

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»

на правах рукописи

Стецюк Александра Петровна

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

1.5.16. Гидробиология

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
академик РАН, доктор
биологических наук, профессор
Егоров Виктор Николаевич

Севастополь – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Химические свойства ртути и формы нахождения в природных водах.....	14
1.2 Источники поступления ртути в окружающую среду.....	17
1.3 Сведения о биогеохимическом цикле ртути в морской среде.....	22
1.4 Экотоксикология ртути.....	25
1.5 Краткий обзор литературных данных по содержанию ртути в Чёрном море и других акваториях.....	30
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1 Объекты и районы исследования.....	40
2.2 Методики определения ртути	44
2.2.1 Пробоподготовка объектов для определения Hg.....	44
2.2.1.1 Морская вода.....	44
2.2.1.2 Взвешенное вещество и донные осадки морской воды....	44
2.2.1.3 Органы <i>Scorpaena porcus</i>	46
2.2.2 Атомно-абсорбционный метод холодного пара.....	47
2.3 Исследование воздействия ртути на микро и макроводоросли.....	49
2.3.1 Проточная лазерная цитометрия и микроскопия.....	49
2.3.2 Радиоуглеродный метод.....	52
2.3.3 Оценка влияния ртути на ульву по биологическим показателям.....	55
2.4 Методы расчёта и обработки данных.....	58
2.4.1 Расчёт коэффициента накопления и пула ртути во взвешенном веществе.....	58
2.4.2 Расчёт седиментационных потоков ртути в донные отложения	62

2.4.3 Статистическая обработка данных.....	64
ГЛАВА 3 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РТУТИ В ЖИВЫХ И КОСНЫХ КОМПОНЕНТАХ ЧЁРНОГО МОРЯ.....	65
3.1 Содержание ртути в воде и её концентрирование во взвешенном веществе Чёрного моря	65
3.2 Распределение и концентрирование ртути в органах <i>Scorpaena porcus</i>	82
3.3 Ранжирование коэффициентов накопления ртути компонентами экосистем Чёрного моря.....	92
ГЛАВА 4 ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКВИДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	95
4.1 Изучение воздействия ртути на одноклеточные водоросли с использованием проточной лазерной цитометрии	95
4.2 Экспериментальные исследования воздействия ртути на фотосинтез микро- и макрофитов севастопольских бухт	105
4.3 Эквидозиметрическое изучение токсического действия ртути на черноморскую ульву	112
ГЛАВА 5 БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМООЧИЩЕНИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ	121
5.1 Распределение ртути в донных осадках и геохронология.....	121
5.2 Определение потоков ртути в акватории Чёрного моря на примере Севастопольской бухты	127
ГЛАВА 6 РЕАЛИЗАЦИЯ КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ В ОТНОШЕНИИ РТУТИ НА ПРИМЕРЕ РЕКРЕАЦИОННОГО ПРИБРЕЖЬЯ ГОРОДА ЯЛТА	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	144
ВЫВОДЫ	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. По заключению экспертов ГЕСАМП [129] 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: $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn}$ [96]. 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 [73]. Включаясь в биотический круговорот, ртуть может аккумулироваться гидробионтами до концентраций, превышающих предельно допустимые уровни. Концентрация хлорида ртути $0,002\text{--}0,25 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ вызывает у растений задержку роста [53; 121]. При концентрации ртути $0,1 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ подавляется жизнедеятельность морских одноклеточных водорослей [94]. Удвоение фактических природных концентраций ртути в морской воде, безусловно, приведёт к удвоению концентрации ртути во всех морских организмах [11]. 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 [73]. 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. [39; 59]. Между 1932 и 1968 гг. химическая фабрика «Chisso» (Япония) выпустила большое количество промышленных сточных вод, загрязненных сульфатом ртути в залив Минамата. В результате биогеохимического цикла неорганические соединения двухвалентной ртути преобразовались в органические, став причиной отравления нескольких тысяч людей солями метилртути из морепродуктов [8]. Из вышеперечисленного следует, что человек как биологический вид в своих

взаимоотношениях с природой вынужден и должен принимать её условия, что соответствует экоцентрическому подходу в экологии. Возникновение проблем загрязнения среды обитания человека обусловлено превышением порога выносливости биосферы, нарушением ее регуляторных функций. Если экологическая ассимиляционная ёмкость [65] показывает эффективность самоочищения экосистем (в количественных понятиях потоков и их соотношения), то экологическая толерантная ёмкость демонстрирует наибольшую чувствительность экосистем [64; 66]. С экоцентрической точки зрения достижение пределов толерантности живых компонентов сообщества – достаточный сигнал для принятия практических решений в соответствии с принципом защиты биоразнообразия [64; 66]. Согласно закону минимума Либиха, выносливость организма определяется самым слабым звеном в цепи его экологических потребностей, т.е. жизненные возможности лимитируют экологические факторы, количество и качество которых близки к необходимому организму или экосистеме минимуму; дальнейшее их снижение ведет к гибели организма или деструкции экосистемы.

В настоящее время экологическая токсикология является одной из наиболее приоритетных областей фундаментальных и прикладных исследований, направленных на разработку нормативной базы для оценки предельно допустимой антропогенной нагрузки на природные экосистемы и определения риска их загрязнения веществами различной экологической значимости. «Загрязнение морской среды» означает привнесение человеком, напрямую или косвенно, веществ или энергии в морскую среду (включая эстуарии), которое приводит или может привести к таким пагубным последствиям, как вред живым ресурсам, опасность для здоровья человека, создание помех для деятельности на море, в том числе для рыболовства и других правомерных видов использования моря, снижение качества используемой морской воды и ухудшение условий отдыха [129].

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. Для решения задачи нормирования антропогенного воздействия токсикантов с учётом вышеуказанных процессов в морской радиохимической экологии разработана теория и методология определения экологической емкости морской среды в отношении радиоактивного и химического загрязнения [26; 65], но без учёта токсического воздействия ртути. В связи с этим, должны быть введены дополнительные граничные условия, определяемые пороговыми величинами действия токсикантов, и в морской радиоэкологии стала активно развиваться концепция эквидозиметрии, которая позволяет сравнивать биологические эффекты различных загрязнений как ядерной, так и неядерной природы, сопоставляя их действие с величиной аналогичного эффекта, обусловленного только ионизирующим излучением. Расчет дозы является стандартной процедурой радиозащиты человека, и это указывает на такой подход как наиболее интересный для обеспечения конвергенции между человеческой и нечеловеческой (= биоты) радиационной защитой [147]. Ионизирующее излучение, в отличие от большинства известных химических токсикантов, имеет менее специфическое влияние на живые организмы, и проследить миграцию радиоактивных загрязнений значительно легче, поскольку они являются

мечеными, и могут, таким образом применяться в качестве универсального дозового эквивалента [166]. Поэтому сопоставление экологической емкости и пороговых эквидозиметрических значений биологического действия ядерных и неядерных загрязняющих веществ способствует более полному и глубокому развитию методологии объективного экологического нормирования предельно допустимой антропогенной нагрузки на морскую среду [82; 88].

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 макро-водорослей: *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 ($100 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$), 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, тяжелыми металлами и хлорорганическими ксенобиотиками» (№ 20-45-920004).

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на отечественных и международных конференциях и симпозиумах: V Всероссийская конференция по водной экотоксикологии, посвященная памяти Б.А. Флерова «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы. Современные методы исследования состояния поверхностных вод в условиях антропогенной нагрузки» (2014); Международная научная конференция молодых учёных «Современные вопросы экологического мониторинга водных и наземных экосистем» (Ростов-на-Дону, 2015); I Национальная научно-практическая конференция «Пищевые технологии: исследования, инновации, маркетинг» (Керчь, 2018); Научная конференция «Ломоносовские чтения» (Севастополь, 2020); II Международная научно-практическая конференция «Биологическое разнообразие: изучение, сохранение, восстановление, рациональное использование» (Керчь, 2020); Международная конференция, посвящённая 150-летию Севастопольской биологической станции – Института биологии южных морей им. А.О. Ковалевского и 45-летию НИС «Профессор Водяницкий» (Севастополь, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021); Всероссийский симпозиум «Физико-химические методы в

междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021); Международная научно-практическая конференция «Системы контроля окружающей среды» (Севастополь, 2022); 3-й Международный симпозиум «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Иркутск, 2022); VII Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные аспекты геологии, геофизики и геоэкологии с использованием современных информационных технологий» (Майкоп, 2023); Всероссийская конференция, посвящённая 90-летию со дня рожд. д. б. н., проф. О. Г. Миронова «Актуальные вопросы водных и прибрежных экосистем» (Севастополь, 2023).

Структура и объем 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 Николаевне, 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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химические свойства ртути и формы нахождения в природных водах

Ртуть относится к химическим элементам группы Пб периодической системы элементов Д.И. Менделеева с внешней электронной конфигурацией $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Атомный номер – 80, относительная атомная масса – 200,59. К отличительным свойствам ртути относятся: способность активно связываться с тиоловыми группами и более широкое формирование ковалентных связей. По токсикологическим свойствам соединения ртути классифицируются на следующие группы: элементарная ртуть, неорганические соединения, алкилртутные (метил- и этил-) соединения с короткой цепью и другие ртутьорганические соединения [134; 160].

В природных водах ртуть присутствует в трёх состояниях: элементарном (0), одновалентном (+1) и двухвалентном (+2). Формы нахождения ртути и их распределение зависят от рН и Eh среды, а также от характера и концентрации анионов, которые формируют стабильные комплексы с ртутью [53]. Hg^{2+} образует наиболее устойчивые ковалентные соединения с ионами хлоридов. Двухвалентная ртуть гидролизуеться до $Hg(OH)_2$ – преобладающей формы при $pH \geq 4$ для водных растворов, содержащих менее 10^{-5} моль хлоридов. При концентрациях хлоридов $\approx 0,01$ моль область преобладания $Hg(OH)_2$ сдвигается до $pH \geq 6$. В хорошо аэрируемых водах, содержащих небольшое количество стабильных органических лигандов, ртуть находится в виде комплексных соединений с хлором и гидроксидом. Ртуть образует стабильные комплексы с различными органическими лигандами, особенно с серосодержащими (цистеин, аминокислоты, оксикарбоновая кислота). В природных водах ртуть интенсивно связывается с твёрдыми взвешенными частицами [53]. Взвешенное вещество морской воды представляет собой частицы живой и неживой материи размером от 0,1 до 100 мкм [9]. Обладая большой удельной поверхностью, взвешенное вещество может

концентрировать химические загрязнения до высоких уровней. Опускаясь в результате гравитации, взвешенные частицы выносят загрязнения из поверхностного биологически активного слоя Чёрного моря и, в конечном итоге, могут депонировать их в толще донных отложений, участвуя, тем самым, в процессах самоочищения морской среды от загрязняющих веществ [65].

Степень связывания ртути со взвесью зависит от pH, солёности и присутствия органических лигандов в водной среде. Химические формы растворённой ртути определяют характер её связывания с взвешенными частицами и время пребывания в водной массе. Процессы сорбции – десорбции ртути взвешенными частицами являются определяющими для судьбы металла в водных системах. Темпы сорбции ртути зависят главным образом от физико-химических характеристик донных отложений. Интенсивность сорбции ртути коррелирует с такими факторами, как площадь поверхности > содержание органических веществ > ионообменная способность катионов > размеры частиц [53]. Связывание ртути и других тяжёлых металлов с донными отложениями может резко меняться по интенсивности в зависимости от типа химической связи при сорбции, а также при осаждении с железомарганцевыми оксидами и вхождения в кристаллические решётки минералов. Переход сорбированной донными отложениями ртути в водную массу зависит от коэффициентов распределения, которые в свою очередь отражают характеристики донных отложений и такие параметры окружающей среды, как pH, Eh, содержание Cl^- и природных, и синтетических хелатирующих агентов. Ртуть интенсивно сорбируется на тех участках донных отложений, которые обогащены серой, но при этом не в стехиометрическом соотношении [150]. Однако аккумуляция ртути отмечается не всегда, что, вероятно, связано:

- a) с неравномерным распределением этих участков;
- b) с недостаточными концентрациями ртути;
- c) с десорбцией ртути в результате химических и биологических процессов [150].

Установлена незначительная десорбция неорганической ртути из всех типов глин, органических веществ и песков со следующим порядком десорбции хлоридов ртути и метилртути: 1 : 10 для песков > 1 : 100 для глин > для органических веществ [152]. При изучении песка и богатых органикой речных донных отложений установлен следующий порядок катионного обмена при различных условиях:



Различная степень десорбции ртути с увеличением солёности во многом зависит от природы и содержания серы в сорбентах [53].

Ртуть образует в окружающей среде группу специфических металлоорганических соединений, которые разделяются на две категории:

- а) соединения, в которых ртуть является амфифильной, т.е. связывается с одним органическим радикалом посредством ковалентной связи и с неорганическим анионом посредством электровалентной связи ($\text{R-Hg}^{\text{d}^+}\text{-X}^{\text{d}-}$);
- б) соединения, в которых ртуть является липофильной, т.е. связывается с двумя органическими радикалами посредством ковалентной связи (R-Hg-R).

Первая группа характеризуется водной и липидной растворимостью и устойчивостью в водной системе – например, ион метилртути ($\text{CH}_3\text{-Hg}^+$). Вторая группа включает неполярные соединения, почти нерастворимые в воде и очень летучие [53].

Ртуть поступает в водные системы из антропогенных источников загрязнения преимущественно в виде элементарной ртути, двухвалентного иона Hg^{2+} и ацетата фенилртути $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})$. Метилртуть является преобладающей формой, обнаруженной в рыбах из загрязнённых вод. Для метилирования ртути необходимо наличие свободных неорганических ионов ртути Hg^{2+} и донорных метилмолекул [53].

1.2 Источники поступления ртути в окружающую среду

Источники поступления ртути и ее соединений в окружающую среду могут быть природными и антропогенными. Природные источники подразделяют на глобальные, региональные и локальные (рисунок 1.1).

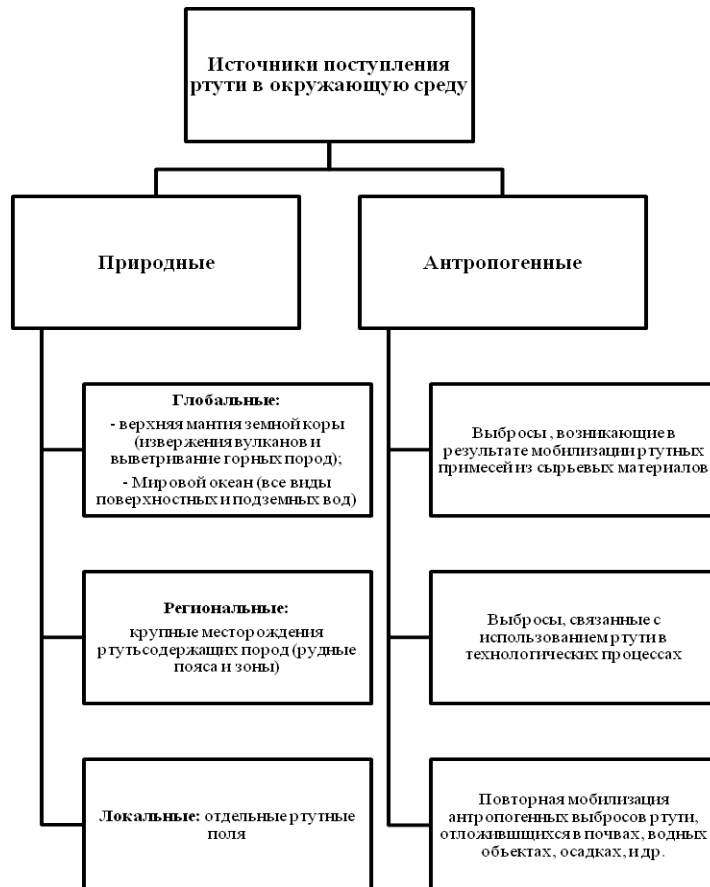


Рисунок 1.1 — Источники поступления ртути в окружающую среду

Основными глобальными источниками являются верхняя мантия земной коры (в первую очередь, продукты извержения вулканов и выветривания горных пород) и Мировой океан (включая все виды поверхностных и подземных вод). К региональным источникам относят, главным образом, крупные месторождения ртутьсодержащих пород (рудные пояса и зоны). В свою очередь, в качестве локальных источников рассматривают лишь отдельные рудные поля (рисунок 1.2).

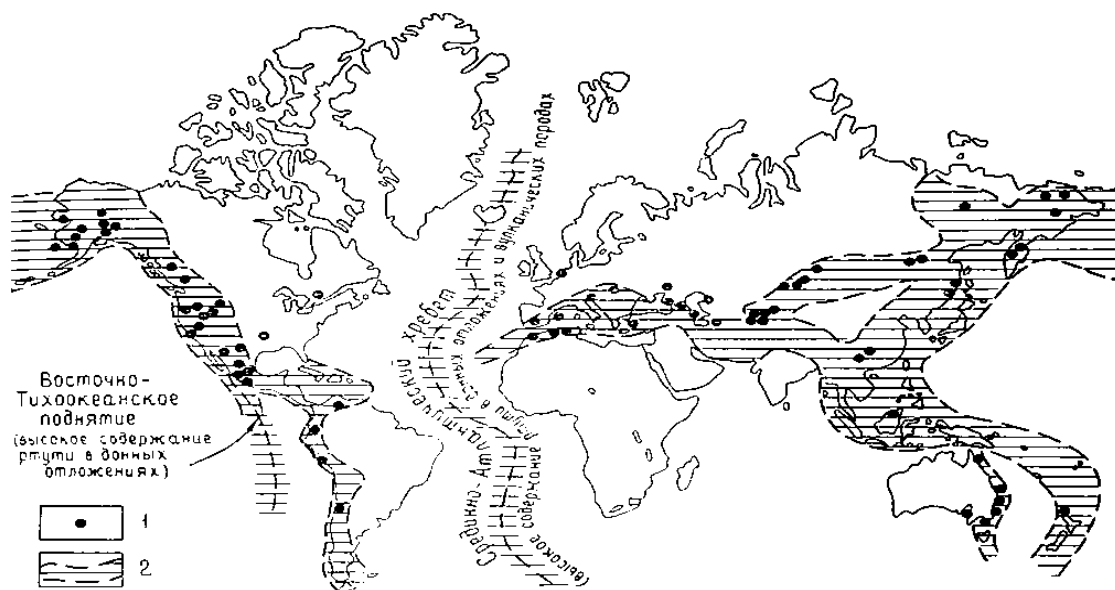


Рисунок 1.2 — Ртутнорудные пояса Земли: 1 — главные месторождения ртути; 2 — ртутнорудные пояса [126]

Ртуть — рассеянный элемент, концентрируется в сульфидных рудах. Небольшие количества ртути встречаются в самородном виде. Среднее содержание ртути ($n \cdot 10^{-6} \%$): в земной коре 8, в гранитном слое коры континентов 3,3, в почве 1, в отложениях 4, в сумме солей Мирового океана 0,43, в золе растений 25, в живой фитомассе 0,5. Суммарное количество ртути в океане 206 млн. т. Общее количество элемента в атмосфере 300 – 350 т, причем концентрация ртути над сушей на порядок выше, чем над океаном. Время жизни ртути в атмосфере примерно 10 суток. Из содержащихся в атмосфере ртути и её соединений около 30% имеет антропогенное происхождение, главным образом в виде металлического пара и аэрозолей с сорбированной ртутью [74].

Из водной среды растворимые формы ртути выводятся в донные отложения, концентрируясь в небиогенных глинистых илах с периодом полного удаления $n \cdot 10^4$ лет. Ртуть прочно фиксируется почвой, образуя комплексы с гуминовыми кислотами (период полувыведения ртути из почвы 250 лет) [5].

В Крыму ртуть была впервые найдена в самородном виде в сарматских известняках у берегового обрыва вблизи древних развалин Херсонеса в 1902 г. [10]. В 1957 – 1958 гг. были выявлены коренные рудопроявления ртути: Альминское, Мало-Салгирское, Перевальненское, Приветненское и Веселовское. Они локализуются во флишевой толще транс-юрских отложений и эффузивно-интрузивных породах основного состава и приурочены к зонам интенсивной трещиноватости и гидротермальных изменений [10] (рисунок 1.3).

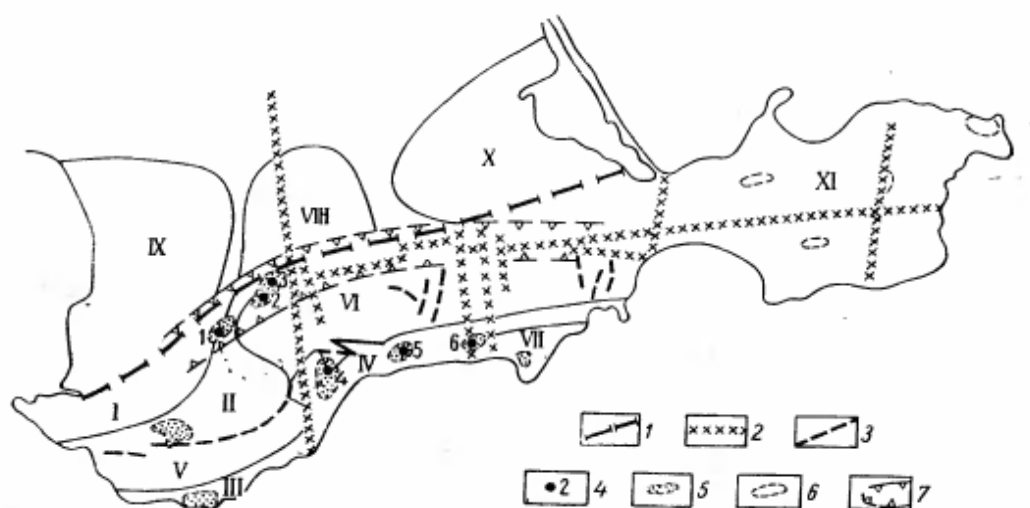


Рисунок 1.3 — Схема распространения ртутной минерализации в Крыму:

1 – предполагаемый глубинный разлом, разделяющий мегантихлинорий горного Крыма и Скифскую плиту; 2 – продольные и поперечные разломы, преимущественно по геофизическим данным; 3 – другие разрывные нарушения; 4 – рудопроявления ртути: 1 – Альминское, 2 – Лозовское, 3 – Мало-Салгирское, 4 – Перевальненское, 6 – Веселовское; 5 – первичные и вторичные ореолы рассеяния ртути; 6 – примерные контуры проявления рассеянной ртутной минерализации в продуктах грязевого вулканизма на Керченском полуострове; 7 – Предгорно-Крымская ртутьносная зона. Складчатые структуры: I – мегантихлинорий горного Крыма (северное крыло), включая восточное его погружение; антиклинальные

поднятия: II – Качинское, III – Южнобережное, IV – Туакское; синклинальные структуры: V – юго-западного Крыма, VI – восточного Крыма, VII – Судакский синклинорий, VIII – Симферопольское поднятие, IX – Альминская впадина, X – Индольская впадина, XI – складчатая область Керченского полуострова [10].

К природным источникам поступления ртути можно отнести ремобилизацию донных осадков и газовую разгрузку грязевых вулканов, а также метановых газовыделений на дне Черного моря. Водные толщи в местах газовыделений характеризуются широким диапазоном концентрации общей ртути: от 30 до 2676 нг·л⁻¹ [40]. Склоновый и речной стоки вносят существенный вклад в поступление ртути в Черноморский бассейн. Со стоками Дуная в Чёрное море поступает — 49 – 60 т ртути, со стоками Днепра — 3 – 5 т, реки Кавказского побережья вносят в море около 1 т ртути. Без учета турецкого анатолийского побережья в Чёрное море поступает 51 – 66 т ртути в год. Общий баланс ртути в Чёрном море составляет 14 тыс. т ртути [73]. В Чёрном море существует 16 официальных дампингов, содержащих бытовые и промышленные отходы. Промышленные, бытовые и сельскохозяйственные сбросы аратов для уничтожения и предупреждения развития патогенных грибов основные источники загрязнения ртутью севастопольских бухт. Общий объём неочищенных сточных вод с промышленных предприятий, воинских частей, кораблей и судов, поступающих в Севастопольскую бухту, составляет около 2 млн. куб. м в год [75]. Ртуть входит в состав фунгицидов, химических препаратов для уничтожения и предупреждения развития патогенных грибов — возбудителей болезней сельскохозяйственных растений. Фунгициды вносят в почву, ими протравливают семена, проводят опыление и опрыскивание растений. Эти препараты с ливневыми стоками могут поступать в водоёмы и загрязнять их ртутью. Знание биогеохимических характеристик распределения ртути представляет большой интерес из-за специфики Чёрного моря, имеющего

сероводородное заражение водной толщи, восстановительные и окислительные условия в воде и осадках больших и малых глубин [40].

Основной способ попадания ртути в водные экосистемы – со сточными водами в виде гомогенных и коллоидных растворов и взвесей. Антропогенное воздействие на водоемы с природными аномалиями ртути значительно повышает её содержание в водной среде и усиливает включение в трофическую цепь гидробионтов. Основными источниками поступления ртути в Чёрное море являются речные, промышленные и коммунальные стоки, а также судоремонтные и нефтеперерабатывающие предприятия, сельское хозяйство, дампинги коммунально-бытовых и промышленных отходов [38]. Количество антропогенной ртути, поступающей в поверхностные водные экосистемы, составляет величину порядка 57 тыс. т, что в 10 раз превышает поступление из природных источников [7]. Это может приводить к деградации морских экосистем и заболеваниям человека, обусловленных загрязнением ртутью морепродуктов и среды его обитания [73].

По расчётам, в Чёрном море содержится около 14 тыс. тонн ртути, в том числе около 840 т находится в наиболее продуктивном 0–50 м слое водной толщи [23]. Большая часть Hg в водной толще Черного моря (85–93%) имеет антропогенное происхождение [153]. В шельфовых районах, подверженных бóльшему антропогенному влиянию, значительная роль в формировании полей ртутного загрязнения принадлежит взвешенному веществу [40]. Как известно, с взвешенными частицами (размером от 0,45 до 20 мкм) связано в $\sim 10^5$ больше ртути, чем с растворенными, независимо от природы взвешенного материала [53]. Перерабатывая и нейтрализуя посторонние примеси, взвешенное вещество способствует самоочищению воды от загрязнения [9]. Содержание металлов в различных гранулометрических фракциях взвешенного вещества увеличивается с уменьшением размера фракций за счет роста удельной поверхности частиц, что

способствует выведению тяжелых металлов из водного раствора и увеличению их сорбции на поверхности материала взвеси [56].

1.3 Сведения о биогеохимическом цикле ртути в морской среде

Биогеохимические циклы ртути весьма сложны и включают множество процессов, происходящих в атмосфере, водной и твердой фазе, живых организмах, имеющих как абиотическую природу, так и осуществляющихся под воздействием микроорганизмов или продуктов жизнедеятельности живых организмов. Существует много моделей биогеохимических циклов ртути, одна из них подчеркивает роль микробиологических процессов (рисунок 1.4) [48; 100].

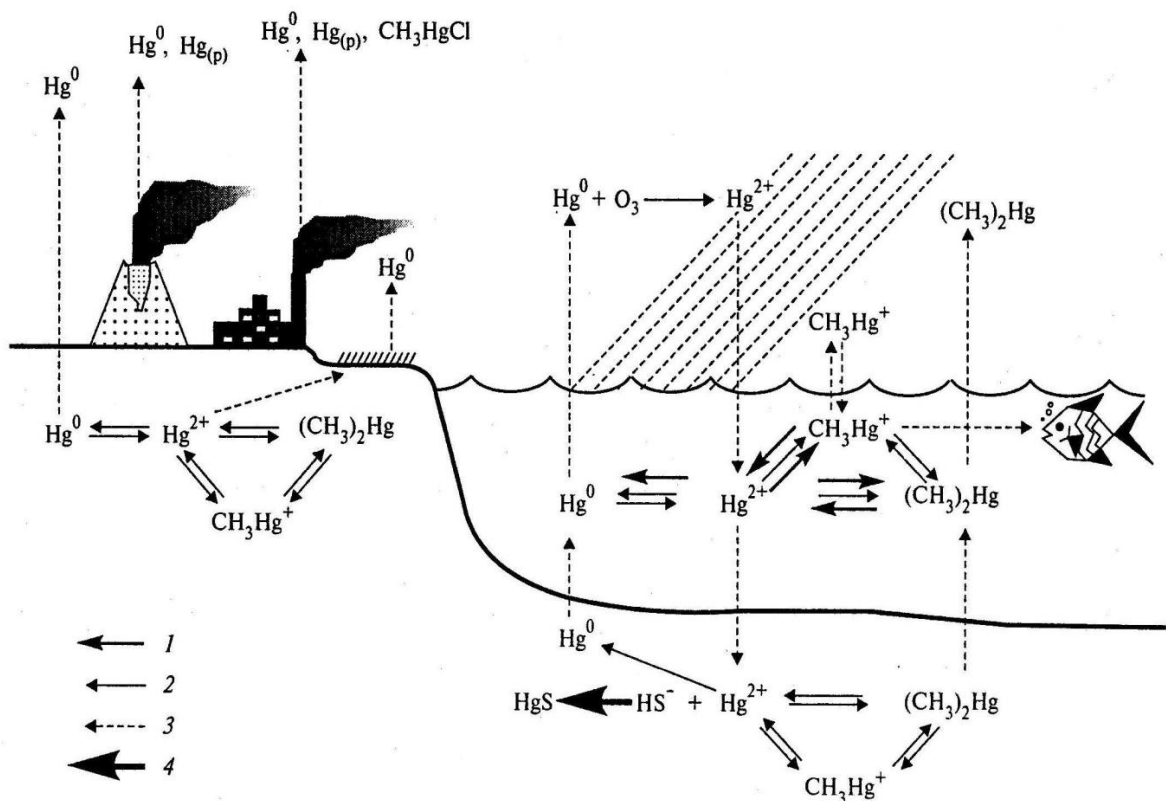


Рисунок 1.4 — Цикл ртути в биосфере [100]

1 – реакции с участием микроорганизмов; 2 – направление реакций;
3 – транспортные процессы; 4 – процесс седиментации ртути за счет связывания Hg^{2+} и HS^- с образованием нерастворимого соединения.

Попадая в окружающую среду, ртуть испаряется, переносится воздушными потоками и выпадает на землю. Когда ртуть попадает в водные экосистемы, микроорганизмы превращают её в метилртуть. Малые водные организмы поглощают метилртуть непосредственно из среды своего обитания. Они, в свою очередь, поедаются рыбой и более крупными обитателями водной стихии. В результате метилртуть накапливается в живых организмах и её концентрации растут по мере продвижения по пищевой цепи. Люди, регулярно питающиеся морепродуктами, накапливают высокие концентрации ртути [8].

Ртуть существует в природных водах во взвешенном, коллоидном и растворённом состоянии. Последнее включает в себя ртуть в атомарной Hg^0 , одновалентной Hg^{2+}_2 и двухвалентной Hg^{2+} формах, в виде неорганических комплексов, в основном хлоридных и гидроксокомплексов, а также комплексных соединений с органическими лигандами, главным образом с гуминовыми и фульвокислотами. Основными ртутьорганическими соединениями, встречающимися в природных водах, являются метилртуть CH_3Hg^+ , диметилртуть и фенилртуть $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$. Важную роль в круговороте ртути играет бактериальное превращение неорганической ртути в монометилртуть. Считают, что реакция метилирования является одним из основных процессов трансформации соединений ртути в воде, и именно эти процессы главным образом определяют обратный поток ртути из донных отложений [101]. Для бентосных организмов донные осадки являются основным источником необходимых для жизни микроэлементов. При этом зоо- и фитобентос, являясь важными звеньями в пищевых цепях водоёмов, играют огромную роль в концентрации и биогенной миграции микроэлементов [46].

Биогеохимический цикл ртути в окружающей среде (рисунок 1.5) представляет собой сложную взаимосвязь между четырьмя химическими формами ртути (элементарной ртути, неорганических солей ртути, металлоорганических

солей метилртути и диметилртути) в трёх элементах окружающей среды – атмосфере, водных экосистемах и почве [61].

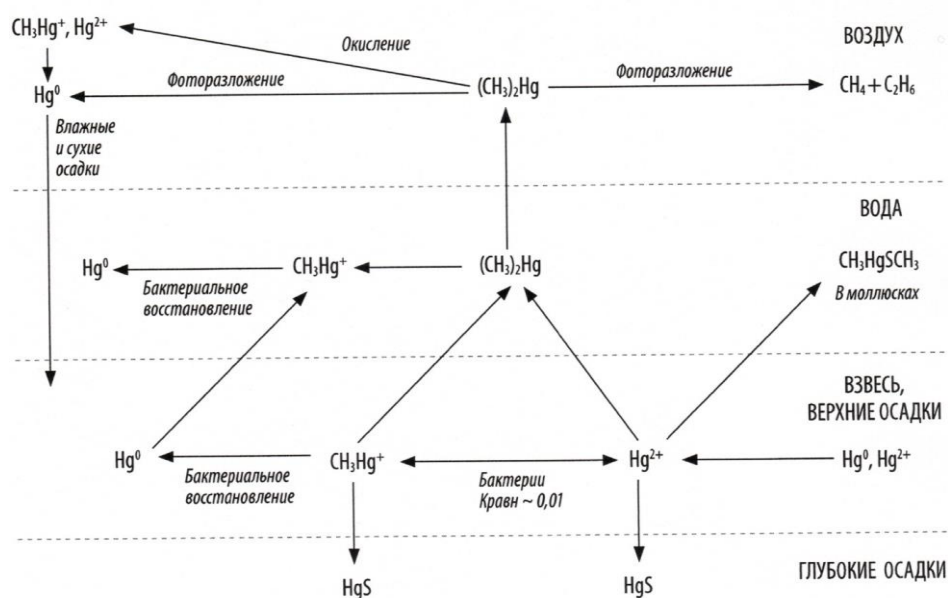


Рисунок 1.5 – Биогеохимический цикл ртути [61]

Важным этапом в биогеохимическом цикле ртути являются механизмы образования $\text{Hg}(0)$, включающие гомогенные фотолитические реакции, в которых многие виды ртути (комплексы с OH^- , HS^- , Cl^-) и органические лиганды (CH_3Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH , CH_3HgSH , CH_3HgSR , и другие) могут поглощать солнечную радиацию в диапазоне 270–400 нм [146]. Под воздействием солнечного света в водной среде образуются соединения O_2^- , OH , H_2O_2 , HO_2 , RO_2 , O_2 , за счёт чего происходят восстановительные реакции, играющие важную роль в скорости образования ртути [146].

Существенная роль в биогеохимическом цикле ртути природных вод принадлежит её комплексам с гуминовыми и фульвокислотами (гумусовыми веществами), которые обеспечивают её транспорт в водотоках на длительные расстояния. Гуминовые кислоты вследствие своей слабой растворимости в природных водах участвуют в процессах седиментации и локализации ртути в

донных отложениях. На процессы сорбции-десорбции ртути в загрязнённых донных отложениях большое влияние оказывают ионная сила и рН водной среды. Чем выше ионная сила, тем менее устойчивы коллоидные частицы и тем меньше ртути десорбируется из отложений. Чем ниже рН среды, тем больше ртути удаляется из донных отложений, что связано с конкурирующим механизмом ионного обмена Hg^{2+} и H^+ на адсорбирующих центрах на поверхности донных отложений [48;113]. Освобождение ртути из донных отложений может происходить за счет биологического метилирования, перемешивания воды и донных отложений вследствие природных условий, десорбции. Донные осадки прибрежных районов морей и океанов являются основными накопителями загрязняющих веществ, образующихся в процессе жизнедеятельности человека. От их способности аккумулировать токсичные и загрязняющие вещества в устойчивой для данной среды форме зависит локализация загрязнения и самоочищение бассейнов. В некоторых случаях донные осадки используются для индикации и мониторинга загрязнения среды, так как они дают усредненную информацию о потоках загрязняющих веществ за длительный период [4; 55].

Исходя из анализа литературных данных [36; 40; 52], ртуть является хорошим мигрантом в окружающей среде, биогеохимический цикл которой осуществляется вследствие физико-химических свойств, а также условий обитания природных экосистем.

1.4 Экотоксикология ртути

Экологическая токсикология является одной из наиболее приоритетных областей фундаментальных и прикладных исследований, направленных на разработку нормативной базы для оценки предельно допустимой антропогенной нагрузки на окружающую среду и определения риска её загрязнения веществами различной экологической значимости [16]. Экотоксикология сочетает в себе две научные дисциплины — экологию и токсикологию. Экология – это изучение

взаимосвязей между живыми экосистемами и их неживым окружением. Токсикология отвечает за получение информации о потенциальной опасности от поступающих в водоем токсичных веществ и определении предельно допустимых концентраций. Токсикология занимается вопросами охраны здоровья человека, поэтому на первом месте любые вредные воздействия на индивиды, независимо от того, влияют они в конечном счете на их работоспособность или выживание. Экотоксикология, напротив, изучает в первую очередь сохранение существующих размеров популяций различных живых организмов в окружающей среде [71].

Термин «экотоксикология» впервые был предложен Рене Трахаутом [164] в 1969 г. [165]. Основные её задачи, по его мнению, составляли: «Изучение влияния природных или синтезированных токсичных веществ на экосистемы, животных (включая и человека), растения и микробные сообщества».

Ртуть и её соединения обладает чрезвычайно сильным токсическим воздействием на живые организмы и, поэтому, представляет наибольшую опасность для морских экосистем. По расчетам, выполненным в работе [23], в Чёрном море содержится около 14 тыс. тонн ртути, в том числе около 840 т находится в наиболее продуктивном 0–50 м слое водной толщи. Уровень токсичности ртути зависит от форм её нахождения в среде. Соединения ртути отличаются по механизму воздействия и предельно допустимым концентрациям. При повышенном содержании ртути в морских акваториях тормозятся биогеохимические процессы очищения. Ртуть обладает способностью к биоаккумуляции в водных организмах, поэтому токсическое воздействие ртути проявляется как для микроорганизмов, так и для организмов, находящихся на верху пищевой цепи. Исследовано, что при концентрации ртути $0,1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ подавляется жизнедеятельность одноклеточных морских водорослей [94], а концентрация хлорида ртути $0,002 - 0,25 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ вызывает задержку роста у водных растений [53; 121].

Состояние морских организмов отражает воздействие на них природных или антропогенных факторов, поэтому результаты анализа содержания ртути в рыбе могут помочь оценить загрязнение морской воды этим элементом. Хроническое воздействие сублетальных доз ртути может в итоге привести к резкому снижению способности рыб к выживаемости и воспроизводству в природе [53]. Гибель рыб служит первым признаком вредного действия ядовитых металлов на водоём [15]. Являясь ядом локального действия, ртуть нарушает эпителий жабр рыб вплоть до полного отделения его от нитей жаберных пластинок. Кожные покровы рыб под воздействием ртути обильно покрываются слизью, поражение эпителия вызывает удушье и приводит к летальному исходу [59]. Морская рыба является опасным источником поступления ртути в организм человека. В 50-х годах в Японии произошло массовое отравление местного населения, проживающего на берегу бухты Минамата. Расследование показало, что химический завод «Chisso» использовал сульфат ртути в качестве катализатора для синтеза ацетальдегида и выбрасывал отработанный катализатор в сточный канал, непосредственно соединенный с морем. В результате побочных реакций образовывались соединения метилртути. В 1968 году японское правительство официально признало, что заболевание было вызвано употреблением человеком большого количества рыбы или моллюсков, зараженных метилртутью (Me-Hg) из залива Минамата, и что оно повредило главным образом нервную систему [116].

Атмосферное осаждение, бытовые и промышленные сточные воды являются основными источниками переносимых водой металлов, включая ртуть [125]. Хотя атмосферные выбросы преобладают над поступлением ртути в глобальном масштабе, прямые выбросы ртути в наземные и водные экосистемы в результате промышленных процессов влияют на многие объекты [158]. Неорганическая ртуть, присутствующая в водных отложениях, подвергается бактериальному превращению в соединения метилртути, которые биоаккумулируются в водной пищевой цепи, достигая максимальной концентрации у хищных рыб [111; 148].

Рыбы – биоиндикаторы загрязнения воды и важное звено в поступлении ксенобиотиков в организм человека через пищевую цепь [144]. Хотя токсическое действие ртути зависит от химической формы ртути, все формы ртути могут повредить центральную нервную систему [120]. В морских моллюсках и рыбах ртуть накапливается через пищеварительный тракт, кожу и жабры. Жабры являются органами дыхания и центрами фильтрации. При фильтрации жаберные лепестки моллюсков активно двигаются и омываются большим объемом воды, содержащей ионы Hg^{2+} . Таким образом, ртуть может быстро взаимодействовать с клеточными мембранами и проникать внутрь них. Этими причинами объясняется повышенное содержание ртути в жабрах по сравнению с ее содержанием в организме [140]. Печень как орган, участвующий в перераспределении, детоксикации и трансформации загрязнителей, является мишенью для неорганической ртути [131; 167]. Воздействие ртути на печень приводит к некоторому нарушению и дегенерации ткани поджелудочной железы, растяжению мезентериальных сосудов и образованию серозной жидкости [127].

Scorpaena относится к доминирующим прибрежным видам морского биоценоза у берегов Крыма. Эта рыба ведёт малоподвижный образ жизни и не совершает длительных миграций, что делает её удобным объектом для оценки загрязнения ртутью некоторых заливов Чёрного моря в Севастополе и его окрестностях. В то же время, *Scorpaena porcus*, как хищник, накапливает в своем теле больше ртути, чем организмы, которые ниже её по пищевой цепи и является хорошим биологическим индикатором загрязнения морской среды благодаря чувствительности к очень небольшим различиям в концентрациях Hg в морской воде и планктоне [137]. Это связано с тем, что концентрация ртути увеличивается по пищевой цепи и накапливается в биологических тканях на более высоком уровне, чем в толще воды [108]. Поэтому хищная рыба, как пищевой продукт, может быть опасна для человека. Концентрация ртути стремится к положительной корреляции с размерами тела и возрастом: у долгоживущих видов она выше по

сравнению с короткоживущими, у более крупных и пожилых особей по сравнению молодым особям того же вида [133; 155; 161]. Большинство исследований концентраций ртути в рыбе касаются пресноводных рыбы. Более того, в доступной литературе сообщается о концентрации ртути у морских рыб в основном мышцах, хотя уровень этого элемента в других органах, особенно в печени, может быть выше [148]. Морские организмы, такие как рыбы, поглощают ртуть через жабры, через которые она непосредственно попадает в кровь, но может и всасываться через кожу, а затем пассивно распространяться через кровоток [104]. В последнее десятилетие были опубликованы статьи, описывающие исследования токсичных элементов, в том числе Hg, в рыбе болгарского и турецкого побережья Черного моря [99;102; 103; 130; 136]. Данных о концентрациях ртути в жабрах и печени черноморских рыб севастопольских бухт мало.

При изучении литературных данных, была проанализирована работа по оценке влияния на рыб ионизирующего излучения и ртути. В опытах с гуппи в качестве фактора, вызывающего дополнительную нагрузку на физиологические системы, использовали хлорную ртуть [97]. Взятые в эксперимент особи выращивали при концентрации стронция-90 $1,3 \cdot 10^{-6}$ Ки·л⁻¹. Рыб помещали в стаканы с растворами двухвалентной ртути с концентрациями: 0,02; 0,05; 0,075; 0,1 и 0,2 мг·л⁻¹. Результат с выживаемостью рыб был достаточно закономерен: бóльшей концентрации ртути соответствовала меньшая продолжительность жизни рыб. Статистически значимых различий в средней выживаемости рыб на каждые сутки между контролем и опытом не обнаружено и устойчивость к токсическому действию ртути гуппи, облучённых в течение 250 суток в дозе 700–750 рад и необлучённых, достоверно не различалась [97]. Аналогичные данные были получены в опытах с тилипиями: не было обнаружено достоверных различий в выживаемости опытных и контрольных особей. Отсутствие различий в реакции облучённых и интактных рыб на действие ртути можно объяснить тем, что печень, обеспечивающая в основном детоксикацию этого элемента, относится к органам,

характеризующимся высокой радиорезистентностью. При длительном содержании рыб в растворе стронция-90 с концентрацией $1,3 \cdot 10^{-6}$ Ки·л⁻¹ мощность дозы облучения печени, определённая расчётным методом, составляла около 2 рад·сут⁻¹; суммарная доза на печень в опытах группы была около 500 рад, в опытах с тилапиями — 250–300 рад. Облучение печени в пределах указанных доз не нарушало её функциональных способностей, поэтому выживаемость подопытных рыб при повышенном количестве в среде двухвалентной ртути не снизилась [97].

