы. Действие первого источника преобладает в бухтах Золотой Рог, Диомид и прол. Босфор Восточный, второго — в Амурском и Уссурийском заливах; открытое прибрежье Владивостока испытывает влияние обоих источников с доминированием второго. Терригенный источник, в связи с различиями процессов, которые обеспечивают динамику балансовых кривых,

2021

<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 laboratory, 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: 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: 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.

следует подразделять на «обычный», включающий профили вторичного загрязнения и экспоненциального роста, и «экстремальный» (профили полимодальной динамики). У профилей вторичного загрязнения относительно таковых первичного наблюдается запаздывание в достижении максимума (6–7 лет). Другое свойство большинства профилей этого типа — их обратная связь с расходом воды р. Раздольной, в результате чего поступление ее вод ведет к снижению концентраций Сu и Pb в осадках (разбавляющий эффект). В группе экспоненциального роста связь временного хода профилей и расхода воды положительна — приток вод р. Раздольной увеличивает содержание Fe, Ni и фенолов, причем рост концентраций последних отражает усиление эвтрофикации. Временные изменения выделенных профилей обусловлены соотношением процессов поступления и «самоочищения» осадков, причем динамика факторов, входящих в данные группы, довольно точно отражает последовательность внешних событий — спад экономической активности и ее некоторое оживление, снижение применения и т.д.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, осадки, факторный анализ, классификация, нечеткие множества, балансовая кривая.

DOI: 10.26428/1606-9919-2021-201-440-457.

**Moshchenko A.V., Belan T.A., Lishavskaya T.S., Sevastianov A.V., Borisov B.M.** Main tendencies of temporal changes for concentration of priority pollutants in sediments of the coastal areas at Vladivostok (Peter the Great Bay, Japan Sea) // Izv. TINRO. — 2021. — Vol. 201, Iss. 2. — P. 440–457.

Concentrations of hydrocarbons, phenols, DDT and its metabolites, Cu, Pb, Fe, Ni, DDD/DDE and DDD+DDE/DDT ratios, and total level of chemical contamination (TPF index) in the bottom sediments are traced for 16 stations in the coastal areas at Vladivostok in 1982–2017. Temporal variations of the concentrations and derived indices are classified to 4 types of dynamics, using the methods of exploratory and confirmatory factor analysis, crosscorrelation analysis, and fuzzy set classification procedure. They are: primary contamination; secondary contamination: exponential growth; and polymodal dynamics. These variations are induced by two main sources of pollution, such as the industrial influx including wastes from Vladivostok and nearby settlements, aeolian transfer and polluted precipitations, and the terrigenous influx with polluted freshwater discharge. Impact of the first source prevails in the Golden Horn Bay, Diomid Inlet and Eastern Bosphorus Strait, and the second source is important for the Amur and Ussuri Bays (the coast of Vladivostok in these bays is influenced by both sources with predominance of the second). The terrigenous impact has two modes depended on certain processes of contamination: the permanent pollution inherent in the types of secondary contamination and exponential growth and the extreme pollution that forms the polymodal dynamics. The secondary contamination follows the primary one with a lag of 6-7years. The secondary contamination of terrigenous usually has inverse correlation with the Razdolnaya/Suifen River discharge; for instance, strengthening of the freshwater inflow causes lower concentrations of Cu and Pb in the bottom sediments due to dilution effect. On the contrary, contamination depends directly on the Razdolnaya/Suifen River discharge for the exponential growth of terrigenous — the stronger the freshwater inflow, the higher the concentrations of Fe, Ni, and phenols (the latter is a sign of eutrophication). The types of dynamics change following the balance between pollution and self-cleaning of the sediments that is determined by external factors, as a drop in economic activity and its subsequent recovery, limitation and finally ban for using of tetraethyl lead additive, extreme floods on rivers, etc.

Key words: contaminant, bottom sediments, factor analysis, classification, fuzzy sets, balance curve.

#### Введение

Многочисленные исследования различных районов Мирового океана показывают, что его открытые акватории относительно «чисты», тогда как прибрежные зоны являются областями хронической контаминации различными загрязняющими веществами (3B). Темпы поступления 3B в морскую среду продолжают нарастать, и такие области расширяются. В условиях высокой антропогенной нагрузки опасность деградации экосистем достигает критического уровня, поэтому важной становится информация о тенденциях в изменении загрязнения морской среды. Систематическое изучение загрязнения зал. Петра Великого началось в конце 1970-х — начале 1980-х гг., и к настоящему времени специалисты ДВНИГМИ, ТИНРО, академических и высших образовательных учреждений опубликовали сотни работ, затрагивающих эту проблему. Однако ранее исследования долговременной динамики ЗВ, за редким исключением, касались лишь отдельных районов прибрежья Владивостока и в основном акцентировались на характеристике изменения общего уровня загрязнения морской среды [Белан и др., 2007; Moshchenko, Belan, 2008; Moshchenko et al., 2008; Ростов и др., 2015; Мощенко и др., 2017]. Лишь недавно авторы настоящей статьи приступили к систематическому анализу результатов наблюдений над содержанием ЗВ в грунтах на станциях Общегосударственной службы наблюдений (ОГСН, 1982–2018 гг.), накопленных в региональном центре обработки данных (РЦОД) ДВНИГМИ [Мощенко и др., 2020].

Было показано, что после увеличения на начальном этапе (примерно до середины 1980-х — середины 1990-х гг.) наблюдается стабилизация концентраций ЗВ на некотором уровне — более высоком в сильно загрязненных районах и более низком на относительно чистых акваториях [Мощенко и др., 2020]. Такая стабилизация свидетельствует о балансе поступления и «выведения» ЗВ из осадков. Два этих процесса, суммируясь, отражаются в динамике измеряемых переменных: преобладает первый — происходит рост, второй — снижение содержания загрязнителей. Таким образом, временной ход переменных следует некой интегральной (балансовой) кривой или профилю, который отражает, в той или иной степени, последовательность внешних событий, приводящих к увеличению или снижению антропогенного воздействия. Подобные тенденции наблюдаются и в динамике индексов, которые вычисляются по концентрациям исследованных загрязнителей (*TPF*, ДДД/ДДЭ и ДДД+ДДЭ/ДДТ) и соответственно характеризуют общий уровень загрязнения, степень аэробности трансформации пестицидов и сроки их применения.

Однако для всех исследованных ЗВ и производных индексов характерен высокий уровень непериодической пространственно-временной изменчивости, причины которой весьма разнообразны. Это и агрегированность распределения концентраций ЗВ, и аварийные ситуации, например разливы нефтепродуктов и сбросы воды из водохранилищ вследствие экстремальных паводков и преципитаций, неравномерность терригенного стока и т.д. Немалый вклад вносит, вероятно, погрешность измерений и методика отбора проб, а также различного рода субъективные факторы.

