

*На правах рукописи*

**СТЕЦЮК Александра Петровна**

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ РТУТИ В ЧЁРНОМ МОРЕ**

Специальность – 1.5.16 Гидробиология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата биологических наук

Севастополь – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН» (ФИЦ ИнБЮМ), г. Севастополь, в отделе радиационной и химической биологии

**Научный руководитель:**

**Егоров Виктор Николаевич** — доктор биологических наук, профессор, академик РАН, главный научный сотрудник отдела радиационной и химической биологии, научный руководитель ФИЦ ИнБЮМ, г. Севастополь.

**Официальные оппоненты:**

**Волкова Ирина Владимировна** — доктор биологических наук, доцент, профессор кафедры гидробиологии и общей экологии ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», г. Астрахань.

**Цыганков Василий Юрьевич** — доктор биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии ФГБУН Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТИГ ДВО РАН), г. Владивосток.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Мурманский морской биологический институт РАН», г. Мурманск

Защита состоится «06» августа 2025 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.221.01 (Д900.009.01) при ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН» по адресу: 299011, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2. E-mail: [dissovet@ibss-ras.ru](mailto:dissovet@ibss-ras.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН» по адресу: 299011, РФ, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2, или на сайте: <https://ibss-ras.ru/science/dissertation-council-24-1-221-01/announcement/2950/>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат биологических наук

Поспелова Наталья Валериевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** По заключению экспертов ГЕСАМП (Land/Sea, 1987) ртуть относится к первому классу токсичности химических веществ. Ртуть занимает первое место в ряду молярной токсичности тяжелых металлов для водорослей, как и для многих других организмов:  $Hg > Cu > Cd > Fe > Cr > Zn > Co > Mn$  (Холопов, 2003). Из литературы известно, что в морской среде ртуть активно сорбируется на взвешенном веществе и в процессе седиментации загрязняет донные отложения и бентосные сообщества, особенно в шельфовой зоне (Светашева и др., 1992). Включаясь в биотический круговорот, ртуть может аккумулироваться гидробионтами до концентраций, превышающих предельно допустимые уровни. Концентрация хлорида ртути  $0,002-0,25 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  вызывает у водных растений задержку роста (Мур, Рамамурти, 1987; Harriss et al, 1970). При концентрации ртути  $0,1 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$  подавляется жизнедеятельность морских одноклеточных водорослей (Трахтенберг, Коршун, 1988). Удвоение фактических природных концентраций ртути в морской воде, безусловно, приведёт к удвоению концентрации ртути во всех морских организмах (Герлах, 1985). Снижение качества воды вследствие загрязнения водоёмов ртутью приводит к изменению численности популяций и промыслового запаса рыб, ухудшению их нагула и нереста, падению эффективности естественного воспроизводства (Светашева, 1992). Ртуть является ингибитором клеточного метаболизма, т.к. её ионы реагируют со многими функциональными группами белков и других органических молекул, образуя устойчивые связи и инактивируя жизненно важные ферментные системы (Патин, 1979; Костова, Поповичев, 2002).

В этом контексте актуальным является определение уровней содержания, распределения, миграции ртути в воде, гидробионтах и донных отложениях, оценка потоков ртути в донные отложения, выявление экологических последствий воздействия ртути на компоненты экосистем Чёрного моря. Такие сведения необходимы для оценки потенциальной угрозы антропогенного влияния на функционирование морских экосистем.

В настоящее время, экологическое нормирование антропогенного воздействия на морскую среду осуществляется, главным образом, по показателям токсичности загрязняющих веществ с использованием значений их предельно допустимых концентраций (ПДК). При этом не учитываются процессы биогеохимической трансформации, иммобилизации, удаления из водной толщи и депонирования в донных отложениях токсикантов (Поликарпов, Егоров, 1986; Егоров, 2001). Практически не разработаны методы эквидозиметрии на единой методологической базе и единых дозовых эквивалентах в отношении ртути для оценки степени антропогенной нагрузки на

морские организмы и экосистемы. Одной из основных задач лимитирования поступления ртути в акватории Черного моря является поиск закономерностей, связывающих седиментационную способность компонентов экосистем в зависимости от их концентрации в воде. Способность морской взвеси сорбировать и аккумулировать химические вещества из воды определяет основные факторы самоочищения.

**Цель работы** — изучение биогеохимических и экотоксикологических характеристик ртути в Чёрном море.

Для достижения поставленной цели решались *следующие задачи*:

- 1 — определение концентрации ртути в живых и косных компонентах черноморских экосистем;
- 2 — расчёт коэффициентов накопления ртути гидробионтами, взвешенным веществом и донными осадками;
- 3 — определение слабых экологических звеньев по ранжированию коэффициентов накопления ртути компонентами экосистем;
- 4 — изучение экотоксикологических характеристик микро- и макроводорослей с использованием эквидозиметрических величин;
- 5 — изучение биогеохимических характеристик ртути с использованием данных по радиотрассерной датировке колонок грунта; разработка методов нормирования предельно допустимых потоков поступления ртути в акватории с учётом баланса между снижением качества вод за счёт загрязнения их ртутью и самоочищения в результате влияния природных процессов седиментационного депонирования Hg в толще донных отложений.

**Новизна исследований.** Установлено, что коэффициенты накопления ртути во взвешенном веществе лежат в пределах  $(0,01-3,33) \cdot 10^6$ . Пулы ртути в живых и косных компонентах экосистем составляют от 3,2 до 75,0 % от общего её содержания в водной среде. Впервые определено, что слабым звеном морской экосистемы Чёрного моря в отношении ртути, является живое и косное вещество в составе взвеси. Дана оценка экотоксикологического воздействия ртути в отношении черноморских микро- и макроводорослей: *Dunaliella salina* Teod. и *Ulva rigida*.

Разработана методология для нормирования потоков поступления ртути в толщу донных осадков по их датировке и коэффициентам накопления.

На примере приустьевой зоны реки города Ялта продемонстрирована разработка методологии реализации концепции устойчивого развития акваторий в условиях, когда потребление качества вод в отношении загрязнения ртутью не превышает их способность к восстановлению в результате биогеохимических процессов. Допустимое поступление в её приустьевую зону не должно превышать для Hg —  $0,546 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$ .

**Теоретическая и практическая значимость.** Определено, что данные по концентрированию ртути во взвешенном веществе, гидробионтах и донных отложениях Чёрного моря, являются основой для дальнейших исследований механизмов воздействия ртути на различные компоненты, включая прогнозирование миграции ртути по трофическим цепям.

Полученные уровни концентрирования ртути компонентами экосистем Чёрного моря, а также потоки депонирования ртути в донные осадки, являются основой для дальнейших исследований механизмов формирования гомеостаза экосистем по фактору загрязнения ртутью морской среды.

Показано, что взвешенное вещество, *Dunaliella salina* Teod., *Ulva rigida* и *S. porcus* могут быть использованы в системе биомониторинга загрязнения ртутью акваторий Чёрного моря.

Показана возможность использования полученных результатов по концентрированию ртути во взвешенном веществе, гидробионтах и донных отложениях Чёрного моря, для разработки методологии нормирования потоков поступления ртути в толщу донных осадков по их датировке и коэффициентам накопления.

Разработана теоретическая база для обоснования концепции устойчивого развития рекреационной зоны города Ялта по факторам загрязнения морской среды ртутью.