1.5 Краткий обзор литературных данных по содержанию ртути в Чёрном море и других акваториях

Суммарное количество ртути в Мировом океане составляет 206 млн т [94].

Как видно из таблицы 1.1, концентрации растворённой ртути в морских водах колеблются в пределах 0,0007–3,6 мкг·л⁻¹. Существенная часть ртути в природных водах является связанной и мигрирует с взвешенным веществом [53].

По имеющимся оценкам, средний сток Дуная равен 203 км³·год⁻¹, твёрдый его сток — 42,9–44,2 млн т, а среднее содержание взвесей в воде — 170 г·м³. Если рассчитывать вынос ртути по её содержанию в воде (0,24 мкг·л⁻¹) в устьевом районе, то получается оценка годового выноса ртути из Дуная в Чёрное море, равная 48,7 т·год⁻¹. При оценке выноса по твёрдому стоку и растворённой форме ртути в воде получим величину годового ртутного загрязнения Чёрного моря из р. Дунай, равную 58,9 т·год⁻¹ [73]. Эти расчёты выноса ртути согласуются с литературными данными [24].

Таблица 1.1 — Обзор литературных данных по содержанию ртути в морях и океанах различных регионов мира

Район исследований	Растворённая форма в воде, мкг·л ⁻¹	Донные отложения, мг·кг ⁻¹	Литературный источник
Залив Минамата	1,6–3,6	630	[123]; [132]
Японское море	0,015–0,237	0,036–0,529	[49]
Амурский залив (Японское море)	0,0005–0,018	0,018–0,311	[1]
Уссурийский залив (Японское море)	0,0005	0,011–0,111	[1]
Северо-Западная Атлантика	0,007 (0,002–0,011)	–	[117]
Северо-Восточная Атлантика	0,015	–	[119]
Лигурийское море	0,021 (0,014–0,046)	–	[24]
Море Лаптевых	0,0096 (0,004–0,0133)	0,027	[112]; [32]
Карское море	0,049 (0,0007–0,017)	0,028	[112]; [32]
Гренландское море	0,125 (0,016–0,364)	–	[109]
Берингово море	–	0,02–0,11	[2]
Чукотское море и прилегающая часть Северного Ледовитого океана	–	0,036	[32]
Котловина Дерюгина Охотского моря	–	0,061	[32]

Многолетние исследования по содержанию ртути в различных акваториях Чёрного моря проводились в ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей

имени А. О. Ковалевского РАН», что позволило нам представить пространственное распределение концентрации ртути в воде. На рисунке 1.6 представлена карта-схема распределения общей ртути, содержащей растворённую и взвешенную формы. Концентрация ртути в поверхностной черноморской воде колебалась от 17 до 580 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ [73].

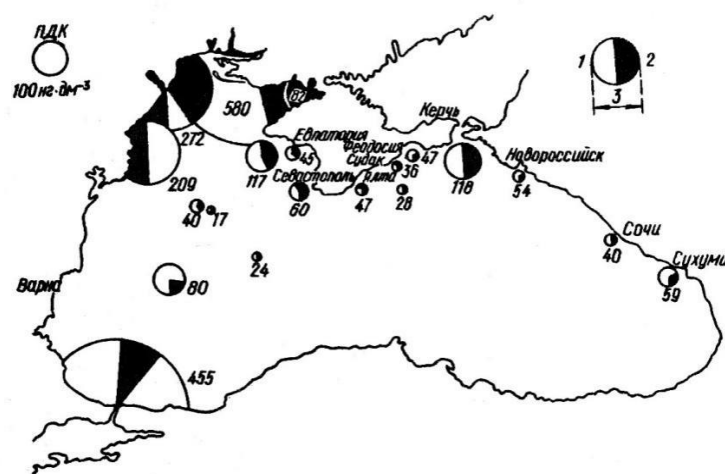


Рисунок 1.6 — Распределение общей ртути в поверхностной воде Чёрного моря в 1987–1990 гг. ($\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$): 1 — растворённая форма; 2 — взвешенная; 3 — общая [73]

Максимальные значения концентрации ртути были отмечены в районе Днестровско-Бугского лимана, Днестровского и Дунайского устьевого взморья, в Прибосфорском районе, минимальные — в открытых акваториях Чёрного моря. Основной поток ртути в районах устьев рек был связан с взвешенным веществом, на долю которого приходилось от 50 % до 80 % общего содержания ртути в воде [73].

В марте-апреле 1999 г. (53 рейс НИС «Проф. Водяницкий») концентрация растворённой формы ртути в поверхностной воде вдоль черноморского побережья Крыма изменялась в диапазоне от 7 до 25 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$, взвешенной — от 4 до 36 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Сравнительный анализ показал, что в конце 90-х концентрация обеих форм ртути в поверхностном слое воды прибрежных районов Крыма снизилась в среднем в 5 раз по сравнению с концом 80-х годов прошлого века. Однако в июле 2010 г. данные, полученные по результатам 64 рейса НИС «Профессор Водяницкий», показали, что концентрация ртути в воде превышала ПДК в отдельных районах черноморского региона Крыма. Так, растворенная форма ртути изменялась в диапазоне 10–80, а взвешенная — 30–475 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$. В августе 2011 г. концентрация общей формы ртути в воде изменялась от 2,40 до 82,65 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$. Наиболее высокие концентрации при этом обнаружены в воде Каркинитского залива, где преобладают техногенные сбросы от химических производств [63]. В 2013 г. наибольшая концентрация ртути обнаружена в районе Ялты и составила 125 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$. В других районах концентрация ртути варьировала от 36 до 79 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ и не превышала предельно-допустимую для морских вод [62].

Распределение ртути в донных отложениях Чёрного моря представлено на рисунке 1.7. Содержание общей ртути в донных осадках колебалось от 20 до 290 $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$, при этом максимальное содержание ртути было отмечено в прибрежных промышленных районах [73].

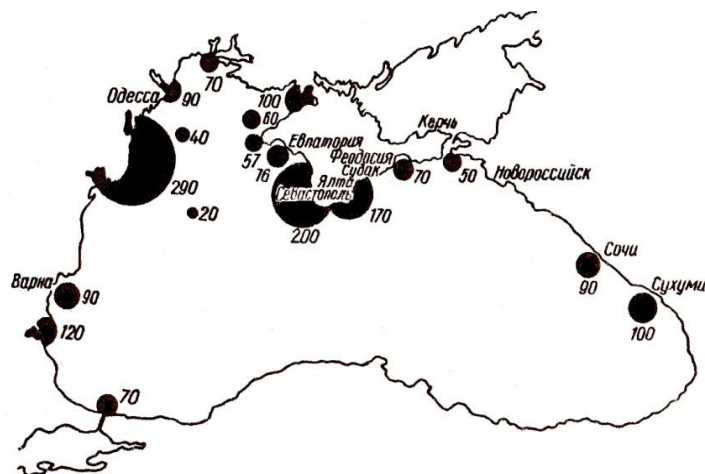


Рисунок 1.7 — Распределение общей ртути в донных отложениях Чёрного моря в 1987–1990 гг. ($\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сырой массы)

Исследования содержания ртути в донных отложениях севастопольских бухт проводились на протяжении нескольких лет. По данным 1988–2008 гг. [37; 38; 41], наиболее высокие концентрации ртути были отмечены для илистых донных осадков у Павловского мыса и в Южной бухте. На рисунке 1.8 показано распределение ртути в поверхностном слое донных осадков в 2001 г. По этим данным, концентрация ртути в донных осадках Севастопольской бухты изменялась в пределах от 87 до 1881 $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сырой массы и зависела от гранулометрического состава пробы и расположения источников загрязнения. Максимальная концентрация ртути была отмечена в зоне чёрных илов бухты Южной [37; 38].

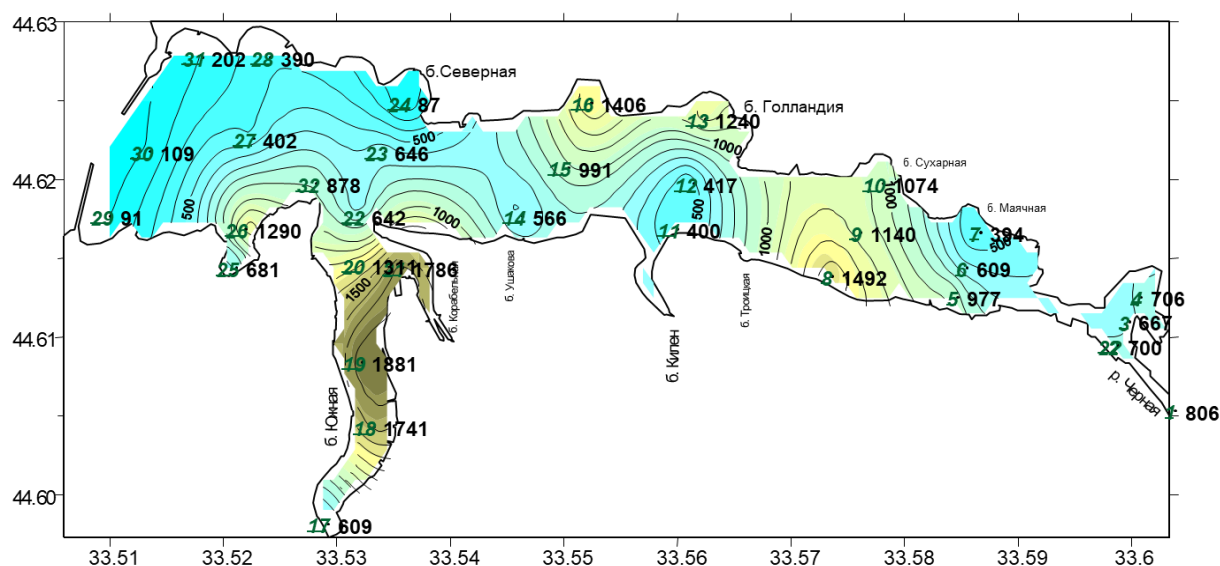


Рисунок 1.8 — Распределение ртути в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты в июле 2001 г. (19 — номер станции отбора проб; 1881 — концентрация ртути, $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сырой массы) [41]

В 2004 г. участки акватории бухты Южной характеризовались повышенным содержанием ртути, которое в донных осадках изменялось от 1200 до 3500 $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сухой массы, а в 2008 г. концентрация ртути изменялась от 61 до 3374 $\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ на сухую массу.

Концентрация ртути в колонке донных осадков, отобранной в районе Павловского мыса в 1998 г. не превышала $1800 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$, а в поверхностном слое она составила $369 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ на сухую массу [38]. В колонке донных отложений, отобранной в 2008 г. у Павловского мыса, концентрация ртути изменялась по глубине следующим образом: от $1464 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ (на сухую массу) в поверхностном слое до $4664 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ в слое на глубине 4–7 см и снизилась до $2360 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ в слое донных осадков на глубине 7–8 см [37; 38]. Эти данные свидетельствуют о высоком загрязнении ртутью акватории у Павловского мыса и Южной бухты, обозначенных Костовой С.К. как критические зоны.

Содержание ртути в акваториях зависит от ряда геологических, геохимических, климатических и гидрологических факторов, а также от антропогенного воздействия. Включаясь в биологический круговорот, ртуть может аккумулироваться гидробионтами до концентраций, превышающих предельно-допустимые. Снижение качества воды вследствие загрязнения водоёмов тяжёлыми металлами приводит к изменению численности популяций и промысловых запасов рыб, ухудшает условия их нагула и нереста, снижает эффективность естественного воспроизводства, а также вкусовые и пищевые качества промысловых рыб и продуктов их переработки [73].

В работе [73] приведены данные о содержании и распределении ртути в гидробионтах из региона Черного моря в период 1987–1990 гг., часть из которых, относящаяся к рыбам, представлена в таблице 1.2. Для сравнительного интереса — концентрация ртути в водорослях колебалась от 0,001 до $0,3 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ (сырой массы). А пересчитанные на суммарное содержание ртути в водной среде коэффициенты её накопления лежали в пределах: в макрофитах $0,6 \cdot 10^2$ – $5,0 \cdot 10^3$; в рыбах $1,9 \cdot 10^2$ – $6,1 \cdot 10^3$ [23].

Таблица 1.2 — Содержание ртути в рыбах из региона Чёрного моря в 1987–1990 гг. [73]

Объект исследования	Исследуемая часть	Место отбора	Предел концентрации, мкг·г ⁻¹ (сырой массы)
<i>Squalus acanthias</i> (Linnaeus, 1758)	Мышцы	Варна, Керчь	0,52–0,7
<i>Sprattus sprattus</i> (Linnaeus, 1758)		Мыс Тарханкут, Сочи, Керчь	0,04–0,08
	Молодь	Сочи	0,02
<i>Merlangius merlangus euxinus</i> (Nordmann, 1840)	Мышцы	О. Змеиный, Сочи	0,04–0,15
	Молодь	Сочи	0,09
<i>Syngnathus schmidti</i> (Popov, 1927)	Вся	Керчь, Севастополь	0,02–0,04
	Личинки	Керчь	0,95
<i>Mullus barbatus ponticus</i> (Essipov, 1927)	Мышцы	о. Змеиный, Судак, Новороссийск, Севастополь	0,06–0,09
<i>Ctenolabrus rupestris</i> (Linnaeus, 1758)	Икринки	Судак, Новороссийск	4,8–7,7
		Судак	3,27
<i>Pomatoschistus minutus elongatus</i> (Canestrini, 1861)	Молодь	Сочи	0,09
<i>Alosa kessleri</i> (Grimm, 1887)	Мышцы	Севастополь	0,06
<i>Sciaena umbra</i> (Linnaeus, 1758)	Grimm		0,19
<i>Liza aurata</i> (Risso, 1810)	Молодь		0,05
	Мышцы		0,05–0,12
	Печень		0,15
	Желудок		0,07
	Гонады		0,06
	Жабры	0,04	

Продолжение таблицы 1.2

<i>Platichthys flesus luscus</i> (Pallas, 1814)	Мышцы	Севастополь, Каркинитский залив	0,08–0,18	
	Гонады		0,04	
	Кожа		0,04–0,06	
<i>Gobius melanostomus</i> (Pallas, 1814)	Мышцы	Севастополь	0,03–0,13	
	Печень		0,03–0,12	
<i>Gobius niger</i> (Linnaeus, 1758)	Мышцы		0,03–0,04	
<i>Gobius sp.</i>			0,07–0,11	
<i>Gobius batrachocephalus</i> (Pallas, 1814)			0,16	
<i>Gobius ophiocephalus</i> (Pallas, 1814)	Печень		0,14	
	Мышцы		0,09	
<i>Symphodus tinca</i> (Linnaeus, 1758)	Печень		0,08–0,20	
			0,04–0,20	
<i>Symphodus cinereus</i> (Bonnaterre, 1788)	Мышцы		0,07	
<i>Trachurus mediterraneus ponticus</i> (Steindachner, 1868)			Севастополь, Каркинитский залив, Карадаг	0,05–0,20
<i>Diplodus annularis</i> (Linnaeus, 1758)	Мышцы		Каркинитский залив	0,108
	Печень			0,29
<i>Acipenser gueldenstaedti colchicus</i> (Marti, 1940)	Мышцы	0,1		
		0,08		
<i>Acipenser stellatus</i> (Pallas, 1771)	Печень	0,058		

По данным работы [45] известно, что сотрудники ИнБЮМ определяли концентрацию ртути в мышцах рыб, отловленных с 2005 по 2007 г. в бухтах г. Севастополя — Карантинной и Александровской. В работе были проанализированы: ставрида *Trachurus mediterraneus*, спикара *Spicara flexuosa*,

зеленушка *Symphodus tinca*, ласкирь *Diplodus annularis*, султанка *Mullus barbatus putniks*, морской налим *Gaidropsarus mediterraneus*, морской ёрш *Scorpaena porcus*. У ставриды максимальная концентрация ртути обнаружена зимой, в то время как в период с весны до осени её значения были ниже и имели близкие показатели. В тканях спикары содержание ртути практически не отличалось во все сезоны. Для ерша установлены два пика повышения концентрации ртути — весной и осенью [45]. У ставриды размер и масса рыб, взятых для анализа, была ниже зимой, чем в остальные сезоны, что может быть связано с подходом к береговой зоне более молодых экземпляров. В то же время индекс печени и упитанность в этот период у ставриды были высокие, так как с осени этот вид начинает нагуливаться, интенсивно питаться, тем самым накапливая запасные питательные вещества, в том числе большое количество жира для зимовки [42; 98]. Это, по-видимому, объясняет высокое содержание ртути, так как Hg обладает липофильными свойствами [12].

У большинства видов содержание ртути выше в тканях рыб из б. Карантинная, что может быть связано с тем, что здесь находятся несколько точек сброса хозяйственно-бытовых сточных вод (ХБСВ), а также ливневый выпуск. Несмотря на то, что при анализе содержания тяжелых металлов в воде бухт Мартынова (примыкает к Александровской) и Карантинной, превышений ПДК ртути ($0,0001 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) отмечено не было, накопление этого элемента в тканях рыб наблюдается. Так, например, в период исследований содержания тяжелых металлов в тканях морского ерша, проведенных в 2002–2003 гг., концентрация ртути у рыб из б. Карантинная составляла $0,09 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, а в б. Мартынова $0,06 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ сырой массы (данные ГП «Крымский региональный научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации», г. Симферополь, [43]). Аналогичная картина получена и при исследовании содержания меди у бычка-мартовика и морского налима — уровень этого тяжелого металла в мышцах рыб из б. Карантинной превышал таковой у особей из б. Мартынова [31].

Заключение по 1 главе. Анализируя литературные данные, можно выделить несколько проблем, которые пока не удалось разрешить. Во-первых, экологическое нормирование воздействия химических токсикантов на морскую среду осуществляется, главным образом, 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. Во-вторых, 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. Дальнейшее развитие данной методологии будет способствовать расширению научно-методической базы экологического нормирования качества морской среды в отношении ртути.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты и районы исследования

Объектами исследования служили морская вода, взвешенное вещество морской воды, культуры морских одноклеточных водорослей: *Chlorella vulgaris* Beijer., *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin, *Dunaliella salina* Teod., *Platymonas viridis* Rouch., многоклеточная водоросль *Ulva rigida*, донные осадки Чёрного моря.

Часть проб воды для исследования отобраны 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) в период 2016–2024 гг. Карта отбора проб выполнена с помощью программы «Гидролог» [105] (рисунок 2.1).

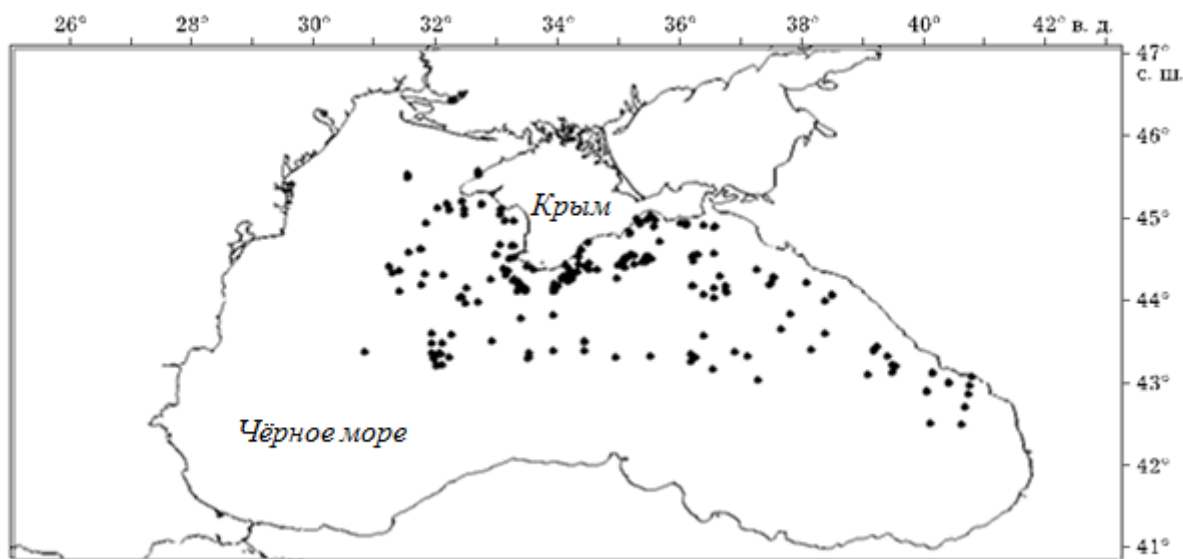


Рисунок 2.1 — Карта отбора проб воды и взвешенного вещества в Чёрном море

Морскую воду и колонки донных отложений также отбирали в Севастопольской бухте (рисунок 2.2).

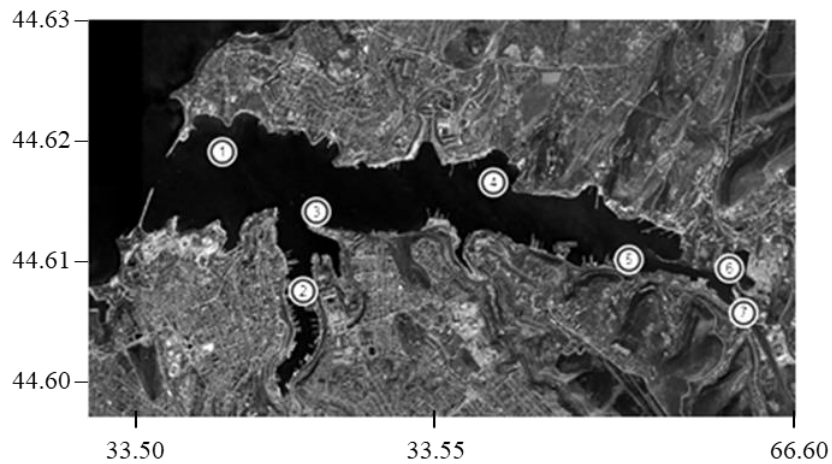


Рисунок 2.2 — Карта станций отбора проб воды и колонок донных осадков в акватории Севастопольской бухты

Ершей отлавливали в Карантинной, Стрелецкой, Круглой и Балаклавской бухтах (рисунок 2.3).

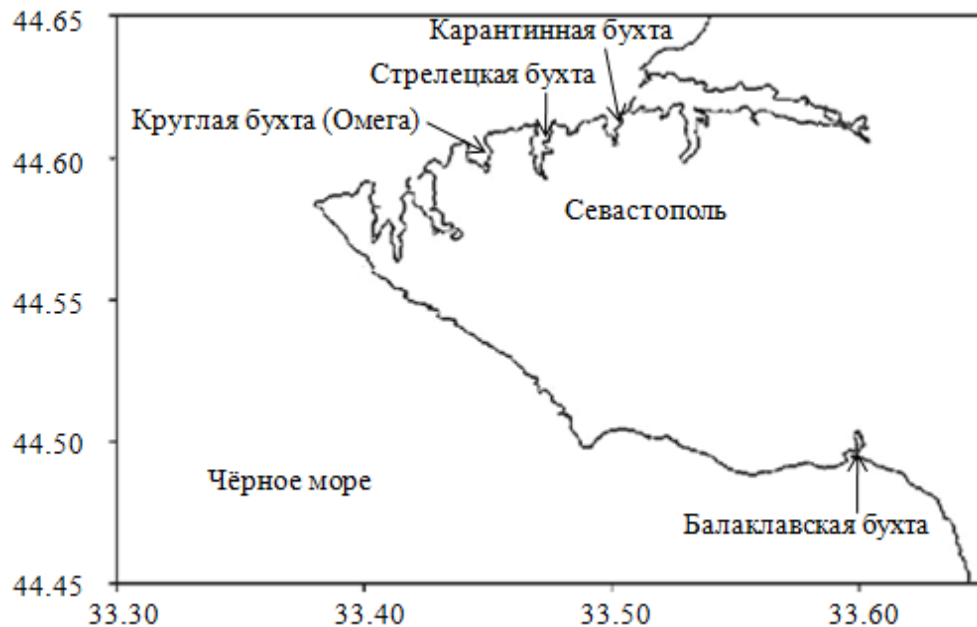


Рисунок 2.3 — Карта районов отлова ершей (*S. porcus*)

Для реализации концепции устойчивого развития в отношении ртути и разработки методов нормирования предельно допустимых потоков, были изучены биогеохимические характеристики ртути на примере акватории г. Ялта.

Рекреационная зона города Ялта расположена на юго-западном побережье Ялтинского залива (Крым, Чёрное море) (рисунок 2.4). К северу от неё находятся пристань для яхт, причалы для каботажных судов обслуживания туристических маршрутов и морской порт. С востока и с запада с ней граничит открытая часть Чёрного моря.



Рисунок 2.4 — 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 [22]

Для оценки загрязнения пресной воды устья реки и морской воды акватории города Ялта отбирали воду с помощью 10-литрового батометра и грунт — гравитационным трубчатым пробоотборником. Для геохронологического анализа колонки грунта отобраны на станциях 5 и 6. Ст. 6 располагалась вне полигона, и материалы исследований на ней использовали для сравнительных целей. Характеристика заборных работ приведена в таблица 2.1.

Таблица 2.1 — Даты, координаты и глубина станций отбора проб воды и донных отложений в Ялтинском заливе [22]

№ станции	Дата	Координаты		Глубина, м
		N	E	
1	19.07.2019	44°29.2234'	34°10.9130'	35
2	19.07.2019	44°29.1806'	34°10.9530'	37
3	19.07.2019	44°28.6701'	34°10.3051'	40
4	19.04.2017	44°29.3294'	34°09.8040'	1
	28.06.2017			
	19.07.2019			
	22.06.2020			
5	19.07.2019	44°28.4208'	34°10.0072'	41
6	15.10.2020	44°28.565'	34°11.512'	58

Количество проб с учётом повторных измерений представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — 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 tricornutum</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

2.2 Методики определения ртути

2.2.1 Пробоподготовка объектов для определения Hg

2.2.1.1 Морская вода

В ходе экспедиционных работ, производился отбор проб поверхностной воды для определения в них ртути. Пробы для анализа на приборе «Хиранума-1» (Hiranuma Sanguo Co.Ltd, Япония) подготавливали следующим образом: в склянку с фильтратом добавляли при помешивании раствор перманганата калия и серную кислоту в количестве, обеспечивающем полное окисление ртути в двухвалентный ион и разрушение примесей (KMnO_4 — от 5 мл по каплям, и 5мл 9 М H_2SO_4). Пробу оставляли на 5 мин. Для удаления избытка перманганата калия к пробе добавляли не менее 5 мл гидроксиламина гидрохлорида ($(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ концентрации 15 г·л⁻¹).

2.2.1.2 Взвешенное вещество и донные осадки морской воды

Все пробы воды разделяли путём фильтрации через предварительно взвешенные нуклеопоровые фильтры с диаметром пор 0,45 мкм на две части: фильтрат и взвесь на фильтрах, с помощью вакуумного насоса при 0,4 атм (рисунок 2.5). Согласно литературным данным, максимальная величина вакуумного разрежения при фильтрации воды, когда ещё значительно не проявляется разрушение фитопланктона и материала фильтра, составляет 0,40 кг·см⁻² [57; 58]. Далее взвесь высушивалась в естественных условиях и снова взвешивалась на микроаналитических весах «Sartorius» с погрешностью измерения 0,1 мг, и по разнице масс фильтров после и до фильтрации вычислялась сухая масса взвешенного вещества. В фильтрате проводился анализ растворённой формы ртути (нг·л⁻¹), а на фильтрах – взвешенной (нг·л⁻¹).

Фильтр с сухой взвесью подвергался деструкции смесью кислот (10 мл 9 М H_2SO_4 и 5 мл HNO_3 на пробу). Далее пробы нагревали при температуре 60°C, потом охлаждали и добавляли при помешивании раствор KMnO_4 в количестве, обеспечивающем полное окисление исследуемого образца (от 15 до 20 мл раствора

концентрации $50 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$). Раствор должен приобрести коричневую окраску. Через 10–15 минут пробы фильтровали. Далее к пробе добавляли до 5 мл раствора гидросиламина гидрохлорида концентрации $15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ (раствор должен стать совершенно прозрачным). Для проведения атомно-абсорбционного анализа к 100 мл отфильтрованного образца добавляли разбавленную серную кислоту (1:1 по объему с H_2O) в объеме 5 мл.

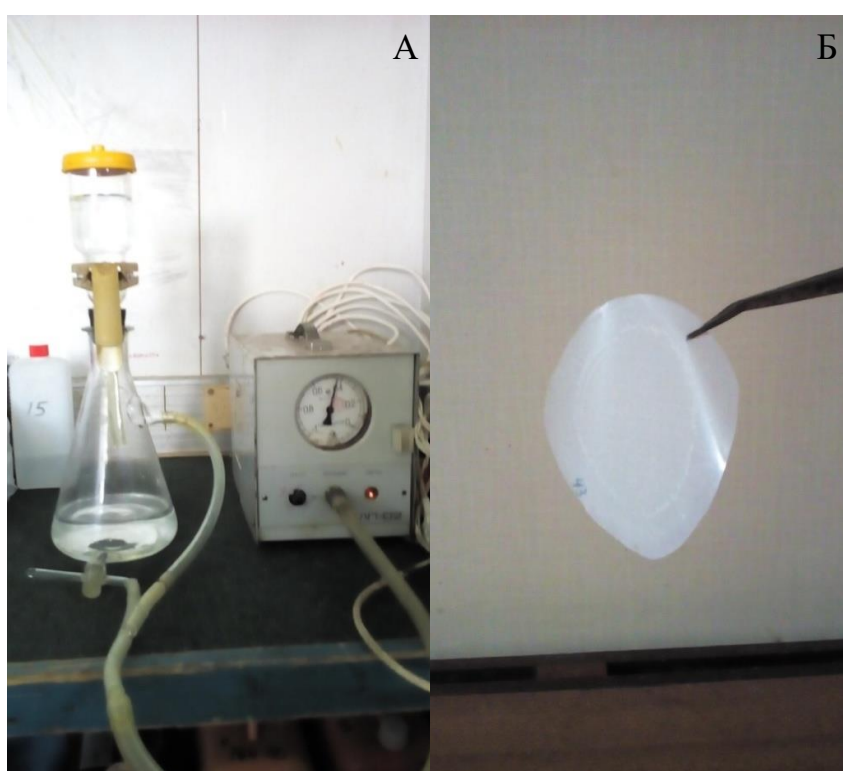


Рисунок 2.5 А — Вакуумный насос и фильтрационная установка. Б — Нуклеопоровый (ядерный) фильтр с размером пор $0,45 \text{ мкм}$

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 б. Голландия и б. Инкерманской (рисунок 2.2). Также были отобраны керны донных осадков в 2020 г. в месте впадения реки Чёрной в Севастопольскую бухту и акватории г. Ялта.

Керны донных осадков разделяли в лабораторных условиях при помощи поршневого экструдера на горизонтальные слои толщиной 1 см. Пробоподготовку донных осадков для определения Hg проводили аналогично подготовке взвешенного вещества.

Контроль правильности результатов анализа взвешенного вещества и донных отложений осуществляли с помощью государственных стандартных образцов состава дерновоподзолистой супесчаной почвы СДПС-1, 2.

2.2.1.3 Органы *Scorpaena porcus*

Материалом для исследования послужили мышцы, печень и жабры рыб вида: *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758. Рыбу отлавливали в таких бухтах Севастополя, как: Карантинная, Стрелецкая, Круглая (Омега) и Балаклавская, в ноябре-декабре 2019 г. (рисунок 2.3).

У предварительно взвешенных особей, измеряли общую (TL) и стандартную (SL) длину, определяли пол и стадию зрелости гонад. Возраст анализировали по отолитам. Гонады *Scorpaena porcus* находились на II стадии зрелости. Далее проводили отбор и пробоподготовку органов для изучения содержания в них ртути в соответствии с ГОСТ 26927-86 (П. 3. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в рыбе, морских млекопитающих, морских беспозвоночных и продуктов их переработки) [13].

В подготовку проб включено разложение пробы смесью кислот (10 мл $\frac{1}{2}$ H₂SO₄ и 5 мл HNO₃) и термическая обработка. Рыб препарировали, выделяя печень и жабры. Всего было приготовлено 258 пробы (по 86 проб печени, жабр и частей мышц). Пробоподготовку проводили в соответствии с ГОСТ 26927-86 [13]. Максимальный вес образца не превышал 3 г. Концентрация содержания ртути в проанализированных пробах указана в нг на 1 г сырого веса.

2.2.2 Атомно-абсорбционный метод холодного пара

Концентрацию ртути в пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии (метод холодного пара (МХП-ААС)) с использованием ртутного анализатора «Хиранума-1». Для обработки проб использовали методики, соответствующие атомно-абсорбционному методу определения ртути [13; 122; 124]. Метод ААС основан на окислении ртути, содержащейся в пробе, в двухвалентный ион в кислой среде, восстановлении её в металлическую форму и определении атомно-абсорбционным спектрофотометром. Основные стадии: восстановление до летучей атомарной ртути; аэрация – атомарная ртуть переводится в газовую фазу потоком инертного газа или воздуха, барбатируемого через анализируемую жидкость; детектирование – пары восстановленной ртути с потоком газа-носителя поступают в оптическое устройство, где измеряют их концентрацию.

Анализатор «Хиранума-1» работает по следующей схеме (рисунок 2.6). Пробу объёмом 100 мл помещают в реакционный сосуд (колбу) и добавляют восстановитель (SnCl_2). Переключатель прибора ставится в режим «циркуляция», при этом воздух нагнетается в колбу пневматическим насосом, чтобы испарить ртуть и дать ей возможность циркулировать по всей системе. При включении переключателя в вышеуказанный режим, происходит «барботирование» пробы и ртуть переводится в газовое состояние. Затем пары ртути попадают из реакционного сосуда в охладитель. Охлаждённые пары воды конденсируются и собираются в ловушке охладителя. Далее, пары ртути, очищенные от воды, попадают в газовую камеру, которая прогревается и за счёт этого ртуть не оседает на её стенках. Когда свет в 253,7 nm от ртутной лампы низкого давления проходит через газовую камеру, он поглощается соразмерно концентрации ртути. Поглощенный свет обнаруживается при помощи электровакуумного элемента, чтобы превратить его в электрический сигнал, который является результатом поглощения вследствие преобразования. При завершении измерений,

переключатель ставят в режим «выброс» и пары ртути выводятся из циркуляционной системы в поглотительный раствор, содержащий KMnO_4 .

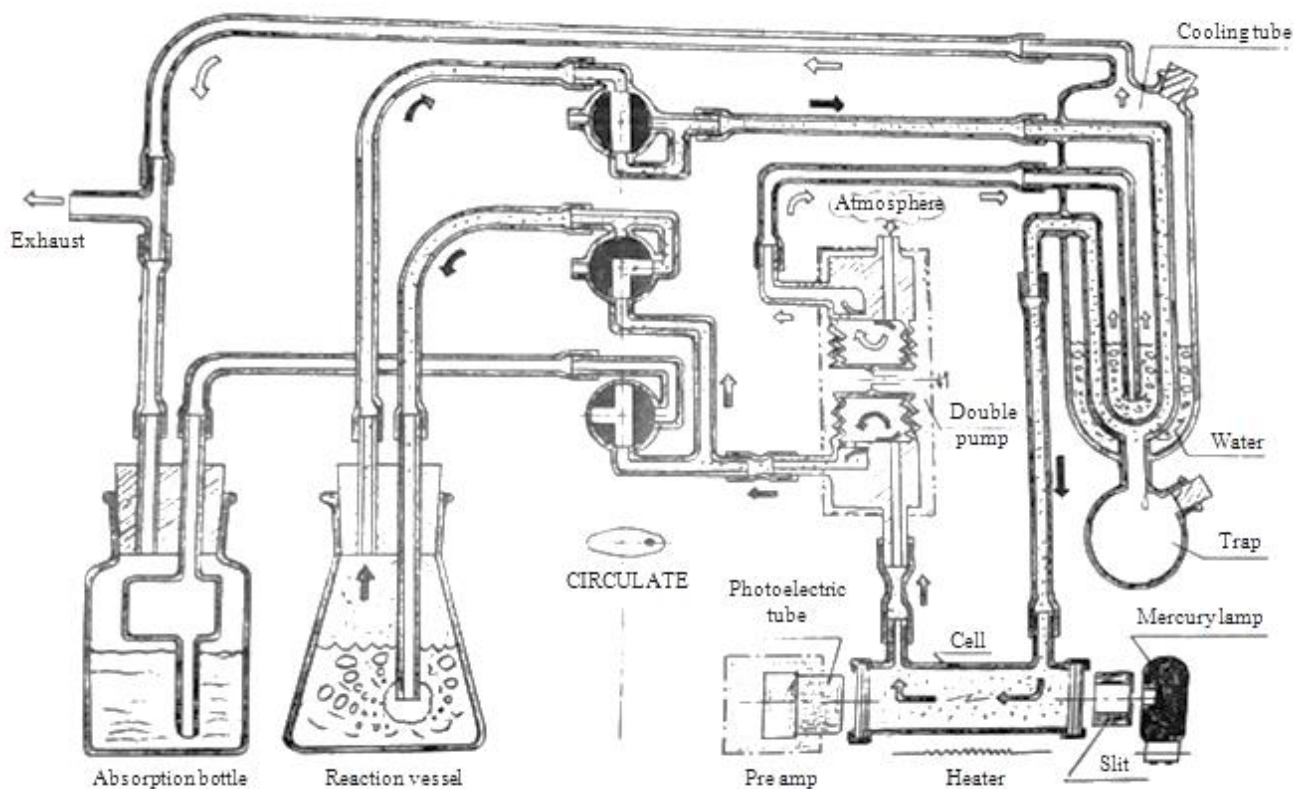


Рисунок 2.6 — Схема циркуляции паров ртути в анализаторе «Хиранума-1» [124]

Для калибровки прибора использовались аттестационные стандартные образцы раствора ионов ртути (II) ГСО7879-2001. Анализ серии градуировочных растворов с концентрацией ртути 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 $\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ (по 10 повторов каждая) показал, что относительная погрешность измерений на анализаторе «Хиранума-1» не превышала 2 % по серии градуировочных растворов с дистиллированной водой. Для оценки влияния матрицы использовали метод стандартных добавок при разных диапазонах концентраций ртути. По измеренным концентрациям ртути в морской воде с добавками ртути в диапазоне от 0 до 100 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$, нами получена относительная погрешность, составившая 6,8 %. При этом предел обнаружения, определенный по градуировочному графику, составил 2,7 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$. Среднюю относительную ошибку

для концентрации взвешенной формы ртути ($\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$) определяли с учётом относительных погрешностей концентраций ртути и взвешенного вещества. Её значение составило 24 %. Чувствительность анализатора «Хиранума-1» — 0,01 мкг. Контроль правильности результатов анализа взвешенного вещества и донных отложений осуществляли с помощью государственных стандартных образцов состава дерновоподзолистой супесчаной почвы СДПС-1, 2.

2.3 Исследования воздействия ртути на микро- и макроводоросли

2.3.1 Проточная лазерная цитометрия и микроскопия

Для экспериментов по исследованию влияния токсичности ртути на морские организмы, что особенно важно для решения задач биологического тестирования качества морской среды, использовали одноклеточные и многоклеточные водоросли.

В работе использовали монокультуры морских и пресноводных одноклеточных водорослей: *Chlorella vulgaris* Beijer., *Phaeodactylum tricorutum* Bohlin — мелкогабаритные и *Dunaliella salina* Teod., *Platymonas viridis* Rouch — более крупные (рисунок 2.7), выращенных на питательной среде Уолна (Coutteau, 1996) при температуре 18 –20 °С и постоянном освещении 5 тыс. люкс. Культуры были любезно предоставлены сотрудниками отдела биотехнологии и фиторесурсов (А.Б. Боровков) и отдела аквакультуры и морской фармакологии (Т.В. Рауэн) ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН» г. Севастополя. Поставлено восемь 3-х суточных экспериментов, более 500 измерений. Нами исследовались изменения численности, размеров клеток, а также внутриклеточное содержание пигментов. Часть цитометрических исследований параллельно контролировалась микроскопически.

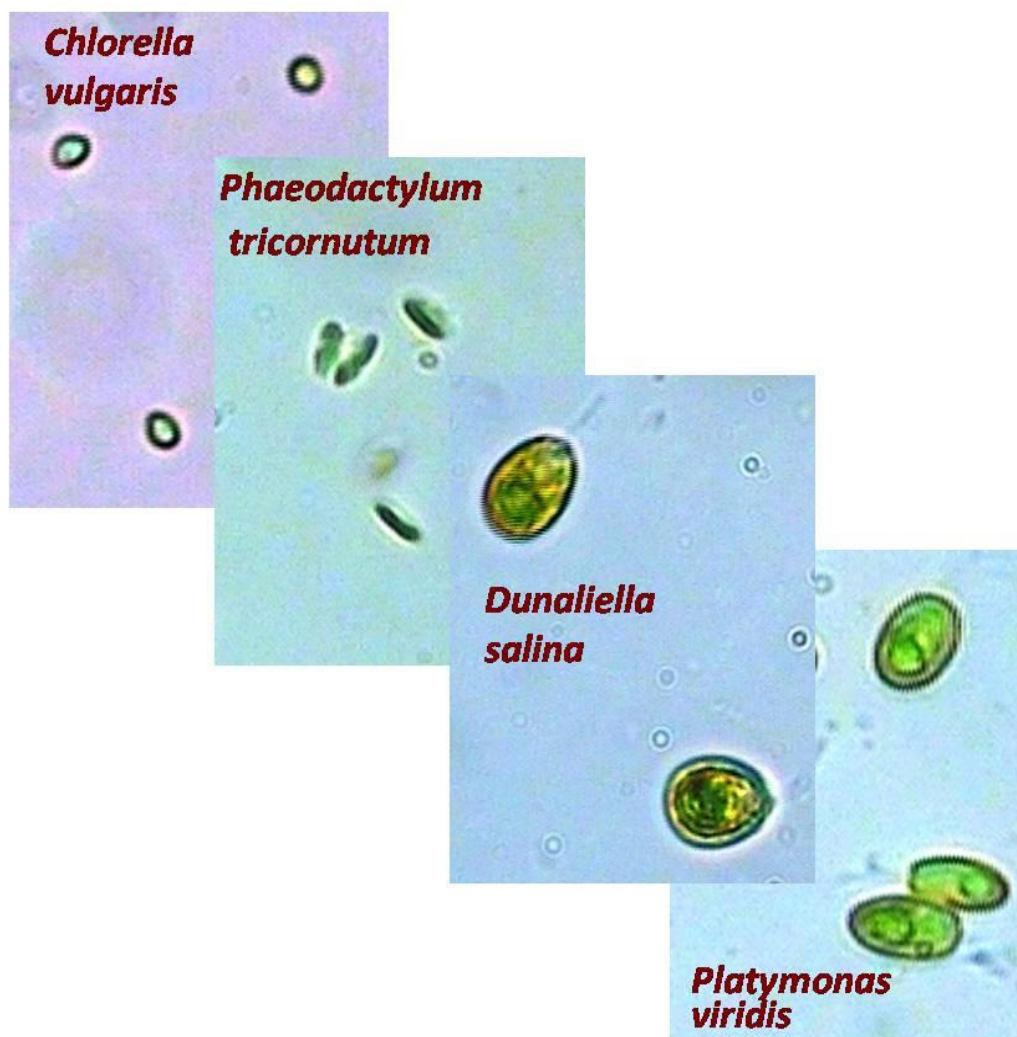


Рисунок 2.7 — Одноклеточные водоросли, использованные для изучения токсического воздействия ртути (ув. 400^x (Nikon Eclipse TS100))

Для изучения динамики численности и пигментного состава одноклеточных водорослей в условиях токсического воздействия был использован современный высокопроизводительный проточный цитометр Cytomics FC 500 (Beckman Coulter, США) (рисунок 2.8), принадлежащий Центру коллективного пользования ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН».