Цель работы — выявить, описать и интерпретировать основные тенденции временного хода концентраций ЗВ и их производных индексов в осадках прибрежных акваторий Владивостока.

## Материалы и методы

**Отбор проб.** Пробы грунта отбирали дночерпателем Ван-Вина (0,11 м<sup>2</sup>) в 1982–2017 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 меди, свинца, железа, никеля, углеводородов (УВ), фенолов (ФЕ), *pp*'-ДДТ, его метаболитов *pp*'-ДДД и *pp*'-ДДЭ и их суммы (далее соответственно ДДТ, ДДД, ДДЭ и ΣДДТ). Все анализы были выполнены в лаборатории мониторинга загрязнения морских вод Приморского УГМС по стандартным методикам Росгидромета\*\*. Углеводороды определяли методом инфракрасной

<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 окружающей среды, 1996. 56 с.

спектрофотометрии после экстракции четыреххлористым 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 устанавливали при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра Agilent AA 240Z (Cu, Pb — 0,2, Ni — 0,3, Fe — 10,0 мкг/г). Хлорированные углеводороды распознавали 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 параметрами. При статистических расчетах использовали фактические концентрации, даже если они были ниже предела обнаружения.





Fig. 1. Scheme of sampling sites location: I-7 — the rivers Razdolnaya, Shmidtovka, Artemovka, Shkotovka, Ob'yasneniya, Pervaya, and Vtoraya, correspondingly; 8 — Tikhaya Bight

Концентрации Fe и Ni определяли с 1995 г.; также в работе использованы результаты наблюдений над стоком р. Раздольной, любезно предоставленные м.н.с. ДВНИГМИ А.А. Соколовым, и значения факторов (индустриальный *Po*F<sub>1</sub> и терригенный *Po*F<sub>2</sub>), выделенных по концентрациям 3В на 50 станциях, опробованных в 2016 г. [Мощенко и др., 2019].

Анализ данных. Общий уровень загрязнения характеризовали индексом *TPF* =  $(YB + \Phi E + Pb + Cu + \Sigma ДДТ)/5$ , где YB,  $\Phi E$ , Pb, Cu и  $\Sigma ДДT$  — 5-ранговые оценки (*In*-масштаб) содержания углеводородов, фенолов, свинца, меди, суммы ДДТ и его метаболитов [Belan, Moshchenko, 2005; Мощенко, Белан, 2007, 2008]. 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 говорит 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].

*Первичная обработка данных и статистический анализ.* Так как число измерений варьировало от 1 до 3 в год, причем отбор проб на станциях выполняли в разные месяцы, использовали среднегодовые концентрации. 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 таким образом, чтобы форма кривой не изменилась; данные в начальных точках «восстанавливали» подбором модельной функции [Боровиков, Боровиков, 1998]. За выбросы принимали концентрации, выходящие за пределы  $3\sigma$  от кривой модели; эти экстремумы также «исправляли» при помощи скользящей средней (главным образом  $\SigmaДДТ$ ). Всего было получено 128 рядов концентраций и значений индексов длиной в 36 (все приоритетные 3B, соотношения и индекс *TPF*) и 32 ряда по 23 значения (Fe и Ni).

Для снижения размерности и выявления структуры взаимосвязей переменных последовательно использовали разведочный и конфирматорный факторный анализ (EFA и CFA) (рис. 2). Факторы выделяли методом главных компонент, для упрощения их структуры и получения легко интерпретируемых решений применяли вращение варимакс. Число факторов выбирали с соблюдением принципа экономии на основе критериев Кайзера-Харриса, теста каменной осыпи и параллельного анализа.



Рис. 2. Схема факторного анализа (ФА) концентраций различных ЗВ и индексов (вверху) и базовая модель конфирматорного анализа (внизу): *F1* и *F2* — латентные (экзогенные) факторы; буквенно-цифровые индексы — переменные (станции); двойные изогнутые стрелки вверху и внизу — дисперсия латентных и измеряемых переменных;  $\theta_{I-33}$  — коэффициенты

Fig. 2. Scheme of factor analysis for concentration of certain contaminants and indices (**upper panel**), and the base model of confirmatory analysis (**bottom panel**): F1 and F2 — latent (exogenous) factors; *alphanumeric indices* — variables (stations); *doubled curve arrows above and below* — variance of latent and measured variables;  $\theta_{1,33}$  — coefficients

В соответствии с принципом экономии из двух конкурирующих решений выбирают модели с минимальным числом факторов. По критерию Кайзера-Харриса отбирают факторы с собственными числами > 1 (изменения фактора объясняют > 10 % дисперсии переменных). Тест каменной осыпи предполагает выбор числа факторов, приходящийся на область до перегиба линии зависимости собственного числа от своего номера, включая в некоторых случаях саму точку наибольшей кривизны этой линии. Параллельный анализ основан на выделении факторов из случайных матриц данных той же размерности, что и исходная матрица: выбираются те факторы, у которых собственное значение, полученное по реальным данным, выше, чем соответствующее усредненное собственное значение для случайного набора данных [Hayton et al., 2004]. Эта симуляция была дополнена процедурой бутстреп-оценки (ресэмплинг) с идентичной интерпретацией результатов [Кабаков, 2014].

Конфирматорный анализ выполняли при помощи пакета SEM [https://cran.rproject.org/web/packages/sem/sem.pdf] с предварительной нормализацией (алгоритм Бокса-Кокса [https://cran.r-project.org/web/packages/AID/AID.pdf]) и стандартизацией данных. При этом на первом этапе процедуры CFA базовую модель модифицировали в соответствии с результатами EFA (рис. 2). Соответствие моделей первичным данным проверяли комплексом критериев структурного моделирования [https:// docplayer.ru/55003389-Strukturnoe-modelirovanie.html]. Использовали соотношение критерия согласия к числу степеней свободы ( $\chi^2/df$ ), вероятность соответствия модели реальным данным (Pr), среднеквадратическую ошибку аппроксимации (RMSEA), стандартизованные среднеквадратические остатки (SRMR). Кроме того, применяли нормированный, ненормированный, сравнительный, инкрементальный, простой и скорректированный показатели соответствия и качества, а также сравнительную характеристику нецентральности (NFI, NNFI, CFI, IFI, GFI, AGFI и RNI). Приложение такого широкого спектра оценочных критериев обусловлено отсутствием в литературе ясного и четкого указания на их необходимое и достаточное количество. Дополнительно использовали процедуру сглаживания значений факторов фильтром 4253Н, а также, с целью выявления сходства временного хода рядов переменных (несглаженных и сглаженных), — кросскорреляционный анализ.