**Методы исследования.** В работе использовались следующие *методы исследований*:

- а) гидробиологические; б) токсикологические;
- в) радио- и химико-аналитические; г) математической статистики.

Работа была выполнена с использованием приборной базы отдела радиационной и химической биологии ФИЦ ИнБЮМ и в сотрудничестве с отделом экологической физиологии водорослей ФИЦ ИнБЮМ.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. В результате сорбционных, метаболических процессов и трофических взаимодействий в морских экосистемах ртуть переходит в компоненты морской среды, отличающиеся по удельному весу от плотности морских вод и способна вовлекаться в разномасштабные циклы самоочищения водной среды. Концентрирующая способность живого и косного вещества является высокозначимым фактором реализации условий биогеохимического самоочищения вод от ртути.

2. При концентрации ртути в воде, равной ПДК ( $0,1 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), морские водоросли *Dunaliella salina* Teod. и *Ulva rigida* могут испытывать воздействие, сравнимое с их лучевым поражением в диапазоне дозовых нагрузок  $10\text{--}10^2 \text{ Гр}\cdot\text{год}^{-1}$ , способном приводить к уменьшению их численности и гибели.

3. Разработана методика реализации концепции устойчивого развития по фактору загрязнения морской среды ртутью с применением радиоизотопных, хронологических и аналитических методов в условиях соблюдения баланса между снижением качества вод за счёт загрязнения их ртутью и самоочищения в результате влияния природных процессов. Особенностью разработки методики в отношении ртути явилось то, что концентрирование ртути живым и косным веществом зависит от изменения концентрации ртути в водной среде. В наших исследованиях показано, что эти зависимости имеют вид степенной функции уравнения Фрейндлиха, отражающей снижение концентрирующей способности взвесей с увеличением концентрации ртути в воде.

**Степень достоверности результатов** обеспечена большим объёмом исследованного материала и проведённых экспериментов, многократностью повторения измерений, статистическим анализом экспериментальных данных. Научные выводы диссертационной работы обеспечены согласованностью полученных теоретических и эмпирических результатов и подкреплены данными, приведёнными в рисунках и таблицах. Результаты исследований нашли отражение в статьях, прошедших рецензирование высокопрофессиональными специалистами в области исследований ртутного загрязнения морских и наземных экосистем.

**Личный вклад автора** — анализ литературных данных, получение результатов собственных наблюдений, обобщение результатов материалов литературных данных и собственных наблюдений. Автором проведены измерения концентрации ртути в природных компонентах черноморских экосистем, экспериментальное исследование темпов деления клеток морского фитопланктона, анализ полученных данных. Рассчитаны коэффициенты накопления ртути в изученных объектах, а также потоки ртути в морской акватории. Вся статистическая обработка данных осуществлялась автором лично, как и подготовка и написание текста диссертационной работы.

**Связь с научными программами, планами, темами.** Работа выполнена по темам государственного задания: «Изучение механизмов адаптации, трансформации и эволюции морских и океанических экосистем в условиях климатических изменений и антропогенного влияния» (№1001-2014-0013) и «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8), а также при поддержке регионального гранта РФФИ и города Севастополя 20-45-920004 р-а «Балансовое изучение влияния стока реки Черной на эвтрофикацию и загрязнение Севастопольской бухты антропогенными радионуклидами, тяжёлыми металлами и хлорорганическими ксенобиотиками» (№ 20-45-920004).

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, а также списка литературы, включающего 167 источников,

в т. ч. 69 работ на английском языке. Общий объем рукописи — 172 страницы. Работа включает 12 таблиц и иллюстрирована 64 рисунками.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 29 научных работ, из них статей в рецензируемых научных журналах — 10, в том числе 5 статей входят в базы WoS и/или Scopus. Статей в сборниках материалов конференций — 11, тезисов докладов конференций — 8.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность доктору биологических наук, профессору, академику Егорову Виктору Николаевичу за руководство работой и ценные рекомендации по её усовершенствованию. Автор выражает глубокую признательность за помощь при обсуждении результатов, критическую оценку и замечания, участие в написании совместных работ — к.б.н. Терещенко Наталии Николаевне, к.б.н. Малаховой Людмиле Васильевне, к.б.н. Рыльковой Ольге Александровне, к.б.н. Муханову Владимиру Сергеевичу, н.с. Поповичеву Владимиру Николаевичу, проф. Гулину Сергею Борисовичу, к.б.н. Мирзоевой Наталье Юрьевне, к.б.н. Параскив Артёму Алексеевичу, м.н.с. Проскурнину Владиславу Юрьевичу. Особую благодарность выражаю вед. инж. Мосейченко Игорю Николаевичу — за оказание помощи в отборе проб. Большая благодарность к.б.н. Кузьминовой Наталье Станиславовне за предоставление проб рыб и определение их видов. Благодарю за предоставленные культуры микроводорослей к.б.н. Боровкова Андрея Борисовича и к.б.н. Рауэн Татьяну Владимировну.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Главе 1 Литературный обзор** приведены химические свойства и формы нахождения ртути в природных водах. Описаны источники и пути поступления ртути в окружающую среду. Приводятся сведения о биогеохимическом цикле и экотоксикологии ртути в морской среде. Сделан вывод о необходимости решения проблем нормирования ртути для оценки степени антропогенной нагрузки на морские организмы и экосистемы, с учётом процессов биогеохимической трансформации, иммобилизации, удаления из водной толщи и депонирования ртути в донных отложениях.

В **Главе 2 Материалы и методы исследований** показаны районы отбора проб, дано описание объектов исследований, приводится подробное описание методов исследований.

Представлены карты станций отбора проб воды, гидробионтов и донных отложений. Пробы воды для исследования отобраны во время экспедиций в акватории Чёрного моря на НИС «Профессор Водяницкий», а также в бухтах Севастополя. Материалом для исследования послужили мышцы, печень и жабры морских рыб вида: *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758. Рыбу отлавливали в таких бухтах Севастополя, как: Карантинная, Стрелецкая, Круглая (Омега) и

Балаклавская, в ноябре-декабре 2019 г. В сентябре 2020 г. и в мае 2021 г. были отобраны колонки донных осадков в Севастопольской бухте. Станции отбора проб располагались у Равелина, в Южной бухте, у Павловского мыса, в бухте Голландии и Инкерманской бухте. Также отбирали пресную воду и донные отложения в устьевой зоне реки Водопадной (г. Ялта) и в акватории Ялтинского залива в районе впадения реки.

В работе использовали монокультуры морских и пресноводных одноклеточных водорослей: *Chlorella vulgaris* Beijer., *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin — мелкоразмерные и *Dunaliella salina* Teod., *Platymonas viridis* Rouch — более крупные, выращенных на питательной среде Уолна (Coutteau, 1996) при температуре 18–20 °С и постоянном освещении 5 тыс. люкс. Для получения оценок воздействия ртути на фотосинтез микрофитов была использована процедура определения первичной продукции (ПП) фитопланктона радиоуглеродным методом. Представителем многоклеточных водорослей в данном исследовании служила черноморская зеленая талломная водоросль *Ulva rigida* C. Agardh – массовый черноморский макрофит, рекомендованный для культивирования, и обладающий разнообразным промышленным и пищевым ресурсным потенциалом (Калугина-Гутник, 1975; Milchakova, 2011).