Рисунок 2.8 — Система проточной цитометрии Cytomics FC 500 (Beckman Coulter, США)

Общую численность клеток микроводорослей определяли в неокрашенных пробах с помощью гейтинга популяции клеток на 2-параметрических цитограммах прямого светорассеивания (FS) и автофлуоресценции в красной области спектра (FL4, 675 нм) на безразмерных логарифмических шкалах. Концентрацию клеток микроводорослей рассчитывали по скорости протока пробы 60 мкл мин^{-1} , времени счёта 360 с. и количеству клеток, зарегистрированных в этот промежуток времени (минимум 3000 кл.). Контроль качества измерений проводили с помощью калибровочных флуоросфер Flow-Check™ (Beckman Coulter) с известной концентрацией в пробе. Калибровку цитометрических измерений размеров клеток по каналу FS проводили с помощью разноразмерных (0,2–10 мкм) флуоресцентных микросфер (Beckman Coulter, Molecular Probes, США). Размеры клеток (L, мкм) рассчитывали на основе данных канала FS как величину «диаметра эквивалентной сферы» (ДЭС), объём которой равен объёму клетки независимо от её морфологии. Обработку цитометрических данных проводили с помощью программного обеспечения Flowing Software v. 2.5.0 (Perttu Terho, Turku Centre for Biotechnology, University of Turku, Finland, www.flowingsoftware.com).

Часть проб была параллельно исследована с помощью инвертированного микроскопа (Nikon Eclipse TS 100-F увеличение 400x) (рисунок 2.9). По

микрофотографиям с помощью программного обеспечения ImageJ были проведены линейные измерения клеток и рассчитан их объем.



Рисунок 2.9 — Микроскоп Nikon EclipseTS 100-F

2.3.2 Радиоуглеродный метод

Для получения оценок воздействия ртути на фотосинтез микрофитов была использована процедура определения первичной продукции (ПП) фитопланктона радиоуглеродным методом, являющимся одним из основных в современной гидробиологии. Его принцип основан на допущении, что внесённый в склянки меченый углерод (обычно в форме $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ или $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$), включается в процессы фотосинтеза органического вещества (ОВ) с той же скоростью, как и стабильный изотоп углерода (^{12}C). Определения ПП радиоуглеродным методом осуществляется по стандартной схеме: отбор проб воды, добавление изотопа в склянки с водою, экспозиция, фильтрация и определение радиоактивности воды и фильтров с осаждённым сестоном. Радиоуглеродной методикой «в модификации склянок» рекомендуется: одновременно со «светлыми» склянками в тех же условиях экспонировать пробы в «тёмных» склянках и при расчёте продукции за величину фотосинтеза принимается разность между фиксацией углекислоты в «светлой» и «тёмной» склянках. В наших экспериментах с радиоактивной меткой (^{14}C) роль склянок выполняли прозрачные 67-миллилитровые пластиковые

флаконы, более устойчивые по сравнению со стеклом к ударному воздействию, что является весьма актуальным для условий близких *in situ*.

Для исследования влияния разных добавок ртути (в виде HgCl_2) на скорость и уровень аккумуляции радиоуглерода (^{14}C) микро- и макрофитов использовали: природную взвесь поверхностной воды, содержащую биотический компонент (микроводоросли), продуцирующий в процессе фотосинтеза первичное органическое вещество (ОВ), а также — многолетнюю зелёную водоросль *Ulva rigida* C. Agardh.

Сначала был проведён предварительный эксперимент в условиях *in situ* методом «тёмных и светлых склянок» для оценки воздействия добавок ртути на процесс аккумуляции ^{14}C биотическим компонентом взвеси в пробах поверхностной воды (рисунок 2.10 А). Склянки с пробами воды и внесённым радиоуглеродом возвращались в точку их отбора на 5-часовую дневную экспозицию (рисунок 2.10 Б).



Рисунок 2.10 — Бухта у лабораторного корпуса ИнБЮМ (А) и место, где экспонировались *in situ* «светлые» и «тёмные» (в светонепроницаемом мешочке) склянки (Б — 44°36.944' с.ш., 33°30.183' в.д.)

Для наблюдения за активностью живого компонента взвеси (микрофитов) в отношении его ассимиляции ^{14}C на фоне сорбционного процесса нами также инкубировались светлые и тёмные флаконы с добавками ингибитора жизненных

процессов в виде насыщенного раствора сулемы в количестве 1 мл HgCl_2 на 1 л воды. При этом концентрация ртути в воде будет составлять $48,7 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [35]. Данная величина использована нами как исходная при расчётах различных добавок сулемы в экспериментальные аквариумы с внесённым радиоуглеродом.

Скорость продуцирования органического вещества фитопланктоном рассчитывали по формуле:

$$C_{\phi} = C_K \cdot \frac{r}{R}, \quad (1)$$

где C_{ϕ} — величина фотосинтеза за время экспозиции, $\text{мгС} \cdot \text{л}^{-1}$; C_K — общее количество углерода во всех формах углекислоты в воде (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), $\text{мгС} \cdot \text{л}^{-1}$; r — радиоактивность, приобретённая фитопланктоном за время экспозиции; R — радиоактивность, внесённая в опытные склянки, измеренная при тех же условиях, что и r , и выраженная в тех же единицах [51]. Для расчёта первичной продукции микрофитов использовали значение C_K , равное $36 \text{ мгС} \cdot \text{л}^{-1}$, при этом исходная радиоактивность ^{14}C в склянках (R) составляла $50 \text{ кБк} \cdot \text{л}^{-1}$, а относительная погрешность определения ПП — 18 % [21].

Радиометрические измерения ^{14}C в аликвотах воды из инкубируемых склянок и во взвеси, осаждаемой на мембранных фильтрах «Sartorius» с размером пор 0,2–0,3 мкм, проводили в 20-миллилитровых стеклянных флаконах (виалах) на жидкостно-сцинтилляционном бета-спектрометре «1219 — RackBeta» с использованием сцинтилляционной жидкости «OptiPhase — II» и периодическим контролем работы прибора по прилагаемому ^{14}C -стандарту. Аналогично радиометрировали круглые фрагменты ульвы, предварительно перед экспериментом вырезанные из середины её талломов с помощью высечки диаметром 20 мм [21; 69].

Аналогичный эксперимент проводили с пробами воды и с талломами ульвы, отобранными в бухте Круглая (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 — Пирс у бывшего госпиталя ВМСУ в бухте Круглая (А), и место отбора с него проб воды и ульвы для проведения экспериментов по исследованию влияния добавок ртути на автотрофные процессы (Б — 44° 36.095' с.ш., 33° 26.452' в.д.))

2.3.3 Оценка влияния ртути на ульву по биологическим показателям

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 [33; 135]. Выбор объекта исследования обусловлен широким распространением ульвы в прибрежных районах Чёрного моря и ее способностью произрастать в загрязненной водной среде, являясь представителем мезосапробных и эврибионтных организмов [33]. Кроме того, ульва обладает морфологическим строением, которое позволяет использовать в эксперименте метод фрагментов [91].

Талломы ульвы отбирали в прибрежной зоне в искусственной бухте у радиобиологического корпуса ИнБЮМ на глубине 0,5–2 м и в Мартыновой бухте на глубине 0,3–0,5 м в период с мая по июль 2013 г. Перед началом эксперимента водоросли адаптировали в течение суток к лабораторным условиям (рисунок 2.8 —

А). Талломы водоросли промывали фильтрованной морской водой и вырезали фрагменты круглой формы диаметром 15 или 20 мм (рисунок 2.8 — Б). Образцы водоросли, после обсушивания промокаанием фильтровальной бумагой, взвешивали и помещали в цилиндрические аквариумы или конические колбы с морской водой с разной концентрацией ртути, и закрывали стеклянными крышками. В июле при высокой температуре воздуха колбы погружали в большой аквариум с водой для поддержания температуры в водной среде опытных сосудов на уровне 24–26°C.

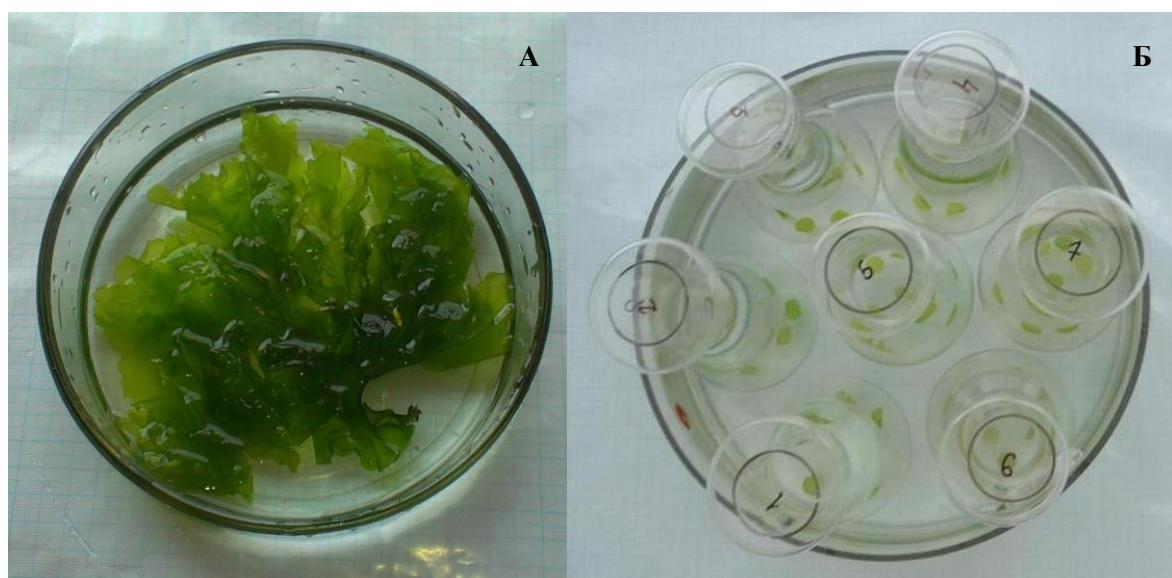


Рисунок 2.12 — Зелёная многоклеточная водоросль *Ulva rigida* C. Agardh (А); Фрагменты *Ulva rigida* C. Agardh (Б)

Для создания более высоких концентраций ртути в морскую воду вносили различное количество сулемы (HgCl_2). В каждом последующем аквариуме, согласно общепринятой методике токсикологических исследований [6; 96], концентрацию ртути увеличивали в 2,5 затем 10 раз, при этом максимальная концентрация ртути составляла $7,7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ в первом эксперименте и $0,7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ во

втором и третьем экспериментах. Весь диапазон исследованных концентраций представлен в таблица 2.3. Длительность экспериментов составляла 3–13 суток.

Таблица 2.3 — Концентрация ртути в морской воде в экспериментах с ульвой

Номер аквариума	Концентрация ртути в воде, нг·л ⁻¹			Добавка ртути в форме сулемы, нг·л ⁻¹
	I серия экспериментов	II серия экспериментов	III серия экспериментов	
1	80	80	80	0
2	160	160	160	80
3	850	850	850	770
4	1520	1520	1520	1440
5	7780	7780	7780	7700
6	77080	77080	77080	77000
7	770080	770080	770080	770000
8	7700080	-	-	7700000

Для определения прироста биомассы водорослей ее фрагменты периодически взвешивали на аналитических весах. В каждой временной точке взвешивали 7–10 фрагментов ульвы, определяли среднее значение массы фрагмента, среднее стандартное отклонение составляло 20%. Прирост биомассы (Δm , мг) рассчитывали по формуле:

$$\Delta m = m_i - m_0, \quad (2)$$

где m_0 — средняя масса фрагментов ульвы в первые сутки эксперимента, мг;
 m_i — средняя масса фрагментов ульвы в последующие i -тые сутки эксперимента, мг.

В ходе экспериментов проводили визуальные наблюдения за физиологическим состоянием ульвы по изменению ее окраски, обусловленной

содержанием хлорофилла в клетках водоросли, а гибель фрагмента водоросли определяли по полному его обесцвечиванию.

Также проводили инструментальное наблюдение за физиологическим состоянием образцов водоросли с помощью инвертированного микроскопа Nikon Eclipse TS 100-F, наблюдая за изменением пигментной системы водорослей по их окраске образцов. Наблюдения фиксировали с помощью фотосъёмки исследуемых образцов макроводорослей.

Для определения токсического действия ртути использовали результаты экспериментов по выживаемости образцов водоросли (L , %) рассчитанной по формуле:

$$L = \frac{N_i}{N_0} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где N_0 — исходное количество образцов ульвы, экз;

N_i — количество живых образцов ульвы на i -тые сутки эксперимента, экз.

Эквидозиметрическую оценку воздействия ртути на ульву производили с использованием литературных данных по поражающему действию ионизирующего излучения на водоросли [64; 66; 154]. Экологический Грей-эквивалент ртути, выраженный в $\Gamma \cdot \text{мкМНг}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$ определяли, как отношение величины дозы ионизирующей радиации и молярной концентрации ртути, оказывавших летальный эффект на водоросли [64; 66; 67; 89; 118].

2.4 Методы расчёта и обработки данных

2.4.1 Расчёт коэффициента накопления и пула ртути во взвешенном веществе

Концентрация ртути в воде (C_w) определялась на литр ($\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$), а во взвешенном веществе — на литр и в пересчёте на сухую массу ($\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$).

Коэффициенты накопления ртути взвешенным веществом вычисляли по уравнению [65]:

$$K_{H_{\text{ВЗВ}}} = \frac{1000 \cdot C_{\text{ВЗВ}}}{C_w}, \quad (4)$$

Пул ртути во взвеси (процент извлечения ртути взвешенным веществом из водной среды) рассчитывался по формуле [19; 68]:

$$П_{\text{ВЗВ}} = \frac{m_{\text{уд}K_{H_{\text{ВЗВ}}}} \cdot 100}{m_{\text{уд}K_{H_{\text{ВЗВ}}}} + 1} (\%), \quad (5)$$

где: $m_{\text{уд}}$ — удельная масса сухой взвеси морской воды в частях на 1 млн. (например, $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$ или $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Формулы (4) и (5) функционально связаны. Так, согласно работе Г. Г. Поликарпова, по формуле 5 был рассчитан процентный пул ртути во взвеси. В основе данной формулы находится выражение для расчета коэффициента накопления (K_H) радиоизотопа (или химического элемента), характеризующего способность водного организма (гидробионта) накапливать радиоактивные вещества – как отношение его радиоактивности к радиоактивности водной среды:

$$K_H = C_1/C_2, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 — концентрация радиоизотопа в гидробионте и в водной среде соответственно [стр. 35 – 68].

Если исходить из процентного распределения элемента между гидробионтами и водной средой, то выражение (6) можно переписать так:

$$K_H = C_1(1/C_2) = (A_1/P_1)(P_2/A_2), \quad (7)$$

где P_1 и P_2 — вес соответственно организмов и воды; A_1 и A_2 — активность в организмах и среде в процентах, при $A_1 + A_2 = 100\%$.

Тогда $K_n P_1 A_2 = A_1 P_2$ или $A_1 P_2 = K_n P_1 (100 - A_1)$,
или $A_1 (P_2 + K_n P_1) = K_n P_1 \cdot 100$, или $A_1 = (K_n P_1 \cdot 100) / (P_2 + K_n P_1)$,
или $A_1 = K_n \cdot 100 / (K_n + P_2 / P_1)$.

Отсюда $A_1 = K_n / (K_n + P) \cdot 100\%$, где $P = P_2 / P_1$ [стр. 37 – 68].

Выражение для вычисления A_1 можно преобразовать к виду [стр. 37 – 68]:

$$A_1 = \frac{K_n}{K_n + \frac{1}{10^{-6}B}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где K_n — коэффициент накопления радионуклида; P_1 и P_2 — вес соответственно организмов и воды; $10^{-6}B$ — концентрация организмов в водной среде в частях на 1 млн., т.е. биомасса (например, $г \cdot м^{-3}$ или $мг \cdot л^{-1}$).

С помощью соотношения (8) можно рассчитать зависимость процента извлечения радионуклидов A_1 гидробионтами из водной среды от коэффициентов накопления и биомассы $10^{-6}B$ [стр. 171 – 68].

Поэтому, следуя приведенным формулам (6–7), используемых в морской радиоэкологии, для расчета процента извлечения ртути взвешенным веществом или процентного пула взвешенной формы ртути в водной среде, содержащей взвешенную и растворенную формы ртути и в сумме составляющих 100% (согласно: $A_1 + A_2 = 100\%$), представим определяемые нами параметры для ртути применительно к выражению (8), которое тождественно преобразовывается в выражение (5). Действительно, если взвешенное вещество, в отношении формул (6–8), играет роль гидробионта, тогда: $m_{взв}$ — аналог P_1 , m_w — аналог P_2 , где масса взвеси ($m_{взв}$, г(сух)), содержащаяся в $1 м^3$ воды, и масса $1 м^3$ воды ($m_w = 10^6$ г) соответственно отождествлены с их весом (по формуле: $P = m \cdot g$, где g — ускорение свободного падения ($g = 9,8 м \cdot с^{-2}$)). Отсюда, величина $M_{уд} = m_{взв} / m_w$ — является

аналогом параметра «В» в формуле (8), а величина $m_{уд} = 10^{-6} \cdot M_{уд}$ – концентрация взвеси или удельная масса сухой взвеси морской воды в частях на 1 млн ($\Gamma \cdot \text{м}^{-3}$ или $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Параметр $C_{взв}$ ($\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$) – концентрация взвешенной формы ртути (в $\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$), содержащаяся в ед. объема воды, например в 1 л: $C_{взв}$ ($\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$) = $Q_{взв} / V_w$, где $Q_{взв}$ (нг) – количество взвешенной формы ртути (в нг), а V_w – объем воды (в литрах).

Соответственно $C_{взв}$ ($\text{нг} \cdot \Gamma^{-1}(\text{сух})$) – удельная концентрация взвешенной формы ртути в $\text{нг} \cdot \Gamma^{-1}$ сухой массы: $C_{взв}$ ($\text{нг} \cdot \Gamma^{-1}(\text{сух})$) = $Q_{взв} / m_{взв}$, где $m_{взв}$ ($\Gamma(\text{сух})$) – сухая масса взвешенного вещества, осажденного на фильтре во время процедуры фильтрации воды и содержащего $Q_{взв}$ (нг) взвешенной формы ртути.

C_w ($\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$) – концентрация растворенной формы ртути (в $\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$), содержащейся в ед. объема воды, например, в 1 л: C_w ($\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$) = Q_w / V_w , где Q_w (нг) – количество растворенной формы ртути (в нг).

Тогда, согласно формуле (4) имеем: $K_{Н_{взв}} = C_{взв} / C_w$,

а согласно формулам (6 и 7): $K_{Н_{взв}} = (Q_{взв} / m_{взв})(m_w / Q_w)$,

где $Q_{взв}$ – аналог A_1 , Q_w – аналог A_2 и $Q_{взв} + Q_w = 100 \%$.

Отсюда согласно формуле (8) процентный пул ртути во взвеси:

$$\begin{aligned} \Pi_{взв} (\%) &= Q_{взв} (\%) = K_{Н_{взв}} / (K_{Н_{взв}} + 1 / (10^{-6}B)) \cdot 100 = \\ &= K_{Н_{взв}} / (K_{Н_{взв}} + 1 / (10^{-6}P_1 / P_2)) \cdot 100 = \\ &= K_{Н_{взв}} / (K_{Н_{взв}} + 1 / (10^{-6}m_{взв} / m_w)) \cdot 100 = \\ &= K_{Н_{взв}} / (K_{Н_{взв}} + 1 / 10^{-6}M_{уд}) \cdot 100 = \\ &= 10^{-6}M_{уд}K_{Н_{взв}} / (10^{-6}M_{уд}K_{Н_{взв}} + 1) \cdot 100 = \\ &= (m_{уд}K_{Н_{взв}}) / (m_{уд}K_{Н_{взв}} + 1) \cdot 100, \text{ а это и есть формула (5).} \end{aligned}$$

С другой стороны, поскольку пул общей формы ртути в морской воде равен сумме пулов взвешенной и растворённой ртути в единице объёма воды (1 л) и равен 100 % ($Q_{взв} + Q_w = 100 \%$), то (если $C_{взв}$ выражать в $\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$, как и C_w) процентный пул взвешенной формы ртути ($\Pi_{взв}$) вычисляется гораздо проще и быстрее, согласно тождественным преобразованиям:

$$P_{\text{ВЗВ}} (\%) = Q_{\text{ВЗВ}} (\%) = Q_{\text{ВЗВ}} / (Q_{\text{ВЗВ}} + Q_{\text{w}}) \cdot 100 = C_{\text{ВЗВ}} / (C_{\text{ВЗВ}} + C_{\text{w}}) \cdot 100,$$

т.е. как отношение значений концентраций взвешенной формы ртути к общей (содержащей взвешенную и растворённую), выраженных в $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$, так как $Q_{\text{ВЗВ}} = C_{\text{ВЗВ}} V_{\text{w}}$ и $Q_{\text{w}} = C_{\text{w}} V_{\text{w}}$.

2.4.2 Расчёт седиментационных потоков ртути в донные отложения

Для выполнения данной работы необходимо знание морфометрических характеристик Севастопольской бухты, поэтому эти данные взяты из работы Стокозова Н. А. [87].

Разделение бухт на характерные части (боксы), проводилось исходя из морфометрии бухт с использованием имеющихся данных по загрязнению, скорости седиментации и типам донных отложений (рисунок 2.13).

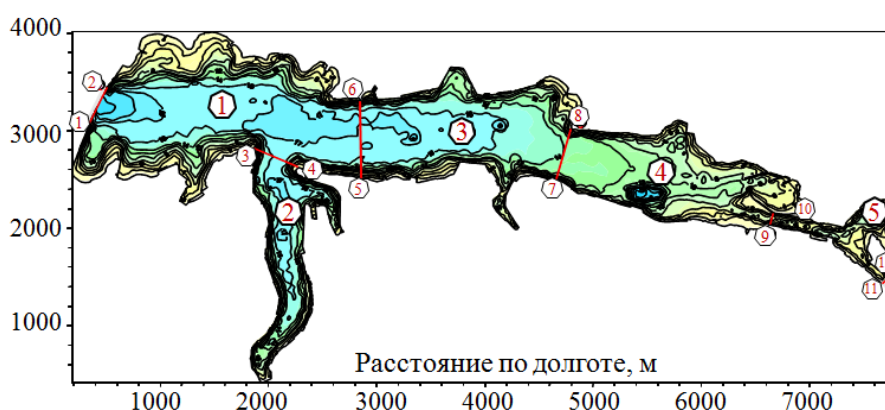


Рисунок 2.13 — Морфометрическая модель Севастопольской бухты. Изобаты приведены в метрах. Сплошными линиями показаны границы выделенных частей, цифрами — выделенные части «боксов» (1–5) и концы граничных линий (1–12) [87]

Полученные данные послужили основанием для расчёта скорости процессов осадкообразования в различных акваториях Севастопольской бухты (таблица 2.4) и последующей датировки донных осадков акватории Севастопольской бухты для геохронологической реконструкции многолетнего накопления ртути.

Таблица 2.4 — Скорость процессов осадкообразования в различных акваториях Севастопольской бухты (SR — скорость осадконакопления ($\text{мм}\cdot\text{год}^{-1}$); MAR — абсолютная масса донных осадков ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$) [25]

Район бухты	Координаты, с.ш., в.д.	Глубина, м	SR, $\text{мм}\cdot\text{год}^{-1}$	MAR, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$
Инкерманский ковш	44.6127, 33.5980	4	9,3	7094
Голландия	44.6225, 33.5605	15	3,3	1727
Павловский мыс	44.6182, 33.5335	15	2,4	607
Константиновский равелин	44.6248, 33.5150	13	4,6	3253
Внешний рейд Севастополя	44.6242, 33.4901	22	2,3	664

Для определения возраста слоёв донных отложений была использована средняя скорость осадконакопления, рассчитанная по ^{137}Cs на основании гамма-спектрометрического анализа [18]:

$$T = T_0 - h / S, \quad (9)$$

где T — абсолютный возраст слоя (годы); T_0 — год отбора пробы; h — средняя глубина слоя (см); S — скорость осадконакопления ($\text{см}\cdot\text{год}^{-1}$).

Седиментационный удельный поток ($\Pi_{\text{доудHg}}$, $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$) депонирования ртути в толщу донных осадков акватории рассчитан по формуле [25]:

$$\Pi_{\text{доудHg}} = \text{MAR} \cdot C_{\text{до}}, \quad (10)$$

где MAR — абсолютная масса донных осадков ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$); $C_{\text{до}}$ — концентрация ртути в верхнем слое донных отложений ($\text{мкг}\cdot\text{кг}^{-1}$ сухой массы).

Далее произведён расчёт абсолютного потока ртути в соответствующем боксе акватории Севастопольской бухты по формуле:

$$\Pi_{\text{бHg}} = \Pi_{\text{удHg}} \cdot S_{\text{б}}, \quad (11)$$

где $S_{\text{б}}$ (м^2) — площадь акватории рассматриваемого бокса.

2.4.3 Статистическая обработка данных

Результаты исследований обрабатывали статистически при помощи программы Microsoft Office Excel.

Полученный цифровой материал анализировали статистически с использованием t -критерия Стьюдента. Для выявления зависимости между концентрацией ртути и другими параметрами рассчитывали коэффициенты корреляции с помощью программы Microsoft Excel. Связь между тестируемыми показателями считали слабой, если коэффициент корреляции находился в следующих пределах ($0 < r < 0,3$), умеренной ($0,3 < r < 0,5$), значительной ($0,5 < r < 0,7$) и сильной ($0,7 < r < 0,9$) [47].

Значимость коэффициента корреляции r проверяли по стандартной методике. Определяли критерий Стьюдента и при уровне значимости $\alpha=0,05$ было найдено критическое значение по таблице.

Расчёты проводились в программе Excel. Также был рассчитан F -критерий Фишера, как в Excel, так и онлайн. Онлайн-расчёт проводился по коэффициенту детерминации R^2 и $\alpha=0,05$.

ГЛАВА 3 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РТУТИ В ЖИВЫХ И КОСНЫХ КОМПОНЕНТАХ ЧЁРНОГО МОРЯ

3.1 Содержание ртути в воде и её концентрирование во взвешенном веществе Чёрного моря

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 года (рисунок 1-б). Общая форма ртути представляет суммарное значение растворённой и взвешенной форм ртути. В период с 2016 по 2024 гг. в акватории Чёрного моря преобладала растворённая форма ртути. На некоторых станциях в 2017 и 2018 гг. концентрация ртути превышала предельно допустимую концентрацию для морских вод (рисунок 1-б). К 2022 г. концентрация ртути в Чёрном море заметно снизилась, однако в марте 2024 г. было обнаружено её повышение (рисунок 3.1).

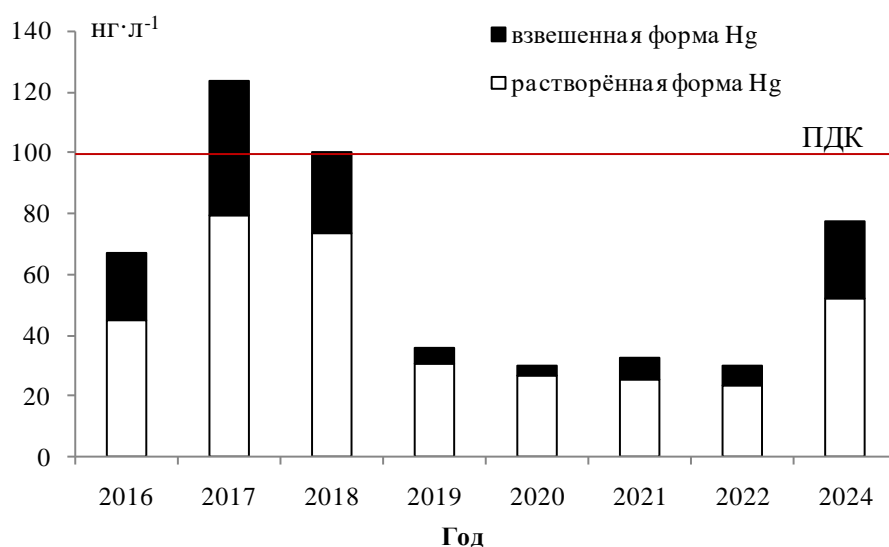


Рисунок 3.1 — Среднегодовые концентрации ртути в Чёрном море в период с 2016 по 2022 гг. и средняя концентрация ртути в марте 2024 г.

Наибольшее среднегодовое концентрирование ртути, выраженное коэффициентом накопления, рассчитано для 2022 г. Несмотря на более высокую концентрацию ртути в воде в 2024 г., по сравнению с предыдущими годами, коэффициент накопления наоборот понизился с $88,8 \cdot 10^4$ в 2022 г. до $52,8 \cdot 10^4$, свидетельствуя о снижении способности взвешенного вещества накапливать ртуть с повышением её концентрации в воде. Однако в 2017 г., концентрирование ртути взвешенным веществом было также достаточно высоким со значением $K_{H_{B3B}} = 86,1$ и превышением ПДК в воде. Как было определено ранее [76; 85], в 2016–2018 гг. в воде Чёрного моря наиболее высокое содержание общей формы ртути ($270 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$), было выявлено на станции, расположенной в районе Каламитского залива летом 2017 г. Летом 2018 г. содержание общей формы ртути на данной станции снизилось до $140 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$. Поскольку природные процессы достаточно вариативны, имеет значение поиск закономерностей концентрирования ртути взвешенным веществом в зависимости от её концентрации в воде на протяжении длительного периода времени.

На примере данных 2018–2019 гг., были рассчитаны закономерности концентрирования ртути взвешенным веществом в зависимости от его удельной массы, а также процент извлечения ртути взвесью.

В таблице 3.1 представлены координаты и глубины станций в Чёрном море, выполненных в период 2018–2019 гг., а также количественные параметры, характеризующие содержание ртути и взвешенного вещества в поверхностной воде.

Таблица 3.1 — Данные по определению ртути в поверхностном слое воды и взвешенном веществе Чёрного моря в период 2018–2019 гг.

№ п/п	Дата отбора	Координаты		Глубина станции, м	$m_{уд},$ $мг \cdot л^{-1}$	$C_w,$ $нг \cdot л^{-1}$	$C_{взв},$ $нг \cdot г^{-1}$	$K_{H_{взв}} \cdot 10^6$
		с.ш.	в.д.					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	09.06.2018	44°42.72'	33°7.38'	109	3,2	90	15625	0,17
2	10.06.2018	45°14.95'	33°30.59'	54	4,4	120	12500	0,10
3	13.06.2018	44°36.64'	31°38.28'	643	1,1	30	40909	1,36
4	13.06.2018	44°12.55'	31°50.79'	1279	1,1	80	28182	0,35
5	15.06.2018	43°35.97'	32°1.59'	1940	1,7	50	23529	0,47
6	15.06.2018	43°58.61'	32°33.54'	1782	1,0	80	50000	0,63
7	14.06.2018	44°16.63'	32°58.35'	1800	0,9	60	31111	0,52
8	14.06.2018	44°32.95'	32°21.64'	87	1,8	40	66667	1,67
9	16.06.2018	44°25.96'	33°33.22'	85	1,7	50	21176	0,42
10	17.06.2018	43°47.232'	33°27.537'	2060	1,2	90	45833	0,51
11	17.06.2018	43°49.88'	33°59.97'	2150	1,1	90	68182	0,76
12	30.06.2018	43°23.39'	34°0.02'	2200	1,8	50	9444	0,19
13	18.07.2018	44°27.39'	34°12.18'	78	1,5	50	13333	0,27
14	18.07.2018	44°33.68'	34°24.78'	87	1,1	80	54545	0,68
15	19.07.2018	44°50.84'	35°14.25'	50	1,6	100	29375	0,29
16	20.07.2018	44°56.47'	35°36.94'	31	0,3	40	93333	2,33
17	20.07.2018	44°57'	36°9.1'	41	1,5	80	20000	0,25
18	21.07.2018	44°56.86'	36°25.83'	35	1,0	90	40000	0,44
19	21.07.2018	44°5.33'	36°25.84'	1933	1,2	100	66667	0,67
20	22.07.2018	43°34.1'	36°26.14'	2160	2,1	90	19048	0,21
21	29.08.2018	44°58.4714'	33°06.1894'	87	1,6	110	5000	0,05
22	31.08.2018	45°14.8891'	32°30.4065'	54	1,1	60	6364	0,11
23	01.09.2018	44°52.9978'	33°27.5820'	56	2,3	120	1739	0,01
24	02.09.2018	43°48.0654'	32°18.4750'	1820	0,6	75	6667	0,09
25	02.09.2018	43°58.2361'	32°33.8637'	1806	0,7	50	8571	0,17
26	02.09.2018	44°16.4735'	32°58.2681'	1815	1,6	130	3750	0,03

Продолжение таблицы 3.1

27	03.09.2018	44°32.5750'	32°21.2428'	92	0,4	80	12500	0,16
28	03.09.2018	44°28.1189'	33°35.5222'	69	0,3	120	16667	0,14
29	04.09.2018	44°23.3832'	33°42.4581'	69	0,3	75	33333	0,44
30	05.09.2018	43°36.0213'	33°59.8861'	2150	0,2	62,5	65000	1,04
31	12.09.2018	44°57.1387'	36°25.5817'	32	0,4	90	20000	0,22
32	14.09.2018	44°21.3853'	37°50.9560'	1600	0,1	105	200000	1,90
33	14.09.2018	44°00.3569'	38°40.2655'	955	2,1	125	4762	0,04
34	16.09.2018	43°40.0243'	39°18.7114'	1700	0,1	110	150000	1,36
35	17.09.2018	43°11.9770'	39°49.6884'	1500	0,2	90	50000	0,56
36	19.11.2018	44°58.8464'	33°06.5383'	86	0,6	90	38333	0,43
37	19.11.2018	45°14.6249'	32°30.1344'	55	1,0	90	25000	0,28
38	24.11.2018	44°36.2742'	31°38.2826'	680	1,4	90	10714	0,12
39	24.11.2018	43°47.7780'	32°01.8510'	1780	1,0	100	15000	0,15
40	25.11.2018	44°05.1660'	32°47.0770'	1840	0,5	45	36000	0,80
41	26.11.2018	44°32.5080'	33°21.3360'	90	1,4	50	10714	0,21
42	26.11.2018	44°26.0471'	33°33.0973'	84	0,9	30	16667	0,56
43	26.11.2018	44°34.1108'	34°23.9410'	74	0,7	40	17143	0,43
44	27.11.2018	44°50.5440'	35°14.1370'	53	9,2	75	2500	0,03
45	27.11.2018	44°56.8400'	35°31.0760'	35	1,0	70	20000	0,29
46	03.12.2018	44°58.7120'	36°33.5410'	27	1,3	80	26923	0,34
47	03.12.2018	44°56.5240'	36°24.6270'	37	1,0	65	25000	0,38
48	03.12.2018	44°20.0707'	36°25.2730'	1180	0,1	50	70000	1,40
49	04.12.2018	43°25.5540'	36°22.9920'	2100	2,2	40	3636	0,09
50	05.12.2018	44°59.6980'	36°59.4440'	23	1,6	35	31250	0,89
51	05.12.2018	44°39.7260'	37°28.9570'	60	0,2	65	50000	0,77
52	05.12.2018	44°21.7010'	37°51.6800'	1623	4,0	50	7500	0,15
53	06.12.2018	43°59.6600'	38°40.5290'	1067	0,2	50	45000	0,90
54	07.12.2018	43°39.0563'	39°18.5315'	1500	0,1	35	70000	2,00
55	07.12.2018	43°19.3570'	39°55.4680'	517	0,1	40	80000	2,00
56	18.04.2019	44°41.627'	33°19.076'	88	0,2	10	25000	2,50

Продолжение таблицы 3.1

57	19.04.2019	45°15.850'	32°54.131'	40	0,1	40	40000	1,00
58	19.04.2019	44°36.207'	31°38.359'	693	0,2	10	15000	1,50
59	20.04.2019	44°06.716'	32°50.900'	1840	0,2	26	45000	1,73
60	22.04.2019	43°35.905'	32°01.396'	1945	0,1	10	30000	3,00
61	23.04.2019	43°20.570'	32°09.612'	2040	0,8	20	5000	0,25
62	23.04.2019	43°30.001'	33°59.987'	2180	0,9	45	14444	0,32
63	24.04.2019	44°38.852'	34°26.717'	65	0,3	30	13333	0,44
64	26.04.2019	43°30.003'	35°00.156'	2200	0,2	30	20000	0,67
65	27.04.2019	44°53.265'	35°17.927'	52	0,6	10	8333	0,83
66	29.04.2019	45°03.979'	35°34.189'	22	1,6	30	3750	0,13
67	29.04.2019	43°32.504'	35°57.112'	2150	0,1	30	100000	3,33
68	30.04.2019	44°20.163'	36°25.684'	1177	1,2	30	5833	0,19
69	01.05.2019	44°59.025'	36°34.199'	30	0,2	40	20000	0,50
70	04.05.2019	44°59.883'	36°59.683'	25	1,2	50	5000	0,10
71	04.05.2019	44°30.243'	37°56.936'	560	0,4	20	7500	0,38
72	06.05.2019	44°08.070'	38°50.897'	330	0,9	30	12222	0,41
73	07.05.2019	43°43.876'	39°25.018'	220	0,2	50	25000	0,50
74	09.05.2019	43°21.411'	39°48.232'	715	0,2	50	25000	0,50
75	10.05.2019	45°08.2501'	33°12.3802'	20	0,1	20	30000	1,50
76	06.10.2019	43°19.6632'	32°10.1171'	2030	1,4	35	2143	0,06
77	08.10.2019	44°24.443'	33°41.641'	30	0,4	40	22500	0,56
78	09.10.2019	43°29.5374'	33°58.0422'	2100	0,4	20	10000	0,50
79	15.10.2019	43°35.229'	36°21.8583'	2100	2,4	35	2917	0,08
80	16.10.2019	44°58.8806'	36°34.0834'	23	1,7	20	3529	0,18
81	19.10.2019	44°59.8220'	36°59.6100'	24	1,0	20	6000	0,30
82	20.10.2019	44°30.118'	37°56.750'	595	1,5	30	2000	0,07
83	20.10.2019	44°22.976'	38°10.320'	260	1,2	45	7500	0,17
84	20.10.2019	44°08.0636'	38°50.7694'	287	1,1	20	4545	0,23
85	21.10.2019	43°02.1405'	37°31.4392'	2140	1,8	30	2222	0,07
86	07.12.2019	44°58.635'	33°06.025'	92	0,3	50	20000	0,40

Продолжение таблицы 3.1

87	07.12.2019	45°22.137'	32°26.157'	45	0,5	70	10000	0,14
88	08.12.2019	44°44.494'	31°33.138'	96	1,3	20	2308	0,12
89	10.12.2019	43°28.867'	32°05.007'	1985	0,3	25	13333	0,53
90	11.12.2019	44°32.555'	33°21.537'	91	0,2	40	15000	0,38
91	15.12.2019	44°27.109'	34°12.174'	83	1,0	25	5000	0,20
92	20.12.2019	43°30.055'	36°29.786'	2150	0,2	20	25000	1,25
93	20.12.2019	44°19.920'	36°25.764'	1186	0,2	25	40000	1,60
94	21.12.2019	44°58.812'	36°34.110'	31	0,2	20	30000	1,50
95	25.12.2019	44°59.709'	36°59.426'	25	2,5	40	2000	0,05
96	26.12.2019	43°31.637'	37°15.073'	2168	1,8	30	1667	0,06
97	27.12.2019	44°29.633'	37°55.909'	910	1,1	35	3636	0,10

В исследуемый период времени удельная масса взвешенного вещества в морской среде (графа 6: $m_{уд}$, $мг \cdot л^{-1}$) находилась в пределах от 0,1 до 9,2 $мг \cdot л^{-1}$, концентрация растворенной формы ртути в воде (графа 7: C_w , $нг \cdot л^{-1}$) изменялась от 10 до 130 $нг \cdot л^{-1}$, а концентрация ртути во взвешенном веществе (графа 8: $C_{взв}$, $нг \cdot г^{-1}$) составляла от 1667 до 200000 $нг \cdot г^{-1}$ сухой массы. Коэффициент накопления ртути взвесями ($K_{нвзв}$) находился в диапазоне $(0,01 - 3,33) \cdot 10^6$, а содержащейся во взвесах пул ртути взвесах достигал 75,0 % от общего содержания ртути в водной среде.

Средние концентрации общей формы ртути в 2018–2019 гг., при разделении по сезонам, показали, что максимальная средняя концентрация общей формы ртути приходилась на лето 2018 г., а минимальная – на весну 2019 г. (рисунок 3.2). При этом в летний период 2018 г. средняя концентрация общей формы ртути превышала ПДК, равную 100 $нг \cdot л^{-1}$. В общем, средние сезонные концентрации общей формы ртути в 2018 г. превышали таковые её значения в 2019 г. (рисунок 3.2–а).

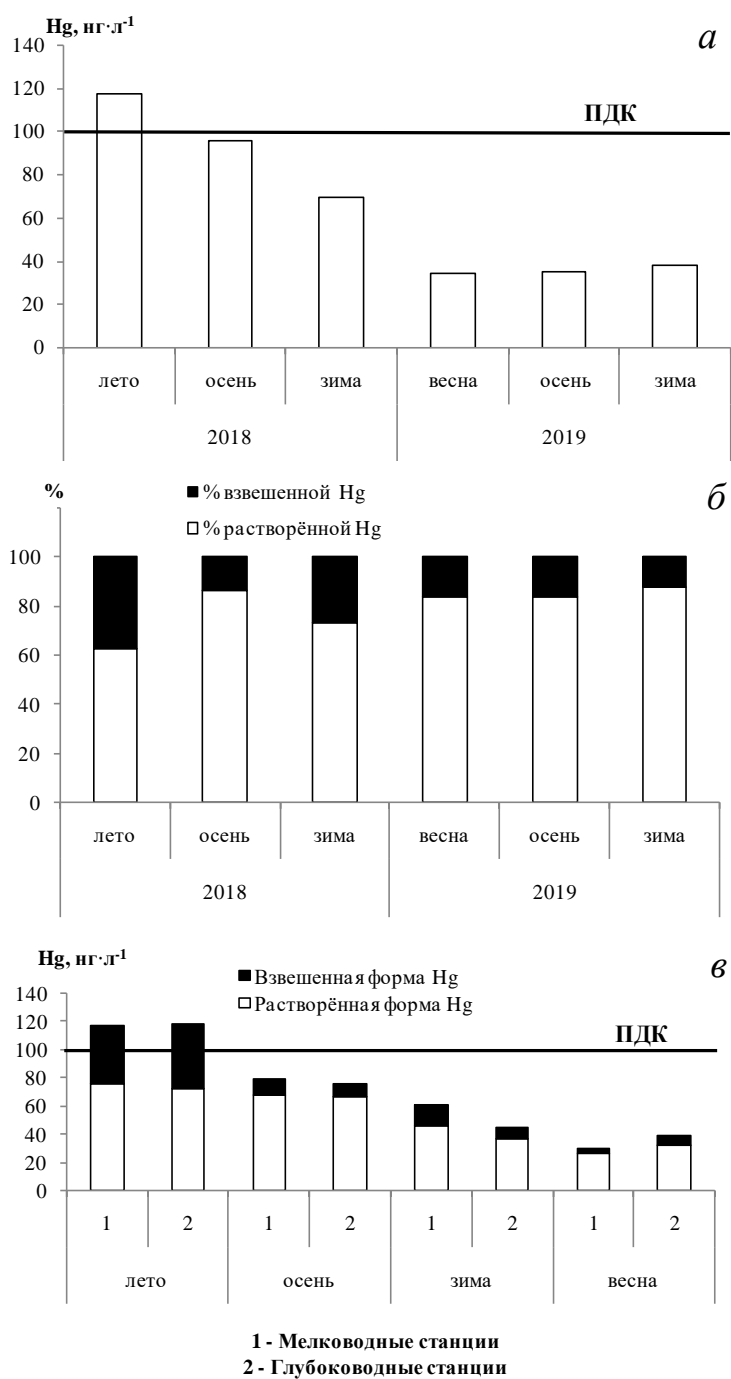


Рисунок 3.2 – Средние значения концентраций ртути в разные сезоны года на мелководных (1) и глубоководных (2) станциях в Чёрном море: а — общей формы ртути в 2018–2019 гг.; б — процентный вклад растворённой и взвешенной форм ртути в общую в период 2018–2019 гг.; в — растворённой и взвешенной форм ртути. ПДК — предельно допустимая концентрация ртути для морской воды

Результаты исследований показали превалирование растворённой формы ртути почти на всех станциях. Расчёт по сезонам процентного вклада средних значений растворённой формы ртути в общую форму показал варьирование в диапазоне от 63 до 88 % (рисунок 3.2–б). Процентный вклад средних значений взвешенной формы ртути составил соответственно диапазон 12–37 % от таковых значений её общей формы. Максимальный вклад среднего значения растворённой формы ртути с минимальным вкладом взвешенной формы ртути был выявлен в осенний период 2018 г. Минимальный вклад среднего значения растворённой формы ртути с соответствующим максимальным вкладом взвешенной формы был зафиксирован для летнего периода 2018 г. (рисунок 3.2–б). Повышенный процентный вклад взвешенной формы ртути обусловлен, на наш взгляд, увеличением в летний период первично-продукционного процесса создания органического вещества фитопланктоном (как биотического компонента взвеси) в фотическом слое Черного моря [21].