Станции, нагрузки и значения факторов классифицировали при помощи процедуры, основанной на теории нечетких множеств (метрика — эвклидово расстояние) [https://cran.r-project.org/eb/packages/cluster/cluster.pdf]. Этот метод использует коэффициент разделения Данна и предполагает, что каждый объект принадлежит к нескольким кластерам сразу, но «притягивается» к ним с разной силой [Шитиков, Розенберг, 2013]. Предварительно, для определения приблизительного количества групп, использовали различные варианты кластерного анализа — методы Варда, одиночной и полной связи, метрики — эвклидово расстояние и его квадрат, манхэттенское расстояние, коэффициент корреляции [Ким и др., 1989]. Статистическую значимость разбиения на группы оценивали на основе процедуры ANOSIM с вычислением общей статистики R (нулевая гипотеза  $H_0$  — группирование отсутствует) [https://cran.r-project.org/eb/packages/vegan/vegan.pdf].

Кроме уже указанных аббревиатур, использованы следующие обозначения:  $F_1$ ,  $F_2$  — первый и второй факторы;  $L_1$  и  $L_2$  — их нагрузки; *Оху* и *Old* — соответственно соотношения ДДД/ДДЭ и ДДД+ДДЭ/ДДТ, W — средний годовой расход воды р. Раздольной (м<sup>3</sup>/с).

## Результаты и их обсуждение

Снижение размерности, классификация станций и нагрузок, структура взаимосвязей переменных. В итоге факторных процедур размерность была снижена со 160 до 18 рядов (частных балансовых кривых или профилей): для большинства ЗВ и индексов получены двухфакторные модели, для железа и никеля — однофакторные (прил. рис. 1, 2; табл. 2). Объясняемая дисперсия во всех моделях превышала 50 % (размах вариаций — 50,1–79,9 %, в среднем — 64,0 %).

Соответствие моделей из двух факторов реальным данным подтверждено большинством результатов конфирматорной процедуры. Соотношение  $\chi^2/df$  составило в среднем 0,75 ± 0,04 (диапазон изменчивости — 0,58–0,96, «пороговая» величина — 2); вероятность соответствия модели реальным данным — 0,91 ± 0,05 (0,58–1,0 и 0,05) (прил. табл. 2). Верхний предел *RMSEA* превысил критическую величину 0,06 только у углеводородов (0,088), а в остальных случаях принимал вполне удовлетворительные значения — 0,015–0,034; *SRMR* изменялись в пределах 0,031–0,076 (в среднем 0,048 ± 0,005, пороговое значение 0,08). Большинство остальных индексов — *NFI*, *NNFI*, *CFI*, *IFI*, *RNI* — обычно превышали отсечку в 0,9 (в среднем 1,01 ± 0,01, пределы 0,85–1,10). Полное исключение составили только показатели *GFI* и *AGFI*, значения которых во всех случаях оказались ниже критического уровня 0,90 (0,80 ± 0,01; 0,73–0,89).

Таким образом, результатом последовательного применения EFA и CFA явилось почти десятикратное сокращение размерности, причем полученные модели хорошо соответствовали реальным данным по большинству использованных критериев, кроме *GFI* и *AGFI*. «Недостижение» этими параметрами критической отсечки объясняется, по мнению Болена [Bollen, 1990], тем, что эти показатели могут недооценивать соответствие тогда, когда число степеней свободы велико в сравнении с размером выборки, что и наблюдается в наших данных. Более того, последнее время эти критерии подвергаются возрастающей критике с предложениями отказаться от их применения [https://moodle.herzen.spb.ru/pluginfile.php/23414/mod\_folder/content/ AMOS.pdf].

По нагрузкам выделенных факторов исследованные станции можно разделить на две группы: в первую попадают все станции Амурского и Уссурийского заливов с относительно высокими нагрузками  $L_1$ , во вторую — прол. Босфор Восточный, бухты Золотой Рог и Диомид с большими нагрузками  $L_2$  (рис. 3, а). Станции A11, A24 и U100 заметно «притягиваются» к кластеру II, а Z18 — к кластеру I (прил. табл. 3).





Fig. 3. Results of fuzzy classification of stations and factor loadings for 1982–2017 (**a** and **6**, correspondingly). Two components explain 74.2 % and 73.9 % of points variability; ANOSIM: R = 0.959 H 0.914, p = 0.001

Нагрузки  $L_1$  и  $L_2$  на исследованных станциях могут быть разделены на две группы (кластеры) в соответствии с «географической» локализацией их максимальных величин — внутреннюю и внешнюю по отношению к расположению Владивостока (соответственно бухты Золотой Рог, Диомид, прол. Босфор Восточный и акватории Амурского и Уссурийского заливов). В первую входят нагрузки всех вторых факторов, во вторую — всех первых, включая единственные для железа и никеля (рис. 3, б). Кроме своего основного,  $L_1$ Cu,  $L_1$ Fe и  $L_1\Sigma$ DDT в заметной степени притягиваются к первому кластеру, а  $L_2$ Cu и  $L_2\Sigma$ DDT — ко второму (прил. табл. 4). Нагрузки  $L_2$  максимальны на станциях бухт Золотой Рог, Диомид и прол. Босфор Восточный (прил. рис. 3); эти особенности пространственного распределения нагрузок I группы факторов —  $L_2TPF$ ,  $L_2\Sigma$ ДДТ,  $L_2$ УВ,  $L_2\PhiE$ ,  $L_2$ Cu,  $L_2$ Pb,  $L_2Oxy$  и  $L_2Old$  — отражаются в положительной связи с фактором  $PoF_1$  (r = 0.55-0.86, p < 0.05). При этом только у  $L_2$ Cu и  $L_2\Sigma$ ДДТ вариации  $PoF_1$  объясняют менее половины изменчивости (коэф-фициент детерминации  $r^2$  — 0.30 и 0.39, у прочих — 0.53–0.74). Связь большинства остальных нагрузок с  $PoF_1$  обратно пропорциональна, кроме  $L_1$ Fe и  $L_1$ Ni, у которых она незначима (r = -0.90...-0.71, p < 0.05 и -0.09 и -0.23, p > 0.05).

Нагрузки факторов II группы в среднем принимают наибольшие значения на станциях Амурского и Уссурийского заливов, заметно снижаясь только в открытой части последнего (U108), у побережья п-ова Муравьева-Амурского (A24 и U100) и на станции A28 (см. рис. 1; прил. рис. 3). Нагрузки  $L_1$ Си,  $L_1$ Рb,  $L_1$ Fe,  $L_1$ Ni и  $L_1$ ФЕ положительно коррелируют с фактором  $PoF_2$  (r = 0.53-0.77, p < 0.05; у свинца и фенолов  $r^2 < 0.50$ , у прочих — 0.50–0.60). У остальных —  $L_1$ УВ,  $L_1$ ΣДДТ,  $L_1Oxy$ ,  $L_1Old$  и  $L_1TPF$  — эта связь незначима (r = 0.00-0.35, p > 0.05).