Динамика численности микроводорослей определялась на проточном цитометре Cytomics FC 500. Концентрацию ртути определяли методом атомно-абсорбционной (АА) спектрофотометрии (метод холодного пара (МХП-ААС)) на приборе «Хиранума–1» (Hiranuma Sangyo Co.Ltd, Япония) Для калибровки прибора использовались аттестационные стандартные образцы раствора ионов ртути (II) ГСО7879-2001.

Аналитическая обработка материалов выполнялась современными количественными методами определения, расчётов концентрирующей способности живого и косного вещества, выраженной в коэффициентах накопления (Кн), расчётов потоков депонирования ртути в геологические депо и оценки экологической и ассимиляционной емкости морской среды в отношении ртути (Поликарпов, 1964; Egorov, 2021).

Для анализа материалов использовались литературные данные, база данных ОРХБ (1987–1990 гг. — Светашева и др., 1992) и результаты собственных наблюдений.

Собственные наблюдения составили:

Свыше 400 проб воды и взвешенного вещества (вода для исследования была отобрана во время экспедиций в акватории Чёрного моря на НИС «Профессор Водяницкий» ((№№ 88, 90, 92, 93, 96, 99, 100, 102; 103; 105; 106; 110; 111, 113, 114, 116, 121, 125/1, 130) (рисунок 1), а также в акваториях г. Севастополя и г. Ялты).

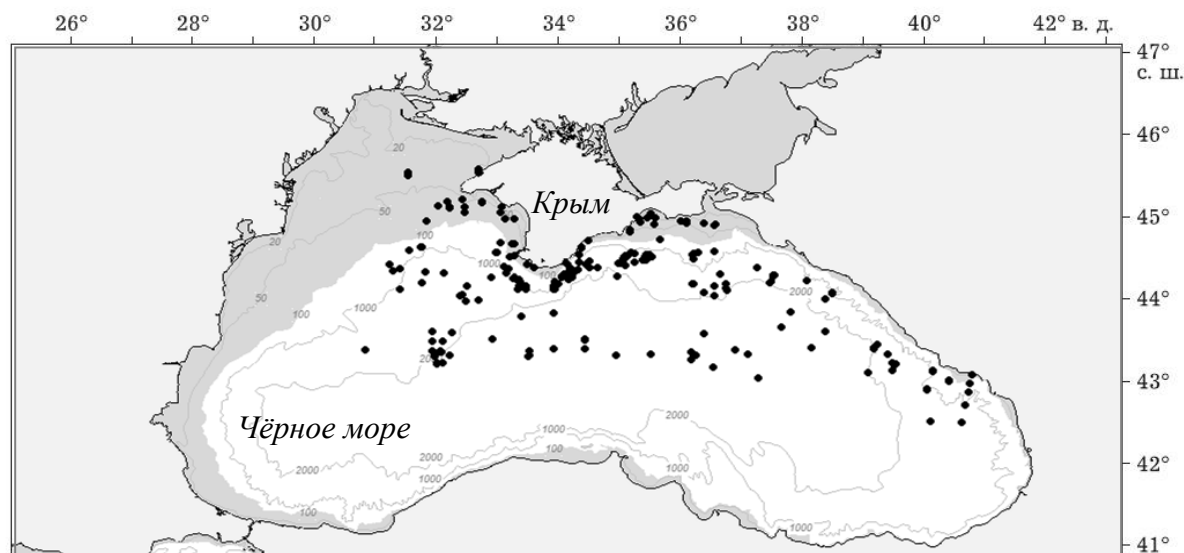


Рисунок 1 — Карта отбора проб воды и взвешенного вещества в Чёрном море

Количество проб с учётом повторных измерений представлено в таблице 1.

Таблица 1 — Количество проб, проанализированных разными методами

Объект исследования	Количество проб (измерений)	Метод исследования
Морская вода	624	Атомно-абсорбционный метод холодного пара (ААС)
Взвешенное вещество	312	
Донные осадки	218	
Органы <i>S. porcus</i>	258	
Микроводоросли: <i>Chlorella vulgaris</i> Beijer., <i>Phaeodactylum tricornerutum</i> Bohlin, <i>Dunaliella salina</i> Teod., <i>Platymonas viridis</i> Rouch.	500	Проточная лазерная цитометрия и микроскопия, радиоуглеродный метод
<i>Ulva rigida</i>	80	Оценка влияния ртути по биологическим показателям, радиоуглеродный метод, ААС

Результаты исследований обрабатывали статистически при помощи программы Microsoft Excel.

**В Главе 3 Распределение и концентрирование ртути в живых и косных компонентах Чёрного моря** приведены результаты определения концентрации

ртути в морской воде и взвешенном веществе, в *Scorpaena porcus*, а также ранжирование коэффициентов накопления ртути.

В разделе 3.1 **Содержание ртути в воде и её концентрирование во взвешенном веществе Чёрного моря** показано, что среднегодовая концентрация общей формы ртути в Чёрном море составила  $66,8 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в 2016 г.,  $123,9 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в 2017 г.,  $100,0 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в 2018 г.,  $35,8 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в 2019 г.,  $30,2 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в 2020 г., в 2021 г. —  $34,6 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $29,4 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в 2022 г. и  $77,4 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$  — в марте 2024 г. (рисунок 2).

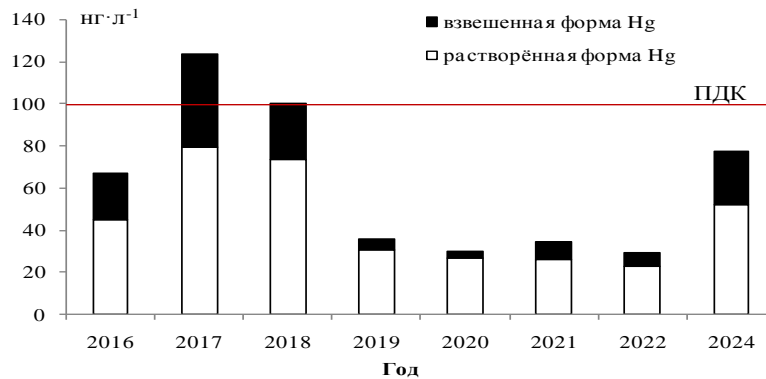


Рисунок 2 — Среднегодовые концентрации ртути в Чёрном море в период с 2016 по 2022 гг. и средняя концентрация ртути в марте 2024 г.

Более подробно рассмотрены данные за 2018–2019 гг. на примере которых были рассчитаны закономерности концентрирования ртути взвешенным веществом в зависимости от его удельной массы, а также процент извлечения ртути взвесью.

Установлено, что максимальная средняя концентрация общей формы ртути приходилась на лето 2018 г., а минимальная — на весну 2019 г. (рисунок 3а). Летом 2018 г. общая форма ртути превышала ПДК ( $100 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ ). Растворённая форма Hg варьировала в диапазоне от 63 до 88 % (рисунок 3б). Максимальный её вклад был зарегистрирован в осенний период 2018 г., а минимальный — в летний период 2018 г.

Летом, концентрации растворенной и взвешенной форм ртути в мелководных и глубоководных акваториях Чёрного моря были равны и суммарно могли превышать ПДК (рисунок 3в). Осенью они оставались примерно равными для данных акваторий, но в сумме не превышали ПДК. В летний сезон процентный пул ртути во взвеси в значительной степени определялся высокой величиной коэффициента накопления ртути взвесью, и при его значениях  $> 10^6$  весьма значимая часть ртути (до 75 %) находилась во взвешенной форме.