В летний период средние концентрации соответствующих форм ртути были примерно равны независимо от глубины станции и суммарно превышали ПДК для морской воды (рисунок 3.2–в). Осенью средние концентрации растворённой и взвешенной формы ртути также оставались примерно равными в мелководных и глубоководных акваториях Черного моря, но в сумме не превышали ПДК. Зимой в глубоководных акваториях средние значения концентраций всех форм ртути были ниже, чем на мелководье, а весной – наоборот (рисунок 3.2–в). В таблице 3.2 представлены средние значения и диапазоны варьирования концентрации сухой взвеси ($m_{уд}$), а также удельной концентрации ртути во взвеси ($C_{взв}$), вместе с показателями её аккумуляции взвесью ($K_{нвзв}$ и $P_{взв}$). Видно, что максимальная средняя концентрация взвешенного вещества в период 2018–2019 гг. была в летний сезон в прибрежной акватории Черного моря ($1,7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$). В предыдущих исследованиях (2011–2017 гг.) максимальная концентрация взвешенного вещества пришлась на весенний период в прибрежной акватории Черного моря [80]. Из этого

следует, что установленное нами данное распределение взвешенного вещества не всегда зависит от сезона года. Учитывая концентрацию взвеси ($m_{уд}$, $мг \cdot л^{-1}$) и содержание в ней ртути ($C_{взв}$, $нг \cdot л^{-1}$), была рассчитана удельная концентрация ртути в сухой массе взвешенного вещества ($C_{взв}$, $нг \cdot г^{-1}$ сухой массы) (таблица 3.2).

Таблица 3.2 — Средние значения показателей накопления ртути взвешенным веществом в поверхностной воде Чёрного моря в период 2018–2019 гг.

Сезон года	Глубина станции, м	$m_{уд}$, $мг \cdot мл^{-1}$	Показатели накопления ртути взвесью (диапазоны варьирования)		
			$C_{взв}$, $нг \cdot г^{-1}$ сухой массы	$K_{нвзв} \cdot 10^6$	$P_{взв}$, %
Лето	31–109	1,7 (0,3–4,4)	31500 (3800–115700)	0,57 (0,05–2,33)	33,7 (6,8–75,0)
	643–2200	1,3 (0,9–2,1)	38300 (7200–84500)	0,57 (0,19–1,36)	38,7 (25,4–60,0)
Осень	9–92	1,4 (0,3–9,2)	16400 (1300–47500)	0,28 (0,01–0,56)	17,7 (3,2–33,3)
	595–2150	1,0 (0,1–2,4)	32300 (1500–248000)	0,41 (0,03–1,91)	13,2 (4,4–28,6)
Зима	23–96	0,9 (0,2–2,5)	19800 (1500–62000)	0,47 (0,05–1,50)	19,9 (6,7–58,8)
	517–2168	0,9 (0,1–4,0)	32700 (1300–99200)	0,92 (0,06–2,00)	17,5 (9,1–37,5)
Весна	20–88	0,5 (0,1–1,6)	16800 (2800–37200)	0,89 (0,10–2,50)	17,3 (9,1–33,3)
	220–2200	0,5 (0,1–1,2)	28300 (3800–124000)	1,09 (0,19–3,33)	18,9 (9,1–26,83)

Примечания: $m_{уд}$ — концентрация взвеси; $C_{взв}$ — удельная концентрация ртути во взвеси; $K_{нвзв}$ — коэффициент накопления ртути взвесью; $P_{взв}$ — процентный пул ртути во взвеси

Средние удельные концентрации ртути во взвешенном веществе, как правило, были выше в глубоководной акватории, чем в мелководье в пределах каждого сезона (таблица 3.2). Средняя минимальная величина удельной концентрации ртути во взвеси ($\text{нг}\cdot\text{г}^{-1}$ сухой массы) для мелководных станций приурочена к осеннему периоду (16400), а максимальная – к летнему (31500), а для глубоководных станций средний минимум этой величины (28300) зафиксирован весной, а средний максимум (38300) – летом, т. е. летний период для мелководных и глубоководных акваторий Черного моря характеризуется максимальными средними величинами $C_{\text{взв}}$.

Для оценки концентрирующей способности взвешенного вещества были рассчитаны коэффициенты накопления ртути взвесью ($K_{\text{нвзв}}$), которые варьировали в диапазоне $(0,01-3,33)\cdot 10^6$ с минимальным значением в осенний период в прибрежной акватории и максимальным — весной в глубоководной части Черного моря (таблица 3.2). Функциональные зависимости $K_{\text{нвзв}}$ от $m_{\text{уд}}$ показали, что наибольшая величина достоверности аппроксимации ($R^2 = 0,87$) наблюдается для зимнего периода, а наименьшая – для летнего ($R^2 = 0,32$) (рисунок 3.3).

Значимость коэффициента корреляции r проверяли по критерию Стьюдента и при уровне значимости $\alpha=0,05$ было найдено критическое значение по таблице. Расчёты проводились в программе Excel. Также был рассчитан F-критерий Фишера, как в Excel, так и онлайн. Зависимости коэффициента накопления ртути взвешенным веществом ($K_{\text{нвзв}}$) от удельной сухой массы взвеси ($m_{\text{уд}}$) поверхностной воды в разные сезоны года (рисунок 3.3) для мелко- и глубоководных акваторий Чёрного моря в основном показали статистически значимые результаты, за исключением двух случаев из восьми.

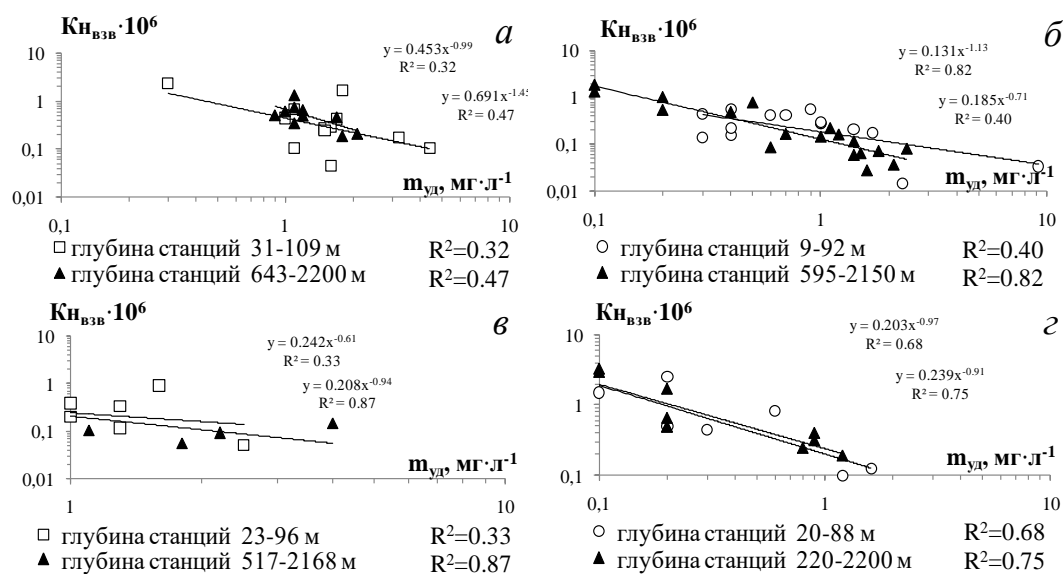


Рисунок 3.3 — Зависимости коэффициента накопления ртути взвешенным веществом ($K_{н\text{взв}}$) от удельной сухой массы взвеси ($m_{\text{уд}}$) поверхностной воды в разные сезоны года (а — лето; б — осень; в — зима; г — весна) для мелко- и глубоководных акваторий Чёрного моря [82]

В Севастопольской бухте, самая высокая концентрация общей формы ртути, с превалированием взвешенной формы ртути, обнаружена на станции Павловский мыс ($180 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$). На остальных станциях концентрация ртути в поверхностном слое воды не превышала ПДК= $100 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ (рисунок 3.4). Рассчитанные коэффициенты накопления ртути взвешенным веществом варьировали в диапазоне от $n\cdot 10^4$ до $n\cdot 10^7$, с максимальными значениями для станции «б. Южная».

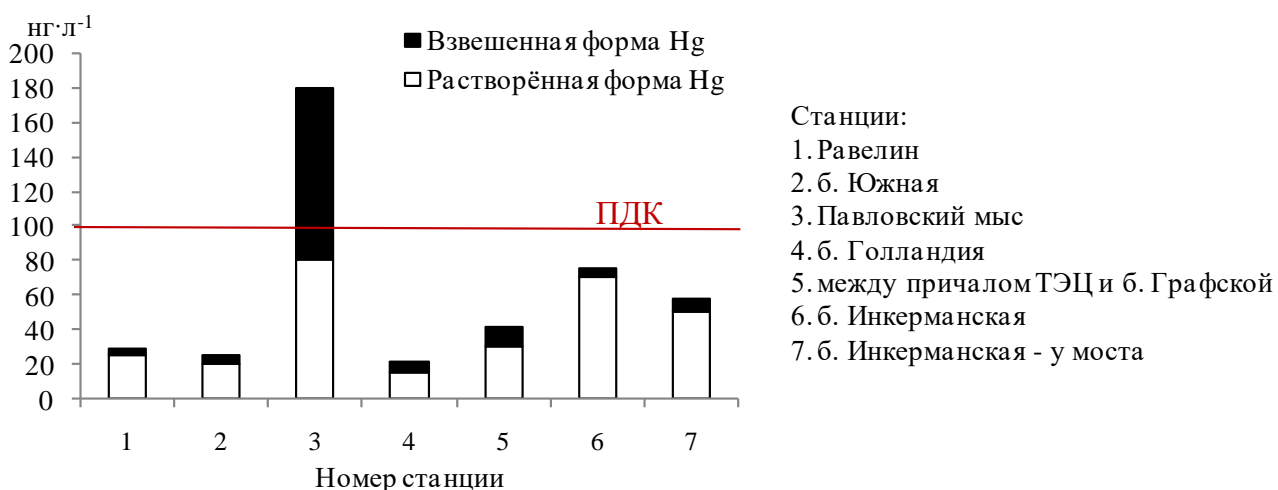


Рисунок 3.4 — Концентрации общей формы ртути в акватории Севастопольской бухты

На примере данных за 2020 г. определены закономерности концентрирования ртути взвешенным веществом в зависимости от концентрации растворённой формы ртути в воде, независимо от сезона и глубины станций [86]. Коэффициенты накопления при этом варьировали в пределах от $14,5 \cdot 10^3$ до $500,0 \cdot 10^3$, а общая концентрация ртути изменялась в пределах от 12 до $65 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$. В итоге определена тенденция насыщения взвешенного вещества ртутью ($C_{\text{взв}}$) с повышением её концентрации в водной среде.

Установлено, что при значительной вариабельности натуральных наблюдений за период 2016–2024 гг., зависимости изменения концентрации ртути во взвесах от её растворённой и общей форм в воде Чёрного моря, в основном, проявили тенденции к их сорбционному насыщению в соответствии с уравнением Фрейндлиха.

Изменения коэффициентов накопления описывались степенной функцией модифицированного уравнения Фрейндлиха, отражающей снижение концентрирующей способности взвесей с увеличением концентрации ртути в воде.

Более выраженные данные закономерности обнаружены для акватории Севастопольской бухты (рисунок 3.5-а; 3.6-а, б, в, г).

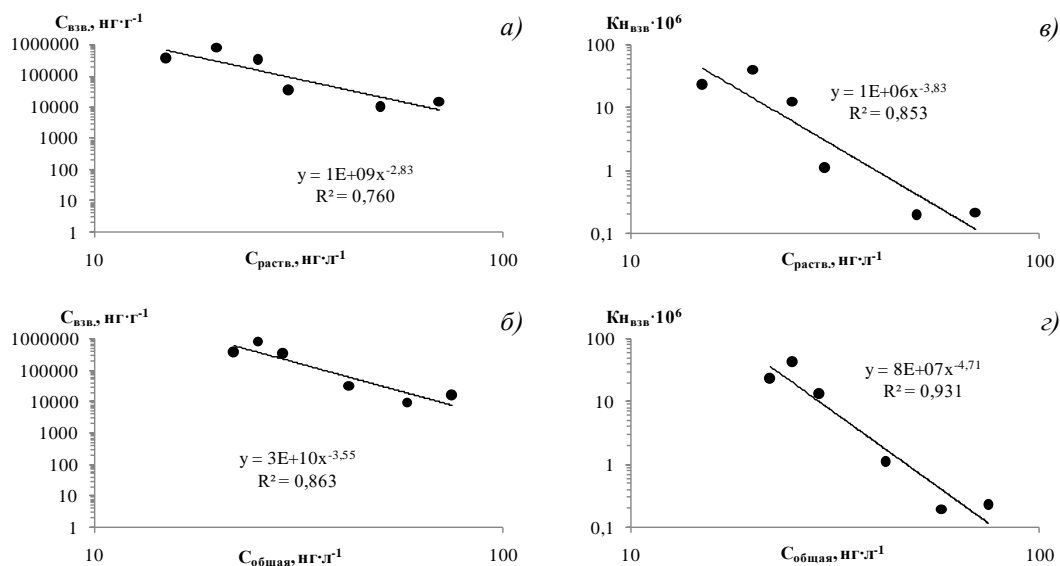


Рисунок 3.5 — Зависимости взвешенной формы ртути ($C_{\text{взв}}$): от растворённой формы ртути в морской воде (а) и от общей формы ртути в морской воде (б); Зависимости коэффициентов накопления ртути взвешенным веществом ($\text{Kn}_{\text{взв}}$) от растворённой формы ртути (в) и от общей формы ртути (з) для акватории Севастопольской бухты без учёта станции Павловский мыс (рисунок 3.4)

Согласно работе Г. Г. Поликарпова [68], по формуле 5, был рассчитан процентный пул ртути во взвеси ($\text{П}_{\text{взв}}$). В 2018–2019 гг. пул ртути ($\text{П}_{\text{взв}}$) с увеличением $\text{Kn}_{\text{взв}}$ изменялся с разной статистической достоверностью для разных сезонов (рисунок 3.6). Однако полученные ранее данные свидетельствуют, что в период 2011–2017 гг. процентная величина извлечения ртути взвесью изменялась практически одинаково для разных сезонов, за исключением весеннего периода в глубоководной акватории [82]. Также было установлено, что при значениях $\text{Kn}_{\text{взв}} > 10^6$ практически вся ртуть извлекается взвешенным веществом морской воды, свидетельствуя о его высокой концентрирующей способности. Полученные данные соответствуют литературным, где коэффициенты накопления радионуклидов живым и косным веществом морской среды могут достигать 10^5 – 10^6 единиц [68]. Фактор концентрирования ртути между взвесью и раствором,

рассчитанный по полевым и лабораторным данным, составляет $1,34-1,88 \cdot 10^5$. Таким образом, со взвешенными частицами ($< 20-0,45$ мкм) связано в $\sim 10^5$ больше ртути, чем с растворёнными, независимо от природы взвешенного материала [53]. В период 2018–2019 гг. наиболее достоверные зависимости между $K_{нвзв}$ и $P_{взв}$ ртути установлены для летнего периода (см. рисунок 3.6–а). Видно, что как для глубоководной акватории, так и для мелководной достоверность аппроксимации (R^2) имела относительно высокую статистическую значимость. Для полученных графиков был рассчитан F-критерий Фишера, как в Excel, так и онлайн. Онлайн-расчёт проводился по коэффициенту детерминации R^2 и $\alpha=0,05$. Результат показал, что полученное уравнение регрессии и показатели тесноты связи $P_{взв}$ и $K_{нвзв}$ являются статистически значимыми для летне-осеннего периода 2018–2019 гг.

Исходя из этого следует, что в летний сезон процентный пул ртути во взвеси в значительной степени определялся высокой величиной коэффициента накопления ртути взвесями, и при его значениях $> 10^6$ весьма значимая часть ртути (до 75 %) находилась во взвешенной форме. Полученные значения коэффициентов накопления ртути свидетельствуют о высокой концентрирующей способности взвешенного вещества в отношении данного токсиканта ($K_{нвзв} = (0,01-3,33) \cdot 10^6$). В целом, пул ртути во взвесах в исследуемый период составлял от 3,2 до 75,0 % от общего её содержания в водной среде (таблица 3.2). 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.

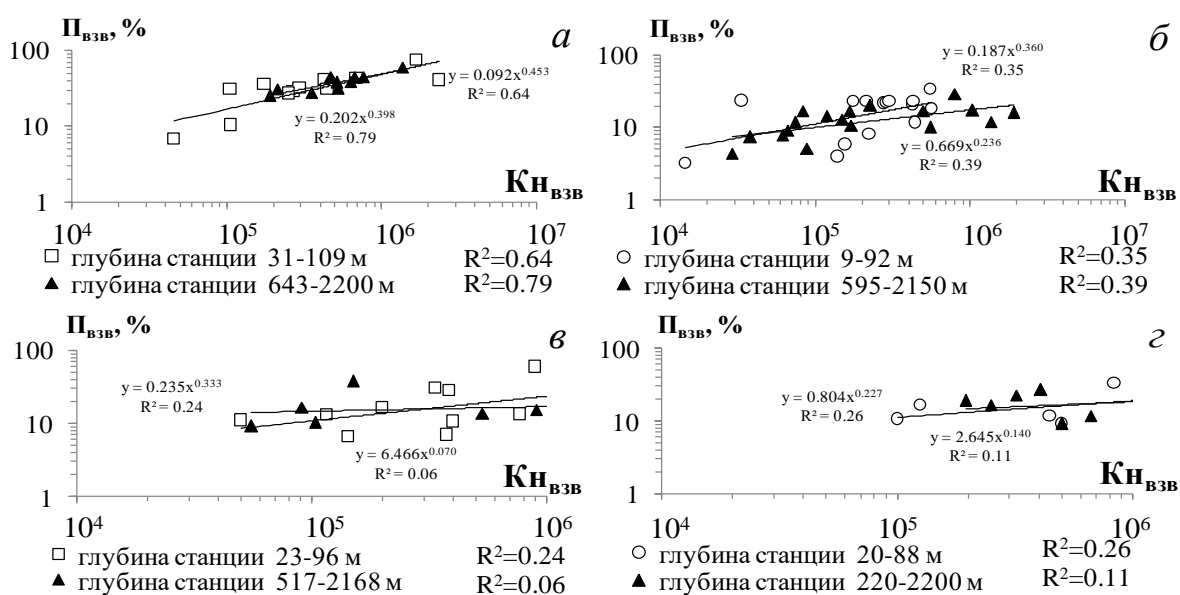


Рисунок 3.6 — Зависимость процентного извлечения ртути взвешенным веществом ($P_{\text{взв}}, \%$) от коэффициента накопления ($K_{\text{н}}^{\text{взв}}$) в разные сезоны года (а — лето; б — осень; в — зима; г — весна) для мелко- и глубоководных акваторий Чёрного моря

Настоящее исследование подтверждает приведённые ранее выводы, что пул ртути во взвешенном веществе в значительной степени определяется показателем уровня концентрирования ртути взвесями [80; 82; 85; 156]. Расчёты, выполненные для 2011–2017 гг., показали, что при значениях $K_{\text{н}}^{\text{взв}} > 10^6$ практически всю ртуть извлекает взвешенное вещество морской воды, что свидетельствует о его высокой концентрирующей способности [80].

Ранее на примере акватории Крымского шельфа изучалась способность морских взвесей концентрировать ртуть в зависимости от её содержания в воде в весенний сезон [85]. Для настоящего исследования выбраны данные за весенний период как для глубоководных, так и для мелководных акваторий (рисунок 3.7).

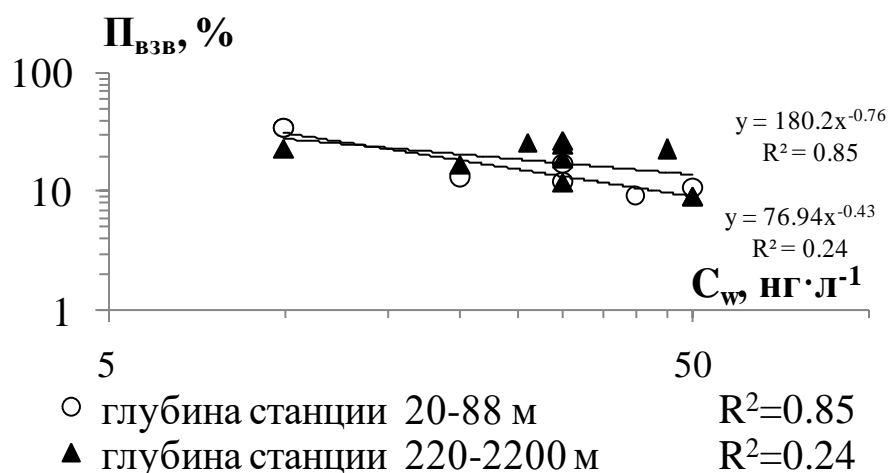


Рисунок 3.7 — Зависимость процентного пула взвешенной формы ртути ($P_{\text{взв}}$) от концентрации её растворённой формы (C_w) в весенний сезон для мелко- и глубоководной акватории Чёрного моря

Согласно полученным результатам, зависимость изменения пула ртути во взвесьях мелководной акватории шельфа от концентрации растворённой ртути в воде имела достаточно достоверно выраженный тренд уменьшения процентного пула ртути во взвесьях с увеличением её концентрации в воде с $R^2 = 0,85$ (см. рисунок 3.7). В глубоководной акватории аналогичный тренд имел крайне слабую зависимость ($R^2 = 0,24$). В 2020 году, зависимость изменения пула ртути на взвесьях с увеличением концентрации ртути в воде имела тренд $R^2 = 0,57$, независимо от глубины станций. В конце 2022 года, процентная величина ($P_{\text{взв}}$) извлечения ртути взвесью с увеличением $K_{\text{нвзв}}$, изменялась с $R^2 = 0,72$.

Концентрирующая способность взвешенного вещества представляет высокую значимость в самоочищении вод от ртути, однако она зависит не только от количественных и качественных характеристик самой взвеси, но и от концентрации растворённой формы ртути в воде. Как известно из радиохимии, адсорбция микроколичеств элементов на поверхности твёрдого тела прямо пропорциональна их концентрации в растворе в широком диапазоне (вплоть до

концентраций 10^{-4} – 10^{-3} моль·л⁻¹) при сохранении постоянства коэффициента адсорбции. Дальнейшее увеличение концентрации элементов в растворе ведёт к уменьшению этого коэффициента вследствие насыщения сорбционной ёмкости адсорбента [68]. В нашем исследовании коэффициенты накопления ртути соответствовали типичному значению коэффициентов накопления радионуклидов живым и косным веществом морских вод — 10^5 – 10^6 [68].

Заключение по параграфу 3.1

Показано, что, независимо от сезонов года, в период 2018–2019 гг. в Черном море превалировала растворённая форма ртути (в среднем 63–88 % от общего содержания ртути). Концентрация растворённой формы ртути в поверхностных водах характеризовалась величинами от 10,0 до 130,0 нг·л⁻¹ и в среднем составляла 54,9 нг·л⁻¹.

Коэффициент накопления ртути взвешенным веществом ($K_{н_{взв}}$) изменялся в диапазоне $(0,01–3,33) \cdot 10^6$ при значениях процентного пула ртути во взвеси от 3,2 до 75,0 %. Широкие диапазоны варьирования коэффициента накопления могут быть связаны с различными физико-химическими свойствами (например, сорбционными свойствами, характеризующими способность взвешенного вещества поглощать ртуть из окружающей среды или химическими, например, способностью реагировать с другими веществами, способностью к разложению и диссоциации). По данным, полученным за 2018–2019 гг., при извлечении 3,2–75,0 % ртути концентрация сухого взвешенного вещества составляла от 0,1 до 9,2 г·м⁻³. Средние значения коэффициента накопления за период 2016–2024 гг. находились в диапазоне $(14,9–88,8) \cdot 10^4$.

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

$K_{H_{B3B}} > 10^6$ практически всю ртуть извлекает взвешенное вещество морской воды, что свидетельствует о его высокой концентрирующей способности.

3.2 Распределение и концентрирование ртути в *Scorpaena porcus*

Согласно поведённым ранее исследованиям, уровень ртути в мышцах рыб, отловленных в севастопольских бухтах, снижался с 1989 по 2007 гг. [45]. В морском ерше концентрация ртути в 2005–2007 гг. варьировала от 15 до 66 нг·г⁻¹ (данные ГП «Крымский региональный научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации», г. Симферополь, Кузьминова, [43]). В тканях рыб бычков, отловленных в 2019–2020 гг. в бухтах г. Севастополя, несмотря на обнаруженную во всех пробах ртуть, её концентрации не превышали допустимого норматива для морских рыб, установленного в Российской Федерации [83]. На рисунке 3.8 показаны средние концентрации ртути у ершей (*S. porcus*), отловленных в разных севастопольских бухтах в 2019 г. Исследование содержания ртути в тканях ерша показало, что концентрация ртути в тканях рыб из б. Карантинной выше, чем в других бухтах (рисунок 3.8–а). Объяснением служит расположение в б. Карантинной точек сброса хозяйственно-бытовых сточных вод и ливневого выпуска. Такой результат совпадает с проведёнными ранее исследованиями [45]. Наименьшая концентрация ртути в мышцах ершей зафиксирована в б. Круглой (рисунок 3.8–а), при этом во всех бухтах, она не превышала предельно-допустимой концентрации (0,5 мг·кг⁻¹) [72].

Концентрация ртути в печени была значительно выше, чем в жабрах рыб для всех бухт (рисунок 3.8–б). Распределение концентрации ртути в жабрах и печени происходило одинаково в следующем порядке бухт: Стрелецкая > Круглая > Карантинная > Балаклавская (рисунок 3.8–б, в).

В бухте Стрелецкая концентрация ртути в печени ершей варьировала в диапазоне 22,7–752,6 нг·г⁻¹ при среднем значении 167,7 нг·г⁻¹; в б. Круглая — 48,1–395,8 нг·г⁻¹ и в среднем 155,2 нг·г⁻¹; в б. Карантинная — 22,1–258,9 нг·г⁻¹ при

среднем значении $90,1 \text{ нг}\cdot\text{г}^{-1}$ (рисунок 3.8–б). Рыба, пойманная в Балаклавской бухте, имела среднее содержание ртути в печени на уровне $52,1 \text{ нг}\cdot\text{г}^{-1}$, в диапазоне $27,8\text{--}129,4 \text{ нг}\cdot\text{г}^{-1}$ (рисунок 3.8–б). Концентрация ртути в жабрах ерша из Стрелецкой бухты варьировала в диапазоне $2,4\text{--}129,8 \text{ нг}\cdot\text{г}^{-1}$, в среднем $16,8 \text{ нг}\cdot\text{г}^{-1}$ (рисунок 3.8–в).

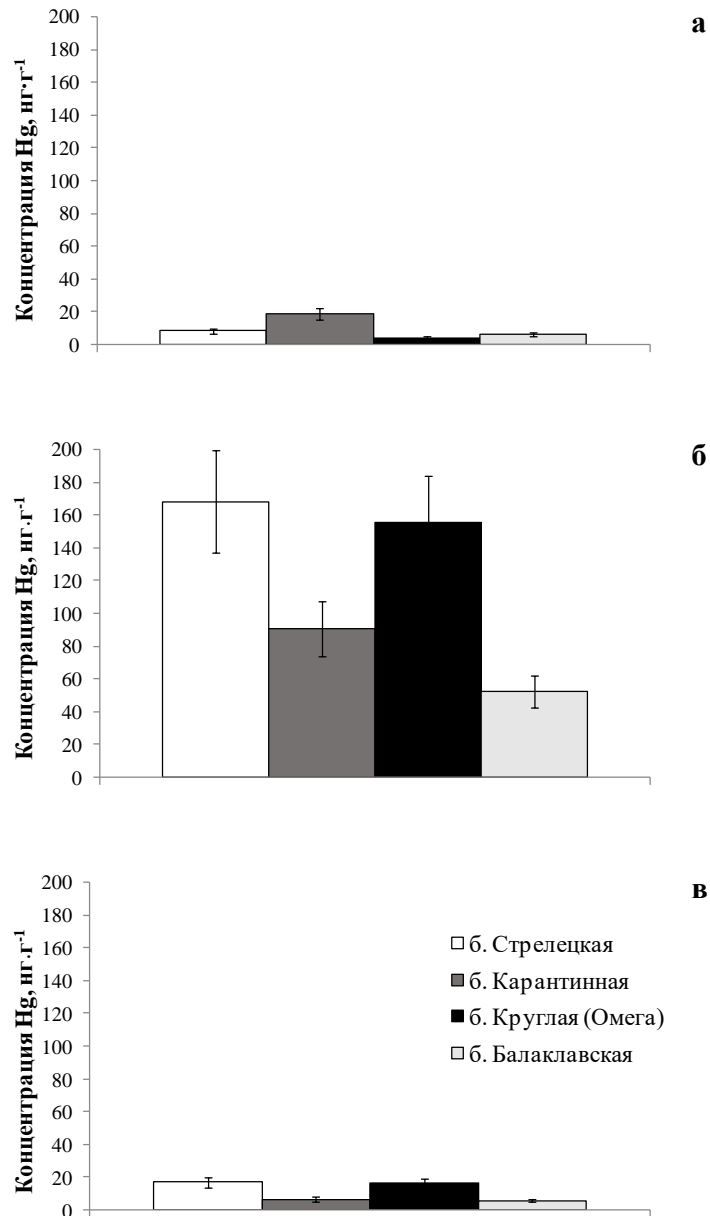


Рисунок 3.8 — Средняя концентрация ртути в мышцах (а), печени (б) и жабрах (в) морских ершей *Scorpaena porcus* (L.) из бухт Севастополя

В бухте Круглая концентрация ртути в жабрах рыб находилась в пределах 8,0–26,6 нг·г⁻¹ при среднем значении 16,4 нг·г⁻¹. Содержание ртути в жабрах рыб Карантинной бухты варьировало от 1,9 до 28,8 нг·г⁻¹, со средним значением 6,6 нг·г⁻¹. У рыбы из Балаклавской бухты концентрация ртути в жабрах составила от 1,7 до 12,6 нг·г⁻¹, при среднем значении 5,8 нг·г⁻¹. Ранее было замечено, что у представителей большинства возрастных категорий скорпены из Стрелецкой бухты (в отличие от других акваторий города Севастополя), были минимальные величины массы тела, но повышенные значения индекса печени, что свидетельствует об адаптивных реакциях рыб на хроническое воздействие неблагоприятных условий обитания [92]. Дополнительным объяснением повышенного накопления ртути в указанной бухте является и преобладание в пищевом рационе ерша «рыбной составляющей» [92], что доказывает поступление и накопительный эффект ртути посредством пищевых цепей.

Рассортировав данные по половому признаку, получили, что средняя концентрация ртути в мышцах у самок и самцов скорпены снижалась одинаково в ряду бухт: Карантинная > Стрелецкая > Балаклавская > Круглая (рисунок 3.9–а). В то же время концентрация ртути была выше в мышцах мужских особей, независимо от места обитания (рисунок 3.9–а).

При исследовании концентрации ртути в печени, средние концентрации ртути в скорпене из бухт Стрелецкая, Круглая и Балаклавская были выше в печени самок, чем у самцов (рисунок 3.9–б). Этот результат сопоставим с литературными данными, которые описывают потребность самок в потреблении большего количества пищи для пополнения потери энергии при производстве икры [141]. Однако, в Карантинной бухте, средняя концентрация ртути в печени самцов оказалась выше, чем у самок.

Самая высокая концентрация ртути была обнаружена в печени самки из Стрелецкой бухты (752,6 нг·г⁻¹). Вторая наибольшая концентрация (571,4 нг·г⁻¹) была определена в печени самца. Эти значения превысили предельно допустимую

концентрацию (ПДК) для морской рыбы ($0,5 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$). Однако средние концентрации ртути в печени для самок и самцов Стрелецкой бухты были примерно одинаковыми: $168,4 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ и $169,2 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ (рисунок 3.9–б). Абсолютная концентрация ртути в печени всех ершей из Стрелецкой бухты, в т.ч. неполовозрелых особей, варьировала в пределах $22,7\text{--}752,6 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$, при среднем значении $167,7 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$. В остальных бухтах концентрация ртути в печени рыб не превышала ПДК, варьируя от $22,1$ до $258,9$ у *S. porcus* из Карантинной бухты, от $48,1$ до $395,8$ у рыб из бухты Круглая и от $27,8$ до $129,4 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ — из Балаклавской бухты.

Концентрация ртути была значительно ниже в жабрах рыб, чем в печени, и варьировала в пределах $1,7\text{--}129,8 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$, не превышая ПДК (рисунок 3.9–в). Наибольшее значение средней концентрации ртути в жабрах было у самцов, пойманных в водах бухты Круглая (рисунок 3.9–в).

В жабрах рыб из Стрелецкой и Балаклавской бухт средние концентрации ртути у самцов и самок были близки (рисунок 3.9–в). В жабрах самцов из бухт Карантинная и Круглая, они были выше, чем у самок.

Распределение ртути в мышцах одной и той же рыбы происходило в ряду ранжирования: Карантинная бухта > Стрелецкая бухта > Балаклавская бухта > бухта Круглая (рисунок 3.9–а). Согласно работе, проведённой на рыбах разных видов из бухт Мартынова и Карантинная [45], концентрация ртути в тканях рыб из Карантинной бухты также была выше, чем в других бухтах Севастополя. Кроме того, концентрации ртути в тканях скорпен превышали концентрации ртути в тканях других рыб (ставрида, зеленушка, налим, бычок-кругляк). Возможное ртутное загрязнение Карантинной бухты может быть скоррелировано и подтверждено данными о пониженном содержании кальция в личинках рыб [142], так как известно, что низкое содержание кальция характерно для морских организмов, живущих в загрязнённой среде [128].

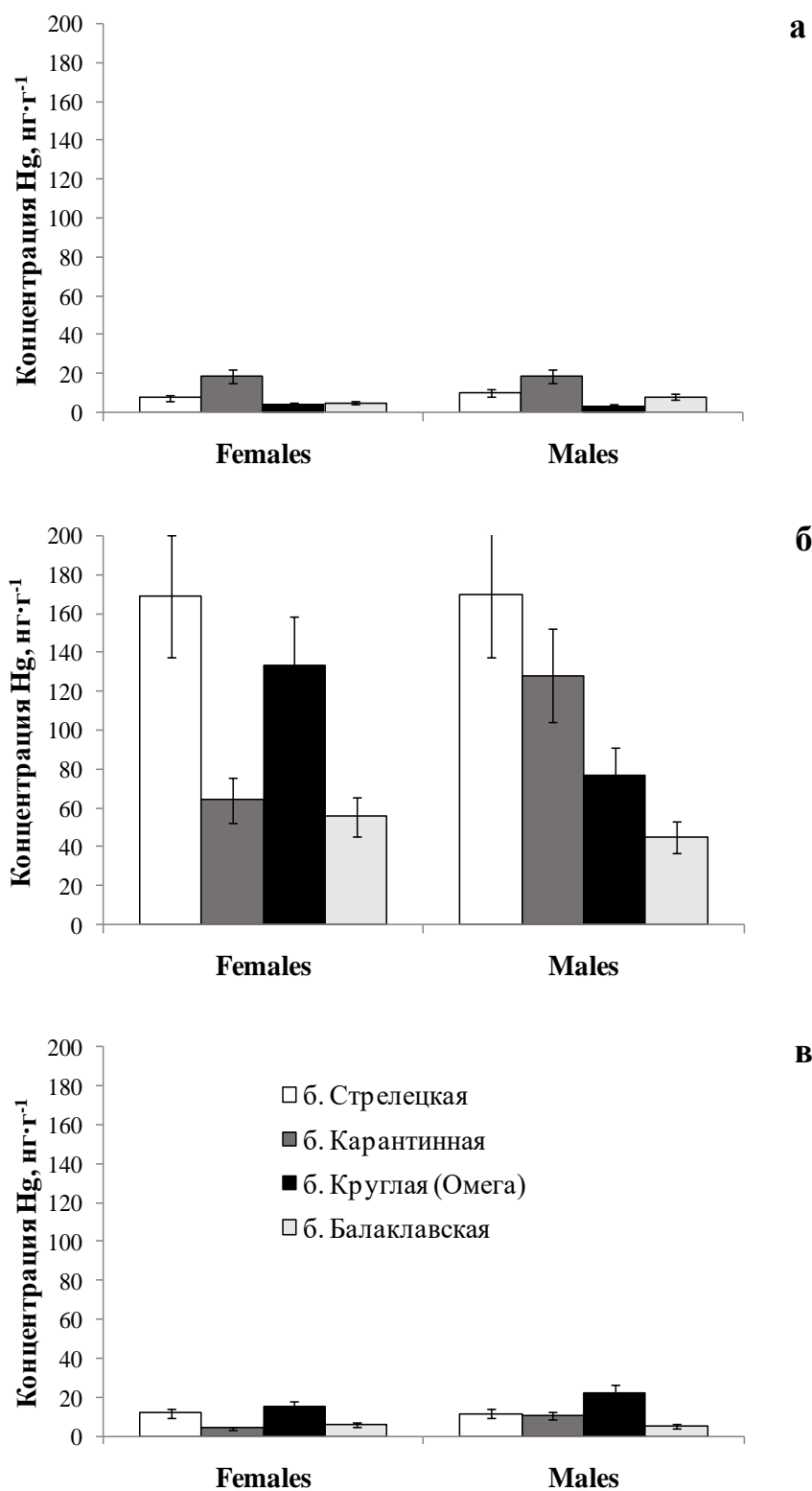


Рисунок 3.9 — Средняя концентрация ртути в мышцах (а), печени (б) и жабрах (в) ершей разного пола (Females — самки, Males — самцы) из бухт Севастополя

Высокие концентрации ксенобиотиков в водных экосистемах очень часто приводят к нарушению усвоения макро- и микроэлементов живыми организмами [138, 143; 145; 162]. По другим данным, ртуть воздействует на костные клетки рыбы и влияет на гомеостаз кальция, вызывая гиперкальциемию [159]. В клетке ртуть аккумулируется преимущественно в цитозоле [106], неблагоприятно влияя на клеточные функции, регулирующие уровень кальция. Увеличение содержания кальция за счёт его выхода из внутриклеточных депо происходит в связи с накоплением ртути в цитозоле [139].

Если сравнить концентрации ртути в органах и мышцах, то порядок ранжирования выглядит так: печень > жабры > мышцы. Такое распределение ртути в мышцах и органах объясняется поступлением ртути в организм рыбы с пищей. Печень и жабры являются барьером для поступающих из внешней среды ртутных соединений.

При анализе наших данных, существенной связи между концентрацией ртути в печени и жабрах в зависимости от возраста рыб не установлено (рисунок 3.10). Исключением было содержание ртути в печени самцов скорпен из Карантинной бухты (рисунок 3.10–б), при значении достоверности аппроксимации $R^2=0,821$.

Такое распределение концентраций ртути в зависимости от возраста рыб нуждается в дальнейшем исследовании. Возможно, что накопление ртути зависит от размера особи, а не от возраста скорпены, потому что этот вид (*Scorpaena porcus* (L.)) считается долгожителем и диапазон размеров его возрастной группы очень широк.

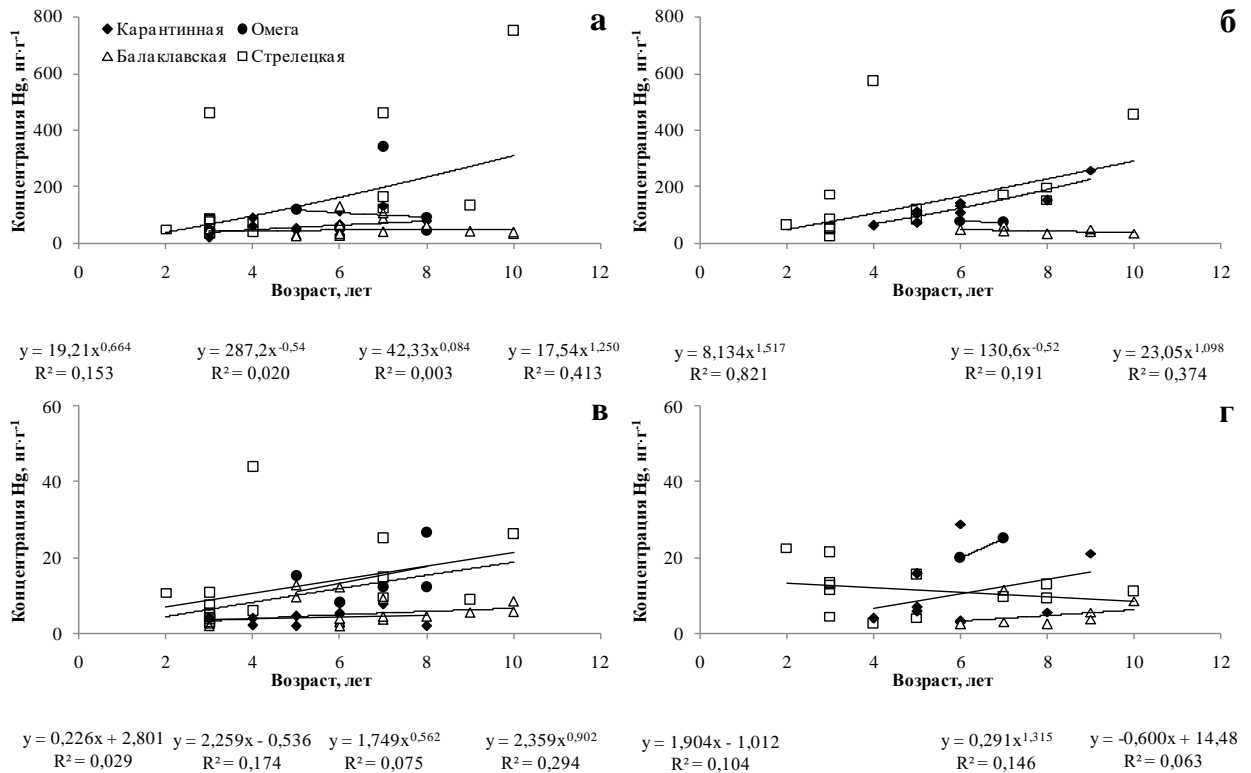


Рисунок 3.10 — Концентрация ртути в печени самок (а) и самцов (б) в зависимости от возраста; концентрация ртути в жабрах самок (в) и самцов (г) в зависимости от возраста ерша в бухтах Севастополя (□ — Стрелецкой, ◆ — Карантинной, ● — Круглой (Омега), △ — Балаклавской)

Нами также была проанализирована корреляционная связь между концентрацией ртути в органах скорпены и её массой. Результаты показали самое высокое значение $R^2=0,5$ для печени самцов из бухты Круглая. Все остальные данные для печени и жабр были довольно низкими, поэтому эти различия не были достоверными. В целом можно отметить очень слабую связь между концентрациями ртути в печени скорпен и массой рыб (рисунок 3.11). В то же время было отмечено, что повышенное содержание ртути в печени самок из Стрелецкой бухты сопровождалось увеличением по размеру рыбы при $R^2=0,442$ (рисунок 3.11–в).