Факторы  $PoF_1$  и  $PoF_2$  были интерпретированы соответственно как суммарное влияние стоков Владивостока и близлежащих поселений (включая эоловый разнос и пр.) и поступление ЗВ из водотоков, впадающих в заливы Амурский и Уссурийский (индустриальный и терригенный факторы) [Мощенко и др., 2019]. Маркерами первого являются УВ, ДДТ, фенолы, Cu, Pb, а также другие ЗВ, не затронутые в данной работе — Cd, Hg, Zn и сумма гексахлорциклогексанов, второго — Fe и Ni, а также Co и Mn. Объясняемая этими факторами дисперсия составляет 75 %. В настоящей работе, учитывая уровень объясняемой дисперсии (> 50 %), также были выявлены основные факторы, определяющие динамику ЗВ и различных индексов.

Положительная связь нагрузок всех вторых факторов, выделенных по результатам многолетних наблюдений, с величинами PoF, и определяющая роль последнего в вариабельности нагрузок L<sub>2</sub> отдельных переменных позволяет интерпретировать все *F*<sub>2</sub> как индустриальные факторы. Сходная зависимость нагрузок первых факторов для содержания Cu, Pb, Fe, Ni и фенолов от величин PoF<sub>2</sub>, который также является основным для объяснения их изменчивости, дает возможность трактовать факторы F, этих элементов и соединений как терригенные. Соответственно, индустриальные факторы в большей степени контролируют форму балансовых кривых внутренних акваторий, терригенные — внешних областей района работ. При этом в прибрежье городской черты, омываемой водами заливов, наблюдаются повышенные, по сравнению с более удаленными районами, нагрузки индустриальных факторов и пониженные — терригенных. Иными словами, на большей части акваторий Амурского и Уссурийского заливов основной фактор, обусловливающий форму балансовых кривых, — это терригенный сток, в бухтах Золотой Рог, Диомид и прол. Босфор Восточный — индустриальный, а в прибрежье п-ова Муравьева-Амурского вклад обоих факторов сопоставим, хотя чаще преобладает действие первого. Отсюда и некоторая «нечеткость» двухгрупповой классификации станций по нагрузкам факторов для All, A24, Ul00 и Zl8.

Следует отметить, что структура связей переменных оказалась сложнее, чем просто двухфакторная. Станции, контролируемые  $F_1$ , подвержены действию «первого» дополнительного фактора, эндогенного по отношению к основному и экзогенного — к переменным. Этот фактор объединяет станции Амурского залива, причем особенно тесная связь отмечена для пары A28-A37, которая присутствовала в 7 моделях из 8. Для станций A11-A12, A12-A28, A16-A37 она наблюдалась в пяти случаях, для A16-A28 — в четырех, *A16–A24* — в трех, *A11–A16*, *A24*, *A28*, *A12–A16* и *A24–A37* — в двух (рис. 4). «Второй» дополнительный фактор частично «перекрывает» первый (по станциям у восточного побережья Амурского залива) и объединяет точки *A11*, *A12*, *A16*, *A24*, *U100*, *U104*, *Z1*, *Z7*. Кроме того, наблюдается множество связей, обычно менее регулярных, между станциями в бухтах Золотой Рог и Диомид, Амурском и Уссурийском заливах (рис. 4).



Рис. 4. Графы дополнительных внутри- и межфакторных связей станций, которые встречены в моделях CFA: толщина и характер линий соответствуют числу связей

Fig. 4. Graphs of additional intra- and inter-factor links for the stations found in CFA models: the lines type and thickness correspond to the number of links

Проявление действия этих дополнительных факторов имеет вполне логичное объяснение. Наличие первого отражает, скорее всего, «глобальное» воздействие стоков р. Раздольной на гидрохимический и литологический режим Амурского залива и одновременно некоторую изоляцию Уссурийского залива от этого влияния (прил. рис. 3). Второй дополнительный фактор объединяет в основном станции, располагающиеся вблизи мест впадения различных природных и/или искусственных водотоков. Станция A12 находится около дельты р. Раздольной, A11 — вблизи устья р. Шмидтовка и выходного отверстия выводного трубопровода очистных сооружений, Z1 и Z7 — недалеко от места впадения р. Объяснения (вблизи точки Z7 есть еще и выход одного из крупных городских коллекторов). Станции U104, U100, A16 и A24 расположены соответственно напротив устьев рек Артемовка и Шкотовка, ручья, впадающего в бухту Тихую, Первой и Второй речек. Естественно, поступление ЗВ из этих водотоков в некоторой степени синхронизируется за счет динамики терригенного стока, обусловленной выпадением осадков.

Динамика значений факторов и классификация профилей. Временной ход факторов индустриальной (внутренней) группы весьма разнообразен. Так, у  $F_2$ Pb,  $F_2\Sigma$ ДДТ и  $F_2Oxy$  отмечено увеличение значений с 1982 г. до начала-середины 1990-х гг., затем снижение, стабилизация и/или некоторый рост (прил. рис. 4, 5). Кривые  $F_2$ Си и  $F_2TPF$  имеют сходную форму, но указанное падение не выражено. В динамике  $F_2\Phi E$  и  $F_2Old$  прослеживаются иные закономерности. Величины первого остаются примерно одинаковыми вплоть до 1992 г., затем резко возрастают до некоего нового среднего уровня и в дальнейшем чередуют периоды роста и падения. Значения второго несколько снижаются с первых лет наблюдений до минимума в 1988–1989 гг., после слегка возрастают, остаются примерно на одном уровне в течение 6–7 лет, вновь увеличиваются, стабилизируются и опять идут в рост примерно с 2000 г., испытывая значительные флюктуации. Фактор  $F_2$ УВ заметно уменьшается в течение 1980-х гг. и выравнивается в начале-середине 1990-х, но в то же время испытывает резкие колебания. Затем

в 1998 г. наблюдается его быстрое снижение, а примерно с середины нулевых — постепенный рост, который к 2017 г. приводит к выравниванию величин этого фактора с таковыми периода предыдущей стабилизации. Положительные тренды наблюдается у  $F_2$ Cu,  $F_2TPF$ ,  $F_2\PhiE$  и  $F_2Old$ , отрицательные — у  $F_2Oxy$  и  $F_2$ УВ, а у  $F_2\SigmaДДТ$  и  $F_2$ Pb они несущественны и не значимы с позиций статистики (соответственно r = 0,34-0,63, -0,55 и -0,41, p < 0,05; -0,05 и -0,04, p > 0,05).

Динамика факторов терригенной (внешней) группы не менее разнообразна, причем это многообразие наблюдается как у факторов, положительно связанных с  $PoF_2$ , так и у факторов, которые с ним не коррелируют (прил. рис. 4, 5). Для  $F_1$ Fe,  $F_1$ Ni и  $F_1\Phi E$  наиболее отчетливая тенденция — положительные тренды (r = 0,61, 0,73 и 0,57, p < 0,05). Факторы  $F_1$ Cu и  $F_1$ Pb достигают максимальных значений к середине-концу 1990-х гг., затем в начале миллениума наблюдается их довольно резкое снижение с последующей стабилизацией, а их тренды незначимы с позиций статистики (r = 0,11 и 0,20, p > 0,05).