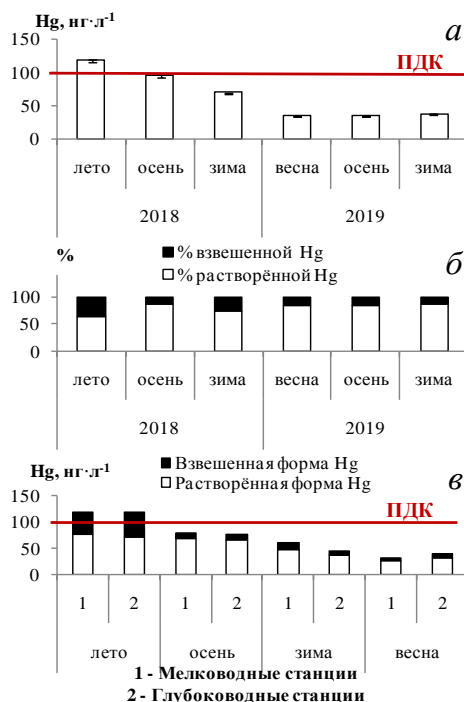


Рисунок 3 – а – Средние значения концентрации общей формы ртути в 2018–2019 гг.; б – процентный вклад средних значений растворённой и взвешенной форм ртути в общую в период 2018–2019 гг.; в – средние значения концентраций растворённой и взвешенной форм ртути в разные сезоны года на мелководных (1) и глубоководных (2) станциях в Чёрном море. ПДК – предельно допустимая концентрация ртути для морской воды

Средние значения коэффициента накопления за период 2016–2024 гг. находились в диапазоне  $(14,9–88,8) \cdot 10^4$ . Полученные значения коэффициентов накопления ртути свидетельствуют о высокой концентрирующей способности взвешенного вещества в отношении ртути. При значительной вариабельности натуральных наблюдений за период 2016–2024 гг., зависимость коэффициентов накопления от изменения концентрации ртути в воде Чёрного моря описывается уравнением Фрейндлиха. При значениях  $K_{H_{взв}} > 10^6$  практически всю ртуть извлекает взвешенное вещество морской воды, что свидетельствует о его высокой концентрирующей способности.

В разделе 3.2 **Распределение и концентрирование ртути в органах *Scorpaena porcus*** показано, что у скорпены (*S. porcus*) более значительное накопление ртути происходило в печени, чем в жабрах (рисунке 4а). Наименьшая концентрация ртути в мышцах ершей зафиксирована в б. Круглой (рисунк 4), при этом во всех бухтах она не превышала предельно-допустимой концентрации ( $0,5 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ). Концентрация ртути в печени была значительно выше, чем в жабрах рыб для всех бухт (рисунк 4б, в).

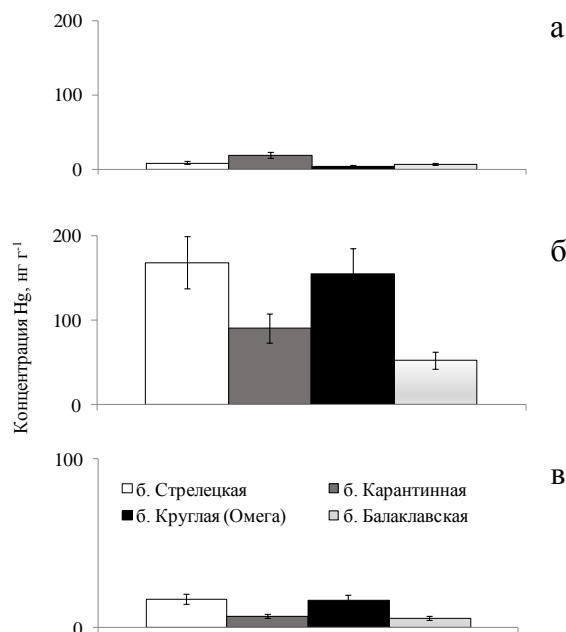


Рисунок 4 — Средняя концентрация ртути в мышцах (а), печени (б) и жабрах (в) морских ершей *Scorpaena porcus* (L.) из бухт Севастополя

Наибольшее накопление ртути в органах происходило в печени ерша из б. Стрелецкой с максимальным значением коэффициента накопления  $1,4 \cdot 10^4$ . В жабрах, как и в печени *Scorpaena porcus* (L.), Кн снижался в ряду ранжирования: б. Стрелецкая > б. Карантинная > б. Круглая > б. Балаклавская (рисунок 5).

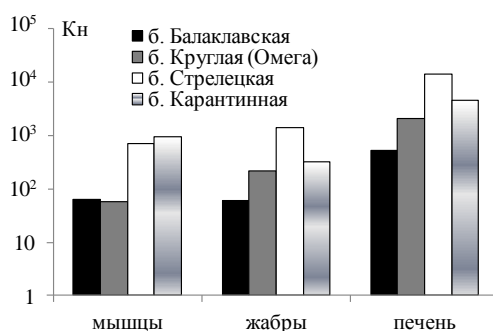


Рисунок 5 — Коэффициенты накопления ртути (на сырой вес) в мышцах, жабрах и печени ерша в бухтах Севастополя (Балаклавской, Круглой, Стрелецкой, Карантинной)

В разделе 3.3 Ранжирование коэффициентов накопления ртути компонентами экосистем Чёрного моря показано, что наибольшей накопительной способностью в отношении ртути обладает взвешенное вещество — свыше  $n \cdot 10^5$ , как в открытой акватории Чёрного моря, так и в Севастопольской бухте (рисунок 6).

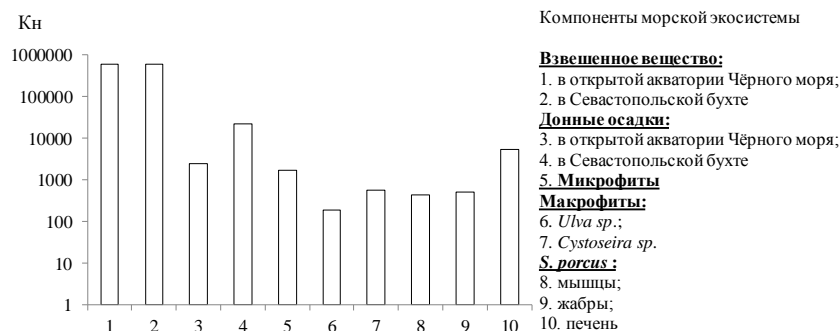


Рисунок 6 — Средние значения коэффициентов накопления разными компонентами экосистем: взвешенным веществом ( $K_{н\text{взв}}$ ), донными осадками ( $K_{н\text{до}}$ ) и гидробионтами (микро- и макрофитами, а также *S. porcus*)

Коэффициенты накопления ( $K_n$ ) ртути составили: во взвесах —  $(0,01–3,33) \cdot 10^6$ ; в зелёной водоросли *Ulva rigida*  $K_n = 190$ ; в мышцах *S. porcus* —  $(0,006–0,094) \cdot 10^4$ ; в жабрах *S. porcus* —  $(0,006–1,143) \cdot 10^4$ ; в печени *S. porcus* —  $(0,1–1,4) \cdot 10^4$ . В донных осадках Севастопольской бухты —  $K_n = (0,3–10,9) \cdot 10^4$ .