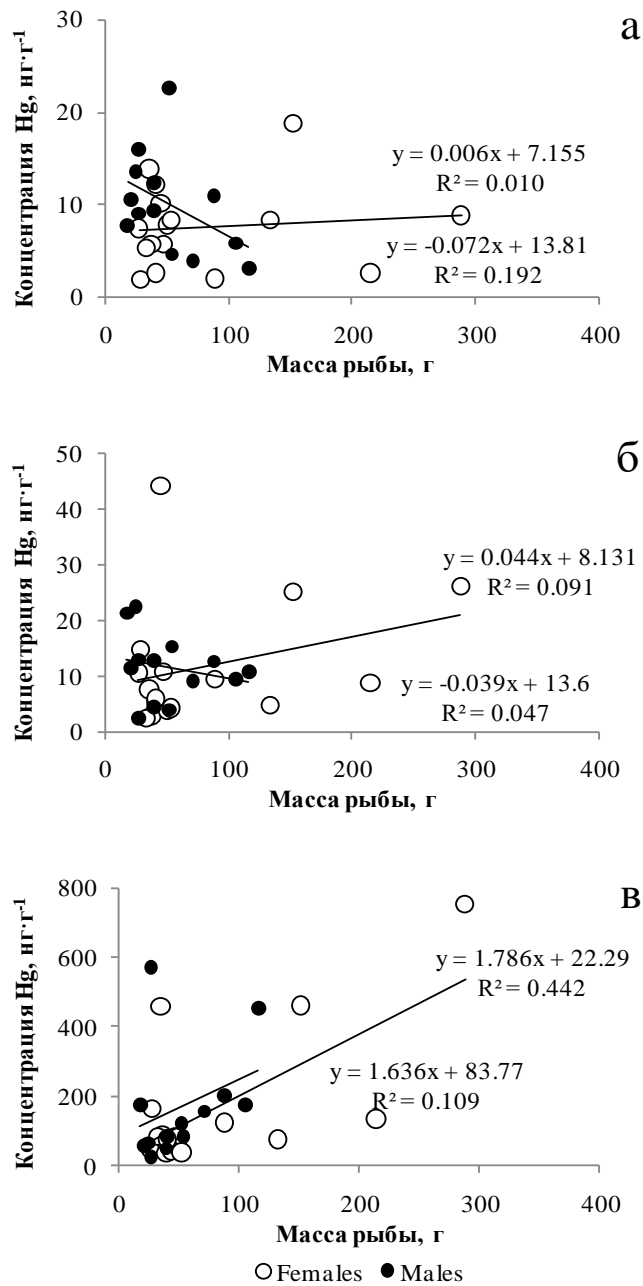


Рисунок 3.11 — Концентрация ртути в мышцах (а), жабрах (б) и печени (в) самок (○ — Females) и самцов (● — Males) в зависимости от массы ерша в Стрелецкой бухте

Возможно, различия в распределении ртути в печени рыб разного пола связано с питанием. Известно, что в желудках самок чаще была обнаружена рыба, а у самцов — ракообразные [44]. Согласно литературным данным, самки быстрее

накапливают ртуть, чем самцы [137]. Повышенное содержание ртути в печени ершей по сравнению с мышцами и жабрами можно объяснить участием этого органа в детоксикации и выведения ртути из гепатоцитов в желчный секрет, для чего необходимо образование комплекса ртути и восстановленного глутатиона [110]. Исследования, проведённые на разных видах черноморских бычков, показали, что поступление ртути по пищевой цепи у бычка-кругляка, в рационе питания которого преобладают двустворчатые моллюски, предположительно выше, чем у черныша и мартовика, в большей степени предпочитающих ракообразных [83].

Несмотря на полученные неоднозначные результаты в отношении распределения ртути в морском ерше (скорпене) разного пола и возраста, данный вопрос требует дальнейшего изучения. Расшифровка цепи процессов накопления и выведения ртути в отдельных органах и тканях — чрезвычайно актуальная область исследования.

Статистическая значимость различий в накоплении ртути в органах ершей в зависимости от возраста была в основном крайне слабой, но не всегда (рисунок 3.11). Однако проверить взаимосвязь между различными параметрами представлялось весьма важным. Например, значимость критерия Фишера между возрастом и концентрацией ртути в печени для рыб, обитавших в б. Стрелецкой оказалась статистически значимой для особей как мужского, так и женского пола. Такая же значимость между возрастом и концентрацией ртути в жабрах обнаружена для особей женского пола из б. Стрелецкой. Это весьма интересно и свидетельствует о значительном загрязнении бухты. Выявлена также статистическая значимость концентрации ртути в зависимости от массы рыб для самок из б. Стрелецкой.

По средним концентрациям ртути в воде на разных станциях в бухтах Стрелецкой, Круглой, Балаклавской и Каранитинной, а также средним

концентрациям ртути в органах, были рассчитаны коэффициенты накопления (Кн) ртути в органах ерша (рисунок 3.12).

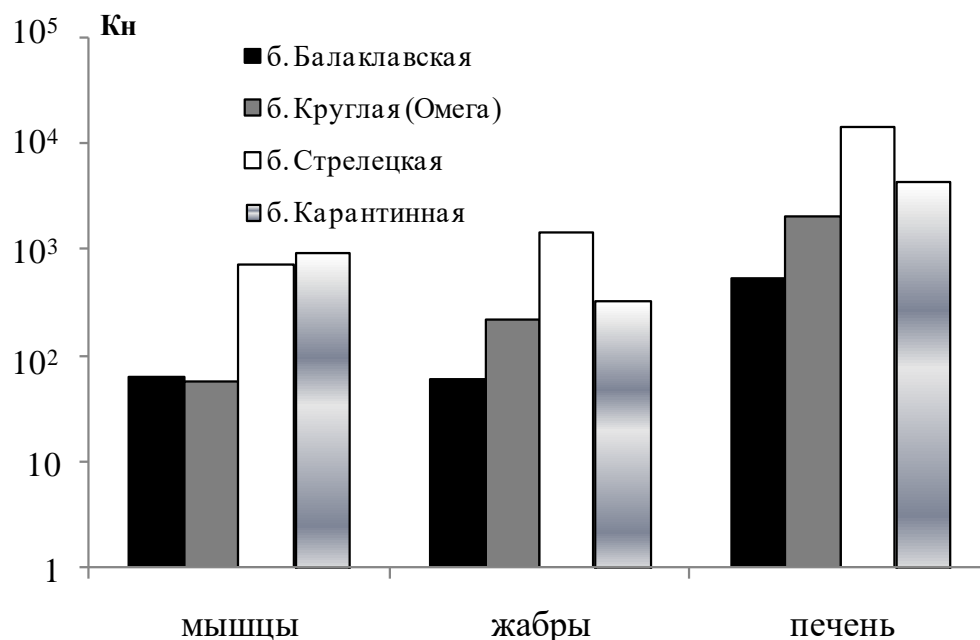


Рисунок 3.12 — Коэффициенты накопления ртути (на сырой вес) в мышцах, жабрах и печени ерша в бухтах Севастополя (Балаклавской, Круглой, Стрелецкой, Карантинной)

Согласно полученным результатам, наибольшее накопление ртути в органах происходило в печени ерша из б. Стрелецкой с максимальным значением $1,4 \cdot 10^4$. В жабрах, как и в печени *Scorpaena porcus* (L.), Кн снижался в ряду ранжирования: б. Стрелецкая > б. Карантинная > б. Круглая > б. Балаклавская. В мышцах ершей, Кн ртути из бухт Стрелецкая и Карантинная имели практически равное значение, но превышающее Кн в бухтах Круглой и Балаклавской. Рассчитанные значения коэффициентов накопления на основе сырого веса отражают действительную роль живых гидробионтов в концентрировании химических элементов из водных растворов [68].

Заключение по параграфу 3.2. Результаты исследований свидетельствуют о более значительном накоплении ртути в печени *S. porcus*, чем в жабрах и мышцах, независимо от районов обитания рыбы. Выявлена положительная связь между содержанием ртути в печени самцов и возрастом рыб ($R^2=0,821$). Из всех проанализированных проб печени, концентрация ртути в 2019 г. превышала предельно допустимую ($500 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$) только в двух случаях. Это были рыбы из Стрелецкой бухты со значениями 752,6 (самка) и 571,4 $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ (самец). При этом средняя концентрация для самцов и самок рыб были примерно одинаковыми: 168,4 $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ и 169,2 $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Абсолютная концентрация ртути в печени всех скорпен, в том числе неполовозрелых особей, варьировала в пределах 22,7–752,6 $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$, со средним значением 167,7 $\text{нг} \cdot \text{г}^{-1}$. Более высокие концентрации ртути, как и коэффициентов накопления ртути в печени и жабрах всех рыб бухты Стрелецкой в сравнении с органами рыб из других бухт (Карантинной, Балаклавской и Круглой) можно объяснить, как размерными характеристиками, так и антропогенным воздействием. На берегу этой бухты расположены судоремонтный завод и топливный причал с рекреационной зоной, следовательно, по заливу постоянно ходят суда малого флота, загрязняя морскую воду. Выявленные концентрации, превышающие ПДК, могут свидетельствовать о поступлении ртути как из природных, так и из антропогенных источников. Наибольшее накопление ртути в печени *S. porcus* объясняется её барьерными свойствами, препятствующими проникновению токсического элемента в другие органы. Приведённые выше результаты относительно концентрации ртути в печени и жабрах рыбы можно использовать в биоиндикационных исследованиях.

3.3 Ранжирование коэффициентов накопления ртути компонентами экосистем Чёрного моря

Полученные результаты об уровнях концентрации ртути в воде, гидробионтах (микро и макро- фитах, а также *S. porcus*) и поверхностном 0–5 см

слое донных отложений, позволили рассчитать концентрирующую способность изученных компонентов, выраженную через коэффициенты накопления (Кн). Значения коэффициентов накопления отражают вклад того или иного компонента экосистемы Чёрного моря в процессы самоочищения водных масс от ртути.

На рисунке 3.13 представлена сравнительная гистограмма аккумулирующей способности ртути различными компонентами экосистем.

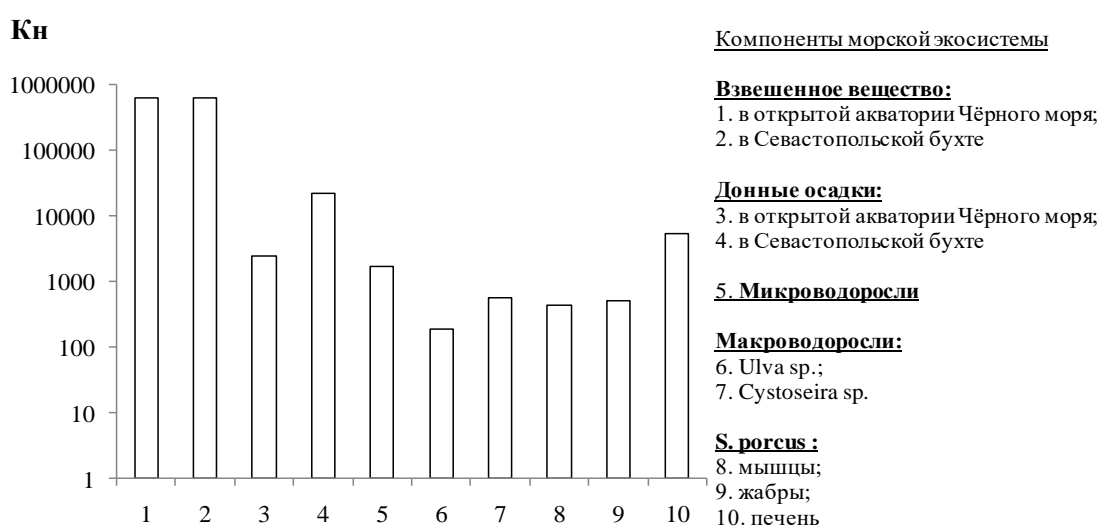


Рисунок 3.13 — Средние значения коэффициентов накопления разными компонентами экосистем: взвешенным веществом ($K_{н\text{взв}}$), донными осадками ($K_{н\text{до}}$) и гидробионтами (микро и макро- фитами, а также *S. porcus*)

Выявлено, что изученные компоненты морской экосистемы отличаются различной способностью аккумулировать ртуть. Обнаружено, 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. Это соответствует литературным данным, где со взвешенными частицами ($< 20\text{--}0,45 \text{ мкм}$) связано в $\sim 10^5$ больше ртути, чем с растворёнными, независимо от природы взвешенного материала [53]. Коэффициент накопления ртути донными осадками в Севастопольской бухте был выше, чем в прибрежной части открытой акватории Чёрного моря. Рассчитанные коэффициенты накопления ртути верхним

слоем донных осадков варьировали в диапазоне от $n \cdot 10^2$ до $n \cdot 10^4$, а Кн взвешенным веществом от $n \cdot 10^4$ до $n \cdot 10^7$, с максимальными значениями для станции «Южная бухта». На станциях с более высокими концентрациями ртути в воде наблюдалось меньшее концентрирование ртути в донных осадках и взвеси [81]. Для гидробионтов наиболее высокую накопительную способность ртути показала печень *S. porcus*, обладающая барьерными свойствами, препятствующими проникновению токсического элемента в другие органы. Коэффициент накопления ртути микроводорослями был выше, чем у макроводорослей.

По ранжированию коэффициентов накопления ртути компонентами экосистем обнаружено, 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. Таким образом, наибольший вклад в самоочищение акватории от ртути, вносит взвешенное вещество.

Заключение по параграфу 3.3. Коэффициенты накопления могут использоваться для оценки предельно допустимого загрязнения взвешенного вещества, а также для изучения влияния взвешенного вещества на биогеохимическое самоочищение морской воды.

ГЛАВА 4 ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКВИДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Изучение воздействия ртути на одноклеточные водоросли с использованием проточной лазерной цитометрии

Ранее, профессором, д.б.н. Гулиным С.Б. были проведены эксперименты по сравнительному исследованию действия ионизирующего излучения инкорпорированных радионуклидов разной биологической значимости (^{14}C , ^{106}Ru , ^{144}Ce) и ртути на черноморские одноклеточные водоросли [16], полученные с использованием прямой микроскопии клеток, которая применялась как для учета изменений их численности, так и для проведения морфометрических измерений. Этот метод, однако, не позволяет проводить массовые и оперативные исследования токсичности загрязняющих веществ, что особенно важно для решения задач биологического тестирования качества морской среды. Поэтому нами для изучения динамики численности, объёма клеток и пигментного состава одноклеточных водорослей в условиях токсического воздействия был использован современный высокопроизводительный проточный цитометр Cytomics FC 500 (Beckman Coulter, США).

При проведении экспериментов из каждой культуры отбирали по 10-мл аликвот и помещали их в стеклянные пробирки. Первая пробирка была контрольной, а в остальные вносили разное количество насыщенного раствора сулемы (HgCl_2), последовательно увеличивая концентрацию ртути в каждой серии пробирок в диапазоне от 0,4 до 50000 нг·мл⁻¹ (таблица 4.1). Цитометрические измерения проводили через 30 минут после начала экспозиции, а затем один раз в сутки в каждой пробирке определяли изменение численности клеток, их размерного спектра и пигментного состава [78].

Таблица 4.1 – Концентрации ртути в различных пробирках

№ пробы	нгHg·мл ⁻¹
1 контроль	0
2	0,4
3	4,4
4	44,0
5	440
6	872
7	1465
8	2442
9	4488
10	48840

Было поставлено восемь 3-х суточных экспериментов, более 500 измерений с монокультурами морских и пресноводных одноклеточных водорослей: *Chlorella vulgaris* Beijer., *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin — мелкоразмерные и *Dunaliella salina* Teod., *Platymonas viridis* Rouch. Результаты показали, что мелкоразмерные *Phaeodactylum tricornutum* 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*.

На рисунках 4.1 и 4.2 на примере *Dunaliella salina* показано изменение численности и среднего диаметра клеток в зависимости от концентрации ртути в питательной среде. Видно, что при относительно низких концентрациях токсиканта (до ≈ 4 нг·мл⁻¹), клетки водорослей практически не изменяли ни темпы деления, ни свои размеры. Однако при бóльших концентрациях ртути, вплоть до 44,0 нг·мл⁻¹, скорость деления клеток значительно увеличивалась, превышая контрольные значения более чем в 2,5 раза (рисунок 4.2). При этом начинал увеличиваться средний размер клеток, который достигал максимума, превышающего контрольные значения почти в 4 раза, при концентрации ртути около 440 нг·мл⁻¹ (рисунок 4.1).

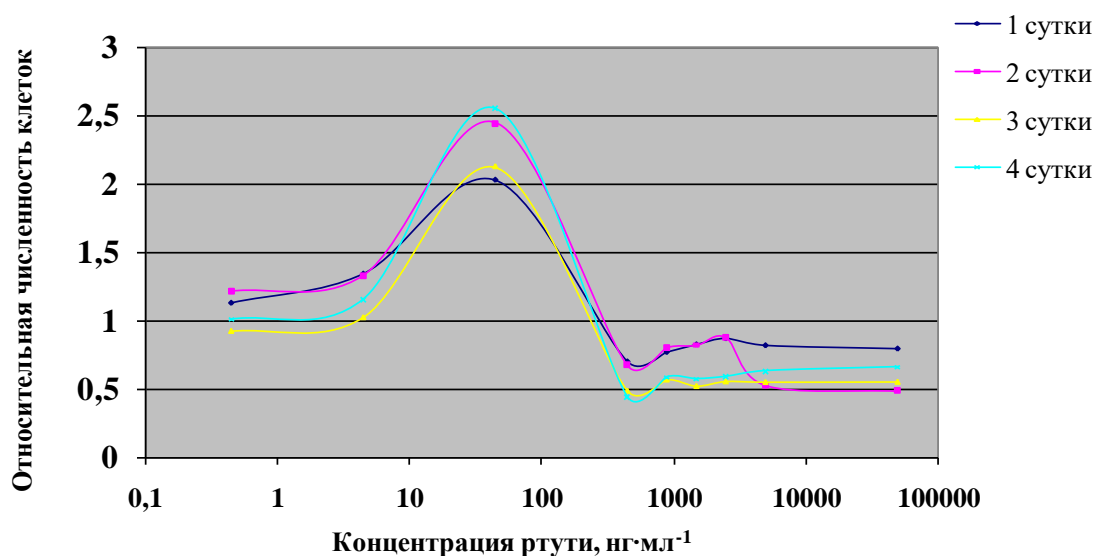


Рисунок 4.1 — Относительное (по сравнению с контролем) изменение численности клеток *Dunaliella salina* при разной концентрации ртути

Как и в экспериментах, проведённых ранее [16], 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 [17]. Это хорошо видно на фотографиях, представленных на рисунке 4.3.

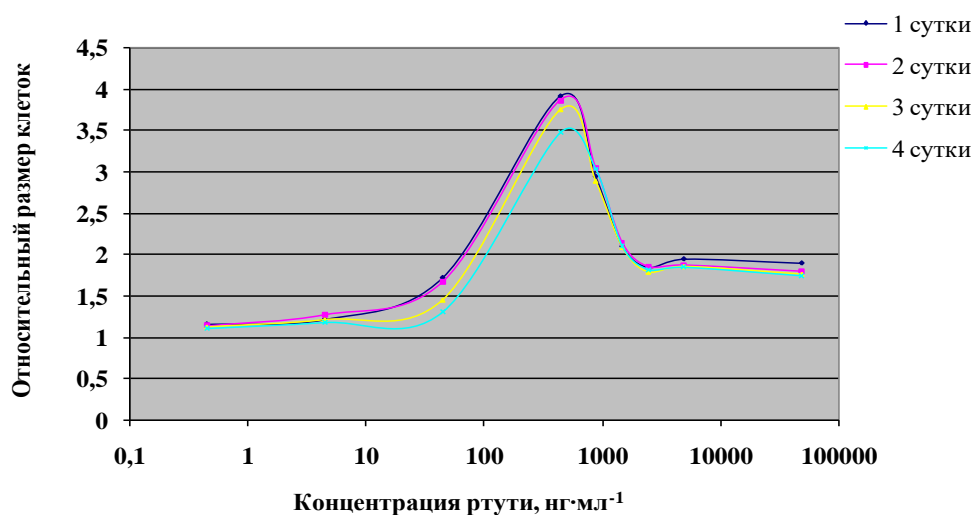


Рисунок 4.2 — Зависимость относительного размера клетки *Dunaliella salina* от концентрации ртути

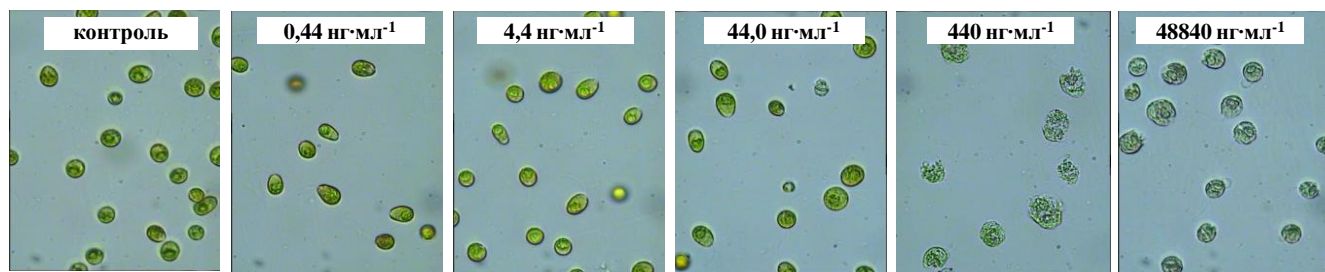


Рисунок 4.3 — Результаты световой микроскопии клеток *Dunaliella salina* в контроле и под действием разной концентрации ртути в среде

Важно также отметить, что при увеличении концентрации ртути, начиная примерно с $40 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$, заметно возрастает не только размерная, но и физиологическая гетерогенность клеточной популяции, проявляющаяся, например, в содержании хлорофилла-*a* (рисунок 4.4).

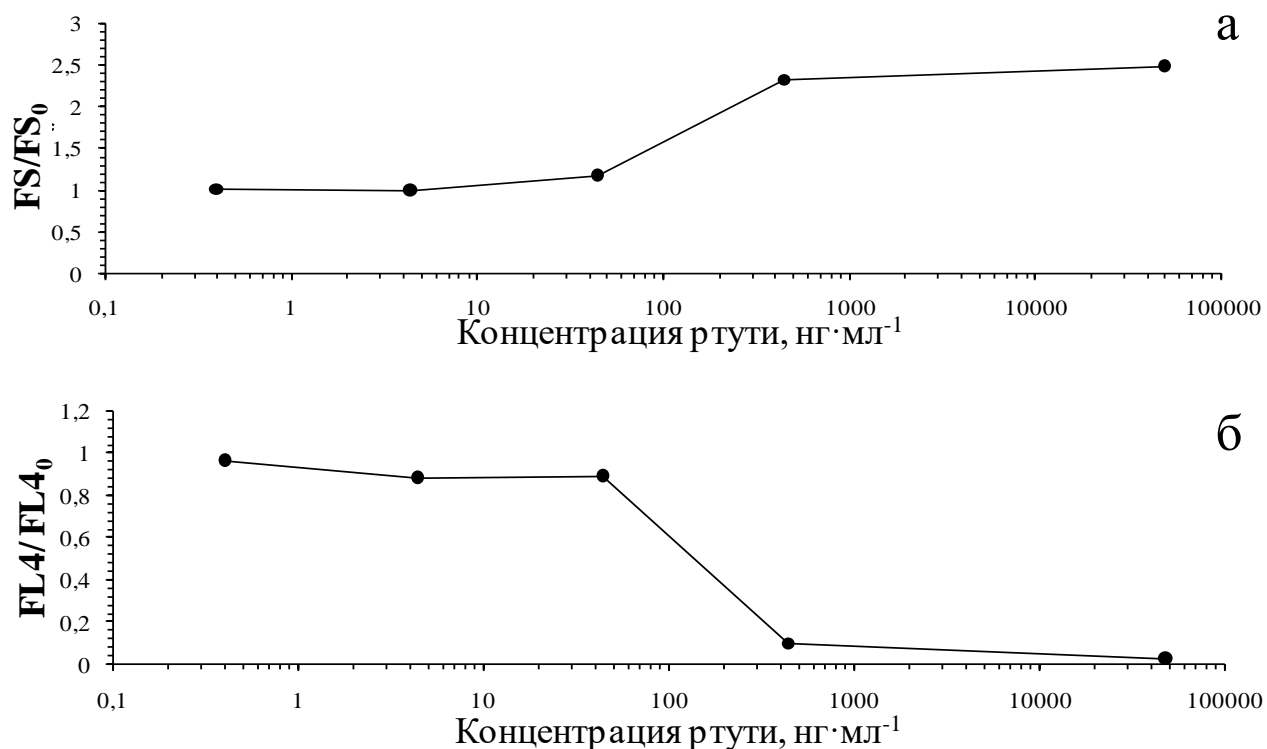


Рисунок 4.4 — Зависимость параметра FS (индекс прямого светорассеяния, характеризующий объем клеток *Dunaliella salina*) от концентрации ртути в среде (а); Зависимость параметра FL4 (интенсивность флуоресценции хлорофилла-*a* в клетке *Dunaliella salina*) от концентрации ртути в среде (б)

Видно, что по мере увеличения степени токсического воздействия (начиная с концентрации $44,0 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$, рисунок 4.4), помимо основной группировки клеток постепенно формируется и увеличивается субпопуляция водорослей с большими размерами клеток и меньшим содержанием хлорофилла-*a*. Наконец, в области интерфазной гибели клеток (концентрации $440\text{--}48840 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$, рисунок 4.4), эта группировка пораженных клеток становится доминирующей.

Нами обнаружено, что доли живых клеток после воздействия токсиканта в культурах водорослей отличались. Для *Chlorella vulgaris* Beijer. и *Platymonas viridis* Rouch этот показатель резко снизился, начиная с концентрации ртути 44,0 нг·мл⁻¹. Для *Dunaliella salina* Teod., подобная тенденция наблюдалась при воздействии концентрации на порядок выше (440 нг·мл⁻¹) Несколько отличалась картина, полученная для *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin — в течение первых суток во всех концентрациях количество живых клеток практически не изменилось, а сутки спустя – все клетки были нежизнеспособны (рисунок 4.5) [78].

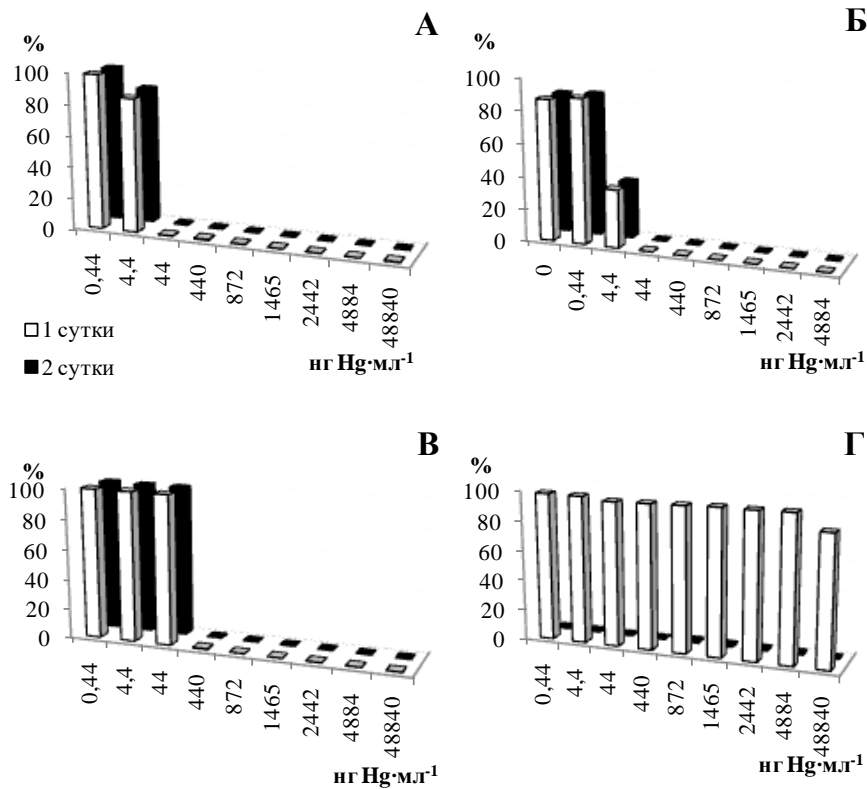


Рисунок 4.5 — Доля живых клеток (%) в культурах водорослей при воздействии различной концентрации ртути. А — *Chlorella vulgaris* Beijer., Б — *Platymonas viridis* Rouch, В — *Dunaliella salina* Teod., Г — *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin

В течение 1-х суток при минимальных концентрациях ртути (0,4 и 4,4 нг·мл⁻¹), численность водорослей либо не изменялась (*Phaeodactylum tricornutum* Bohlin,

Dunaliella salina Teod.), либо несколько увеличивалась (*Platymonas viridis* Rouch), либо снижалась (*Chlorella vulgaris* Beijer.). При концентрации ртути 44,0 нг·мл⁻¹ и более нами зафиксировано снижение плотности популяции водорослей для всех культур кроме *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin. Необходимо отметить, что численность водорослей в последней культуре на 2-е сутки была практически равна нулю при любых концентрациях ртути. Для некоторых водорослей процесс адаптации к воздействию токсиканта выражался в повышении темпов деления клеток при небольших его концентрациях, а далее происходило угнетение темпов роста водорослей.

Наиболее существенные изменения касались таких показателей как объём клеток и интенсивность флуоресценции хлорофилла *a*. Эти изменения наблюдались нами уже через 30 мин. и усиливались в течение 1–2 суток. Так объём клеток в культурах крупноразмерных водорослей (*Dunaliella salina* Teod., и *Platymonas viridis* Rouch), в результате стресса, при концентрации ртути 440 нг·мл⁻¹, увеличивался в 2–4 раза. Для мелких водорослей (*Phaeodactylum tricornutum* Bohlin. и *Chlorella vulgaris* Beijer.) повышение было не столь значительно или вообще не наблюдалось. Согласно литературным данным [95], клетки *Phaeodactylum tricornutum* при воздействии тяжёлых металлов часто лишались концевых выростов и в популяции начинали преобладать мелкие клетки, что было обнаружено и в наших экспериментах.

Одновременно с увеличением объёма клеток происходила перестройка в их пигментном составе при увеличении концентрации ртути примерно с 40 нг·мл⁻¹ — интенсивность флуоресценции хлорофилла снижалась, более чем на порядок, вплоть до полного его разрушения. Наименьшие изменения через сутки произошли в культуре *Phaeodactylum tricornutum* Bohlin., однако на вторые сутки эксперимента интенсивность флуоресценции пигмента для всех клеток в этой культуре практически равнялась нулю. Интересно отметить, что концентрации металлов, лишь незначительно снижающие численность водорослей, вызывали

заметное падение содержания пигментов, и что токсическое действие тяжелых металлов проявлялось в снижении уровня фотосинтетических пигментов в клетках водорослей, особенно хлорофилла *a* и увеличении его неактивной формы — феофитина [95].

Возможность одновременного использования проточной цитометрии и микроскопии позволило нам более детально исследовать изменения, происходящие в популяции клеток в культуре. Так как наиболее устойчивой к воздействию ртути оказалась *Dunaliella salina* Teod., то более детальные исследования были проведены на культуре этой водоросли.

Нами показано резкое снижение (почти на порядок) флуоресценции хлорофилла *a* в расчете на клетку, начиная с концентрации ртути $440 \text{ нг}\cdot\text{мл}^{-1}$. На цитограммах, полученных в пробах с соответствующей концентрацией ртути, по оси ординат четко прослеживается расслоение кластера. Необходимо отметить, что такой низкий уровень флуоресценции обычно типичен для мертвых клеток. По оси абсцисс, в пробах с теми же концентрациями ртути, мы наблюдали увеличение объема клеток в среднем в 2,5 раза (рисунок 4.6).

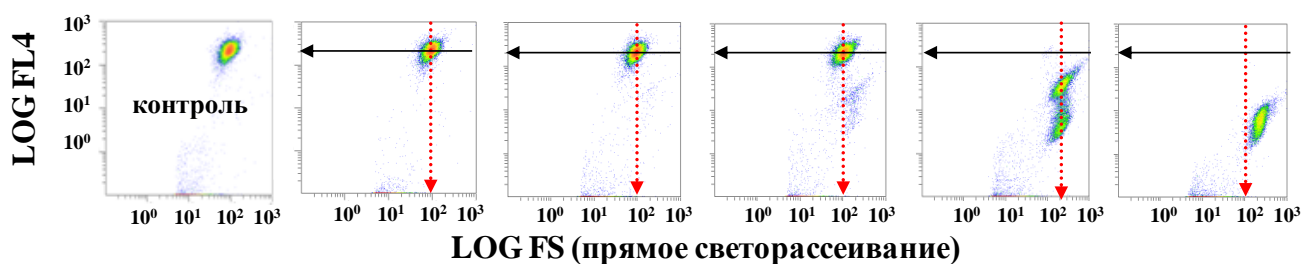


Рисунок 4.6 — Результаты цитометрии при воздействии ртути на культуру *Dunaliella salina* Teod.

Для детализации морфологических изменений клеток водорослей эти же пробы были исследованы микроскопически. 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, имели разрушенную клеточную

стенку или сильно уплотненную оболочку, хотя объём их был несколько меньше (рисунок 4.7) [78].

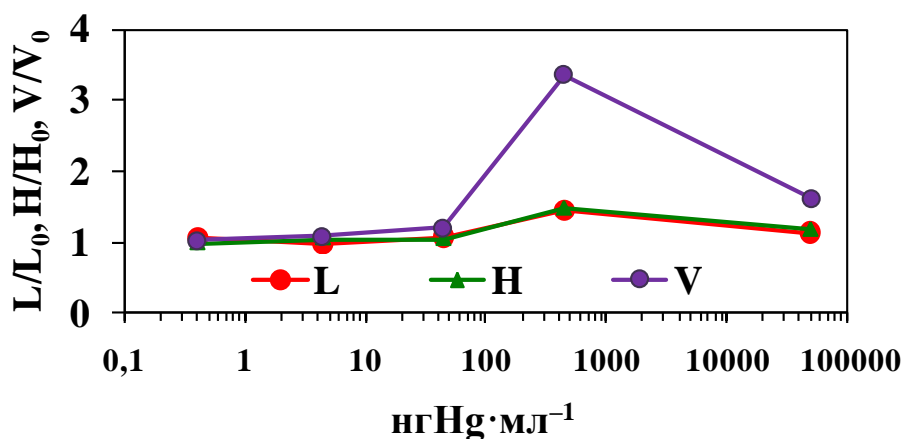


Рисунок 4.7 — Изменение линейных размеров (D — длина, H — ширина) и объема (V) клеток *Dunaliella salina* после суточной экспозиции в зависимости от концентрации ртути в среде

Реакции одноклеточных водорослей на добавки тяжелых металлов могут быть связаны с нарушением проницаемости клеточной оболочки, о чем свидетельствует выход из клеток калия [34]. Это приводит к изменению внутриклеточного ионного баланса и нередко сопровождается морфологическими аномалиями, в частности — появлением в культуре крупных округлых или удлинённых клеток с толстой клеточной оболочкой, что приводит к существенному возрастанию размерной гетерогенности популяции в целом [16; 95]. Возможно, при этом происходит нарушение митотического цикла и ионного баланса клеток, усиливается внутриклеточное осмотическое давление, что и приводит к увеличению относительного размера клеток. При концентрации ртути более 400 нг·мл⁻¹ наступает «интерфазная гибель» клеток, и постепенно происходит их полное разрушение [78]. Таким образом, можно заключить, что зависимость темпов деления одноклеточных водорослей от концентрации ртути имеет фазовый характер, что отражает последовательную (по мере возрастания интенсивности

неблагоприятного воздействия) активизацию различных неспецифических репарационных систем, проявляющихся в форме стимуляции размножения водорослей вплоть до сублетальных концентраций ртути [17]. Согласно литературным данным, пороговые концентрации ртути для одноклеточных организмов составляют 100–10000 нг·л⁻¹ [59].

Экологический Грей-эквивалент предельно допустимой концентрации (ПДК) ртути в морской среде для клеток диатомовых водорослей *Ditylum brightwellii* соответствует мощности поглощённой дозы ионизирующего излучения, равной примерно 35 Гр·год⁻¹ [16]. Данная эквидозиметрическая оценка дала возможность определить, что при концентрации ртути равной её ПДК (0,1 мкг Нг·л⁻¹), морские экосистемы могут испытывать воздействие, сравнимое с их лучевым поражением в диапазоне дозовых нагрузок 10–100 Гр (или Зв)·год⁻¹, способное приводить к различным эффектам поражения экосистем [16].

О токсическом воздействии ртути на планктонные водоросли известно [53], что нижний порог токсичности HgSO₄ составил 0,15–0,20 мг Нг·л⁻¹, а для ацетата фенилртути — 0,25–0,50. В наших экспериментах были использованы добавки сулемы из 7-порядкового диапазона концентрации ртути в воде: 10⁻⁴ — 10² мг Нг·л⁻¹. Эквидозиметрические оценки уровней воздействия ртути на микроводоросли определены нами на основе применения концептуальной модели зональности хронического действия мощностей доз ионизирующих излучений в природе, разработанной Г.Г. Поликарповым [149]. Изучив численность, размерный спектр и пигментный состав клеток *Dunaliella salina* Teod., с помощью проточной цитометрии и микроскопии нами обнаружено, что начиная с концентрации 0,44 мг Нг·л⁻¹ (2,2 мкмоль Нг·л⁻¹) резко снизились, как доля живых клеток в культурах водорослей, так и интенсивность флуоресценции хлорофилла *a*. Соотнеся подобные изменения в культурах данных водорослей с аналогичными последствиями облучения гамма-квантами дозой 300 Гр одноклеточных водорослей рода *Chlorella*, когда выживаемость клеток составила 20 % [50],

ориентировочно можно оценить экологический Грей-эквивалент ртути: $300 / 2,2 = 136$ (Гр/(мкмоль Hg·л⁻¹)).

Заключение по параграфу 4.1. По мере возрастания концентрации ртути, начиная с концентрации ртути 440 нг·мл⁻¹, происходит резкое снижение флуоресценции хлорофилла *a* в расчете на клетку при увеличении размеров клеток в среднем в 2,5 раза, что обусловлено адаптационными реакциями водорослей, стремящихся за счёт увеличения биомассы снизить внутриклеточное содержание ртути. С концентрации 48840 нг·мл⁻¹, практически все микроводоросли были мертвы, имели разрушенную клеточную стенку или сильно уплотненную оболочку, хотя размеры их были несколько меньше. Экологический Гр-эквивалент в отношении ртути для одноклеточных зеленых водорослей составил 136 (Гр/(мкмоль Hg·л⁻¹)).

4.2 Экспериментальные исследования воздействия ртути на фотосинтез микро- и макрофитов севастопольских бухт

Полученные результаты свидетельствовали о том, что добавка в воду различных аликвот насыщенного раствора сулемы, составивших концентрацию ртути: 7,3; 15; 29; 58 и 110 мг·л⁻¹, во-первых, приводит к явному снижению относительного уровня ассимиляции ¹⁴C взвешенным веществом по сравнению с «контролем», а во-вторых, в пределах 8 %-й относительной погрешности указанный ряд добавочных в воду концентраций ртути отражает одинаковую степень безусловного ингибирования процесса ассимиляции ¹⁴C взвесью как для «светлых», так и для «тёмных» склянок, начиная уже с его наименьшей концентрации (7,3 мг·л⁻¹) [69]. Последующие эксперименты по выявлению толерантности микроводорослей в отношении концентрации ртути в воде были приурочены к двум сезонам года — зиме и весне, характеризующихся разной интенсивностью продукционных процессов и проведены в условиях изменения двух физических факторов — температуры и освещённости.

На рисунке 4.8 показан 7-порядковый диапазон изменения содержания ртути в воде: от природных концентраций до $73 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, что свидетельствует о том, что для зимнего сезона живая компонента взвеси (интегральная фракция $> 0,3 \text{ мкм}$), содержащаяся в пробах поверхностной воды, не проявила себя значимым изменением процесса ассимиляции ^{14}C взвесью как в «светлых» (диапазон изменения от $0,126 \%$ до $0,168 \%$), так и в «тёмных» (диапазон изменения от $0,134 \%$ до $0,169 \%$) склянках, экспонируемых в течение 1 суток в лаборатории под световой решёткой с квазипостоянной освещённостью ($E = 4,2 \text{ кЛх}$) и температурой воды ($T_{\text{воды}} = 17 \text{ }^\circ\text{C}$). При этом по разности ассимиляции ^{14}C взвесью ($C_{\text{взв}} = 2,7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, сухой вес), содержащейся в «светлой» ($0,156 \%$) и «тёмной» ($0,138 \%$) склянках контрольной пробы получена оценка первичной продукции (ПП) = $6,4 \text{ мгС}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{сутки}^{-1}$ [70].

1-суточная ассимиляция ^{14}C взвесью зимой при разных добавках ртути в условиях *in situ* и под свет-решеткой ($E = 4,2 \text{ клх}$)

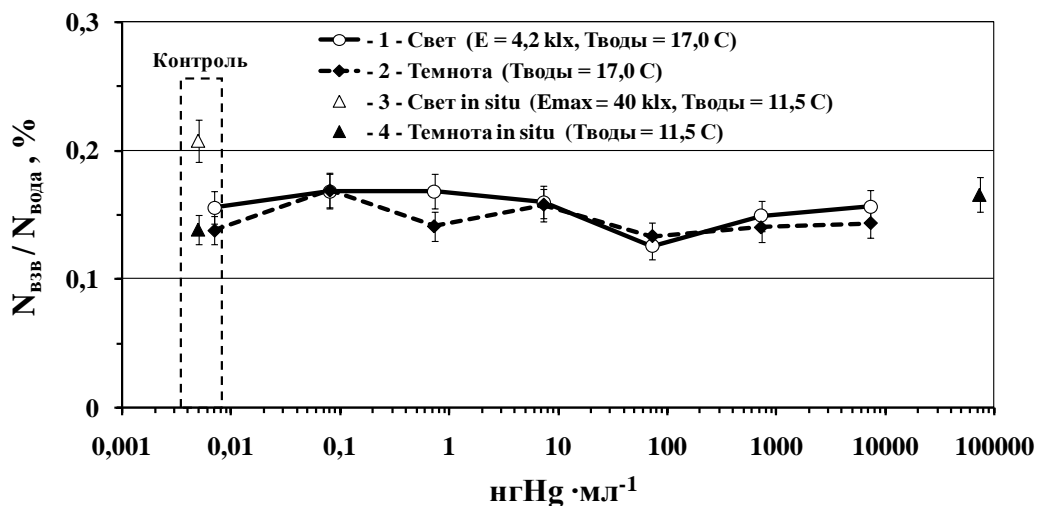


Рисунок 4.8 — Уровни ассимиляции ^{14}C взвесью поверхностной воды в зимний период относительно его содержания в воде ($N_{\text{взв}} / N_{\text{воды}}, \%$), пробы которых находились в «светлых» и «темных» склянках в течение 1-суточной экспозиции в лабораторных условиях и близких *in situ*, и с различной добавочной концентрацией ртути ($\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$) [70]

Контрольная проба, параллельно инкубируемая в условиях *in situ* ($E_{max} = 40$ kLx, $T_{воды} = 11,5$ °C), показала достаточно значимое различие в аккумуляции ^{14}C взвесью для «светлой» (0,208 %) и «тёмной» (0,139 %) склянок (рисунок 4.8), что дало возможность оценить уровень ПП = $24,9 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{сутки}^{-1}$. Разница в оценках ПП, полученных при естественном и искусственном освещении, несмотря на более высокую температуру воды в лабораторных условиях ($T_{воды} = 17,0$ °C), чем в условиях *in situ* ($T_{воды} = 11,5$ °C), указывает на превалирование в зимний сезон «светового» фактора в продуцировании органического вещества фитопланктоном по сравнению с «температурным». В связи с этим в поздне-весенний период, характеризующийся высокой интенсивностью продукционных процессов, нами проведён аналогичный эксперимент с пробами воды и с талломами ульвы, отобранными в бухте Круглая.