Одна из основных особенностей динамики трех из пяти факторов, связь которых с  $PoF_2$  незначима ( $F_1TPF$ ,  $F_1\Sigma$ ДДТ и  $F_1Old$ ), — это три пика, самые отчетливые у последнего, а у двух первых — проявляющиеся при сглаживании (прил. рис. 4, 5). У  $F_1\Sigma$ ДДТ эти максимумы наблюдались в 1987, 1997 и 2010 гг., у  $F_1TPF$  — в 1990, 1998 и 2011, у  $F_1Old$  — 1990, 2002 и 2011 гг. У четвертого —  $F_1$ УВ — отмечены два основных положительных экстремума (2004 и 2008 гг.) и ряд дополнительных; среди последних самыми заметными стали таковые в 1990 и 1997 гг. и возникали на фоне снижения значений этого фактора. У пятого —  $F_1Oxy$  — наблюдаются два максимума: основной пик приходится на 2001–2003 гг., а дополнительный — на 1989–1991 гг. (прил. рис. 4, 5). У  $F_1TPF$ ,  $F_1\Sigma$ ДДТ и  $F_1Old$  отмечены положительные тренды, а у  $F_1$ УВ и  $F_1Oxy$  — отрицательные, однако только у первого фактора тренд значим с позиций статистики (соответственно r = 0,39, p < 0,05 и r = 0,17, 0,24, -0,04 и -0,29, p > 0,05).

Несмотря на такое многообразие, кривые временного хода сглаженных значений факторов по форме могут быть сгруппированы в 4 группы или типа балансовых кривых, или профилей (рис. 5, а). Две первые смешанные и объединяют факторы обеих географических групп —  $F_1$ Cu,  $F_2$ Cu,  $F_1$ Pb,  $F_2$ Pb,  $F_1TPF$ ,  $F_2TPF$ ,  $F_1Oxy$ ,  $F_2\Phi E$  и  $F_1Fe$ ,  $F_1Ni$ ,  $F_1\Phi E$ ,  $F_2Old$ . Третья и четвертая — «географически чистые» — включают соответственно  $F_1Old$ ,  $F_1YB$ ,  $F_1\SigmaДДТ$  и  $F_2Oxy$ ,  $F_2YB$ ,  $F_2\SigmaДДT$ . Кроме основного кластера  $F_2\Phi E$ ,  $F_2TPF$  и  $F_1\Phi E$  заметно притягиваются к кластеру III (прил. табл. 5).



Рис. 5. Результаты нечеткой классификации сглаженных значений факторов, выделенных по концентрациям ЗВ и величинам индексов (**a**, две компоненты объясняют 72,4 % изменчивости точек; ANOSIM: R = 0,720, p = 0,001), и профили их среднегрупповых величин (**б**): *римские цифры* — группы, *штриховая линия* — усреднены значения только  $F_2Old$  и  $F_1\Phi E$ 

Fig. 5. Results of fuzzy classification for smoothed scores of the factors revealed by concentration of contaminants and values of indices (**a**, two components explain 72.4 % of points variability; ANOSIM: R = 0.720, p = 0.001), and dynamics of their values averaged within groups (**6**): *Roman numerals* — groups, *dotted line* — averaged scores of  $F_2Old$  and  $F_1\Phi E$  Так как значения факторов  $F_1$  Fe и  $F_1$ Ni начинаются с 1995 г., перед классификацией их профили были аппроксимированы логистическими моделями ( $r^2 = 0,89$  и 0,99), а полученные константы включены в исходные матрицы. При классификации данных 1982–2017 гг. (без  $F_1$ Fe и  $F_1$ Ni) обособляются три группы: первая из них полностью совпадает по составу с I группой на рис. 5 (а), третья — с IV, а вторая включает  $F_1 \Phi E$ ,  $F_2 Old$ ,  $F_1 Old$ ,  $F_1 YB$  и  $F_1 \Sigma ДДТ$ . Та же процедура с данными 1995–2017 гг. также дает три группы: вторая идентична со II, третья — с IV, а первая объединяет группы I и III (прил. рис. 6). Это подтверждает справедливость итогового разбиения профилей по форме на 4 группы.

Характерная черта сглаженных факторов I, II и IV групп — высокая степень синхронности их временного хода: для большинства пар кросскорреляционная функция (ККФ) достигает наибольших и значимых величин без относительного сдвига рядов или на первом лаге (рис. 6). Это отражает гомогенность этих кластеров и подтверждает справедливость их выделения. Заметная задержка (2–4 года) отмечена лишь в 11 из 37 случаев и еще в 6 парах — на один шаг, причем в последних вариантах прирост ККФ составлял всего 1,6–5,1 % (прил. табл. 6). В группе I та или иная степень запаздывания наблюдается у пар  $F_1$ Cu– $F_2TPF$ ,  $F_2$ Cu– $F_1TPF$  и  $F_2\PhiE$ ,  $F_1$ Pb– $F_2TPF$  и  $F_2\PhiE$ ,  $F_2$ Pb– $F_1TPF$ и  $F_2\PhiE$ ,  $F_1TPF$ – $F_2TPF$ ,  $F_1Oxy$  и  $F_2\PhiE$ ,  $F_2TPF$ – $F_2\PhiE$  и  $F_1Oxy$ – $F_2\PhiE$ ; в группе II — у  $F_1$ Fe– $F_1\PhiE$  и  $F_1$ Ni– $F_1$ Fe,  $F_1$ Ni– $F_2Old$ ; в группе IV — у  $F_2Oxy$ – $F_2$ УВ и  $F_2$ УВ– $F_2\Sigma$ ДДТ.



Рис. 6. Среднегрупповые кросскорреляционные функции: *римские цифры* — группы на рис. 5; т — среднее значение; *SE* — ошибка репрезентативности; *CL* — 90 %-ный доверительный интервал; **а**, **в**, **г** — 1982–2017 и **б** — 1995–2017 гг. Пояснения в тексте

Fig. 6. Cross-correlation functions averaged within groups: *Roman numerals* — groups at Fig. 5; m — mean value; *SE* — standard error; *CL* — 90 % confidence interval; **a**, **b**, **r** — 1982–2017; **6** — 1995–2017. Explanations are in the text

В группе III динамика значений факторов в целом асинхронна, за исключением пары  $F_1$ УВ– $F_1Old$ , где ККФ становится значимой и положительной на первом лаге, а максимальной — на втором. Следовательно, группа полимодальной динамики гетерогенна, а включение в нее указанных факторов произошло за счет больших интервалов относительно низких значений и отсутствия существенных трендов.