В Главе 4 Экотоксикологические и эквидозиметрические исследования приведены результаты экспериментов по воздействию различных концентраций ртути на микро- и макрофитов и их фотосинтез, а также изучены экотоксикологические характеристики с использованием эквидозиметрических величин.

В разделе 4.1 Изучение воздействия ртути на одноклеточные водоросли с использованием проточной лазерной цитометрии описаны экспериментальные данные по действию ртути на темпы деления и размерные характеристики морских одноклеточных водорослей. В экспериментах были использованы культуры морских и пресноводных водорослей (мелкоразмерные — *Pheodactylum tricorutum*, *Chlorella vulgaris* и две более крупные — *Dunaliella salina*, *Platimonas viridis*), находящиеся в стадии роста (рисунок 7). Поставлено восемь 3-х суточных экспериментов, проведено более 500 измерений. Часть цитометрических исследований параллельно контролировалась микроскопически.

Результаты показали, что мелкоразмерные *Pheodactylum tricorutum* и *Chlorella vulgaris* более устойчивы к воздействию ртути по сравнению с крупноразмерными *Dunaliella salina* и *Platimonas viridis*, диапазон изменений всех измеряемых показателей которых оказался намного ниже. Поскольку наиболее существенные изменения происходили в интенсивности флуоресценции хлорофилла и с размерными характеристиками клеток водорослей, мы более детально исследовали эти изменения на культуре галофильной *Dunaliella salina*.

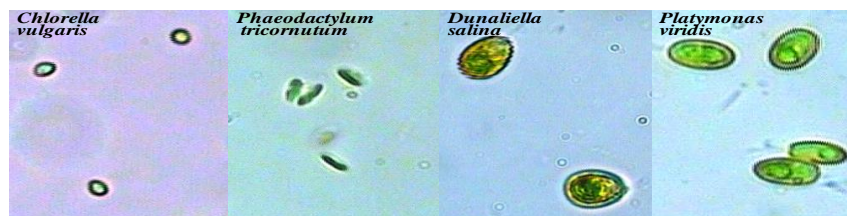


Рисунок 7 — Одноклеточные водоросли, использованные для изучения токсического воздействия ртути (ув.  $400\times$  (Nikon Eclipse TS100))

По мере увеличения степени токсического воздействия ртути (начиная с концентрации  $44 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), постепенно формируется и увеличивается группировка пораженных клеток, которая становится доминирующей в области интерфазной гибели клеток (концентрации  $440\text{--}48840 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) (рисунок 8).

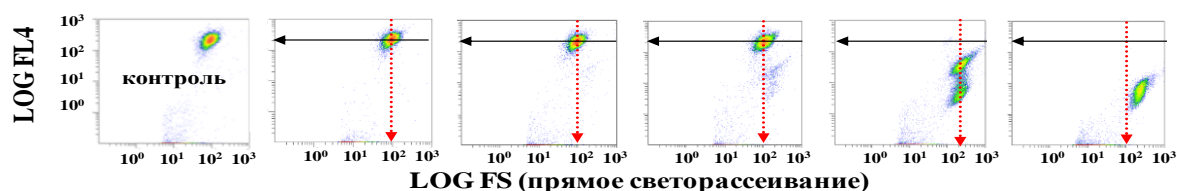


Рисунок 8 — Результаты цитометрии при воздействии ртути на культуру *Dunaliella salina* Теод.

Резкое снижение (почти на порядок) флуоресценции хлорофилла в расчете на клетку, произошло начиная с концентрации ртути  $440 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$ , с увеличением размеров клеток в среднем в 2,5 раза (рисунок 9).

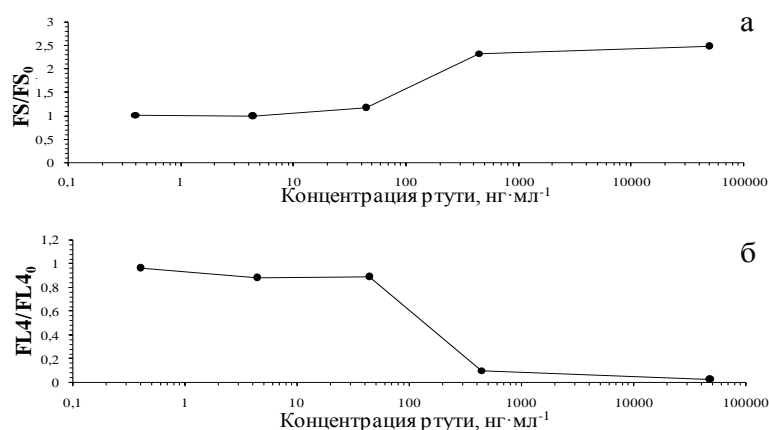


Рисунок 9 — а – Зависимость параметра FS (индекс прямого светорассеяния, характеризующий объем клеток *Dunaliella salina*) от концентрации ртути в среде; б – Зависимость параметра FL4 (интенсивность флуоресценции хлорофилла *a* в клетке *Dunaliella salina*) от концентрации ртути в среде

В области малых и средних концентраций ртути происходило заметное увеличение темпов деления водорослей и объема клеток. При концентрации ртути  $440 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$  в пробах появлялись максимально крупные клетки, а начиная с концентрации  $48840 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$ , практически все водоросли были мертвы (рисунок 10).

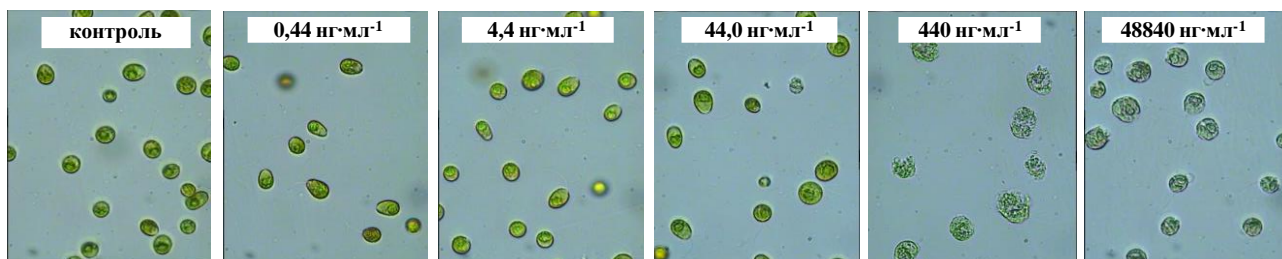


Рисунок 10 — Результаты световой микроскопии клеток *Dunaliella salina* в контроле и под действием разной концентрации ртути в среде

Ускорение темпов деления клеток в области сублетальных концентраций загрязняющего вещества может быть обусловлено адаптационными реакциями водорослей, стремящихся, по-видимому, за счет увеличения биомассы снизить внутриклеточное содержание токсиканта. Однако при дальнейшем росте его концентрации происходят, вероятно, нарушения митотического цикла в телофазе и, возможно, в ионном балансе клеток, обуславливающим внутриклеточное осмотическое давление, что неизбежно приводит к увеличению размерной гетерогенности клеточной популяции и среднего размера клеток. А если концентрация загрязнителя в среде и далее увеличивается, то наступает т.н. «интерфазная гибель» клеток водорослей, сопровождаемая их лизисом и полным разрушением (Гулин, 2013; Гулин, Шалапенко, 1993).