Для проб воды находящихся в «темных» склянках значения уровня аккумуляции ^{14}C взвесью во всём изучаемом диапазоне добавочных концентраций ртути значимо не отличались и в пределах 8 %-й погрешности варьировали от 0,109 % до 0,151 % (рисунок 4.9). При этом в контрольных склянках уровни ассимиляции ^{14}C взвесью ($C_{взв} = 1,8 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, сухой вес) составили: 0,139 % в «темной» и 0,601 % в «светлой» и по разности этих значений определили величину ПП = $167,6 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{сутки}^{-1}$, превышающую условный уровень эвтрофности (ПП = $100 \text{ мгС} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{сутки}^{-1}$) [69].

1-суточная ассимиляция ^{14}C взвесью весной при разных добавках ртути в условиях *in situ* ($E_{\text{max}} = 97 \text{ kLx}$, $T_{\text{воды}} = 20,5 \text{ }^\circ\text{C}$)

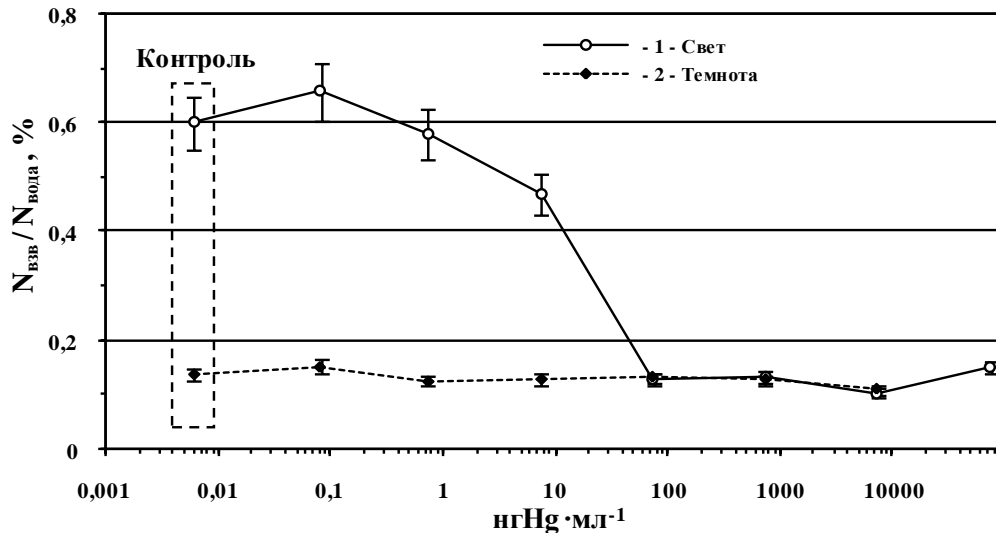


Рисунок 4.9 — Относительные уровни ассимиляции ^{14}C взвесью ($N_{\text{взв}}/N_{\text{воды}}$, %) поверхностной воды бухты Круглая, содержащейся в «светлых» (1) и «темных» (2) склянках в течение 1-суточной экспозиции в поздне-весенний период в условиях близких *in situ* ($E_{\text{max}} = 97 \text{ kLx}$, $T_{\text{воды}} = 20,5 \text{ }^\circ\text{C}$), при различной добавочной концентрации в них ртути ($\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$) [70]

Для «светлых» склянок значения уровня ассимиляции ^{14}C взвесью в зависимости от добавочной концентрации в них ртути имели неоднозначный характер (рисунок 4.9): они были максимальными и оставались постоянными (около 0,6 %) в пределах 8-процентной погрешности для диапазона концентраций ртути в воде севастопольских бухт от природных значений («контроль» — $7 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$) [39] до $730 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$, а затем начали снижаться с увеличением концентрации ртути в воде. Так, при увеличении концентрации ртути от $730 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ до $7,3 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ уровень аккумуляции ^{14}C взвесью в «светлых» склянках снизился на 19% относительно максимального, тем самым свидетельствуя о диапазоне концентрации ртути, в котором она достоверно начинает проявлять свою токсичность в отношении

фотосинтетической активности микрофитов. Далее, с увеличением концентрации ртути от $7,3$ до 73 $\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ уровень аккумуляции ^{14}C взвесью в «светлых» склянках снизился до уровня, которым характеризовались «тёмные» склянки, тем самым обусловив «концентрационную границу» ртути (73 $\text{мкгHg}\cdot\text{л}^{-1}$), при достижении которой полностью ингибируются фотосинтетические процессы морских микрофитов [70]. Полученные нами «ингибирующие оценки» для концентрации ртути в отношении микрофитов примерно на 2 порядка выше ПДК ртути для воды рыбохозяйственных водоёмов — 100 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ [60].

Исследование кинетики накопления ^{14}C ульвой проводили при разных концентрациях ртути в морской воде (1-й вариант — контроль (7 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$), 2-й — 5-й варианты, соответственно, с концентрацией ртути в воде — 80 ; 730 ; $7,3\cdot 10^4$ и $7,3\cdot 10^6$ $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$) [90]. При этом была зафиксирована первая краткосрочная 15-минутная экспозиция влияния ртути на накопление ^{14}C ульвой. Высокая концентрация ртути в воде ($7,3\cdot 10^6$ $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$) с первых минут эксперимента действовала угнетающе на процессы метаболизма водоросли и в целом наблюдали разнонаправленные изменения интенсивности накопления ^{14}C ульвой. В диапазоне концентраций 7 – 730 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ коэффициенты накопления — K_n ^{14}C не различались. При концентрации $7,3\cdot 10^4$ $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ наблюдали увеличение, а при концентрации $7,3\cdot 10^6$ $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ — резкое угнетение ассимиляции радиоуглерода водорослью [70].

Увеличение K_n ^{14}C при концентрации $7,3\cdot 10^4$ $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ можно рассматривать как адаптационную реакцию водоросли на острое воздействие химического токсиканта, а резкое угнетение накопления радиоуглерода при концентрации $7,3\cdot 10^6$ $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$ — как свидетельство превышения адаптивного потенциала водоросли. При более длительных экспозициях (до 7-ми суток) тенденции изменения K_n ^{14}C ульвой в полулогарифмическом масштабе представлены на рисунок 4.10.

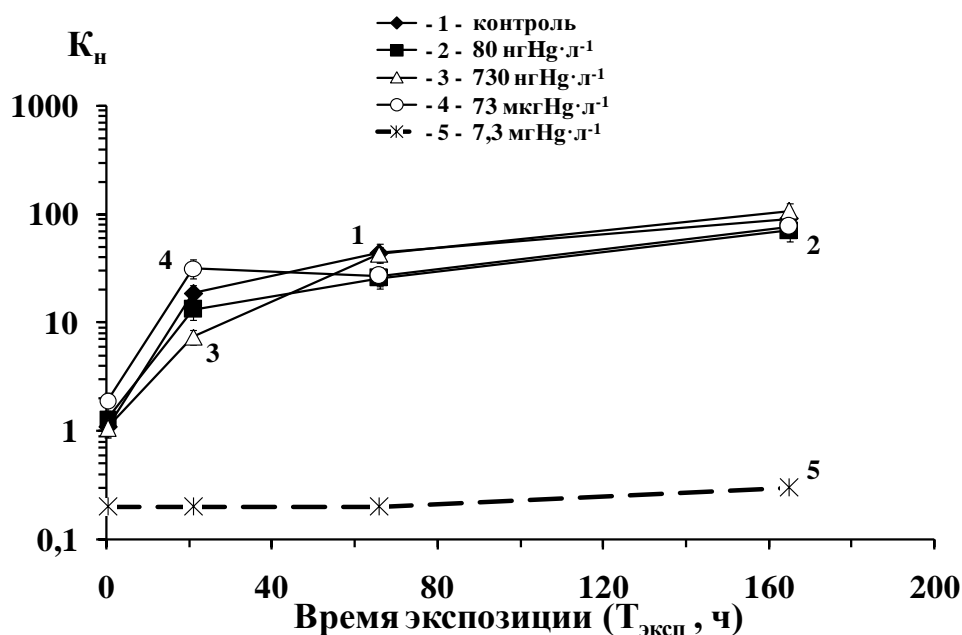


Рисунок 4.10 — Кинетика накопления ^{14}C зелёной водорослью *Ulva rigida* при разных концентрациях ртути в морской воде, где K_n — коэффициент накопления ^{14}C [70]

На седьмые сутки эксперимента, в пределах 20%-й погрешности определения значений K_n ^{14}C ульвой, уровни накопления радиоуглерода водорослью при концентрациях ртути $80\text{--}7,3 \cdot 10^4$ нг·л⁻¹ достоверно не отличались друг от друга, при этом абсолютные значения K_n варьировали в диапазоне от 70 до 108 единиц. Однако при концентрации ртути в воде равной $7,3 \cdot 10^6$ нг·л⁻¹ значение K_n ^{14}C ульвой во время всего эксперимента были меньше единицы и изменялись в пределах значений 0,2–0,3, что указывало на отсутствие биоаккумуляции ^{14}C водорослью. При этом уже через 1 сутки происходило осветление окраски водоросли, а в дальнейшем и полное обесцвечивание её, что указывает на разрушение зелёного пигмента в хлоропластах водоросли в этих условиях [90]. Для сравнения, по литературным данным, коэффициент накопления Hg морским фитопланктоном, был равен 1700 единиц [107], по другим данным $1,5 \cdot 10^3\text{--}2,3 \cdot 10^5$ [23]. Эквидозиметрическая оценка молярной токсичности ртути при исследовании её

влияния на относительные уровни аккумуляции ^{14}C морской взвесью была оценена нами величиной $600 \text{ Гр}/(\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1})$.

Заключение по параграфу 4.2. В результате проведённых экспериментальных исследований установлено:

1. Микроводоросли морской среды толерантны к увеличению концентрации ртути в воде от природных значений до $730 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$, что проявляется в неизменности их метаболической (фотосинтетической) активности в отношении аккумуляции радиоуглерода (^{14}C).

2. Уровень ассимиляции ^{14}C взвесью снижается при увеличении концентрации ртути от $730 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$ до $7,3 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$, что свидетельствует о проявлении токсичности ртути в отношении метаболической активности морских микрофитов.

3. Концентрации ртути от $7,3$ до $73 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ являются токсичными для микрофитов, а при концентрации ртути в воде от $73 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ и выше, значения коэффициента накопления ^{14}C взвесью не отличаются от его сорбционных значений, что свидетельствует о полном подавлении фотосинтеза фитопланктона.

4. Определяющим фактором первичного продуцирования микрофитами органического вещества является свет, по сравнению с температурой воды.

5. При концентрации ртути в воде от её природных значений до $73 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$, метаболическая активность ульвы в отношении аккумуляции ^{14}C остаётся примерно одинаковой, что указывает на её толерантность к ртутному загрязнению морской воды до концентрации $73 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$.

6. При концентрации ртути $7,3 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$, значения K_n ^{14}C ульвой были ниже единицы, что свидетельствует об отсутствии биоаккумуляции ^{14}C водорослью.

7. Экологический Гр -эквивалент при исследовании влияния ртути на относительные уровни ассимиляции ^{14}C морской взвесью составил $600 \text{ Гр}/(\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1})$.

4.3 Эквидозиметрическое изучение токсического действия ртути на черноморскую ульву

В данном разделе описано исследование влияния уровня токсического воздействия ртути на черноморскую зеленую многоклеточную водоросль — *Ulva rigida* C. Agardh. и эквидозиметрическая оценка этого влияния. Выбранный нами для экспериментов диапазон концентраций ртути (80–7700080 нг·л⁻¹) включал в себя как концентрации ниже ПДК (100 нг·л⁻¹), так и многократно их превышающие.

В качестве исследуемых показателей жизнедеятельности водорослей нами были выбраны количественные параметры: прирост биомассы водорослей и их выживаемость. Кроме того, в данной работе мы также проводили качественную оценку состояния пигментной системы талломов водорослей.

Исследование изменения прироста биомассы ульвы от концентрации ртути в воде показало, что в первые дни эксперимента наблюдался низкий прирост биомассы водоросли как в контроле, так и в опыте, что, по-видимому, связано с адаптацией водоросли к экспериментальным условиям. Начиная с 3-х суток, прирост биомассы водорослей начинал увеличиваться во всех вариантах, а начиная с 7–8-х суток, наблюдалась тенденция к снижению прироста в аквариумах с добавками ртути (рисунок 4.11–4.13). При концентрации ртути 160 и 850 нг·л⁻¹ (рисунок 4.13) в первые 4 суток наблюдали низкие значения прироста биомассы, а к 13-м суткам прирост биомассы приблизился к контрольным значениям. При концентрациях свыше 1520 нг·л⁻¹ к 13-м суткам прирост биомассы резко снизился. Для концентрации 770080 нг·л⁻¹ прирост биомассы фрагментов достиг максимальных значений на 7-е сутки, с 8-х суток наблюдалось резкое падение прироста, а с 10-х суток — полное обесцвечивание всех фрагментов. При визуальном наблюдении за состоянием пигментной системы водоросли в аквариумах с максимальными концентрациями ртути в воде, а также при обследовании под микроскопом и микрофотосъёмке, было видно разрушение зеленых пигментов в клетках водоросли и выраженное изменение окраски

фрагментов ульвы. Микрофотографии фрагментов ульвы в разные сроки эксперимента представлены на рисунке 4.14. Полученные результаты по изменению окраски клеток водоросли подтвердили наблюдения об угнетении прироста ее биомассы под воздействием возрастающих концентраций ртути (рисунок 4.11–4.13). В аквариумах с летальными концентрациями ртути (770080 и 7700080 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$) произошло разрушение зеленого пигмента, обесцвечивание и гибель всех фрагментов ульвы, что свидетельствует о поражающем действии ртути на фотосинтетическую систему зеленых водорослей [90].

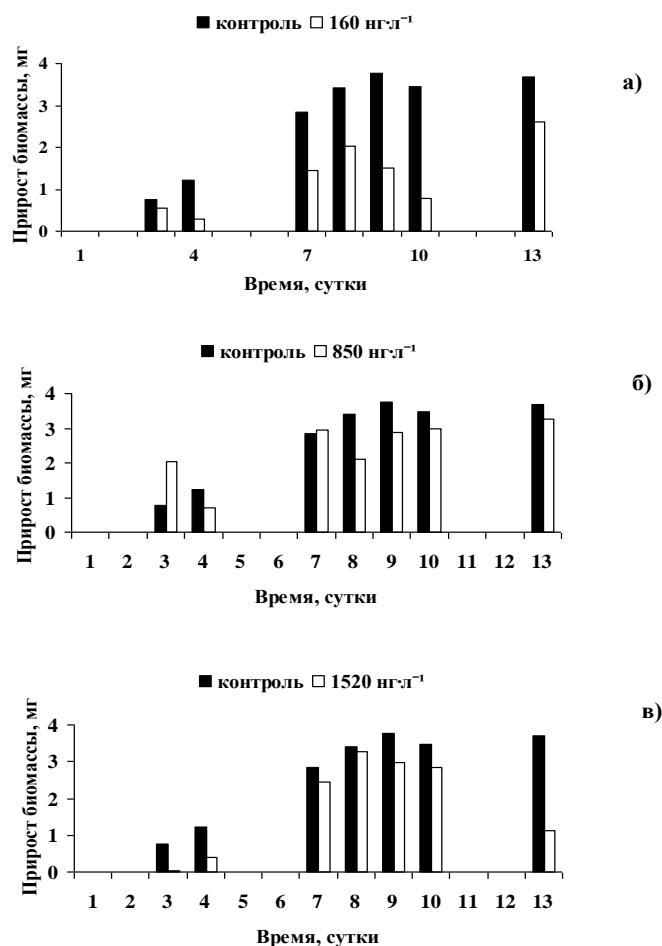


Рисунок 4.11 — Прирост биомассы зеленой многоклеточной водоросли *Ulva rigida* при концентрации ртути в воде: а) 160 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$; б) 850 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$; в) 1520 $\text{нг}\cdot\text{л}^{-1}$

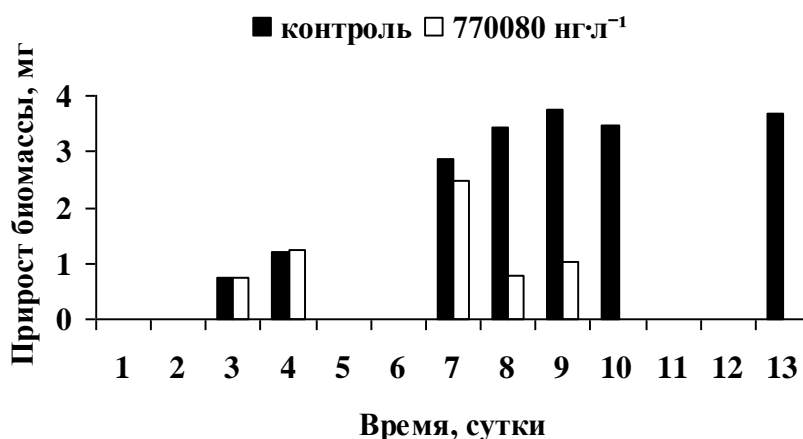


Рисунок 4.12 — Прирост биомассы зеленой многоклеточной водоросли *Ulva rigida* при концентрации ртути в воде 770080 нг·л⁻¹

В целом, угнетающее действие ртути на прирост биомассы ульвы наблюдали в пределах всего исследуемого диапазона концентраций, начиная с 160 нг·л⁻¹. При концентрации ртути 770080 нг·л⁻¹, после резкого снижения прироста биомассы ульвы, на 10-е сутки наблюдали 100 % летальный эффект влияния на водоросль. Зависимость изменения прироста биомассы водоросли с увеличением концентрации ртути в воде представлена на рисунке 4.15.

Связь между приростом биомассы водоросли и концентрацией ртути в воде в полулогарифмических координатах представляла собой прямолинейную зависимость, а коэффициент корреляции между изучаемыми величинами составил 0,8, что свидетельствует о наличии прямо пропорциональной зависимости между данными параметрами, т.е. с увеличением концентрации ртути в воде прирост биомассы снижается. Уменьшение прироста биомассы в два раза по отношению к контролю было характерно для концентрации ртути в воде равной 77080 нг·л⁻¹.

Таким образом, концентрации ртути в диапазоне концентраций 160–770080 нг·л⁻¹, превышающие ПДК в морской воде (100 нг·л⁻¹), оказывали угнетающее влияние на прирост биомассы водоросли, а концентрации ртути 770080 и 7700080

нг·л⁻¹ — летальное воздействие (рисунок 4.13). При этом происходило изменение состояния пигментной системы водорослей, которое выразилось в ослаблении зеленой окраски ульвы, а при летальных концентрациях происходило полное обесцвечивание образцов водоросли. Кроме того, во время исследования выживаемости ульвы при разных концентрациях ртути уже на вторые сутки эксперимента наблюдали обесцвечивание и гибель отдельных фрагментов водоросли в аквариумах, где концентрация ртути составляла 770080 нг·л⁻¹, а при концентрации 770080 нг·л⁻¹ выживаемость водоросли равнялась 0 % (рисунок 4.14).

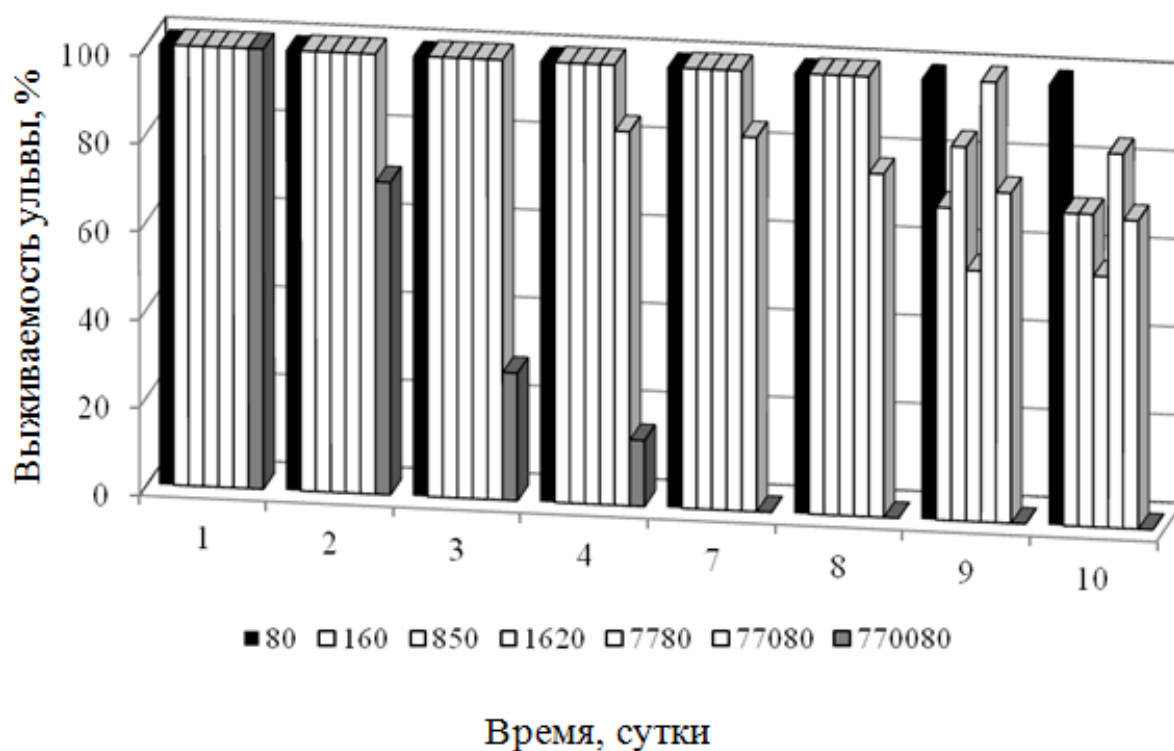


Рисунок 4.13 — Выживаемость зелёной многоклеточной водоросли *Ulva rigida* при концентрации ртути в воде 80–770080 нг·л⁻¹

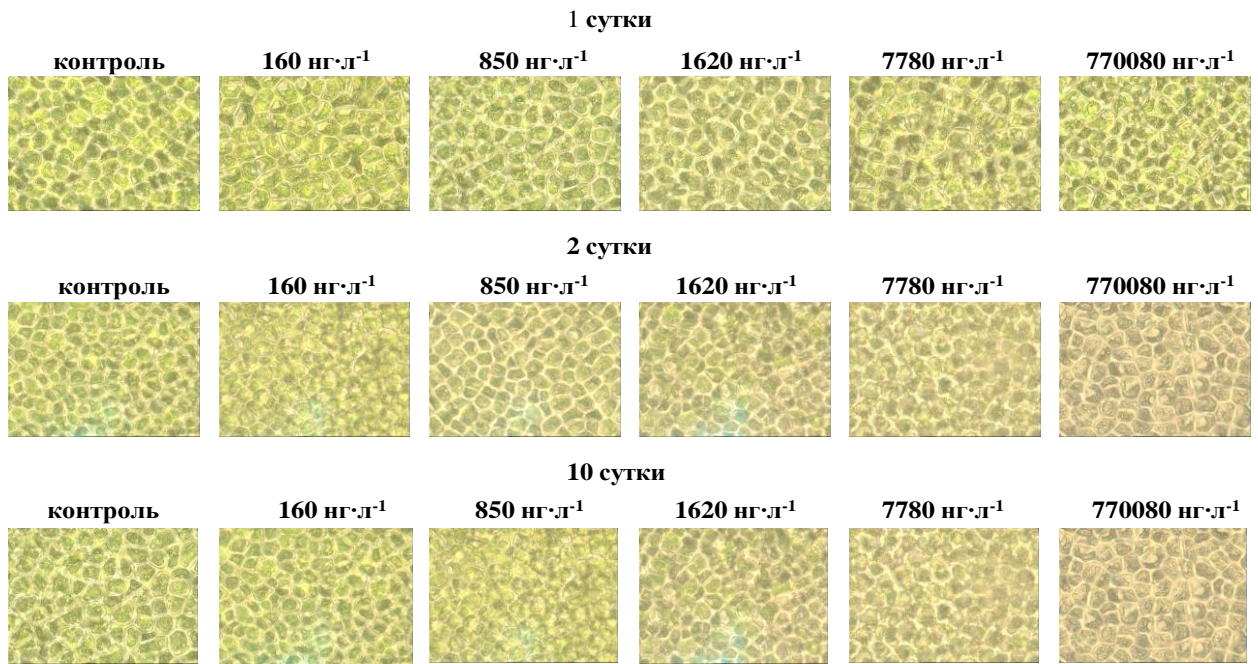


Рисунок 4.14 — Состояние пигментной системы ульвы при разных концентрациях ртути (нг·л⁻¹) в воде на 1-е, 2-е и 10-е сутки эксперимента (микрофотосъёмка)

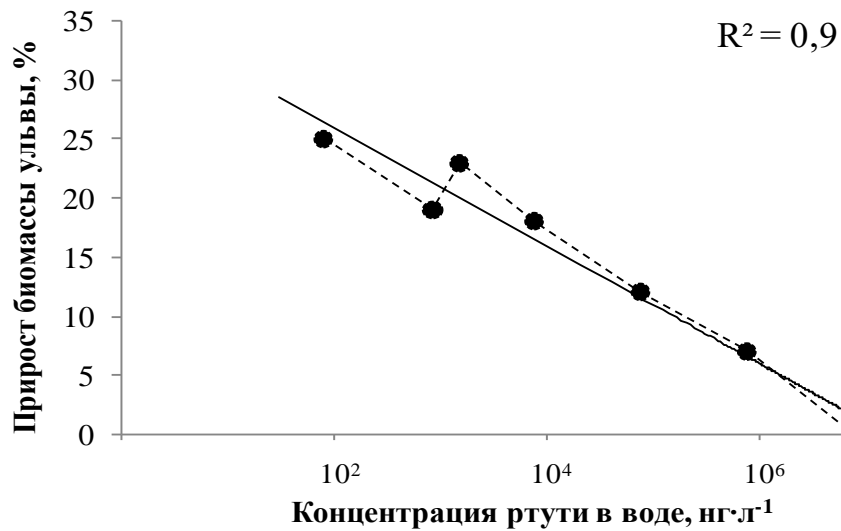


Рисунок 4.15 — Зависимость величины прироста биомассы ульвы от концентрации ртути в воде на 9-е сутки эксперимента.

На рисунке 4.15 пунктирная линия соединяет экспериментально полученные данные, а сплошная линия отражает аппроксимированную прямолинейную тенденцию изменения прироста биомассы водоросли с увеличением концентрации ртути в воде. При более низких концентрациях ртути (160–77080 нг·л⁻¹), выживаемость ульвы значимо не отличалась от контроля. Некоторое снижение выживаемости водоросли в контрольном аквариуме, возможно, было связано с повышенной температурой воздуха, поэтому последующие серии экспериментов проводили с охлаждением водной среды, при этом температура воды в аквариумах составляла 24–26 °С, и максимальная концентрация ртути составляла 7700080 нг·л⁻¹. Результаты этой серии экспериментов представлены на рисунке 4.16.

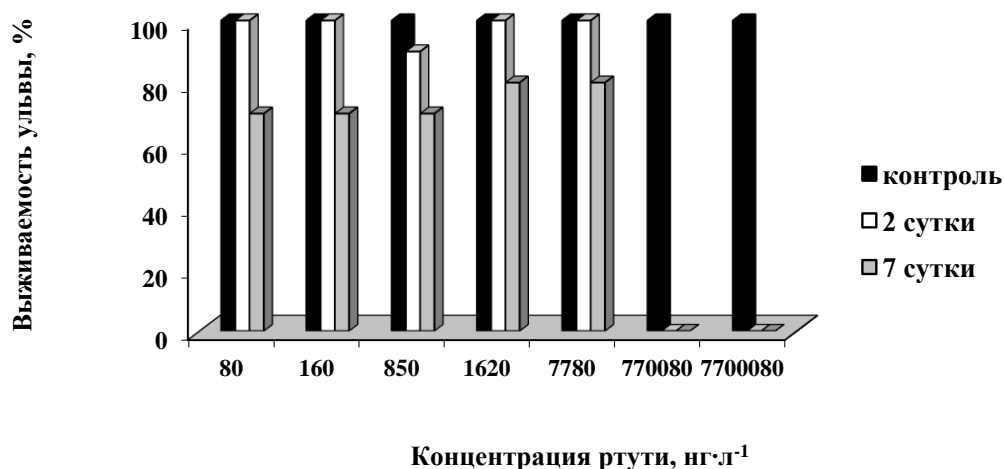


Рисунок 4.16 — Выживаемость зелёной многоклеточной водоросли *Ulva rigida* при концентрации ртути 80–7700080 нг·л⁻¹ в воде на 1-е, 2-е и 7-е сутки эксперимента

При таком температурном режиме на вторые сутки эксперимента в диапазоне концентраций ртути 80–77080 нг·л⁻¹ выживаемость сохранялась на уровне 100 %, и только при концентрации 770080 нг·л⁻¹ она снизилась до 71 %, а на седьмые сутки

была равна нулю. При концентрации $77080 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ выживаемость снизилась до 85 % на 4-е сутки эксперимента и к концу эксперимента (10 суток) составила 70 %. При концентрациях в диапазоне $160\text{--}7780 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ уменьшение выживаемости наблюдали только на 9-е и 10-е сутки эксперимента. Таким образом самая низкая концентрация ртути в воде, которая вызвала 100 % летальный эффект у всех образцов ульвы, составляла $770080 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$. Согласно литературным данным, полуметальные концентрации ртути для макрофитов составляют $1750 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ [59].

На рисунке 4.17 представлена зависимость выживаемости ульвы на 10-сутки эксперимента от концентрации ртути в воде, представленной в полулогарифмических координатах. Линия тренда отражает обратно пропорциональную зависимость выживаемости ульвы от концентрации ртути в водной среде, причем, — с высоким коэффициентом детерминации, равным 0,7.

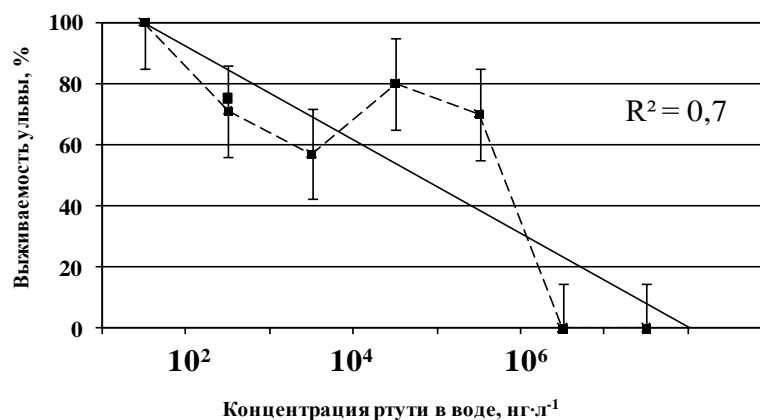


Рисунок 4.17 — Зависимость выживания ульвы от концентрации ртути в водной среде на 10-е сутки эксперимента.

На рисунке 4.17 пунктирная линия соединяет экспериментально полученные данные, а сплошная линия отражает аппроксимированную прямолинейную тенденцию изменения выживаемости водоросли с увеличением концентрации ртути в воде.

Уменьшение выживаемости ульвы в два раза по отношению к контролю было характерно для концентрации ртути в воде равной $77080 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$. Концентрации 770080 и $7700080 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ оказывали 100 %-ое летальное воздействие.

Рассчитанный в 2023 г. коэффициент накопления ртути ульвой составил 190 единиц. Для сравнения, коэффициент накопления ртути другой многоклеточной водорослью, цистозирой, составил 566 единиц [114].

Для ионизирующего излучения, поражающее действие на живые организмы принято выражать в полuletальных дозах (так называемых LD_{50}) [67; 93; 154]. Поэтому для эквидозиметрического анализа нами использована концентрация ртути в воде, вызывающая снижение показателей жизнедеятельности водоросли вдвое. Такая полuletальная концентрация ртути в наших экспериментах составляла $77080 \text{ нг}\cdot\text{л}^{-1}$ или $77 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$, что соответствует $0,4 \text{ мкМ}\cdot\text{л}^{-1}$. LD_{50} не является строго постоянной величиной даже для одного вида гидробионтов, так как степень воздействия токсиканта любой природы зависит от многих сопутствующих факторов окружающей среды и состояния самих организмов. Для многоклеточных водорослей эта величина варьирует в пределах 2-х порядков величин и изменяется в диапазоне от $n\cdot 10^2$ до $n\cdot 10^4 \text{ Гр}$ по данным одних авторов [39; 67; 68], и в диапазоне от $n\cdot 10^2$ до $n\cdot 10^3 \text{ Гр}$ – по другим данным [14; 89; 154].

Так как длительность наших экспериментов не превышала двух недель, то для проведения эквидозиметрического анализа в качестве величины LD_{50} нами было выбрано значение полuletальной дозы, равное $1\cdot 10^3 \text{ Гр}$. Исходя из выше приведенных данных, экологический Гр-эквивалент в отношении ртути для многоклеточных зеленых водорослей составил $2500 \text{ Гр}\cdot\text{мкМНг}^{-1}\cdot\text{л}^{-1}$, что подтверждает сделанную ранее сравнительную эквидозиметрическую оценку ртути как высокотоксичного элемента [6; 53; 93; 94; 96]. Так, в отношении действия меди на красные черноморские многоклеточные водоросли Гр-эквивалент составил $241 \text{ Гр}\cdot\text{мкМСu}^{-1}\cdot\text{л}^{-1}$ [163], что значительно меньше, чем Гр-эквивалент ртути для многоклеточной зеленой водоросли ульва [90].

Заключение по главе 4.3. Угнетающее действие на прирост биомассы, выживаемость и состояние пигментной системы оказывают концентрации ртути, превышающие ПДК в диапазоне 160–7700080 нг·л⁻¹. Летальный эффект вызывали концентрации ртути в диапазоне 770080–7700080 нг·л⁻¹. Снижение показателей жизнедеятельности вдвое происходит при концентрации ртути 77080 нг·л⁻¹. Коэффициент накопления ртути ульвой составил 190 единиц а экологический Гр-эквивалент в отношении ртути для многоклеточных зеленых водорослей — 2500 Гр·мкМНг⁻¹·л⁻¹

Общее экотоксикологическое заключение

При концентрации ртути в воде, равной ПДК (100 нг·л⁻¹), морские водоросли *Dunaliella salina* Teod. и *Ulva rigida* могут испытывать воздействие, сравнимое с их лучевым поражением в диапазоне дозовых нагрузок 10–10² Гр·год⁻¹, способном приводить к уменьшению их численности и гибели, согласно концептуальной модели акад. Г. Г. Поликарпова.

ГЛАВА 5 БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМООЧИЩЕНИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ

5.1 Распределение ртути в донных осадках и геохронология

Несмотря на уже существующие данные по концентрации ртути в слоях донных осадков, геохронология ртути в севастопольских бухтах ранее не проводилась. Нижние слои донных отложений консервируют различные загрязнители, поэтому изучая профили распределения ртути в толще донных осадков, можно понять многолетнюю динамику загрязнения ртутью водоёма. Для этого нами была проведена геохронологическая реконструкция накопления Hg в донных отложениях.

Анализ полученных результатов при послойном изучении проб грунтовых колонок на предмет их геохронологической реконструкции показал, что наибольшее поступление ртути и её депонирование в донные осадки Севастопольской бухты наблюдалось на мониторинговых станциях в различные хронологические периоды. Так (рисунок 5.1), на станции «Равелин» самая высокая концентрация ртути была в слое, соответствующему 2009 г. ($950 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$), в Южной бухте — в 2006 г. ($2467 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$), а в районе Павловского мыса — в 2002 г. ($3179 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$). На станции «Голландия» самая высокая концентрация была в слое 4,5 см, соответствующему 2007 г. ($1332 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$). На станции «Инкерман» пик концентрации находился в слое 5,5 см, соответствующему 2015 г. ($245 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$). Высокие концентрации ртути были отмечены для донных осадков Южной бухты на протяжении длительного периода времени (1992–2020). Для всех станций наблюдалась тенденция снижения концентрации ртути к верхнему слою донных осадков, приуроченных к 2019–2020 гг., относительно соответствующего максимума предыдущих лет. Различие в максимальных пиках на разных станциях можно объяснить разными скоростями осадконакопления на станциях отбора проб и интенсивностью источников ртутного загрязнения [79; 157]. Рассчитанные

коэффициенты накопления ртути верхним слоем донных осадков варьировали в диапазоне от $0,3 \cdot 10^4$ до $10,9 \cdot 10^4$ и находились в ряду ранжирования: Голландия > Южная бухта > Павловский мыс > Равелин > Инкерман > Инкерманский ковш.



Рисунок 5.1 — Профили распределения ртути и естественной влажности в донных осадках севастопольских бухт

Наибольшее содержание ртути можно отметить для Южной бухты и акватории Павловского мыса, подверженных сильному антропогенному воздействию. В процессе антропогенного пресса меняется гигроскопическая влажность осадков, в них начинают преобладать процессы десорбции загрязняющих веществ. По варьированию значений естественной влажности в толще донных осадков севастопольских бухт можно сказать, что поступление ртути было как природного, так и антропогенного характера. Более низкие концентрации ртути на станциях Инкерман и Инкерманский ковш по сравнению с другими станциями возможно связаны с привнесом в бухту более чистой воды реки Чёрной. Распределение концентрации ртути в колонке отобранной в устье р. Чёрной было неравномерным. В верхнем горизонте определена наибольшая концентрация ртути, составляющая $73 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$. Глубже наблюдалось плавное

снижение концентрации ртути до $42 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ на глубине 6,5 см, а с глубины 6,5 см до 7,5 см определён относительно резкий скачок содержания ртути в сторону повышения концентрации до $65 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$, приуроченный к периоду 2011–2012 гг. (рисунок 5.2) [77].

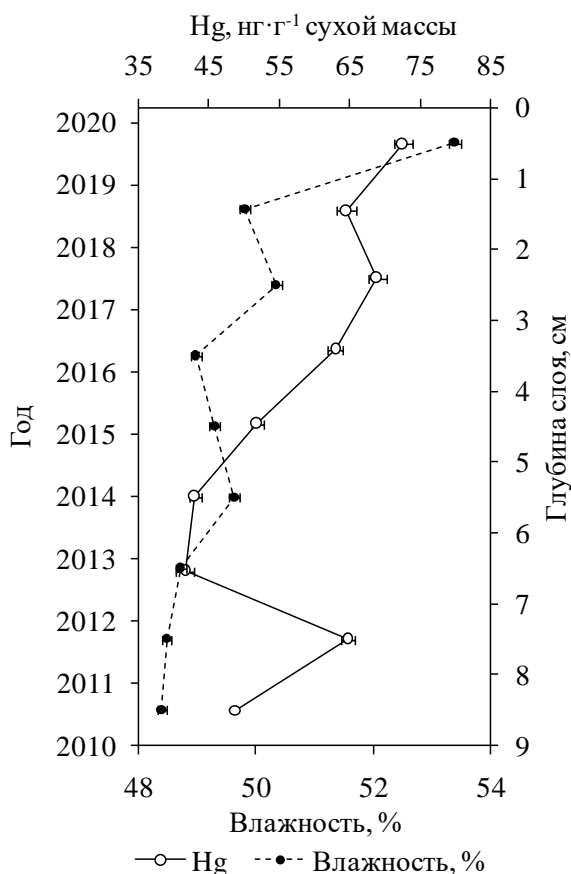


Рисунок 5.2 — Профили распределение ртути и естественной влажности в донных осадках в устьевом районе реки Чёрной [77]

Малые реки быстро реагируют на изменения природно-антропогенного воздействия на площадь их водосбора. Однородный гранулометрический состав свидетельствует об отсутствии существенных изменений в процессе осадконакопления верхней толщи осадков, что было отмечено при разделении керна на слои и закономерному снижению значений естественной влажности от 53 до 48 % по глубине 9 см [77].

Отсюда можно сделать предположение, что особенности в профиле распределения ртути определялись антропогенными факторами. Таким фактором может быть существенное снижение техногенного пресса на окружающую среду Крыма в период с 2011 до 2015 гг. Данный факт обусловлен трудностями периода для экономики Крыма в 2011 г. и, начиная с 2014 г., — снижением объёмов производства и показателей экономической деятельности в целом, что было отмечено экономистами [3]. Это сказалось на снижении к 2015 г. на 51,1 % выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и плотности выбросов на 1 кв. метр. Кроме этого, прекращение подачи днепровской воды через Северо-Крымский канал повлияло на резкое сокращение водозабора (на 79,3 % в 2014 г. по сравнению с 2011 г.). Как следствие, в 2015 г. на 74,4 % снизился и показатель объёма сброса загрязнённых сточных вод [3]. Использование методов радиотрассерной датировки применительно к колонкам донных осадков Чёрной речки позволило поэтапно реконструировать хронологию накопления ртути в период 2011–2020 гг. Результаты показали, что уменьшение поступления Hg в донные осадки произошло в период относительного спада экономического развития в Крыму в 2012–2014 гг.

Ранее было рассчитано, что в Севастопольской бухте при высоких уровнях загрязнения ртутью морских вод достигается предел сорбционного насыщения донных осадков, равный $2740 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ в районе Павловского мыса (рисунок 5.3).

В 1998 г. концентрация ртути в колонке донных осадков, отобранных у Павловского мыса, не превышала $1800 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ с эффектом 65 %-го сорбционного насыщения ртутью [38]. По полученным результатам было установлено, что эффект сорбционного насыщения донных осадков ртутью пришёлся на период интенсивной хозяйственной деятельности.

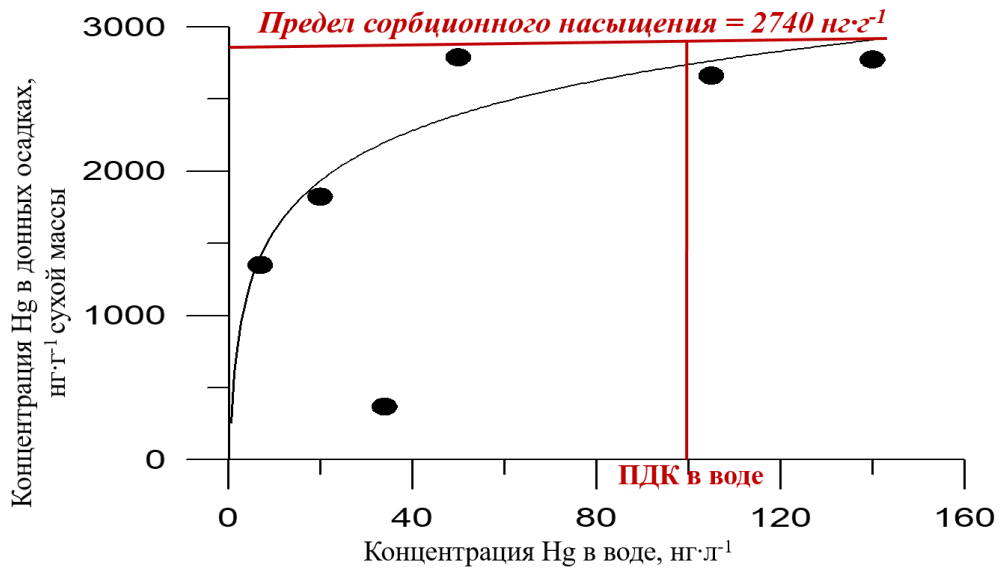


Рисунок 5.3 — Зависимость между концентрацией растворённой формы ртути в воде и донных отложениях севастопольских бухт [29; 38]

По данным 2020–2021 гг. (рисунок 5.4), в этом же районе при максимальной концентрации ртути в 2002 году равной $3179 \text{ нг}\cdot\text{г}^{-1}$, сорбционное насыщения ртутью превышает установленный ранее предел. Эти данные свидетельствуют о высоком загрязнении акватории ртутью в 2002 году.