Значения профиля первого типа довольно монотонно возрастают от точки отсчета вплоть до 1997 г., затем держатся примерно на одном уровне до начала миллениума (2001 г.), далее снижаются, но не достигают первичных величин и вновь стабилизируются (рис. 5, б). Для временного хода средних значений факторов группы II характерно неравномерное снижение вплоть до конца прошлого века, с максимумом в 1992–1994 и минимумом в 1998–1999 гг., после чего они начинают увеличиваться, демонстрируя отчетливый положительный тренд. Профиль группы III весьма неравномерен и имеет выраженные экстремумы разной продолжительности на фоне слабого положительного тренда. Среднегрупповые значения факторов кластера IV нарастают с 1982 г., достигая максимума в 1989–1990 гг., затем резко падают до минимума в 2002–2003 гг., после увеличиваются вплоть до 2007–2008 гг., стабилизируются примерно на 6 лет (до 2012 г.) и вновь переходят к росту. Далее эти «типы балансовых кривых», в соответствии с формой (временным ходом), будут именоваться как профили первичного и вторичного загрязнения (IV и I; запаздывание в достижении максимума второго относительно первого составляет 6-7 лет), экспоненциального роста и полимодальной динамики (соответственно II и III).

Динамика профилей первичного загрязнения (группа IV;  $F_2$ УВ,  $F_2$ ΣДДТ,  $F_2Oxy$ ) отражает накопление органических соединений на внутренних акваториях порта Владивосток, что сопровождалось смещением процессов трансформации ДДТ в сторону анаэробного окисления и, очевидно, развитием процессов гниения, а это серьезно ухудшало качество морской среды. Это ухудшение достигло максимума в конце предпоследнего — начале последнего десятилетия прошлого века. Последующее снижение  $F_2$ УВ показывает спад экономической деятельности, а его рост после примерно 8 лет «стагнации» — ее некоторое оживление. Однако в последние 9–10 лет существенного увеличения  $F_2$ УВ не наблюдается, что, вероятно, отражает отсутствие заметного прироста хозяйственной активности. Довольно быстрое «самоочищение» осадков от УВ и ДДТ обусловлено прежде всего относительно высокой скоростью осадконакопления, а углеводородов — еще и микробной деструкцией [Мощенко и др., 2020].

Временной ход факторов вторичного загрязнения (группа I;  $F_1$ Cu,  $F_2$ Cu,  $F_1$ Pb,  $F_2$ Pb,  $F_1TPF$ ,  $F_2TPF$ ,  $F_1Oxy$ ,  $F_2\Phi E$ ) показывает, что все металлы (кроме терригенных — Fe и Ni), несмотря на экономический спад, продолжали поступать в морскую среду, причем скорость их накопления превышала способность грунтов к самоочищению вплоть до второй половины последнего десятилетия прошлого века. Наиболее вероятным источником их поступления, на наш взгляд, являются береговые отложения, где эти элементы и другие 3B были накоплены за долгие годы хозяйственной (точнее бесхозяйственной) деятельности. Здесь обращают на себя внимание отличия временного хода  $F_2$ Cu от такового  $F_1$ Cu,  $F_1$ Pb и  $F_2$ Pb (см. прил. рис. 4).

Основным источником свинца, по крайней мере до середины 90-х гг. прошлого века, являлся тетраэтилсвинец — антидетонирующая добавка к моторному топливу. В 1980-е гг. это соединение содержалось почти во всем производимом в СССР бензине (кроме A-72), а в середине 1990-х гг. доля этилированного бензина снизилась примерно до 47 %; закон о полном запрещении его использования был принят в марте 2003 г. [https://www.kommersant.ru/doc/355772]. Динамика  $F_2$ Pb довольно точно отражает последовательность данных событий: первое падение началось в 1993 г., второе — в 2004 г., после этих снижений значения фактора стабилизировались (см. прил. рис. 4). Временной ход  $F_1$ Pb весьма похож на таковой  $F_2$ Pb, однако указанные уменьшения его величин происходят с запаздыванием не менее чем на 5 лет. Медь поступает в морскую среду со сточными водами предприятий химической и металлургической промышленности, с шахтными водами, альгецидными реагентами, используемыми для уничтожения водорослей [http:// www.cawater-info.net/water\_quality\_in\_ca/hydrochem3.htm]. Кроме того, Си может появляться в результате коррозии медных трубопроводов и других сооружений, используемых в системах водоснабжения. Временной ход  $F_1$ Си во многом повторяет динамику  $F_1$ Pb, а у  $F_2$ Си падений после достижения максимума в 1993 г. не наблюдается (прил. рис. 4).

Известно, что микробная деструкция осаждающейся взвеси и верхнего слоя осадков мобилизует в раствор медь, тогда как свинец прочнее связан с твердой фазой и относительно малоподвижен при действии бактерий [Шулькин, 2004]. Поэтому на внутренних акваториях — в бухтах Золотой Рог и Диомид — свинец, попавший в грунт, постепенно, но довольно быстро засыпается осадком, все менее обогащенным этим элементом, что и ведет к снижению его концентраций в донных отложениях [Мощенко и др., 2020]. Возможно, что медь, как подвижный элемент, после осаждения переходит в раствор, вновь осаждается и т.д., причем во внутренних акваториях с крайне слабым водообменом остается в местах поступления, чем и достигается стабилизация динамики  $F_{2}$ Си. Скорости течений в бухте Золотой Рог невелики и на глубине 10 м составляют всего 3 см/с [Данченков, Глубоков, 2017]. Крайне низкий уровень водообмена подтверждается и результатами моделирования (личное сообщение А.А. Соколова). На внешних акваториях в «самоочищении» осадков участвует гидродинамика, медь не задерживается в местах первичного поступления и при переходе в раствор уносится течениями из этого района, что и приводит к снижению факторных значений при «истощении» внешнего источника. Запаздывание в достижении максимумов и соответствующая задержка падений во временном ходе  $F_1$  Си и  $F_1$  Рb относительно  $F_2$  Pb, скорее всего, связаны с площадью водосбора, которая существенно выше у географически открытых акваторий, чем у внутренних.

Динамика балансовых кривых экспоненциального роста (группа II;  $F_1$ Fe,  $F_1$ Ni,  $F_1\Phi$ E и  $F_2Old$ ) имеет много общего с временным ходом среднегодовых расходов воды р. Раздольной, для которых в период наблюдений за концентрациями 3B был характерен положительный тренд, наиболее отчетливый в последние десятилетия (см. прил. рис. 5, 7). Сходные тенденции показывают и все факторы этой группы. Несколько более детальный анализ их связи со стоком р. Раздольной (и профилей других групп) представлен в следующем разделе, здесь остановимся лишь на  $F_2Old$ . Включение этого фактора в группу II представляется артефактом, а форма его профиля — результат последовательного старения ДДТ в осадках района исследований [Мощенко и др., 2020]. 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. Ускорение роста  $F_2Old$  с начала XXI в. — результат снижения применения ДДТ, которое произошло в начале 1980-х гг., и последовательного «старения» этого соединения: 2000 — 18 (период полураспада) = 1982...