В разделе 4.2 Экспериментальные исследования воздействия ртути на фотосинтез микро- и макрофитов севастопольских бухт определено, что влияние ртути на аккумуляцию  $^{14}\text{C}$  взвесью и на фотосинтетический процесс микрофитов, как биотической компоненты взвеси, достоверно проявляется при её концентрации в воде, примерно на 2 порядка выше ПДК (рисунок 11).

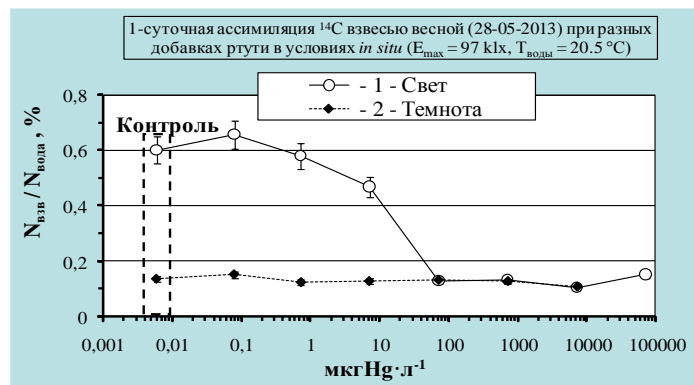


Рисунок 11 — Относительные уровни аккумуляции  $^{14}\text{C}$  взвесью ( $N_{\text{взв}}/N_{\text{воды}}$ , %) поверхностной воды, при различной добавочной концентрации в них ртути ( $\text{мкг Hg}\cdot\text{л}^{-1}$ ) (Поповичев, Стецюк, 2020)

В разделе 4.3. Эквидозиметрическое изучение токсического действия ртути на черноморскую ульву показано, что угнетающее действие на прирост биомассы, выживаемость и состояние пигментной системы ульвы (*Ulva rigida* C. Ag.) оказывают концентрации ртути, превышающие ПДК начиная с  $160 \text{ нг Hg}\cdot\text{л}^{-1}$ . Снижение показателей жизнедеятельности вдвое происходит при концентрации ртути  $77080 \text{ нг Hg}\cdot\text{л}^{-1}$ . Летальный эффект вызывали концентрации ртути  $770080 \text{ нг Hg}\cdot\text{л}^{-1}$ . Линия тренда отражает обратно пропорциональную зависимость выживаемости ульвы от концентрации ртути в водной среде, причем, — с высоким коэффициентом детерминации, равным 0,7 (рисунок 12). Сделано общее экотоксикологическое заключение, что при концентрации ртути, равной ПДК ( $100 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), морские экосистемы могут испытывать воздействие, сравнимое с их лучевым поражением в диапазоне дозовых нагрузок  $10\text{--}10^2 \text{ Гр}\cdot\text{год}^{-1}$ , которые способны приводить к уменьшению их численности и гибели наиболее чувствительных видов, согласно концептуальной модели акад. Г.Г. Поликарпова.

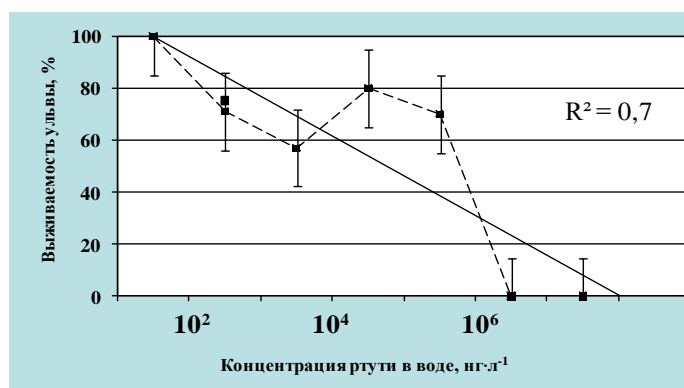


Рисунок 12 — Зависимость выживания ульвы от концентрации ртути в водной среде на 10-е сутки эксперимента.

В Главе 5 Биогеохимические характеристики самоочищения донных осадков показано распределение ртути в донных осадках, рассчитана геохронология ртути и определены её потоки на примере Севастопольской бухты.

В разделе 5.1 Распределение ртути в донных осадках и геохронология выявлена тенденция снижения концентрации ртути в донных осадках севастопольских бухт от более глубоких слоёв по отношению к слою, приуроченному к 2019–2020 гг. (рисунок 13).

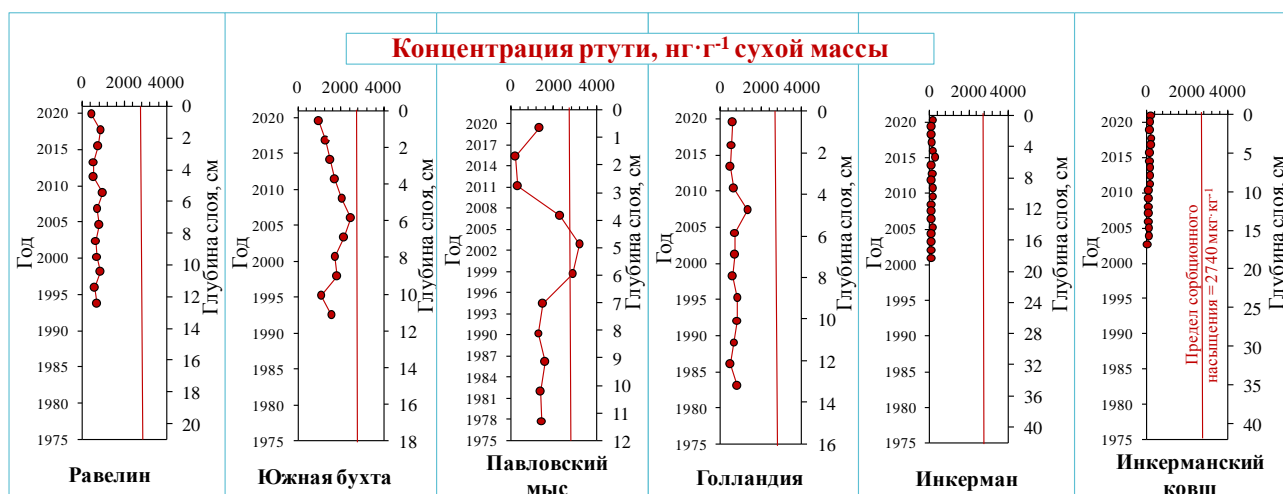


Рисунок 13 — Профили распределения ртути в донных осадках севастопольских бухт

Эффект сорбционного насыщения донных осадков ртутью соответствует периодам высокой производственной активности на берегах Севастопольской бухты. Эффект сорбционного насыщения донных осадков ртутью соответствует периодам высокой антропогенной нагрузки на акваторию у Павловского мыса.

В разделе 5.2 Определение потоков ртути в акватории Чёрного моря на примере Севастопольской бухты рассчитано, что в 2021 г. в среднем потоки депонирования ртути в донные осадки снизились на 32 % относительно 2001 г. (рисунок 14б).

Разделение бухт на характерные части (боксы), проводилось исходя из морфометрии бухт с использованием имеющихся данных по загрязнению, скорости седиментации и типам донных отложений (рисунок 14а).

Относительно низкие потоки ртути, по сравнению с другими боксами, обнаружены в акватории Инкермана, что скорее всего связано с привнесом более чистой воды из р. Чёрной.