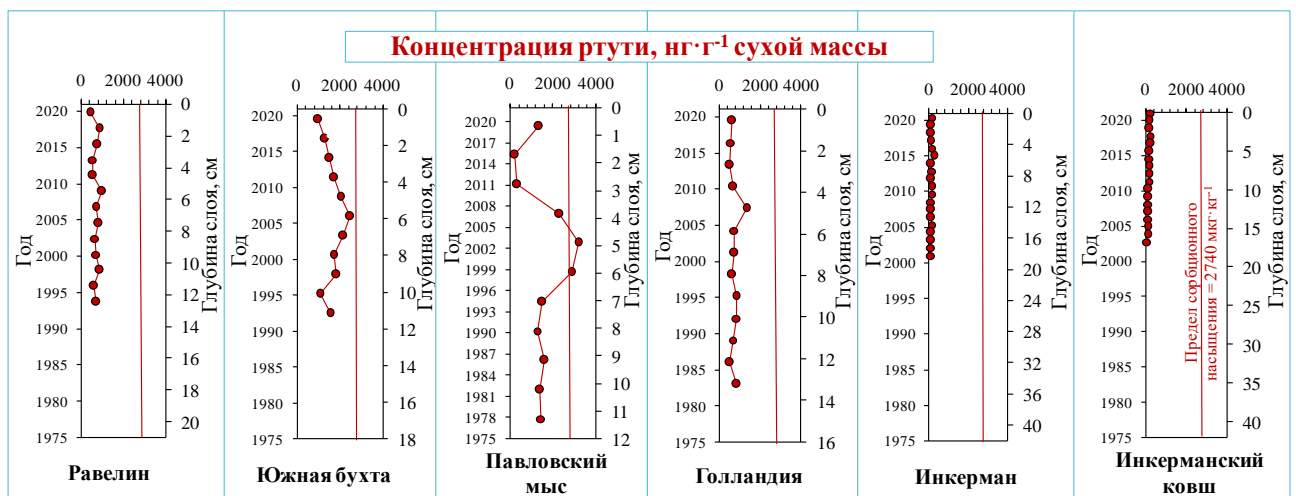


Рисунок 5.4 — Пределы сорбционного насыщения в профилях донных осадков севастопольских бухт

К 2019 г. концентрация ртути в донных осадках у Павловского мыса снизилась до $1370 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ с сорбционным насыщением 50 % (рисунок 5.5–А). В колонке донных отложений, отобранных в Южной бухте, предел сорбционного насыщения не был превышен ни в одном слое, с максимальной концентрацией ртути в слое, соответствующем 2006 г. (рисунок 5.5–Б).

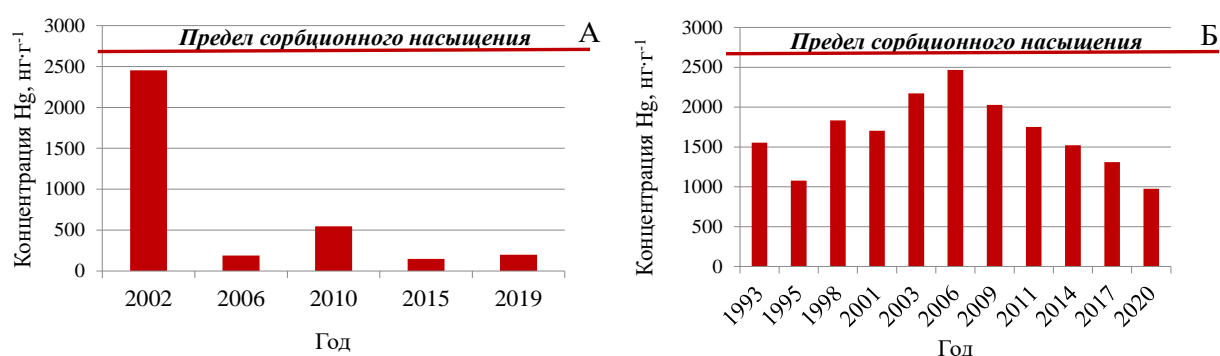


Рисунок 5.5 — Концентрация ртути в слоях донных отложений, отобранных в акватории Павловского мыса (А); Концентрация ртути в слоях донных отложений, отобранных в бухте Южной (Б)

На станциях «Голландия», «Равелин» и «Инкерман», при соответствующих максимальных концентрациях ртути (1332 , 950 , $245 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$), сорбционное насыщение составило лишь 48,0, 34,6 и 8,9 % относительно $2740 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$ (рисунок 5.4). В верхних слоях донных осадков, соответствующих 2019–2020 гг., сорбционное насыщение на этих станциях снизилось до 23,9, 14,6 и 5,2 %. Высокая концентрация ртути в донных осадках бухты Южной, обусловленная 90%-м сорбционным насыщением ртутью, свидетельствует о сильном загрязнении акватории в 2006 г. К 2020 г. концентрация ртути постепенно снижалась до 35,6 %-го сорбционного насыщения ртутью донных осадков.

Рассчитанные коэффициенты накопления ртути верхним слоем донных осадков варьировали в диапазоне от $n \cdot 10^2$ до $n \cdot 10^4$. При этом, на станциях с более

высокими концентрациями ртути в воде Севастопольской бухты, наблюдалось меньшее концентрирование ртути в донных осадках, что может свидетельствовать о снижении концентрирующей способности донных осадков или достижении предела насыщения ртутью.

Заключение по параграфу 5.1. Накопление ртути в донных осадках севастопольских бухт и её ремобилизация в водную толщу — один из важных механизмов регулирования содержания ртути в акваториях. Донные осадки, активно накапливая ртуть, являются индикатором загрязнения морских экосистем. При высоких уровнях загрязнения ртутью, достигается предел сорбционной ёмкости донных осадков, что в свою очередь приводит к снижению способности морских вод к самоочищению.

Бухта Южная и акватория Павловского мыса являются зонами повышенного риска в отношении сорбционного накопления ртути на протяжении длительного периода. В севастопольских бухтах выявлена тенденция снижения концентрации ртути в донных осадках от более глубоких слоёв к их верхнему слою, приуроченному к 2019–2020 гг., относительно соответствующего максимума предыдущих лет и отражающая снижение концентрации ртути в воде.

5.2 Определение потоков ртути в акватории Чёрного моря на примере Севастопольской бухты

Севастопольскую бухту можно охарактеризовать как зону повышенного риска за счёт ограниченного водообмена с внешней акваторией и антропогенного пресса. Понять предельную способность бухты к самоочищению от ртути можно определив уровни её седиментационных потоков. В некоторых случаях донные осадки используются для индикации и мониторинга загрязнения среды, так как они дают осредненную информацию о потоках загрязняющих веществ за длительный период [4; 55].

Поэтому целью данной работы было изучение параметров биогеохимического цикла ртути, таких как пулы и потоки.

Ассимиляционную способность бухт Севастополя можно оценить, рассчитав потоки депонирования ртути в донные отложения. По расчётам, выполненным на основании главы 5.1, где была воссоздана геохронология поступления ртути в профилях донных осадков, отобранных в 2020–2021 гг., были определены потоки депонирования ртути на разных станциях (рисунок 5.6–а) и в каждом боксе (рисунок 5.6–б) Севастопольской бухты. Для расчётов использовались формулы 10–11. Результаты показали, что $P_{удHg}$ в верхнем слое донных осадков на станции «Равелин» составил $1301,73 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$ (рисунок 5.6–а), а поток ртути в боксе ($P_{бHg}$) равнялся $3,69 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$ (рисунок 5.6–б). Максимальный поток ртути пришёлся на 2008–2009 гг., и составил $3091,09 \text{ мкг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$, а $P_{бHg}$ при этом равнялся $8,75 \text{ кг}\cdot\text{год}^{-1}$.

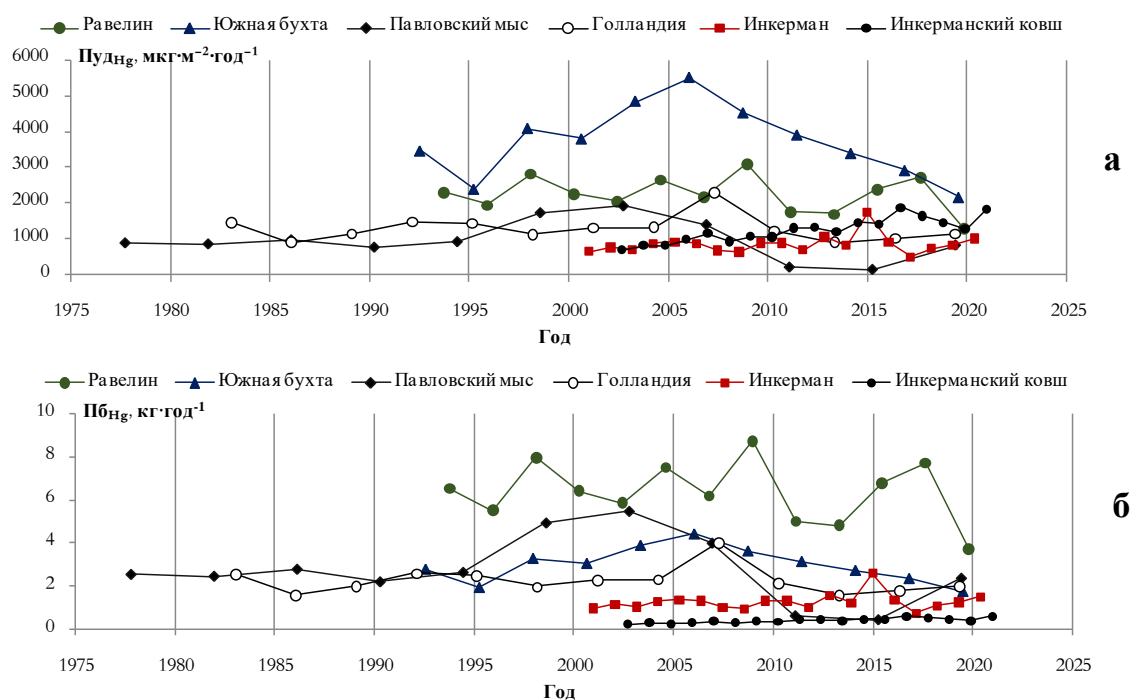


Рисунок 5.6 — Потоки депонирования ртути в акватории Севастопольской бухты: а — удельный поток ($P_{удHg}$); б — поток в боксе ($P_{бHg}$)

Для б. Южной аналогичные расчёты показали, что максимальный удельный поток ртути пришёлся на 2006 г. ($P_{\text{удHg}} = 5502,3 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) с $P_{\text{бHg}} = 4,44 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$. К 2020 г. поток ртути в донные осадки снизился ($P_{\text{удHg}} = 2175,48 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 1,76 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$).

В акватории Павловского мыса, максимальный поток ртути зафиксирован для слоя донных осадков, соответствующего 2002–2003 гг. ($P_{\text{удHg}} = 1929,71 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 5,46 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$). При этом в поверхностном слое данные значения составили: $P_{\text{удHg}} = 831,29 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 2,35 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$. Ранее, в 1998 г., при максимальной концентрации ртути в донных осадках равной $= 2740 \text{ нг} \cdot \text{г}^{-1}$, поток ртути в донные осадки составил $1660 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 4,70 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$ [38].

На станции «Голландия» максимальный поток депонирования ртути пришёлся на 2007 г. ($P_{\text{удHg}} = 2300,10 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 4,02 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$). К 2020 г. депонирование ртути снизилось до значений $P_{\text{удHg}} = 1133,77 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 1,98 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$.

Для станции «Инкерман» предельное депонирование ртути зафиксировано для 2015 г. ($P_{\text{удHg}} = 1735,52 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 2,58 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$). В 2020 г. поток ртути составил $P_{\text{удHg}} = 1009,20 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 1,50 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$).

В Инкерманском ковше максимальный удельный поток депонирования был равен $1873,53 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 0,60 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$ в 2016 г. К 2021 г. удельный поток ртути незначительно снизился и составил $P_{\text{удHg}} = 1836,64 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; $P_{\text{бHg}} = 0,6 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$.

Если сравнить потоки депонирования ртути в точках отбора донных осадков и рассчитанные потоки для боксов, то результаты отличаются (рисунок 5.7). Самое высокое значение $P_{\text{удHg}}$ для верхнего слоя донных осадков в б. Южной, затем по убыванию идут Инкерманский ковш, Равелин, Голландия, Инкерман, Павловский мыс (рисунок 5.10–а). Однако при расчёте потока ртути в донные осадки для всего бокса, распределение ртути располагается в другом ряду ранжирования: Равелин >

Павловский мыс > Голландия > Южная бухта > Инкерман > Инкерманский ковш
(рисунок 5.10–б).

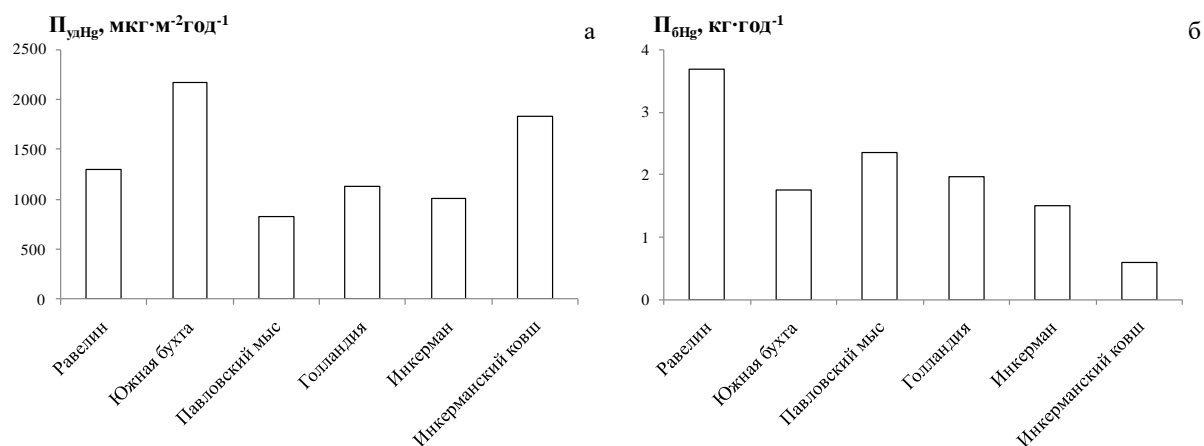


Рисунок 5.7 — потоки депонирования ртути, рассчитанные для верхнего слоя донных осадков: (а) — на станциях в профиле донных осадков ($P_{удHg}$); (б) — потоки депонирования ртути в боксах ($P_{бHg}$)

Исходя из полученного результата, можно предположить, что наибольшее депонирование ртути происходит в акватории 1 бокса, названном нами также станция «Равелин» (рисунок 5.10–б). Данный бокс является самым большим по площади и расположен на территории регулярного судоходства.

Подобные расчёты позволили определить максимальные потоки депонирования в профилях донных осадков, соответствующие разным годам (рисунок 5.8).

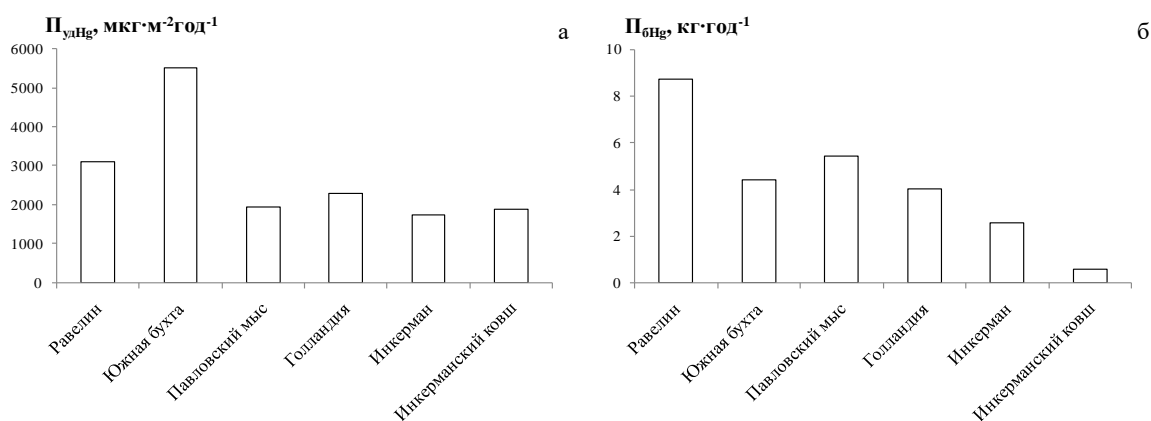


Рисунок 5.8 — максимальные потоки депонирования ртути: (а) — на станциях в профиле донных осадков ($P_{удHg}$); (б) — в боксах ($P_{бHg}$)

Низкое содержание ртути характерно для песчаных донных осадков устья реки Чёрной в Инкермане, района ТЭЦ и выхода из Севастопольской бухты [38]. Относительно низкие потоки, по сравнению с другими боксами, обнаружены в акватории Инкермана, что скорее всего связано с привнесом более чистой воды из р. Чёрной. Рассчитанный поток депонирования ртути в донные осадки «Инкерманского ковша», составил $0,6 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$ в 2021 году [157]. Полученные данные хорошо согласуются с ранее проведёнными расчётами [25], когда поток ртути был минимальным в боксе №5, в акватории Инкермана, и составил $1,65 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$ в 2001. В остальных боксах депонирование ртути обусловлено также и другими процессами, связанными с антропогенной нагрузкой. Подтверждением последнему могут служить концентрации ртути, обнаруженные на исследованных станциях (раздел 5.1). Согласно предыдущим исследованиям [20; 25], потоки депонирования ртути убывают от заградительных молов Севастопольской бухты до акватории Инкермана. Судя по полученным данным, в 2020–2021 гг. поток ртути в пятом боксе снизился на 64 % относительно 2001 г., в 4-м боксе на 39 %, в 3-м на 22 %, во втором на 36 %, в 1-м на 19 %. В среднем, в 2020–2021 гг. потоки седиментационного депонирования ртути в севастопольских бухтах снизились на 32 % в сравнении с данными за 2001 г. (рисунок 5.9).

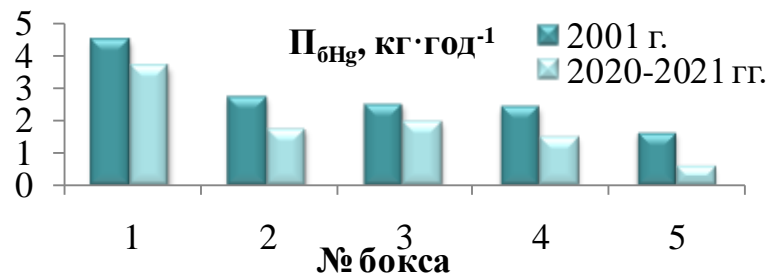


Рисунок 5.9 — Поток депонирования ртути в «боксах» Севастопольской бухты: 2001 г. [25]; 2020–2021 г. [84]

В севастопольских бухтах выявлена тенденция снижения концентрации ртути в донных осадках от более глубоких слоёв по отношению к слою, приуроченному к 2019–2020 гг.

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

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

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

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

(рисунок 5.10).

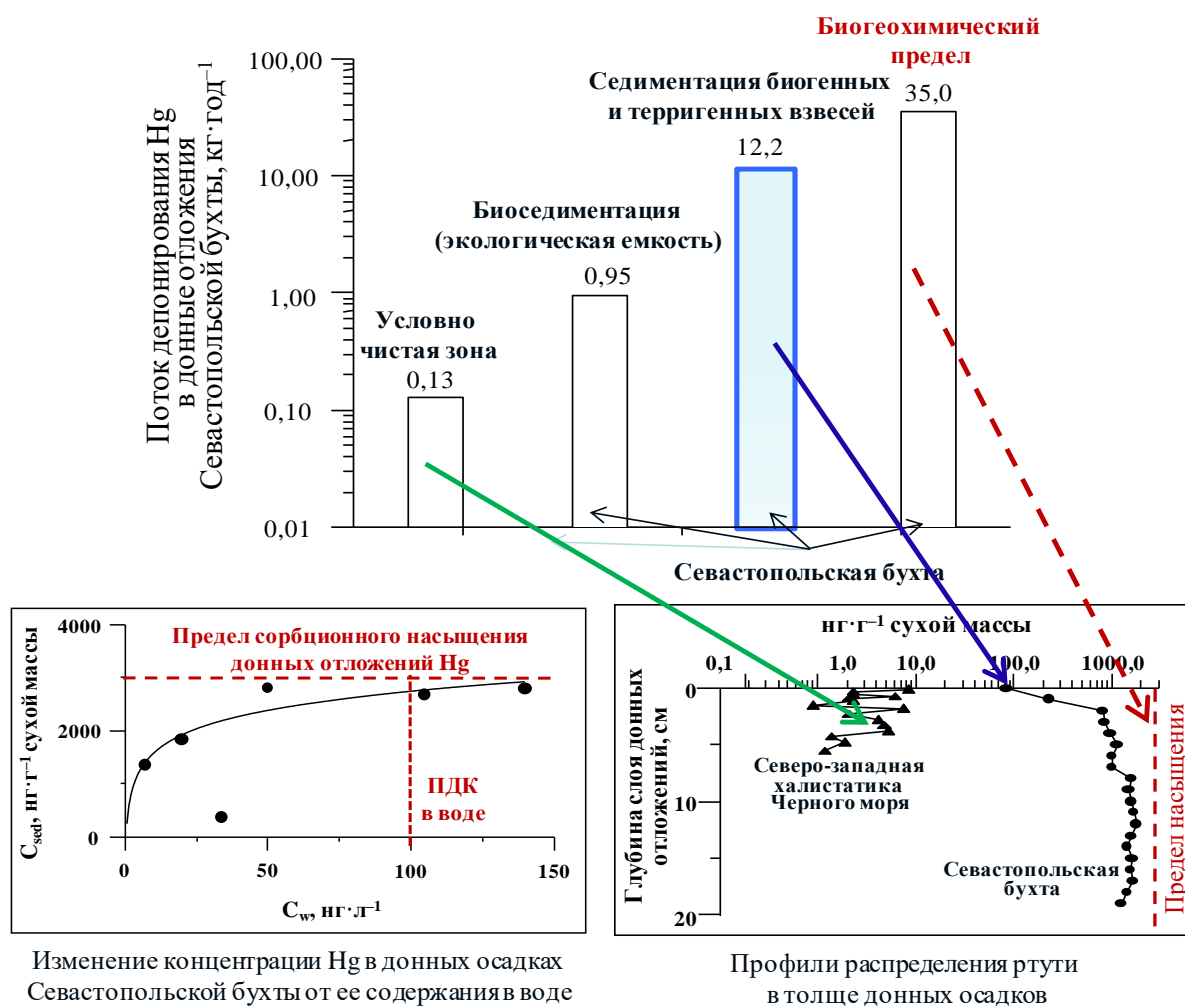


Рисунок 5.10 — Оценки потоков депонирования ртути в толще донных осадков Севастопольской бухты [25]

Заключение по параграфу 5.2. Полученные результаты показали, что потоки депонирования ртути в верхнем слое донных осадков, рассчитанные для всего бокса, располагаются в ряду ранжирования: Равелин > Павловский мыс > Голландия > Южная бухта > Инкерман > Инкерманский ковш. В течение изученного временного периода с помощью метода геохронологии (1977–2021 гг.), максимальный поток депонирования ртути зафиксирован для бухты Южной ($P_{удHg} = 5502,3 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) и приурочен к 2006 г., а минимальный — для Павловского мыса в 2015 г.

Относительно низкая концентрация ртути в донных осадках на станциях «Инкерман» и «Инкерманский ковш» является вероятной причиной относительно низких потоков депонирования на этих станциях, несмотря на самую высокую скорость седиментации ($SR = 9,3 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$) и скорость осадконакопления ($MAR = 7094 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) для района «Инкерманский ковш» (см. таблица 2.4).

Наибольшее депонирование ртути по акваториальным боксам обнаружено на станции «Равелин», относящейся к самой большой по площади акватории с активным судоходством. На этой станции («Равелин») наибольшее депонирование ртути обусловлено относительно высокой скоростью седиментации и осадконакопления ($SR = 4,6 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ и $MAR = 3253 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ (таблица 2.4)) и относительно высокой по сравнению с Инкерманской бухтой концентрацией ртути в донных осадках (см. рисунок 5.9). В 2021 г., среднем потоки седиментационного депонирования ртути в севастопольской бухте снизились на 32 % относительно 2001 года.

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

ГЛАВА 6 РЕАЛИЗАЦИЯ КОНЦЕПЦИИ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ В ОТНОШЕНИИ РТУТИ НА ПРИМЕРЕ РЕКРЕАЦИОННОГО ПРИБРЕЖЬЯ ГОРОДА ЯЛТА

Акватория города Ялта (Крым) относится к критическим зонам Чёрного моря [30], в которых содержание загрязняющих веществ в морской среде может превышать природные уровни или достигать предельно допустимых концентраций (далее — ПДК) для населения и биотических компонентов экосистем. Основная прибрежная рекреационная территория города, расположенная на юго-западе Ялтинского залива, подвергается воздействию морского порта, рекреационно-туристической, муниципальной и аграрной деятельности на побережье, а также влиянию реки Водопадная (Учан-Су), имеющей паводковый режим стока. Река берёт начало у подножия горы Ай-Петри, её длина составляет 7,0 км, площадь водосбора — 28,9 км², уклон — 94,3 м·км⁻¹. Одними из наиболее значимых экологических проблем региона являются гиперэвтрофикация, вызываемая биогенными элементами [27], и загрязнение вод тяжёлыми металлами и хлорорганическими соединениями [20; 25].

Необходимость минимизации негативных последствий антропогенного воздействия на рекреационную зону города Ялта требует разработки и применения мероприятий по реализации устойчивого развития.

Целью настоящих исследований было нормирование предельно допустимых потоков поступления ртути в рекреационную зону города Ялта (Крым, Чёрное море) по биогеохимическим критериям и обоснование концепции устойчивого развития по факторам загрязнения морской среды изучаемой акватории. Для достижения данной цели использовали данные по радиотрассерной датировке колонок грунта [22]. Далее, после определения потоков седиментационного депонирования загрязняющих веществ в толще донных отложений рекреационной зоны города Ялта, проводили оценку загрязнения пресной воды устья реки и

морской воды акватории города ртутью и определение биогеохимических характеристик самоочищения рекреационной зоны города Ялта от ртути.

В акватории города Ялта концентрации растворённой формы ртути в пресной и солёной воде приустьевой зоны не превышали ПДК (таблица 6.1). В то же время концентрация взвешенной формы ртути в пресной и морской воде, как правило, была выше и могла превышать ПДК. Были установлены высокие уровни накопления ртути взвесьями (коэффициенты накопления) от $0,04 \cdot 10^5$ до $22,73 \cdot 10^5$; это свидетельствовало о высокой значимости взвесей в миграции Hg в водной среде.

Таблица 6.1 — Результаты измерений концентрации ртути в воде (C_v) и во взвешенном веществе ($C_{взв}$), а также коэффициенты накопления ртути (K_n) взвесью в акватории города Ялта [22]

№	Место отбора пробы	Дата отбора пробы	Вес взвеси, $г \cdot м^{-3}$	$C_v, нг \cdot л^{-1}$			$C_{общ} / ПДК, \%$	$C_{взв}, нг \cdot г^{-1}$ сухой массы	$K_n \cdot 10^5$
				Растворённая	Взвешенная	Общая, $C_{общ}$			
1	Морская вода (поверхность)	22.06.2020	1,3	40	5	45	45	3846,15	0,96
2	Морская вода (придонная)	15.10.2020	6,9	60	8	68	68	1159,42	0,19
3	Морская вода (поверхность)	28.04.2021	4	30	24	54	54	6000,00	2,00
4		09.07.2021	40,7	30	5	35	35	122,85	0,04
5		07.10.2021	31,7	30	120	150	150	3785,49	1,26
	Среднее					60	60		
6	Пресная вода в устье	22.06.2020	3,1	53	10	63	63	3225,81	0,61
7		28.04.2021	2,2	20	100	120	120	45 454,55	22,73
8		09.07.2021	546,8	40	230	270	270	420,63	0,11
9		07.10.2021	1,8	35	70	105	105	38 888,89	11,11
	Среднее					140	140		

Результаты аналитических определений ртути в донных отложениях приведены в таблица 6.2. В третьей графе таблица 6.2 показан возраст слоёв. В пятой графе представлены оценки потока Hg в донные осадки акватории города Ялта на ст. 6.

Таблица 6.2 — Концентрация ртути в слоях донных осадков ($C_{до}$) на станции 6 (таблица 1) [22]

№	Слой донных осадков, см	Датировка слоя, год	$C_{до}$, мкг·кг ⁻¹ сухой массы	Удельный поток ртути в донные осадки, $P_{уд} = MAR \cdot$ $C_{до}$, мкг·м ⁻² ·год ⁻¹	Поток ртути в донные осадки, $P_{Hg} =$ $P_{уд} \cdot S$, кг·год ⁻¹
1	0–1	2020	62	264,2	0,75
2	1–2	2018	68	289,8	0,82
3	2–3	2014	66	281,2	0,79
4	3–4	2011	53	225,8	0,64
5	4–5	2007	63	268,5	0,76
6	5–6	2003	141	600,8	1,69
7	6–7	1999	63	268,5	0,76
8	7–8	1996	67	285,5	0,81
9	8–9	1992	80	340,9	0,96

За период с 1992 по 2020 г. (рисунок 6.1) концентрации Hg (с 2010 г.) в донных отложениях возрастали.

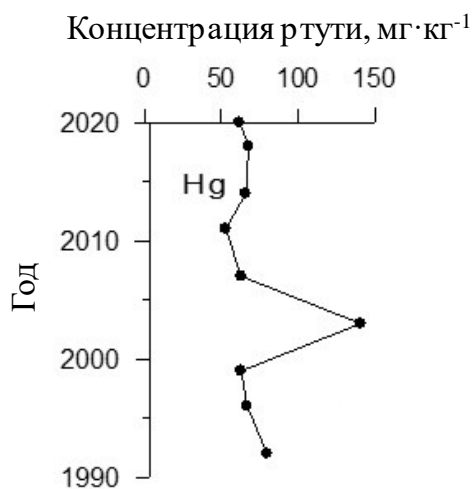


Рисунок 6.1 — Профили вертикального распределения Hg, мг·кг⁻¹ сухой массы, в толще донных отложений в акватории города Ялта

Удельная седиментация акватории прибрежно-морского рекреационного побережья города Ялта оценена в 2,120–3,036 (в среднем 2,66) мм·год⁻¹, а по массе — 3072,3 г·м⁻²·год⁻¹, или 8663,9 т·год⁻¹ для всей площади до глубины 40 м [22].

Показатели интенсивности биогеохимических процессов в акватории города Ялта в отношении ртути, приведены в таблица 6.3. В первом и третьем столбцах таблица 6.3 представлены данные по концентрации ртути в морской воде и в верхнем слое донных отложений акватории города Ялта. Во втором столбце даны результаты расчётов пула ртути в акватории (объём — $80 \cdot 10^6$ м³). В четвёртом и пятом столбцах приведены оценки суммарного седиментационного потока и периодов депонирования ртути в толщу донных отложений. В седьмом и восьмом столбцах представлены результаты расчётов поступления ртути в акваторию со стоком реки и оценки периодов их оборота в воде акватории города Ялта за счёт стока реки. В целом они свидетельствуют о высокой значимости факторов загрязнения вод анализируемой акватории со стоком реки и её седиментационного самоочищения в результате протекания биогеохимических процессов.

Таблица 6.3 — Биогеохимические характеристики оборота ртути в приустьевой зоне реки Водопадная и акватории города Ялта [22]

Концентрация Hg в морской воде акватории города Ялта, $C_{вм}$, $мкг \cdot л^{-1}$	Пул Hg в акватории города Ялта, $Q_{акв} = C_{вм} \cdot V$, кг	Концентрация Hg в верхнем слое донных отложений, $C_{до}$, $мг \cdot кг^{-1}$ сухой массы	Седиментационный поток Hg в донные отложения, $П_{сед} = C_{до} \cdot MAR \cdot S$, $кг \cdot год^{-1}$	Период седиментационного оборота Hg в акватории города Ялта, $T_{сед} = Q_{акв} / П_{сед}$, сут	Концентрация Hg в пресной воде реки Водопадная, $C_{вр}$, $мкг \cdot л^{-1}$	Поступление Hg со стоком реки Водопадная, $П_p = C_{вр} \cdot V_p$, $кг \cdot год^{-1}$	Период оборота Hg за счёт стока реки Водопадная, $T_p = Q_{акв} / П_p$, сут
0,071	5,700	0,063	0,546	$3,8 \cdot 10^3$	0,14	1,689	$1,2 \cdot 10^3$

Данные по распределению ртути в акватории города Ялта (таблица 6.1) свидетельствовали, что концентрации её растворённой формы в пресной и солёной воде приустьевой зоны в период наблюдений не превышали ПДК [54]. В то же время концентрация взвешенной формы ртути в пресной и морской воде, как правило, выше, и общее содержание ртути в воде достигало 140 % от ПДК.

Особо следует отметить, что оценки (таблица 6.3) предельно допустимых потоков нормированы на среднегодовой уровень стока реки Водопадная (рисунок 6.2).



Рисунок 6.2 — Устье реки Водопадная при среднегодовой интенсивности стока [22]

Между тем река Водопадная имеет также паводковые режимы. Так, 18.06.2021 у истоков реки на горе Ай-Петри выпало 84 мм осадков, что превысило месячную норму, 72 мм. В результате расход воды в реке достиг $9,9 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, превысив средний уровень почти в 28 раз. Плюм от паводковых вод стока реки распространялся далеко за пределы рекреационной зоны города Ялта, ухудшая качество вод пляжей Южного берега Крыма (рисунок 6.3). Для отклонения плюма от берега, видимо, кроме возведения берегозащитных молв, требуется строительство соответствующих гидротехнических сооружений [22].



Рисунок 6.3 — Устье и морская приустьевая зона акватории города Ялта во время паводка на реке Водопадная [22]

Как известно, оптимальной стратегией природопользования является реализация концепции устойчивого развития, в рамках которой соблюдается баланс между потреблением и воспроизводством природных ресурсов регионов. В настоящей работе как критерии потребления и воспроизводства ресурсов качества вод в отношении ртути использованы результаты изучения закономерностей взаимодействия живого и косного вещества с химическими компонентами морской среды и современные теоретические представления о биогеохимических механизмах радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем [115]. Как известно, показателем качества вод является величина ПДК загрязнителя в водной среде. В соответствии с размерностью этого параметра, ПДК — лишь диагностическая оценка. Очевидно, что анализ отношения $C_v / \text{ПДК} (\%)$ позволяет оценивать относительную экологическую опасность от загрязнения вод различными контаминантами. Также мониторинг этого отношения может на определённом масштабе времени характеризовать тенденции изменения санитарно-гигиенического качества вод, поскольку с уменьшением величины $C_v / \text{ПДК}$ экологическая ситуация в акватории в отношении рассматриваемого

загрязнителя будет улучшаться, а с увеличением — ухудшаться. Очевидно, что для управления экологической обстановкой акваторий по химическому загрязнению необходима разработка показателя потребления и воспроизводства качества вод, имеющего размерность потоков.

Из представленных данных следует (таблица 6.3), что в условиях стационарности состояния экосистемы рекреационной зоны города Ялта поток поступления ртути в акваторию с водами реки Водопадная на годовом масштабе времени был показателем снижения (то есть потребления) качества вод. При такой интерпретации механизмов формирования стационарности экосистемы компенсирующий загрязнение седиментационный поток, обусловленный биогеохимическими процессами, очевидно, является мерой природного воспроизводства качества вод, а содержащиеся в колонке 5 таблица 6.2 данные по периодам оборота ртути в акватории за счёт седиментационных процессов отражают её относительную интенсивность. Естественно, что представленные в колонках 7 и 8 данные в рамках принятых допущений отражают относительную интенсивность процессов снижения качества вод рекреационной зоны города Ялта в результате стока реки. Для ртути $K_{\text{сед}}$ зависят от размерных спектров частиц седиментов, а также от их сорбционных, метаболических и трофических характеристик, которые описываются закономерностями Михаэлиса — Ментен, Ленгмюра или Френдлиха. Если $K_{\text{сед}} = \text{const}$, то максимально допустимый поток самоочищения вод за счёт поступления в депо, равный экологической ёмкости акватории, может быть определён как результат произведения предельно допустимой концентрации ртути в водной среде (ПДК) на величину $K_{\text{сед}}$ и на интенсивность седиментационного потока. В то же время если ртуть поступает в толщу донных осадков, то поток её элиминации, называемый ассимиляционной способностью морской среды, зависит также и от степени насыщения адсорбционной способности грунтов в отношении изучаемого загрязняющего вещества [115]. Поэтому сорбционные свойства донных отложений должны

изучаться и учитываться при нормировании предельно допустимых антропогенных нагрузок на морские экосистемы.

Заключение по главе 6

Концентрация общей ртути в среднем в пресной воде составляла 60 %, а в морской — 140 % от ПДК.

В результате стока реки период оборот ртути в воде акватории города Ялта оценён в $81,8 \div 17,2 \cdot 10^3$ сут. Процессы седиментационного оборота Hg идут на масштабах времени от суточного до месячного. Концентрации ртути с 2010 г. в донных отложениях более молодого возраста увеличивались.

На примере приустьевой зоны реки города Ялта 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. Для реализации устойчивого развития акватории города Ялта по фактору современного уровня загрязнения морской среды допустимое поступление в её приустьевую зону не должно превышать: для Hg — $0,546 \text{ кг} \cdot \text{год}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа была направлена на обновление данных по исследованию биогеохимических и экотоксикологических характеристик ртути в Чёрном море. Подробные исследования по концентрированию ртути компонентами экосистемы ранее не проводились.

Коэффициент накопления ртути взвешенным веществом ($K_{нвзв}$) Чёрного моря изменялся в период 2018–2019 гг. в диапазоне $(0,01–3,33) \cdot 10^6$ при значениях процентного пула ртути во взвеси от 3,2 до 75,0 %.

Средние значения коэффициента накопления за период 2016–2024 гг. находились в диапазоне $(14,9–88,8) \cdot 10^4$. 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 $K_{нвзв} > 10^6$ практически всю ртуть извлекает взвешенное вещество морской воды, что свидетельствует о его высокой концентрирующей способности.

Для оценки степени воздействия ртути на морскую экосистему использовали радиоэкологические и экотоксикологические методы исследования. Комбинирование данных методов позволило определить эквидозиметрические показатели токсичности ртути для некоторых черноморских водорослей и их соответствие дозовым зависимостям по шкале зон мощностей доз ионизирующих излучений для получения радиохемотоксикологической оценки влияния ртути на микро и макрофиты.

Метод проточной цитометрии позволил изучить динамику численности, размерных спектров и пигментного состава одноклеточных водорослей в условиях токсического воздействия сулемы из 7-порядкового диапазона концентрации ртути в воде: $10^{-4}–10^2$ мг Hg·л⁻¹. Эквидозиметрические оценки уровней воздействия ртути определены на основе концептуальной модели зональности хронического действия

мощностей доз ионизирующих излучений в природе, разработанной Г. Г. Поликарповым. С помощью проточной цитометрии и микроскопии нами обнаружено, что начиная с концентрации $0,44 \text{ мг Hg} \cdot \text{л}^{-1}$ ($2,2 \text{ мкмоль Hg} \cdot \text{л}^{-1}$) резко снизились, как доля живых клеток в культурах водорослей *Dunaliella salina* Teod., так и интенсивность флуоресценции хлорофилла-*a*. Определено, что изменения в культурах данных водорослей с аналогичными последствиями облучения гамма-квантами дозой 300 Гр одноклеточных водорослей рода *Chlorella*, ориентировочно можно оценить экологический Грей-эквивалент ртути $136 \text{ (Гр/(мкмоль Hg}^{-1})$). Аналогичная эквидозиметрическая оценка молярной токсичности ртути при исследовании её влияния на относительные уровни аккумуляции ^{14}C морской взвесью была оценена нами величиной $600 \text{ Гр/(мкмоль Hg} \cdot \text{л}^{-1})$. При этом определено, что концентрации ртути от $7,3$ до $73 \text{ мкгHg} \cdot \text{л}^{-1}$ являются токсичными для микрофитов, а при концентрации ртути в воде от $73 \text{ мкгHg} \cdot \text{л}^{-1}$ и выше, значения коэффициента накопления ^{14}C взвесью не отличаются от его сорбционных значений, что свидетельствует о полном подавлении фотосинтеза фитопланктона.

Эксперименты с ульвой показали, что угнетающее действие на прирост биомассы, выживаемость и состояние пигментной системы оказывают концентрации ртути, превышающие ПДК в диапазоне $160\text{--}7700080 \text{ нгHg} \cdot \text{л}^{-1}$. Снижение показателей жизнедеятельности вдвое происходит при концентрации ртути $77080 \text{ нгHg} \cdot \text{л}^{-1}$. Коэффициент накопления ртути ульвой составил 190 единиц, а экологический Гр-эквивалент в отношении ртути для многоклеточных зеленых водорослей — $2500 \text{ Гр} \cdot \text{мкМHg}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$. При концентрации ртути $7,3 \text{ мгHg} \cdot \text{л}^{-1}$, значения K_n ^{14}C ульвой были ниже единицы, что свидетельствует об отсутствии биоаккумуляции ^{14}C водорослью.

Результаты исследований распределения ртути в органах *S. porcus* свидетельствуют о более значительном накоплении ртути в печени, чем в жабрах и мышцах. Более высокие уровни концентрирования ртути в печени и жабрах всех рыб бухты Стрелецкой в сравнении с органами рыб из других бухт (Карантинной,

Балаклавской и Круглой) можно объяснить, как размерными характеристиками, так и антропогенным воздействием.

Исследование концентрации ртути в донных осадках показало тенденцию снижения сорбционного накопления ртути в севастопольских бухтах. Геохронологическим методом определена тенденция снижения концентрации ртути в донных осадках от более глубоких слоёв к их верхнему слою. Рассчитанные коэффициенты накопления ртути верхним слоем донных осадков варьировали в диапазоне от $0,3 \cdot 10^4$ до $10,9 \cdot 10^4$. Максимальный поток депонирования ртути в донные осадки при разделении севастопольской бухты по акваториальным боксам, обнаружен на станции «Равелин», относящейся к самой большой по площади акватории с активным судоходством.

При сравнении аккумулирующей способности различными компонентами экосистем выявлено, что наибольший вклад в самоочищение акватории от ртути, вносит взвешенное вещество.

ВЫВОДЫ

1. Определено, что концентрация ртути в поверхностных водах различных районов Чёрного моря лежала в пределах от 10 до 180 нг·л⁻¹. Превышение ПДК было отмечено в Севастопольской бухте. Концентрация Hg во взвесах варьировала в пределах от 1667 до 200000 нг·г⁻¹ сухой массы. В верхнем слое донных осадков Севастопольской бухты концентрация ртути варьировала в диапазоне 136,0–1369 нг·г⁻¹ 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⁻¹ сырой массы; в жабрах — 1,7–129,8 нг·г⁻¹ сырой массы; в мышцах — 1,4–49,4 нг·г⁻¹ сырой массы. Концентрация ртути в органах рыб не превышала установленное предельное значение (ПДК = 500 нг·г⁻¹).