Резкое увеличение концентраций элементов или соединений в осадках на фоне относительно стабильного остального временного хода, отражаемое в динамике значений факторов полимодальной группы (III; F<sub>1</sub>УВ, F<sub>1</sub>ΣДДТ, F<sub>1</sub>Old), должно быть результатом действия неких «глобальных» внешних событий. Так, почти повсеместное возникновение пиков концентраций УВ (F<sub>1</sub>УВ — 2004 и 2008 гг., прил. рис. 5) связано, скорее всего, со вспышками численности микроводорослей как следствие паводковых сбросов биогенов или их поступления при пыльных бурях [Мощенко и др., 2020]. Экстремумы в динамике F, ΣДДТ (1987, 1997 и 2010 гг.) явно отражают «залповое» поступление пестицидов, происходящее после аномально высоких подъемов воды в р. Раздольной. В августе и сентябре 1986 г. среднемесячный расход воды в ней достигал 469 и 458 м<sup>3</sup>/с, хотя до этого средний расход за 13 лет в эти месяцы составлял 46 и 35 м<sup>3</sup>/с. В 1996 и 1997 гг. подобные явления наблюдались в августе и июне — 236 и 269 м<sup>3</sup>/с (средние за предыдущие 5 лет — 77 и 91); в 2010 г. — в мае — 508 м<sup>3</sup>/с (максимум для этого месяца за весь период наблюдений, средний — 135 м<sup>3</sup>/с). Пики F<sub>1</sub>Old (1990, 2002 и 2011 гг.) возникают с задержкой относительно таковых  $F_1 \Sigma ДДТ$  и, возможно, отражают «старение» вновь прибывших пестицидов, хотя период полураспада этого

соединения (18 лет) заставляет усомниться в правильности такого предположения. Также возможно, что высокие паводки размывают и приносят накопленные и уже трансформированные в водной среде пестициды или работают оба этих процесса.

Таким образом, балансовые кривые временного хода содержания загрязнителей и их производных индексов подразделяются на 4 типа — первичного и вторичного загрязнения, экспоненциального роста и полимодальной динамики. Временные изменения этих профилей обусловлены соотношением процессов поступления и «самоочищения» донных отложений, причем динамика факторов, входящих в данные группы, довольно точно отражает последовательность внешних событий — спад экономической активности и ее некоторое оживление, снижение применения тетраэтилсвинца и полный запрет этой присадки, экстремальные паводковые явления и т.д. В свою очередь, выделенные профили соответствуют двум основным источникам загрязнения — индустриальному и терригенному. Первый подразумевает стоки Владивостока и близлежащих поселений, золовый разнос и приток вследствие выпадения осадков, второй — поступление ЗВ из водотоков, впадающих в Амурский и Уссурийский заливы. Терригенный источник, в связи с различиями процессов, обеспечивающих динамику факторов, можно подразделить на «обычный», включающий профили вторичного загрязнения и экспоненциального роста, и «экстремальный» (профили полимодальной динамики).

Некоторые свойства выделенных факторов и их связь со стоком р. Раздольной. Основное свойство большинства профилей группы вторичного загрязнения — их обратная коррелированность с расходом воды р. Раздольной, проявляющаяся у рядов 1995–2017 гг. (рис. 7, а). Исключениями являются  $F_1Oxy$ ,  $F_2TPF$  и  $F_2$ Cu: у первого фактора ККФ принимает минимальные значимые величины с 6–7-летней задержкой, у второго — значимые величины ККФ отсутствуют, у третьего — они значимы и положительны без относительного сдвига (прил. табл. 7, 8). В группе экспоненциального роста (все профили) связь временного хода факторов и расхода воды значима и положительна, причем у  $F_1$ ФЕ и  $F_2Old$  и для полного ряда наблюдений (рис. 7, 6, прил. табл. 7, 8). В группах полимодальной динамики и первичного загрязнения каких-либо существенных закономерностей в этом отношении не выявлено.



Рис. 7. Среднегрупповые кросскорреляционные функции: *римские цифры* — группы профилей; *m* — среднее значение; *SE* — ошибка репрезентативности; *CL* — 90 %-ный доверительный интервал. Пояснения в тексте

Рис. 7. Cross-correlation functions averaged within groups: *Roman numerals* — groups of curves; m — mean value; *SE* — standard error; *CL* — 90 % confidence interval. Explanations are in the text

Следовательно, поступление вод р. Раздольной (а с ней и взвешенного материала твердого стока) ведет к снижению значений факторов вторичного загрязнения, т.е. к уменьшению концентраций меди, свинца и общего уровня загрязнения осадков. Наоборот, этот приток увеличивает значения факторов группы экспоненциального роста и, следовательно, приводит к подъему содержания железа, никеля и фенолов. По образному выражению В.М. Шулькина и А.Ю. Струкова [2018], выносимый флювиогенный материал является «разбавителем» и наблюдается снижение концентрации Си и Рb в алевропелитах северной части Амурского залива. Именно на этой части исследованной акватории действие терригенного стока выражено в максимальной степени, о чем свидетельствуют наибольшие нагрузки соответствующих факторов (см. прил. рис. 3). Рост  $F_1 \Phi E$ , скорее всего, отражает увеличение эвтрофирования, поскольку содержание фенолов тесно коррелирует с концентрацией органического углерода [Мощенко и др., 2020]. При этом, учитывая увеличение интенсивности речного стока с начала миллениума (см. прил. рис. 7), следует ожидать усиления процессов «разбавления» и эвтрофикации.

Необходимо отметить, что данные авторами объяснения и интерпретации поступления ЗВ далеко не исчерпывают весь спектр их источников. Например, Владивосток — это порт с массой приходящих больших и малых судов, которые работают на углеводородном топливе (в том числе на флотском мазуте) и загрязняют среду выхлопами никеля. Медь входит в состав всех сплавов, из которых сделаны корпуса и детали судов, из-за чего их льяльные воды обогащены этим элементом.