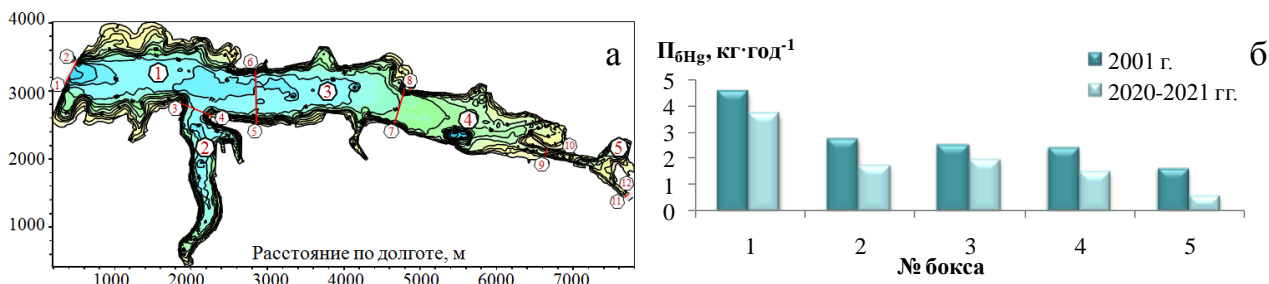


Рисунок 14 — а. Морфометрическая карта Севастопольской бухты. Цифрами – выделенные части акватории «боксы» (1–5) и концы граничных линий (1–12) (Стокосов, 2010). б. Потоки депонирования ртути в донные осадки различных акваторий Севастопольской бухты (Егоров и др., 2018; Стецюк, 2023)

Современные суммарные потоки депонирования ртути в толще донных отложений всей акватории Севастопольской бухты в среднем составляют:

Биоседиментация (экологическая ёмкость) —  $0,95 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$ ;

Седиментация биогенных и терригенных взвесей —  $12,2 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$ ;

Биогеохимический предел (ассимиляционная способность) —  $35,0 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$ .

Установлено, что концентрирование ртути донными осадками может достигать сорбционного насыщения и это характеризует ассимиляционную ёмкость акватории Севастопольской бухты.

**В главе 6 Реализация концепции устойчивого развития в отношении ртути на примере рекреационного побережья города Ялта** на примере приустьевой зоны реки города Ялта (рисунок 15) продемонстрирована разработка методологии реализации концепции устойчивого развития акваторий в условиях, когда снижение качества вод в отношении загрязнения ртутью не превышает их способность к самоочищению в результате биогеохимических процессов. Данные по распределению ртути в акватории города Ялта свидетельствовали, что концентрации её растворённой формы в пресной и солёной воде приустьевой зоны в период наблюдений не превышали ПДК. В то же время концентрация взвешенной формы ртути в пресной и морской воде, как правило, выше. Общая концентрация ртути в морской воде акватории г. Ялта составляла до 60 %, а в пресной воде устья реки Водопадная могла превышать 140 % от ПДК (рисунок 16). Пул ртути в акватории г. Ялта составил 5,7 кг, её концентрация в верхнем слое донных отложений –  $0,063 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  сухой массы; седиментационный поток ртути в донные осадки –  $0,546 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$ ; период её седиментационного оборота в объеме  $0,08 \text{ км}^3$  вод полигона –  $3,8\cdot 10^3$  сут; а период оборота за счет стока реки Водопадная –  $1,2\cdot 10^3$  сут.



Рисунок 15 — Батиметрическая карта акватории города Ялта и приустьевой зоны реки Водопадная. Крупными кружками отмечено расположение станций отбора проб воды и грунта. Побережье от устья реки до посёлка Ливадия занимает городской пляж, относящийся к рекреационной зоне города Ялта (Егоров и др, 2023)

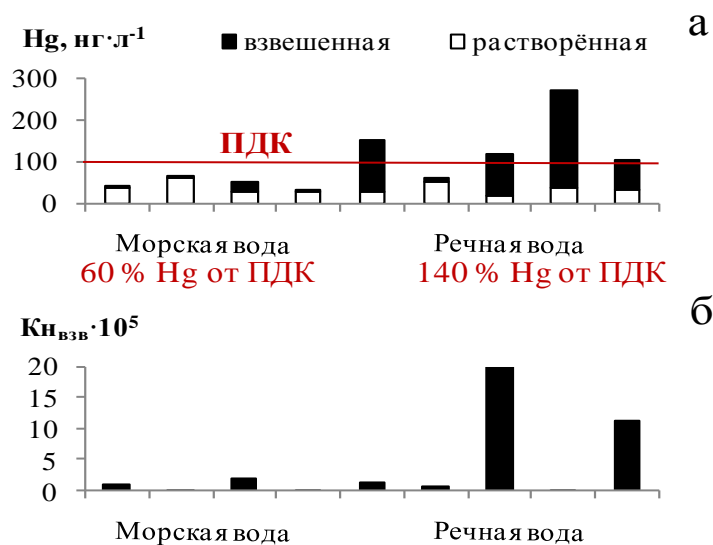


Рисунок 16 — Концентрация (а) и коэффициенты накопления (б) ртути взвесями в приустьевой зоне реки Водопадная

Установлено, что за период с 1992 по 2020 г. концентрации Hg в донных отложениях возрастали с 2000 г., достигнув максимума в 2003 г., соответствующего интенсивной антропогенной нагрузке на порт г. Ялта. (рисунок 17). Разработана методология реализации концепции устойчивого развития г. Ялта по фактору загрязнения морской среды ртутью, базирующаяся на соблюдении баланса между снижением качества вод в результате загрязнения Hg и самоочищением акваторий за счет природных процессов.

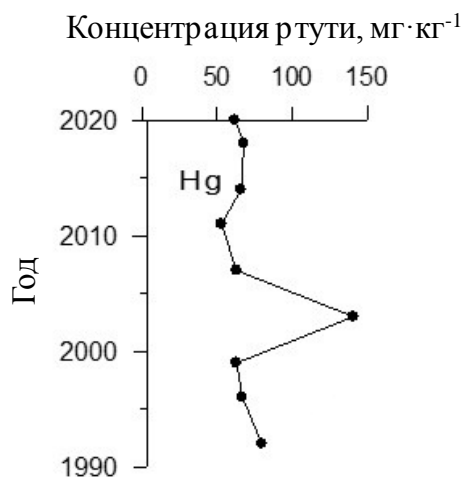


Рисунок 17 — Профиль вертикального распределения Hg, мг·кг<sup>-1</sup> сухой массы, в толще донных отложений в акватории города Ялта

Для реализации устойчивого развития города Ялта по фактору современного ртутного загрязнения морской среды её допустимое поступление в акваторию не должно превышать 0,546 кг·год<sup>-1</sup>

## ВЫВОДЫ

1. Определено, что концентрация ртути в поверхностных водах различных районов Чёрного моря лежала в пределах от 10 до 180 нг·л<sup>-1</sup>. Превышение ПДК было отмечено в Севастопольской бухте. Концентрация Hg во взвесах варьировала в пределах от 1667 до 200000 нг·г<sup>-1</sup> сухой массы. В верхнем слое донных осадков Севастопольской бухты концентрация ртути варьировала в диапазоне 136,0–1369 нг·г<sup>-1</sup> сухой массы и могла превышать до пяти раз нормативы по «голландским листам». Удельное содержание ртути в черноморском ерше *S. porcus* составляло: в печени — 22,1–752,6 нг·г<sup>-1</sup> сырой массы; в жабрах — 1,7–129,8 нг·г<sup>-1</sup> сырой массы; в мышцах — 1,4–49,4 нг·г<sup>-1</sup> сырой массы. Концентрация ртути в органах рыб не превышала установленное предельное значение (ПДК = 500 нг·г<sup>-1</sup>).