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксёнтов, К. И. Поступление ртути в акваторию Амурского залива (Японское море) после прохождения тайфунов в 2015 г / К. И. Аксёнтов // Метеорология и гидрология. – 2017. – № 11. – С. 51–56.
2. Аксёнтов, К. И. Содержание ртути в поверхностном слое донных осадков западной части Берингова моря и прикамчатского сектора Тихого океана / К. И. Аксёнтов // Молодой учёный. – 2015. – № 15 (95). – С. 336–339.
3. Анализ тенденций социально-экономического развития Республики Крым : монография / под ред. Ю. П. Майданевич ; Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского. – Симферополь : ПОЛИПРИНТ, 2019. – 362 с.
4. Астахов, А. С. Пофракционное распределение тяжелых металлов в донных осадках Японского моря (на примере профиля Владивосток-Ниигата) / А. С. Астахов, Д. М. Поляков, Е. Н. Слинько, Н. А. Середа // Гидрометеорологические и экологические условия Дальневосточных морей: оценка воздействия на морскую среду. – Владивосток : Дальнаука, 2000. – № 3. – С. 150–165.
5. Батян, А. Н. Основы общей и экологической токсикологии : учебное пособие / А. Н. Батян, Г. Т. Фрумин, В. Н. Базылев. – Санкт Петербург : СпецЛит, 2009. – 352 с.
6. Беспмятнов, Г. П. Предельно-допустимые концентраций химических веществ в окружающей среде / Г. П. Беспмятнов, Ю. А. Кротов. – Ленинград : Химия, 1985. – 304 с.
7. Богдановский, Г. А. Химическая экология : учебное пособие / Г. А. Богдановский. – Москва : Изд-во МГУ, 1994. – 215 с.
8. Вейнберг, Д. Ртутное загрязнение – введение в проблему для НПО / Д. Вейнберг ; Международная сеть по ликвидации СОЗ (IPEN). – [Б. м.] : [б. и.], 2010. – 146 с. – [Буклет].

9. Витюк, Д. М. Взвешенное вещество и его биогенные компоненты / Д. М. Витюк. – Киев : Наукова думка, 1983. – 212 с. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/8243>
10. Геология СССР. Т. 8. Крым. Полезные ископаемые / ред. М. В. Муратов, Н. И. Черняк. – Москва : Недра, 1974. – 208 с.
11. Герлах, С. А. Загрязнение морей : диагноз и терапия / С. А. Герлах ; пер. с англ. ; под ред. [и с предисл.] В. В. Голосова. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1985. – 263 с.
12. Голованова, И. Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных / И. Л. Голованова // Биология внутренних вод. – 2008. – № 1. – С. 99–108.
13. ГОСТ 26927-86. Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути : [действующий стандарт] / Министерство здравоохранения СССР ; Издание (март 2010) с Изменением № 1, утв. в мае 1990 г. – Москва : Стандартинформ, 2010. – С. 92–104.
14. Гродзинський, Д. М. Радіобіологія : підручник / Д. М. Гродзинський. – Київ : Либідь, 2000. – 448 с.
15. Грушко, Я. М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я. М. Грушко. – Москва : Медицина, 1972. – 175 с.
16. Гулин, С. Б. Действие ионизирующего излучения и ртути на одноклеточные водоросли / С. Б. Гулин // Морской экологический журнал. – 2013. – Т. 12, № 3. – С. 31–38. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/1293>
17. Гулин, С. Б. Особенности воздействия инкорпорированного радиоуглерода в малых и средних дозах на мелкие диатомовые водоросли / С. Б. Гулин, А. А. Шалапенок // Радиобиология. – 1993. – Т. 33, вып. 2(5). – С. 432–738.
18. Гулин, С. Б. Радиоизотопная геохронологическая реконструкция загрязнения и эвтрофикации Чёрного моря / С. Б. Гулин // Радиоэкологический отклик

Чёрного моря на чернобыльскую аварию / НАН Украины, Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008. – С. 519–547.

19. Егоров, В. Н. Биогеохимические механизмы реализации компенсационного гомеостаза в черноморских экосистемах / В. Н. Егоров // Морской экологический журнал. – 2012. – Т. 11, № 4. – С. 5–17. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/1240>

20. Егоров, В. Н. Биогеохимические характеристики седиментационного самоочищения севастопольской бухты от радионуклидов, ртути и хлорорганических загрязнителей / В. Н. Егоров, С. Б. Гулин, Л. В. Малахова и др. // Морской биологический журнал. – 2018в. – Т. 3, № 2. – С. 40–52. – <https://doi.org/10.21072/mbj.2018.03.2.03>

21. Егоров, В. Н. Влияние первичной продукции фитопланктона на оборот биогенных элементов в прибрежной акватории г. Севастополя (Чёрное море) / В. Н. Егоров, В. Н. Поповичев, С. Б. Гулин и др. // Биология моря. – 2018а. – Т. 44, № 3. – С. 207–214.

22. 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 и др. // Морской биологический журнал. – 2023. – Т. 8, № 3. – С. 12–32. – <https://doi.org/10.21072/mbj.2023.08.3.02>

23. Егоров, В. Н. Загрязнение Чёрного моря ртутью с речным стоком и способность его вод к самоочищению в результате протекания биохимических циклов / В. Н. Егоров, Г. Г. Поликарпов, С. К. Светашева // Оценка расположенных на суше источников загрязнения морей, омывающих государства СНГ : материалы Международной конференции, Севастополь, 6–10 апреля 1992 г. / Международный консультативный комитет по защите моря (АКОПС) ; АН Украины, Институт

биологии южных морей им. А. О. Ковалевского. – Севастополь : [б. и.], 1992. – Т. 1. – С. 61–62.

24. Егоров, В. Н. Кинетические закономерности концентрирования и обмена ртути взвешенным веществом / В. Н. Егоров, С. И. Козлова, Л. Г. Кулебакина // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 271, № 6. – С. 1488–1491.

25. Егоров, В. Н. Нормирование качества вод Севастопольской бухты по потокам депонирования загрязняющих веществ в донные отложения / В. Н. Егоров, С. Б. Гулин, Л. В. Малахова и др. // Водные ресурсы. – 2018б. – Т. 45, № 2. – С. 188–195.

26. Егоров, В. Н. Нормирование потоков антропогенного загрязнения черноморских регионов по биогеохимическим критериям / В. Н. Егоров // Экология моря. – 2001. – Вып. 57. – С. 75–84. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/4438>

27. Егоров, В. Н. Содержание биогенных элементов и лимитирование первичной продукции фитопланктона в устьевой области реки Водопадной (Южный берег Крыма) / В. Н. Егоров, Н. И. Бобко, Ю. Г. Марченко, С. Е. Садогурский // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. – 2021. – № 3. – С. 37–51. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2021-3-37-51>

28. Егоров, В. Н. Экологическое состояние акватории особо охраняемой природной территории «Мыс Мартьян» и проблема реализации её устойчивого развития по факторам эвтрофикации, радиоактивного и химического загрязнения вод / В. Н. Егоров, Ю. В. Плугатарь, Л. В. Малахова и др. // Сохранение биологического разнообразия и заповедное дело в Крыму : материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием, 23–26 октября 2018 г., Ялта. – Ялта : НБС – ННЦ, 2018. – Вып. 9. – С. 36–40. – <https://doi.org/10.25684/NBG.scnote.009.2018.04>

29. Егоров, В. Н. Теория радиоизотопного и химического гомеостаза морских экосистем / В. Н. Егоров ; Институт биологии южных морей им. А. О.

Ковалевского РАН. – Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2019. – 356 с.

<https://doi.org/10.21072/978-5-6042938-5-0>

30. Зайцев, Ю. П. Экологические процессы в критических зонах Чёрного моря (синтез результатов двух направлений исследований с середины XX до начала XXI века) / Ю. П. Зайцев, Г. Г. Поликарпов // Морской экологический журнал. – 2002. – Т. 1, № 1. – С. 35–55. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/686>

31. Зубаченко, В. Л. Содержание меди в воде и в некоторых видах рыб Чёрного и Азовского морей / В. Л. Зубаченко // Агроэкологичный журнал. – 2004. – № 3. – С. 78–80.

32. Иванов, М. В. Распределение ртути в донных осадках Восточно-Сибирского, Лаптевых морей и прилегающей части Северного Ледовитого океана / М. В. Иванов, А. В. Алаторцев, К. И. Аксёнтов // Геология морей и океанов : материалы XXIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии, 18–22 ноября 2019 г., Москва. – М : ИО РАН, 2019. – Т. IV. – С. 253–257. – <https://doi.org/10.29006/978-5-9901449-8-9>

33. Калугина-Гутник, А. А. Фитобентос Чёрного моря / А. А. Калугина-Гутник. – Киев : Наукова думка, 1975. – 323 с.

34. Капков, В. И. Водоросли как биомаркеры загрязнения тяжелыми металлами морских прибрежных экосистем : автореф. дис. ... д-ра. биол. наук 03.00.18 / Валентин Иванович Капков ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2003. – 48 с.

35. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества. Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов ; издание 4-е, пер. и доп. – Москва : Химия, 1974. – 408 с.

36. Комов, В. Т. Сравнительное содержание ртути в мышцах рыб водоемов севера европейской России (Кандалакшский залив Белого моря) / В. Т. Комов, В. А.

Гремячих, П. Н. Ершов // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоемов Европейского Севера : материалы XXVIII международной конференции, 5–8 октября 2009 г., г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия. – Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2009. – С. 289–291.

37. Костова, С. К. Литология и загрязнение ртутью донных осадков Севастопольской бухты (Чёрное море) / С. К. Костова, В. Е. Иванов // Геология, география и экология океана : Международная научная конференция, посвящённая 100-летию со дня рождения Д. Г. Панова, 8–11 июня 2009 г., Ростов-на-Дону. – Ростов-на-Дону : Изд-во Южного науч. центра РАН, 2009. – С. 177.

38. Костова, С. К. Многолетние исследования загрязнения ртутью Севастопольских бухт (Чёрное море) / С. К. Костова, В. Н. Егоров, В. Н. Поповичев // Экология моря. – 2001. – Вып. 56. – С. 99–104. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/4421>

39. Костова, С. К. Распределение ртути в акватории черноморского побережья Крыма / С. К. Костова, В. Н. Поповичев // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2002. – Вып. 1 (6). – С. 118–127.

40. Костова, С. К. Распределение ртути в воде и донных отложениях в местах локализации струйных метановых газовыделений со дна Чёрного моря / С. К. Костова, В. Н. Поповичев, В. Н. Егоров, О. В. Плотицына, Ю. Г. Артёмов // Морской экологический журнал. – 2006. – Т. 5, № 2. – С. 47–56. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/861>

41. Костова, С. К. Распределение ртути в поверхностном слое донных отложений Севастопольской бухты (Чёрное море) / С. К. Костова // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2005. – Вып. 12. – С. 273–279.

42. Кузьминова, Н. С. Индекс печени черноморской ставриды как индикатор ее физиологического состояния / Н. С. Кузьминова // Рибне господарство України. – 2006а. – Вып. 2(43). – С. 36–38.
43. Кузьминова, Н. С. Оценка токсического действия хозяйственно-бытовых сточных вод на морские организмы : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.16 / Наталья Станиславовна Кузьминова ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2006б. – 168 с. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/9542>
44. Кузьминова, Н. С. Современные сведения о питании и пищеварении черноморской скорпены (*Scorpaena porcus* L.) / Н. С. Кузьминова, И. И. Чеснокова, С. В. Архипова // Экосистемы. – 2017. – Вып. 10 (40). – С. 52–63.
45. Кузьминова, Н. С. Содержание ртути в тканях рыб прибрежного комплекса г. Севастополя в 2005–2007 гг. / Н. С. Кузьминова, С. К. Костова, О. В. Плотицына // Рибне господарство України. – 2009. – № 2–3(61–62). – С. 29–36. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/10445>
46. Курамшина, Н. Г. Комплексный экологический мониторинг водных экосистем в условиях техногенеза / Н. Г. Курамшина, Э. М. Курамшин, В. В. Лапиков // Экологические системы и приборы. – 2004. – № 8. – С. 35.
47. Лакин, Г. Ф. Биометрия / Г. Ф. Лакин. – Москва : Высшая школа, 1990. – 351 с.
48. Лапердина, Т. Г. Определение ртути в природных водах / Т. Г. Лапердина. – Новосибирск : Наука, 2000. – 222 с.
49. Лучшева, Л. Н. Содержание ртути в компонентах экосистем бухты Алексеева (залив Петра Великого Японского моря) / Л. Н. Лучшева // Биология моря. – 1995. – Т. 21, № 6. – С. 412–415.
50. Ляпунова, Е. Р. Действие редко – и плотноионизирующего излучения на популяцию *Chlorella vulgaris* / Е. Р. Ляпунова, Л. Н. Комарова // Радиация и риск. – 2014. – Т. 23, № 4. – С. 55–64.

51. Методическое пособие по определению первичной продукции органического вещества в водоёмах радиоуглеродным методом. – Минск : Белгосуниверситет, 1960. – 26 с.

52. Моисеенко, Т. И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т. И. Моисеенко, Л. П. Кудрявцева, Н. А. Гашкина ; Российская академия наук, Институт водных проблем РАН. – Москва : Наука, 2006. – 261 с.

53. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / В. Дж Мур, С. Рамамурти. – Москва : Мир, 1987. – 288 с.

54. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения : приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 [в ред. от 10.03.2020]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120> [дата обращения: 04.05.2023].

55. Опекунов, А. Ю. Аквальный техноседиментогенез / А. Ю. Опекунов. – Санкт Петербург : Наука, 2005. – 278 с. – (Труды НИИГА-ВНИИ Океангеология ; т. 208).

56. Папина, Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем : аналитический обзор / Т. С. Папина. – Новосибирск : [б. и.], 2001. – 58 с. – (Сер. Экология ; вып. 62).

57. Пархоменко, А. В. Поглощение фосфатов микропланктоном в эвфотической зоне Чёрного и Средиземного морей : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.18 / Александр Васильевич Пархоменко ; Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского. – Севастополь, 1988. – 166 с. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/9609>

58. Пархоменко, А. В. Применение фосфора-32 для оценки задерживающей способности мембранных фильтров в экспериментах с микропланктоном / А. В. Пархоменко // Гидробиологический журнал. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 76–80. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/10077>

59. Патин, С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана / С. А. Патин. – Москва : Пищевая промышленность, 1979. – 304 с.

60. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – Москва : Мединор, 1995. – 220 с.

61. Петросян, В. С. Биогеохимия Вернадского и химические стрессы человека и биоты / В. С. Петросян // Партнёрство цивилизаций : Международный научно-образовательный журнал. – 2013. – № 1–2. – С. 300–312.

62. Плотицына, О. В. Распределение ртути в воде соленых озер северно-западной части Крыма, Чёрного моря и севастопольских бухт / О. В. Плотицына, А. П. Стецюк, В. Н. Поповичев // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2014. – Вып. 28. – С. 225–230.

63. Плотицына, О. В. Содержание ртути в северо-западной части Чёрного моря и у Южного берега Крыма : результаты 70-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» (август 2011 г.) / О. В. Плотицына, А. П. Стецюк, С. Б. Гулин // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2012. – Вып. 26, т. 1. – С. 317–321.

64. Поликарпов, Г. Г. Концептуальная модель зональности хронического действия мощностей доз ионизирующих излучений в природе // Радиоэкологический отклик Чёрного моря на чернобыльскую аварию / под ред. Г. Г. Поликарпова, В. Н. Егорова. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008а. – С. 351–357.

65. Поликарпов, Г. Г. Морская динамическая радиохемозология / Г. Г. Поликарпов, В. Н. Егоров. – Москва : Энергоатомиздат, 1986. – 176 с. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/7683>

66. Поликарпов, Г. Г. Проблема радиационной защиты биосферы // Радиоэкологический отклик Чёрного моря на чернобыльскую аварию / Г. Г. Поликарпов. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2008б. – С. 428–438.

67. Поликарпов, Г. Г. Радиохемозология, коэволюция и экоэтика / Г. Г. Поликарпов // Чтения памяти Н. В. Тимофеева-Ресовского : 100–летию со дня рождения Н. В. Тимофеева-Ресовского посвящается : сборник научных трудов. – Севастополь : ЭКОСИ-Гидрофизика, 2000. – С. 52–62. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/12916>

68. Поликарпов, Г. Г. Радиоэкология морских организмов / Г. Г. Поликарпов. – Москва : Атомиздат, 1964. – 295 с. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/12748>

69. Поповичев, В. Н. Результаты использования радиоуглеродного метода при исследовании воздействия ртути на фотосинтез микро- и макрофитов севастопольских бухт / В. Н. Поповичев, Н. Н. Терещенко, А. П. Стецюк, Н. И. Бобко, Н. Ю. Родионова // Современные вопросы экологического мониторинга водных и наземных экосистем : материалы Международной научной конференции молодых учёных, г. Ростов-на-Дону, 26-29 октября 2015 г. – Ростов-на-Дону : АзНИИРХ, 2015. – С. 220–225.

70. Поповичев, В. Н. Экспериментальные исследования воздействия ртути на фотосинтез микро- и макрофитов Севастопольских бухт / В. Н. Поповичев, А. П. Стецюк // Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы : сборник материалов VII Всероссийской конференции по водной экотоксикологии, посвящённой памяти д.б.н., проф. Б. А. Флерова. Современные методы исследования и оценки качества вод, состояния водных организмов и экосистем в условиях

антропогенной нагрузки : материалы школы-семинара для молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Борок, 16–19 сентября 2020 г. – Ярославль : Филигрань, 2020. – С. 146–149.

71. Ртуть: экологические аспекты применения / [пер. с англ.] ; Совместное издание Программы ООН по окружающей среде, Международной организации труда и Всемирная организация здравоохранения. – [Москва] : Медицина, 1992. – 126 с. – (Гигиенические критерии состояния окружающей среды ; 86).

72. Сан ПиН 2.3.3.560-96. Санитарные правила и нормы. «2.3.2. Продовольственное сырьё и пищевые продукты. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов». – Москва : Госкомэпиднадзор России, 1997. – 269 с.

73. Светашева, С. К. Трансформация физико-химических форм ртути и её распределение в аэробной и анаэробной зонах Чёрного моря / С. К. Светашева, В. Н. Егоров, М. Б. Гулин, Н. В. Жерко // Молисмология Чёрного моря. – Киев : Наукова думка, 1992. – С. 108–122.

74. Скурлатов, Ю. И. Введение в экологическую химию / Ю. И. Скурлатов, Г. Г. Дука, А. Мизити. – Москва : Высшая школа, 1994. – 137 с.

75. Сополева, Н. Н. Экологическое состояние севастопольского региона / Н. Н. Сополева // Открытое общество : материалы Международной конференции, г. Севастополь, Октябрь 1998. – Севастополь, 1998. – С. 56–68.

76. Стецюк, А. П. Содержание ртути в акватории Чёрного моря по материалам рейсов НИС «Профессор Водяницкий» / А. П. Стецюк // Пищевые технологии: исследования, инновации, маркетинг : материалы I Национальной научно-практической конференции, г. Керчь, 1–3 октября 2018 г. – Симферополь : SoloRich, 2018. – С. 163–165.

77. Стецюк, А. П. Геохронология содержания ртути в донных отложениях устьевого района реки Чёрной (Севастополь, Крым) / А. П. Стецюк, Л. В. Малахова //

Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире, г. Казань, 18–19 марта 2021 г. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. – С. 1654–1658.

78. Стецюк, А. П. Изучение воздействия ртути на одноклеточные водоросли / А. П. Стецюк, О. А. Рылькова, В. Н. Муханов, С. Б. Гулин // Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы : материалы V-й Всероссийской конференции по водной экотоксикологии, посвященной памяти Б. А. Флерова, с приглашением специалистов из стран ближнего зарубежья, г. Борок, 28 октября – 1 ноября 2014 г. – Ярославль : Филигрань, 2014. – Т. 2. – С. 136–140.

79. Стецюк, А. П. Использование антропогенного радионуклида ^{137}Cs для геохронологии распределения ртути в донных осадках севастопольских бухт / А. П. Стецюк // Изучение водных и наземных экосистем: история и современность : тезисы докладов Международной научной конференции, посвящённой 150-летию Севастопольской биологической станции – Института биологии южных морей имени А. О. Ковалевского и 45-летию НИС «Профессор Водяницкий», г. Севастополь, 13–18 сентября 2021 г. – Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2021. – С. 556–557.

80. Стецюк, А. П. Концентрирование ртути во взвешенном веществе пены и воды Чёрного моря / А. П. Стецюк // Морской биологический журнал. – 2020. – Т. 5, № 3. – С. 74–84. – <https://doi.org/10.21072/mbj.2020.05.3.07>

81. Стецюк, А. П. Коэффициент накопления как биогеохимический показатель самоочищения акватории севастопольских бухт от ртути / А. П. Стецюк // Актуальные вопросы водных и прибрежных экосистем : сборник материалов Всероссийской конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения д. б. н., проф. О. Г. Миронова, Севастополь, 2–5 октября 2023 г. – Севастополь : ФИЦ ИнБЮМ, 2023б. – С. 83–85.

82. Стецюк, А. П. Распределение ртути в поверхностной воде Черного моря и ее концентрирование во взвешенном веществе / А. П. Стецюк, В. Н. Поповичев //

Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 2. – С. 192–201. – <https://doi.org/10.15372/KhUR2022373>

83. 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. – С. 109–119. – <https://doi.org/10.47470/0869-7922-2023-31-2-109-119>

84. Стецюк, А. П. Расчёт потоков биогеохимического самоочищения Севастопольской бухты от ртути / А. П. Стецюк // Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях : сборник трудов Всероссийской конференции и школы–конференции молодых ученых, г. Севастополь, 15–22 октября 2023 г. – Москва : ИФХЭ РАН, 2023в. – С. 54–55.

85. 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>

86. Стецюк, А. П. Концентрирование ртути взвешенным веществом поверхностной морской воды Азово-Черноморского бассейна / А. П. Стецюк, В. Н. Егоров // Экосистемы. – 2024. – № 38. – С. 7–16. – <https://doi.org/10.29039/2413-1733-2024-38-7-16>

87. Стокозов, Н. А. Морфометрические характеристики Севастопольской и Балаклавской бухт / Н. А. Стокозов // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – 2010. – Вып. 23. – С. 198–208.

88. Терещенко, Н. Н. Комплексный подход в оценке экологического состояния акваторий / Н. Н. Терещенко, В. Ю. Проскурнин, А. А. Параскив // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2019. – Т. 59, № 6. – С. 627–642. – <https://doi.org/10.1134/S0869803119060122>

89. Терещенко, Н. Н. Сравнение эффективности действия ионизирующего излучения и химических токсикантов (меди и фенола) на пигментную систему красных водорослей Чёрного моря / Н. Н. Терещенко, В. Б. Владимиров // Доклады Национальной академии наук Украины. – 2002. – № 10. – С. 199–203.

90. Терещенко, Н. Н. Эквидозиметрический подход в изучении токсического действия ртути на макрофиты на примере черноморской водоросли *Ulva rigida* C. Agardh / Н. Н. Терещенко, В. Н. Поповичев, А. П. Стецюк, С. Б. Гулин // Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы : материалы V-й Всероссийской конференции по водной экотоксикологии, посвященной памяти Б. А. Флерова, с приглашением специалистов из стран ближнего зарубежья, г. Борок, 28 октября – 1 ноября 2014 г. – Ярославль : Филигрань, 2014. – Т. 2. – С. 143–147.

91. Терещенко, Н. Н. Экспериментальное изучение деэвтрофирующей функции черноморской водоросли *Ulva rigida* Ag. в отношении фосфат-ионов : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.18 : защищена 02.12.1986/ Наталия Николаевна Терещенко ; Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского. – Севастополь, 1986. – 137 с.

92. Тимофеев, В. А. Современные сведения о пищевом спектре черноморской скорпены *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758 / В. А. Тимофеев, Н. С. Кузьминова, Л. В. Бондаренко, Г. В. Куликов // Вестник Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2020. – № 1(212) – С. 2–12. – [https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2020.1\(212\).1](https://doi.org/10.31140/j.vestnikib.2020.1(212).1)

93. Титова, В. И. Экотоксикология тяжелых металлов / В. И. Титова, М. В. Дабахов, Е. В. Дабахова. – Н. Новгород : НГСХА, 2001. – 135 с.

94. Трахтенберг, И. М. Ртуть и ее соединения / И. М. Трахтенберг, М. Н. Коршун // Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп : справочное издание. – Ленинград : Химия, 1988. – С. 170–188.

95. Филенко, О. Ф. Водная токсикология / О. Ф. Филенко. – Москва : МГУ, 1988. – 154 с.
96. Холопов, Ю. А. Тяжёлые металлы как фактор экологической опасности / Ю. А. Холопов. – Самара : СамГАСП, 2003. – 16 с.
97. Шеханова, И. А. Радиоэкология рыб / И. А. Шеханова. – Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 208 с.
98. Шульман, Г. Е. Физиолого-биохимические особенности годовых циклов рыб / Г. Е. Шульман. – Москва : Пищевая промышленность, 1972. – 368 с.
99. Alkan, N. Comparison of metal accumulation in fish species from the Southeastern Black Sea / N. Alkan, M. Aktas, K. Gedik // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2012. – Vol. 88, iss. 6. – P. 807–812. – <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0631-x>
100. Barkay, T. Mercury biotransformations and their potential for remediation of mercury contamination / T. Barkay, R. Turner, E. Saouter, J. Horn // *Biodegradation*. – 1992. – Vol. 3. – P. 147–159. – <https://doi.org/10.1007/BF00129080>
101. Bartlett, P. D. Total mercury and methyl mercury levels in British estuarine sediments-II / P. D. Bartlett, P. J. Graig // *Water Research*. – 1981. – Vol. 15, iss.1. – P. 37–47. – [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90180-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90180-9)
102. Bat, L. Heavy metal detection in *Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758 from Sinop coast of the Black Sea and potential risks to human health / L. Bat, A. Öztekin, F. Şahin // *Current Agriculture Research Journal*. – 2018. – Vol. 6, iss. 3. – P. 255–260. – <http://dx.doi.org/10.12944/CARJ.6.3.04>
103. Bat, L. Heavy metal levels in fish, Molluscs, and Crustacea from Turkish Seas and potential risk of human health / L. Bat, E. Arici // *Food Quality: Balancing Health and Disease* / Eds: A. M. Holban, A. M. Grumezescu. – London, UK; San Diego, CA ; Cambridge, MA ; Oxford, UK : Academic Press, 2018. – Chap. 5. – P. 159–196. –

(Handbook of Food Bioengineering ; vol. 13). – <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811442-1.00005-5>

104. Bat, L. The contamination status of heavy metals in fish from the Black Sea, Turkey, and potential risks to human health / L. Bat // *Black Sea Marine Environment: The Turkish Shelf* / Eds: M. Sezgin, L. Bat, D. Ürkmez, E. Arıcı, B. Öztürk. – Istanbul : Turkish Marine Research Foundation, 2017. – P. 322–418. – (Publication / Turkish Marine Research Foundation ; no. 46).

105. Belokopytov, V. N. «Oceanographer»: Applied software for oceanographic surveys / V. N. Belokopytov // *International Symposium on Information Technology in Oceanography, Goa, India, 12–16 October, 1998 : Abstracts.* – [Goa, India] : [s. n.], 1998. – P. 79.

106. Bose, S. Distribution kinetics of inorganic mercury in the subcellular fractions of fish liver / S. Bose, P. Ghosh, S. Bhattacharya // *Science of The Total Environment.* – 1993. – Vol. 134, suppl. 1. – P. 533–538. – [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(05\)80055-5](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80055-5)

107. Bowen, H. J. M. *Environmental Chemistry of the Oceans* / H. J. M. Bowen. – London ; New York : Academic Press, 1979. – 333 p.

108. Buffoni, G. Mercury in the Mediterranean tuna. Why is their level higher than in Atlantic tuna? A model / G. Buffoni, M. Bernard, A. Renzoni // *Thalassia Jugoslavica.* – 1982. – Vol. 18. – P. 231–243.

109. Carr, R. A. Cold-vapor atomic absorption for mercury in the Greenland Sea / R. A. Carr, J. B. Hoover, P. E. Wilkniss // *Deep Sea Research.* – 1972. – Vol. 19. – P. 747–752. – [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(72\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0011-7471(72)90067-8)

110. Clarkson, T. W. The toxicology of mercury and its chemical compounds / T. W. Clarkson, L. Magos // *Critical Reviews in Toxicology.* – 2006. – Vol. 36, iss. 8. – P. 609–662. – <https://doi.org/10.1080/10408440600845619>

111. Clarkson, W. The Toxicology of Mercury / T. W. Clarkson // *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*. – 1997. – Vol. 34, iss. 4. – P. 369–403. – <https://doi.org/10.3109/1040836970899809>
112. Coquery, M. The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian estuaries and adjacent waters / M. Coquery, D. Cossa, J. M. Martin // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1995. – Vol. 80. – P. 653–664. – <https://doi.org/10.1007/BF01189718>
113. Duarte, A. C. Mercury desorption from contaminated sediments / A. C. Duarte, M. E. Pereira, J. P. Oliveira // *Water, Air & Soil Pollution*. – 1991. – Vol. 56, iss. 1. – P. 77–82. – <https://doi.org/10.1007/BF00342262>
114. Egorov, V. N. Cystoseira phytocenosis as a biological barrier for heavy metals and organochlorine compounds in the SPNA Cape Martyan marine area (the Black Sea) / V. N. Egorov, R. V. Gorbunov, Yu. V. Plugatar, L. V. Malakhova, S. E. Sadogurskiy, Yu. G. Artemov, V. Yu. Proskurnin, N. Yu. Mirzoyeva, Yu. G. Marchenko, T. V. Belich, S. A. Sadogurskaya // *Regional Studies in Marine Science*. – 2021. – Vol. 41. – Art. no. 101572 (10 p.). – <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101572>
115. Egorov, V. N. Theory of Radioisotopic and Chemical Homeostasis of Marine Ecosystems / V. N. Egorov. – Cham, Switzerland : Springer, 2021. – 320 p. – <https://doi.org/10.1007/978-3-030-80579-1>
116. Eto, K. The pathology of methylmercury poisoning (Minamata disease) / K. Eto, M. Marumoto, M. Takeya // *Neuropathology*. – 2010. – Vol. 30, iss. 5. – P. 471–479. – <https://doi.org/10.1111/j.1440-1789.2010.01119.x>
117. Fitzgerald, W. F. Distribution of mercury in surface microlayer and in subsurface waters of the Northwest Atlantic / W. F. Fitzgerald, C. D. Hunt // *Journal de Recherches Atmospheriques*. – 1974. – Vol. 8. – P. 629–637.
118. Fuma, S. Ecological effects of radiation and other environmental stress on aquatic microcosm / S. Fuma, K. Miyamoto, H. Takeda, K. Yanagisawa, Y. Inoue, N. Sato, M. Hirano, Z. Kawabata // *Comparative Evaluation of Environmental Toxicants-Health*

Effects on Environmental Toxicants Derived from Advanced Technologies : proceedings, Chiba, January 28-30, 1998. – Tokyo : Kodansha Scientific Ltd., 1998. – P. 131–144.

119. Gardner, D. Observations on the distribution of dissolved mercury in the ocean / D. Gardner // *Marine Pollution Bulletin*. – 1975. – Vol. 6, no. 3. – P. 43–46. – [https://doi.org/10.1016/0025-326x\(75\)90298-2](https://doi.org/10.1016/0025-326x(75)90298-2)

120. Harada, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution / M. Harada // *Critical Reviews in Toxicology*. – 1995. – Vol. 25, iss. 1. – P. 1–24. – <https://doi.org/10.3109/10408449509089885>

121. Harriss, R. C. Mercury compounds reduce photosynthesis by plankton / R. C. Harriss, D. B. White, R. B. Macfarlane // *Science*. – 1970. – Vol. 170, iss. 3959. – P.736–737. – <https://doi.org/10.1126/science.170.3959.736>

122. Hatch, W. R. Determination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry / W. R. Hatch, W. L. Ott // *Analytical Chemistry*. – 1968. – Vol. 40. – no. 14. – C. 2085–2087. – <https://doi.org/10.1021/ac50158a025>

123. Hosohara, K. Total mercury in sea water / K. Hosohara, H. Kozuma, K. Kawasaki, T. Tsuruta // *Nippon Kagaku Zasshi*. – 1961. – Vol. 82 (11). – P. 1479–1480. – https://doi.org/10.1246/nikkashi1948.82.11_1479

124. Instruction manual HG-1, Mercury analyzer, 1982, Hiranuma sangyo co. LTD.

125. Jezierska, B. Accumulation of metals in fish. The effect of intrinsic factors. Age and size / B. Jezierska, M. Witeska // *Metal Toxicity to Fish*. – Siedlce, Poland : Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, 2001. – P. 95–98.

126. Jonasson, I. R. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment / I. R. Jonasson, R. W. Boyle // *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*. – 1972. – Vol. 65, no. 717. – P. 1–8.

127. Kendall, M. W. Acute effects of methyl mercury toxicity in channel catfish (*Ictalurus punctatus*) liver / M. W. Kendall // *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*. – 1977. – Vol. 18. – P. 143–151. – <https://doi.org/10.1007/BF01686060>

128. Lall, S. P. Role of nutrients in skeletal metabolism and pathology in fish – an overview / S. P. Lall, L. M. Lewiss-McCrea // *Aquaculture*. – 2007. – Vol. 267, iss. 1–4. – P. 3–19. – <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2007.02.053>
129. Land/Sea Boundary Flux of Contaminants: Contributions from Rivers. – Paris : UNESCO, 1987. – 172 p. – (Report of Studies / GESAMP ; no. 32).
130. Makedonski, L. Determination of heavy metals in selected black sea fish species / L. Makedonski, K. Peycheva, M. Stancheva // *Food Control*. – 2017. – Vol. 72, pt B. – P. 313–318. – <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.08.024>
131. Maršálek, P. The content of total mercury in common carp from selected Czech ponds / P. Maršálek, Z. Svobodova, T. Randak // *Aquaculture International*. – 2007. – Vol. 3, iss. 4. – P. 299–304. – <https://doi.org/10.1007/s10499-007-9076-3>
132. Matida, Y. Distribution of mercury in water, bottom sediments and aquatic organisms of Minamata Bay, the River Agano and others water bodies in Japan / Y. Matida, H. Kumada // *Bulletin of Freshwater Fisheries Research Laboratory*. – 1969. – Vol. 19. – P. 73–93.
133. McIntyre, J. K. Age and trophic position dominate bioaccumulation of mercury and organochlorines in the food web of Lake Washington / J. K. McIntyre, D. A. Beauchamp // *Science of the Total Environment*. – 2007. – Vol. 372, iss. 2–3. – P. 571–584. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.10.035>
134. Mercury in the Environment: A Toxicological and Epidemiological Appraisal / Eds: L. Friberg, J. Vostal. – Cleveland : CRC Press, 1972. – 215 p.
135. Milchakova, N. A. Marine plants of the Black Sea. An illustrated field guide / N. A. Milchakova. – Sevastopol : DigitPrint, 2011. – 144 p. – <https://repository.marine-research.ru/handle/299011/1396>
136. Mol, S. Assessment of potential health risks of heavy metals to the general public in Turkey via consumption of red mullet, whiting, turbot from the southwest Black

Sea / S. Mol, F. S. Karakulak, S. Ulusoy // Turkish Journal Fisheries and Aquatic Sciences. – 2017. – Vol. 17. – P. 1135–1143. – https://doi.org/10.4194/1303-2712-v17_6_07

137. Monteiro, L. R. Mercury content in relation to sex, size, age and growth in two scorpion fish (*Helicolenus dactylopterus* and *Pontinus kuhlii*) from Azorean waters / L. R. Monteiro, E. J. Isidro, H. D. Lopes // Water Air & Soil Pollution. – 1991. – Vol. 56. – P. 359–367. – <https://doi.org/10.1007/BF00342283>

138. Napiórkowska-Krzebietke, A. Phytoplankton-based recovery requirement for urban lakes in the implementation of the Water Framework Directive's ecological targets / A. Napiórkowska-Krzebietke, J. Dunalska // Oceanological and Hydrobiological Studies. – 2015. – Vol. 44, iss. 1. – P. 109–119. – <https://doi.org/10.1515/ohs-2015-0011>

139. Nathanson, M. H. Effects of Hg^{2+} on cytosolic Ca^{2+} in isolated skate hepatocytes / M. H. Nathanson, K. Mariwalla, N. Ballatori, J. L. Boyer // Cell Calcium. – 1995. – Vol. 18, iss. 5. – P. 429–439. – [https://doi.org/10.1016/0143-4160\(95\)90058-6](https://doi.org/10.1016/0143-4160(95)90058-6)

140. Nguyen, N. T. T. Mercury content in Bivalves at the estuary area of the Red river (Vietnam) / N. T. T. Nguyen, I. V. Volkova // Journal of Agriculture and Environment. – 2021. – Vol. 1, iss. 17. – <https://doi.org/10.23649/jae.2021.1.17.1>

141. Nicoletto, P. F. Sexual differences in accumulation of mercury in four species of centrarchid fishes / P. F. Nicoletto, A. C. Hendricks // Canadian Journal of Zoology. – 1998. – Vol. 66, no. 4. – P. 944–949. – <https://doi.org/10.1139/z88-140>

142. Niemiec, M. Bioaccumulation of Na, Mg, Ca, K, and P in fish / M. Niemiec, N. Kuzminova, M. Chowaniak // Journal of Elementology. – 2016. – Vol. 21, iss. 3. – P. 769–779. – <https://doi.org/10.5601/jelem.2015.20.3.872>

143. Niemiec, M. Content of Ba, B, Sr and As in water and fish larvae of the genus *Atherinidae* L. sampled in three bays in the Sevastopol coastal area / M. Niemiec, M. Komorowska, A. Szelag-Sikora, J. Sikora, N. Kuzminova // Journal of Elementology. – 2018a. – Vol. 23, iss. 3. – P. 1009–1020. – <https://doi.org/10.5601/jelem.2018.23.1.1456>

144. Niemiec, M. Content of Cd, Cu, Cr, Fe Mn, Ni and Pb in water and selected organs of blotched picarel spicara maena L. and mezigit merlangius euxmus L. from Karantina Bay and Balaklava Bay in the region of Sevastopol / M. Niemiec, M. Kuboń, M. Komorowska, N. Kuzminova, J. Sikora, A. Szelağ-Sikora // Rocznik Ochrona Środowiska. – 2019. – Vol. 21, no. 1. – P. 201–216.

145. Niemiec, M. Content of Ni, Pb and Zn, in selected elements of ecosystem in three bays in the area of Sevastopol / M. Niemiec, A. Szelağ-Sikora, N. Kuzminova, M. Komorowska // BIO Web of Conferences. – 2018b. – Vol. 10. – Art. no. 01015 (4 p.). – <https://doi.org/10.1051/bioconf/20181001015>

146. Nriagu, J. O. Mechanistic steps in the phooreduction of mercury in natural waters / J. O. Nriagu // The Science of the Total Environment. – 1994. – Vol. 154. – P. 1–8. – [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90608-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90608-4)

147. Pereira, W. International Recommendations on Calculation of Absorbed Dose in Biota: A Comprehensive Revue / W. Pereira, A. Kelecom // Journal of Environmental Protection. – 2014. – Vol. 5, no. 9. – P. 751–759. – <https://doi.org/10.4236/jep.2014.59077>

148. Petrenko, O. A. Features of the accumulation of toxic substances in tissues and organs of the Azov-Black Sea basin fishery objects / O. A. Petrenko, T. M. Avdeeva, S. M. Shepeleva // The Main Results of Complex Research in the Azov-Black Sea Basin and the World Ocean. – Kerch : YugNIRO, 2010. – P. 59–68. – (Proceedings of the Southern Scientific Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography ; vol. 48).

149. Polikarpov, G. G. Conceptual model of responses of organisms, populations and ecosystems to all possible dose rates of ionizing radiation in the environment / G. G. Polikarpov // Radiation Protection Dosimetry. – 1998. – Vol. 75, iss. 1–4. – P. 181–185. – <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032225>

150. Ramamoorthy, S. Analysis of structure-localized mercury in Ottawa River sediments by scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray microanalysis

technique / S. Ramamoorthy, A. Massalski // *Environmental Geology*. – 1978. – Vol. 2, iss. 6. – P. 351–357. – <https://doi.org/10.1007/BF02380509>

151. Ramamoorthy, S. Heavy metal exchange processes in sediment-water systems / S. Ramamoorthy, B. R. Rust // *Environmental Geology*. – 1978. – Vol. 2, iss. 3. – P. 165–172. – <https://doi.org/10.1007/BF02430670>

152. Reimers, R. S. Kinetics of mercury absorption and desorption in sediments / R. S. Reimers, P. A. Krenkel // *Journal Water Pollution Control Federation*. – 1974. – Vol. 46, no. 2. – P. 352–365.

153. Rosati, G. Mercury in the Black Sea: New insights from measurements and numerical modeling / G. Rosati, L. E. Heimbürger, D. MelakuCanu, C. Lagane, L. Laffont, M. J. A. Rijkenberg, L. J. A. Gerringa, C. Solidoro, C. N. Gencarelli, I. M. Hedgecock, H. J. W. De Baar, J. E. Sonke // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2018. – Vol. 32, iss. 4. – P. 529–550. – <https://doi.org/10.1002/2017gb005700>

154. Santschi, P. H. Radionuclides in aquatic environments / P. H. Santschi, B. D. Honeyman // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*. – 1989. – Vol. 34, iss. 2. – P. 213–240. – [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(89\)90231-2](https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90231-2)

155. Sonesten, L. Fish mercury levels in lakes – adjusting for Hg and fish-size covariation / L. Sonesten // *Environmental Pollution*. – 2003. – Vol. 125, iss. 2. – P. 255–265. – [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00051-4)

156. 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>

157. 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>

158. Stewart, A. J. Long-term water-quality changes in East Fork Poplar Creek, Tennessee: background, trends, and potential biological consequences / A. J. Stewart, J. G. Smith, J. M. Loar // *Environmental Management*. – 2011. – Vol. 47. – 1021–1032. – <https://doi.org/10.1007/s00267-011-9630-7>

159. Suzuki, N. Both mercury and cadmium directly influence calcium homeostasis resulting from the suppression of scale bone cells: the scale is a good model for the evaluation of heavy metals in bone metabolism / N. Suzuki, M. Yamamoto, K. Watanabe, A. Kambegawa, A. Hattori // *Journal of Bone and Mineral Metabolism*. – 2004. – Vol. 22, iss. 5. – P. 439–446. – <https://doi.org/10.1007/s00774-004-0505-3>

160. Suzuki, T. Metabolism of mercurial compounds // *Toxicology of Trace Elements* / Eds: R. A. Goyer, M. A. Mehlman. – Washington, D.C. : Hemisphere Pub., 1977. – P. 1–39. – (Advances in Modern Toxicology ;vol. 2).

161. Svobodova, Z. Bioaccumulation of mercury in various fish species from Orlik and Kamyk water reservoirs in the Czech Republic / Z. Svobodova, L. Dusek, M. Hejtmanek // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1999. – Vol. 43, iss. 3. – P. 231–240. – <https://doi.org/10.1006/eesa.1999.1783>

162. Talić, S. The occurrence of lipophilic toxins in shellfish from the Middle Adriatic Sea / S. Talić, D. Škobić, A. Dedić, N. Nazlić, I. Ujević, A. Ivanković, M. Pavela-Vrančić // *Toxicon*. – 2020. – Vol. 186. – P. 19–25. – <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2020.07.026>

163. Tereshchenko, N. N. Equidosimetric comparison of efficiency of effects of gamma-irradiation and chemical toxic agents (copper and phenol) on the red algae of the Black Sea / N. N. Tereshchenko, V. B. Vladimirov // *Equidosimetry. Ecological Standardization and Equidosimetry for Radioecology and Environmental Ecology* / Eds: F. Bréchnignac, G. Desmet. – Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2005. – P. 73–78. –

(NATO Security through Science Series C: Environmental Security ; vol. 2). – https://doi.org/10.1007/1-4020-3650-7_9

164. Thruhaut, R. Ecotoxicology: Objectives, Principles and Perspectives / R. Thruhaut // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1977. – Vol. 1, iss. 2. – P. 151–173. – [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(77\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0147-6513(77)90033-1)

165. Twardovska, I. Ecotoxicology, environment safety and sustainable development – challenges of the third millennium / I. Twardovska // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2004. – Vol. 58, iss. 1. – P. 3–6. – <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.03.008>

166. Woodhead, D. S. Methods of dosimetry for aquatic organisms / D. S. Woodhead // *Methodology for Assessing Impacts of Radioactivity on Aquatic Ecosystems*. – Vienna : IAEF, 1979. – P. 43–96. – (Technical Reports Series ; no. 190).

167. Yamashita, Y. Total mercury and methyl mercury levels in commercially important fishes in Japan / Y. Yamashita, Y. Omura, E. Okazaki // *Fisheries Science*. – 2005. – Vol. 71. – P. 1029–1035. – <https://doi.org/10.1111/j.1444-2906.2005.01060.x>