## Заключение

Таким образом, применение EFA и CFA, а также процедуры нечеткой классификации показали, что временной ход концентраций ЗВ и их производных индексов представлен 4 типами балансовых кривых (профилей) — первичного и вторичного загрязнения, экспоненциального роста и полимодальной динамики. Эти профили соответствуют двум основным источникам загрязнения — индустриальному, который объединяет стоки Владивостока и близлежащих поселений, эоловый разнос и приток ЗВ из-за выпадения осадков, и терригенному — поступлению ЗВ из водотоков, впадающих в Амурский и Уссурийский заливы. Действие первого источника преобладает в бухтах Золотой Рог, Диомид и прол. Босфор Восточный, второго — в Амурском и Уссурийском заливах. Открытое прибрежье Владивостока испытывает влияние обоих источников с доминированием второго. Терригенный источник, в связи с различиями в процессах, которые обеспечивают динамику балансовых кривых, подразделяется на «обычный», включающий профили вторичного загрязнения и экспоненциального роста, и «экстремальный» (профили полимодальной динамики). У профилей вторичного загрязнения относительно таковых первичного наблюдается запаздывание достижения максимума (6–7 лет); другое свойство большинства профилей этого типа — обратная связь с расходом воды р. Раздольной: поступление ее вод ведет к снижению в осадках концентраций Си и Рb (разбавляющий эффект). Связь временного хода профилей экспоненциального роста и расхода воды положительна: приток вод р. Раздольной увеличивает содержание Fe, Ni и фенолов, причем рост концентраций последних отражает усиление эвтрофикации. Временной ход выделенных типов профилей обусловлен соотношением процессов поступления и «самоочищения» донных осадков, при этом динамика факторов, входящих в данные группы, довольно точно отражает последовательность внешних событий — спад экономической активности и ее некоторое оживление, снижение применения тетраэтилсвинца и полный запрет этой присадки, экстремальные паводковые явления и т.д.

## Благодарности

Авторы благодарны рецензентам за ценные замечания, которые были учтены при подготовке настоящей рукописи 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 получении и первичной обработке данных, обсуждении полученных результатов и редактировании текста рукописи; статистическая обработка и написание текста — А.В. Мощенко.

## Список литературы

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.

**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.

Данченков М.А., Глубоков Н.В. Океанография бухты Золотой Рог // 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. 65–66.

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.

Ким Дж.-О., Мьюллер Ч.У., Клекка У.Р. и др. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ : пер. с англ. : моногр. — М. : Финансы и статистика, 1989. — 215 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., Лишавская Т.С. и др.** Многолетняя динамика концентраций приоритетных поллютантов и общего уровня химического загрязнения прибрежных акваторий Владивостока (залив Петра Великого Японского моря) // Изв. ТИНРО. — 2020. — Т. 200, вып. 2. — С. 377–400. DOI: 10.26428/1606-9919-2020-200-377-400.

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. — 2017. — Вып. 155. — С. 178–220.

Ростов И.Д., Рудых Н.И., Ростов В.И. Межгодовая динамика уровня загрязненности акваторий залива Петра Великого за последние 40 лет // Вестн. ДВО РАН. — 2015. — № 6. — С. 49–63.

Шитиков В.К., Розенберг Г.С. Рандомизация и бутстреп: статистический анализ в биологии и экологии с использованием R : моногр. — Тольятти : Кассандра, 2013. — 314 с.

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

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.

**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.

**Bollen K.A.** Overall fit in covariance structure models: Two types of sample size effects // Psychological Bull. — 1990. — Vol. 107, № 2. — P. 256–259. DOI: 10.1037/0033-2909.107.2.256.

**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, N 2. -P. 237-246.

**Hayton J.C., Allen D.G., Scarpello V.** Factor Retention Decisions in Exploratory Factor Analysis: A Tutorial on Parallel Analysis // Organizational Research Methods. — 2004. — Vol. 7. — P. 191–205. DOI: 10.1177/1094428104263675.

**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., 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, N 1–2. — P. 98–108.

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.

#### References

Belan, T.A., Moshchenko, A.V., and Lishavskaya, T.S., Long-term variations in the level of pollution of the marine environment and the benthos composition 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 in the Russian Seas), Vladivostok: Dal'nauka, 2007, pp. 50–74.

**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.

**Danchenkov, M.A. and Glubokov, N.V.** Oceanography of the Golden Horn Bay, 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. 65–66.

**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]

Kim, J.-O., Mueller, C.W., Klekka, W.R., Oldenderfer, M.S., and Blashfield, R.K., *Faktornyy, diskriminantnyy i klasternyy analiz* (Factor, discriminant and cluster analysis: trans. from English), Moscow: Finansy i statistika, 1989.

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., Lishavskaya, T.S., Sevastianov, A.V., and Borisov, B.M., Longterm dynamics of prior pollutants concentration and total level of chemical contamination in the coastal areas at Vladivostok (Peter the Great Bay, Japan Sea), *Izv. Tikhookean. Nauchno-Issled. Inst. Rybn. Khoz. Okeanogr.*, 2020, vol. 200, no. 2, pp. 377–400. doi 10.26428/1606-9919-2020-200-377-400

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.*, 2017, vol. 155, pp. 178–220.

**Rostov, I.D., Rudykh, N.I., and Rostov, V.I.,** Interannual dynamics of pollution level of the Peter the Great Bay water areas for the last 40 years, *Vestn. Dal'nevost. Otd. Ross. Akad. Nauk*, 2015, no. 6, pp. 49–63.

**Shitikov, V.K. and Rozenberg, G.S.,** *Randomizatsiya i butstrep: statisticheskii analiz v biologii i ekologii s ispol 'zovaniem R* (Randomization and Bootstrap: Statistical Analysis in Biology and Ecology Using R), Tolyatti: Kassandra, 2013.

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 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. 3rd 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

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.

Bollen, K.A., Overall fit in covariance structure models: Two types of sample size effects, *Psychological Bull.*, 1990, vol. 107, no. 2, pp. 256–259. doi 10.1037/0033-2909.107.2.256

**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.

Hayton, J.C., Allen, D.G., and Scarpello, V., Factor retention decisions in exploratory factor analysis: A tutorial on parallel analysis, *Organ. Res. Methods*, 2004, vol. 7, pp. 191–205. doi 10.1177/1094428104263675

**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: Dal'nauka, 2008, vol. 1, pp. 61–91.

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.

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

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.

Package 'sem', 2020. https://cran.r-project.org/web/packages/sem/sem.pdf. Cited January, 27, 2021.

Package 'AID', 2021. https://cran.r-project.org/web/packages/AID/AID.pdf. Cited January, 27, 2021. *Strukturnoye modelirovaniye* (Structural modeling). https://docplayer.ru/55003389-Strukturnoe-

modelirovanie.html. Cited January, 27, 2021.

Package 'cluster', 2021. https://cran.r-project.org/eb/packages/cluster/cluster.pdf. Cited January, 27, 2021.

Package 'vegan', 2020. https://cran.r-project.org/eb/packages/vegan/vegan.pdf. Cited January, 27, 2021. Lead crept up unnoticed, *Kommersant "Den'gi*, no. 49 dated December 17, 2002, pp. 36. https://www.

kommersant.ru/doc/355772. Cited January, 27, 2021.

*Obshchiye i summarnyye pokazateli kachestva vod* (General and summary indicators of water quality). http://www.cawater-info.net/water quality in ca/hydrochem3.htm. Cited January, 27, 2021.

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 fraktsii Yaponskogo morya* (Structure of sediments and facies of the Sea of Japan), Vladivostok: Dal'nevos. Nauchn. Tsentr Akad. Nauk SSSR, 1983.

Поступила в редакцию 15.02.2021 г. После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.