2. Наибольшей накопительной способностью в отношении ртути обладает взвешенное вещество. Коэффициенты накопления (Кн) ртути составили: во взвесах —  $(0,01–3,33) \cdot 10^6$ ; в зелёной водоросли *Ulva rigida* Кн = 190; в мышцах *S. porcus* —  $(0,006–0,094) \cdot 10^4$ ; в жабрах *S. porcus* —  $(0,006–1,143) \cdot 10^4$ ; в печени *S. porcus* —  $(0,1–1,4) \cdot 10^4$ . В донных осадках Севастопольской бухты — Кн =  $(0,3–10,9) \cdot 10^4$ . Зависимости изменения концентрации и коэффициентов накопления ртути описывались степенной функцией Фрейндлиха, отражающей снижение концентрирующей способности взвесей с увеличением концентрации растворенной ртути в воде. Зарегистрирован эффект сорбционного насыщения донных осадков ртутью для

акватории Севастопольской бухты в период наибольшей антропогенной нагрузки.

3. Установлено, что наибольшей экотоксикологической опасности от загрязнения морской среды ртутью подвергаются биотические компоненты экосистемы, трофическая цепь которых включает потребление пищи из живых и косных компонентов взвесей.

4. При концентрации ртути в воде, равной ПДК ( $0,1 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), морские водоросли *Dunaliella salina* Teod. и *Ulva rigida* могут испытывать воздействие, сравнимое с их лучевым поражением в диапазоне дозовых нагрузок  $10\text{--}10^2 \text{ Гр}\cdot\text{год}^{-1}$ , способном приводить к уменьшению их численности и гибели.

5. Оценено, что в природных условиях в живых и косных компонентах черноморской взвеси содержится от 3,2 до 75,0 % от пула ртути в водной среде. При значениях коэффициента накопления ими ртути ( $K_{\text{НВЗВ}}$ ) больше чем  $10^6$ , практически вся Hg извлекается из растворённого во взвешенное состояние и вовлекается в биогеохимические циклы седиментационного самоочищения вод.

6. Предложена основанная на использовании радиоизотопных, хронологических и аналитических методов реализация концепции устойчивого развития акваторий по фактору загрязнения морской среды ртутью, базирующаяся на соблюдении баланса между снижением качества вод в результате их антропогенного загрязнения Hg и самоочищения акваторий за счет природных биогеохимических процессов.

### **Список основных работ, опубликованных по теме диссертации**

#### **Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Егоров, В. Н. Биогеохимические характеристики седиментационного самоочищения севастопольской бухты от радионуклидов, ртути и хлорорганических загрязнителей / В. Н. Егоров, С. Б. Гулин, Л. В. Малахова, Н. Ю. Мирзоева, В. Н. Поповичев, Н. Н. Терещенко, Г. Е. Лазоренко, О. В. Плотицына, Т. В. Малахова, В. Ю. Проскурнин, И. Г. Сидоров, А. П. Стецюк, Л. В. Гулина, Ю. Г. Марченко // Морской биологический журнал. — 2018. — Т. 3, № 2. — С. 40–52. **SCOPUS**.
2. Егоров, В. Н. Возможность реализации концепции устойчивого развития рекреационного побережья города Ялта в отношении биогенных элементов, радионуклидов, тяжёлых металлов и хлорорганических соединений (Крым, Чёрное море) / В. Н. Егоров, Н. Ю. Мирзоева, Ю. Г. Артёмов, В. Ю. Проскурнин, А. П. Стецюк, Ю. Г. Марченко, Д. Б. Евтушенко, И. Н. Мосейченко, О. Д. Чужикова-Проскурнина // Морской биологический журнал. — 2023. — Т. 8, № 3. — С. 12–32. **SCOPUS**.

3. **Стецюк, А. П.** Концентрирование ртути во взвешенном веществе пены и воды Черного моря / А. П. Стецюк // Морской биологический журнал. — 2020. — Т. 5, № 3. — С. 74–84. <https://doi.org/10.21072/mbj.2020.05.3.07>. **SCOPUS**.
4. Egorov V. N., Gulin S. B., Malakhova L. V., Mirzoeva N. Yu., Popovichev V. N., Tereshchenko N. N., Lazorenko G. E., Plotitsina O. V., Malakhova T. V., Proskurnin V. Yu., Sidorov I. G., **Stetsiuk A. P.**, Gulina L. V. Rating Water Quality in Sevastopol Bay by the Fluxes of Pollutant Deposition in Bottom Sediments // Water Resources. 2018. Vol. 45, iss. 2. P. 222–230. <https://doi.org/10.1134/S0097807818020069>. **SCOPUS, WoS**
5. **Stetsiuk A.**, Kuzminova N., Niemiec M. Distribution of mercury in the liver and gills of the scorpion fish (*Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758) from the Sevastopol bays // Journal of Elementology. 2021. Vol. 26, iss. 2. P. 507–517. <https://doi.org/10.5601/jelem.2021.26.2.2145>. **SCOPUS, WoS**.

#### **Публикации в других рецензируемых изданиях:**

1. Егоров, В. Н. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Чёрном море в отношении загрязняющих веществ / В. Н. Егоров, С. Б. Гулин, В. Н. Поповичев, Н. Ю. Мирзоева, Н. Н. Терещенко, Г. Е. Лазоренко, Л. В. Малахова, О. В. Плотицына, Т. В. Малахова, В. Ю. Проскурнин, И. Г. Сидоров, Л. В. Гулина, **А. П. Стецюк**, Ю. Г. Марченко / Морской экологический журнал. — 2013. — Т. 12. № 4. — С. 5–26.
2. **Стецюк, А. П.** Распределение ртути в тканях черноморских бычков из прибрежной зоны Севастополя / А. П. Стецюк, Н. С. Кузьминова, Т. В. Витер // Токсикологический вестник. — 2023а. — Т. 31, №2. — 109–119. <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-2-109-119>
3. **Стецюк, А. П.** Способность морских взвесей концентрировать ртуть в зависимости от ее содержания в акваториях шельфа / А. П. Стецюк, В. Н. Егоров // Системы контроля окружающей среды. — 2018. — № 13 (33). — С. 123–132. <https://doi.org/10.33075/2220-5861-2018-3-123-132>
4. **Stetsiuk, A. P.** Distribution of mercury in the surface water of the Black Sea and its concentration in suspended matter / A. P. Stetsiuk, V. N. Popovichev // Chemistry for sustainable development. — 2022. — Vol. 30, no. 2. — P. 187–196. <https://doi.org/10.15372/CSD2022373>.
5. **Stetsiuk, A. P.** Geochronology of mercury distribution in the bottom sediments of Inkerman Bay (Sevastopol Bay) // Limnology and Freshwater Biology. — 2022. — Vol. 5, No. 3 (SI: Mercury 2022). — P. 1259–1261. <https://doi.org/10.31951/2658-3518-2022-A-3-1259>