**Ртуть и ее поведение в морской экосистеме**

Н.М. Юденкова

Среди токсических металлов ртуть является одним из наиболее опасных загрязнителей и поэтому представляет собой большой интерес для экотоксикологии. Накопление монометилртути в морской среде – важная проблема, касающаяся здоровья человека, так как воздействие метилртути на организм человека происходит главным образом через употребление в пищу морских продуктов. Ртуть существует в морской среде в виде множества физических и химических форм с огромным разнообразием свойств, которые определяют сложный механизм ее распространения, накопление в живых организмах и отравляющий эффект. Наиболее важные химические формы ртути – это элементарная ртуть (Hg0), неорганическая ртуть (Hg2+), монометилртуть (CH3Hg+), диметилртуть (CH3HgCH3). Эти формы в биогеохимическом цикле ртути могут перемещаться в атмосферу, в водную среду, а также в континентальные экосистемы [4].

За последнее десятилетие внедрение усовершенствованных методов сбора образцов, их обработки, появление более чувствительных и специализированных аналитических приборов, а также более глубокие исследования загрязнения ртутью экосистем значительно улучшили имеющиеся знания по биогеохимическому циклу. Однако большая часть эколого-географических исследований по ртути за последние десятилетия выполнена для водоемов суши, в то время как морским экосистемам уделялось гораздо меньше внимания. Известно, что данные по отдельным формам ртути в морской среде редки, и это создает большие сложности, связанные с определением содержания, общих объемов и потоков различных форм ртути в морской экосистеме.

Глобальный биогеохимический цикл ртути: влияние антропогенного фактора. Ртуть попадает в окружающую среду из различных природных и антропогенных источников. Подсчитано, что антропогенные выбросы в атмосферу составляют около 50-70% от ежегодного поступления (6000-7700 т) ртути в атмосферу Земли [6]. Антропогенные источники – сжигание топлива, бытовых и промышленных отходов, промышленное производство (например, обогащение руды, выплавка металлов и их сплавов и другие стадии металлургии) – являются основными статьями глобального потока ртути в природную среду. Вместе они составляют ежегодный объем 3600-4500 т. Природные источники представляют собой поступление ртути из океанских вод, в процессе дегазации мантии, вулканической деятельности, из геотермальных источников и районов, содержащих большие скопления ртутных минералов. Вместе эти источники составляют 3000 т в год, из которых 1000 т – континентального происхождения, 2000 т – морского происхождения. Глобальные выбросы ртути растут, возможно, из-за сжигания газа и угля, добычи руды и выплавки металлов, промышленного производства и сжигания отходов. Важно заметить, что кругооборот ртути на земном шаре, особенно в океанской части, продлевает влияние и активный «период жизни» ртути антропогенного происхождения (повторное включение в цикл). Примерно 1/3 общего потока поступающей в круговорот ртути (2000 т) циркулирует из океана в атмосферу и назад в океан, и большая часть этих поступлений из океана состоит из мигрирующей в кругообороте антропогенной ртути [3,5].

В распределении различных форм ртути в океанской экосистеме имеются некоторые закономерности. Например, концентрации растворенной ртути в прибрежных зонах океана значительно выше, чем в открытых частях. Также высоки они и в глубоководных зонах с недостатком кислорода, где процессы аккумуляции ртути идут более интенсивно за счет растворения частиц взвеси. Метилированные формы ртути были обнаружены в глубинных слоях открытых частей океана, в продуктивных зонах – там наблюдались самые высокие концентрации монометилртути и диметилртути. В общем метилированные формы ртути составляют 10% от общего объема ртути в природной среде. Элементарная ртуть обнаружена в активном слое и в более глубоких слоях океана.

Биогеохимическое поведение ртути. Основные пути трансформации различных форм ртути в отдельных природных компонентах уже определены, хотя механизмы реакции среды и биологические виды, вовлеченные в процесс превращения форм ртути в океане, остаются неопределенными. Бактериальное превращение неорганической ртути в монометилртуть является важной особенностью круговорота ртути в любой морской экосистеме, так как оно – первая стадия во всем процессе биоаккумуляции. Процесс метилирования происходит как в водной толще, так и в осадках пресных водоемов и эстуариев и осуществляется главным образом благодаря сульфатредуцирующим бактериям. В чисто морской среде преобладающей формой является диметилртуть, а монометилртуть в этой среде получается путем разложения диметилртути. Хотя еще одна точка зрения на этот процесс заключается в том, что оба процесса играют роль в образовании монометилртути в морских водах [4].

Вертикальный разрез толщи показывает следующее преобладающее распределение форм ртути: пониженные концентрации Hg0 , ионов Hg2+ и метилированных форм в активном слое и увеличение концентраций этих форм под термоклином. Механизм взаимопревращения форм ртути в морской среде следующий: Hg2+ превращается в элементарную ртуть и поступает в атмосферу или оседает на взвешенных частицах и постоянно депонируется в осадках.

Небольшие концентрации элементарной ртути Hg0 и диметилртути в активном слое – это результат газовой адсорбции из атмосферы, а осажденная на взвеси метилртуть попадает в активный слой океана с поверхностным стоком с суши. Интересно, что метилированные формы ртути имеют максимальную концентрацию под слоем термоклина.

Диметилртуть встречается главным образом в слое непосредственно под термоклином, где происходит активное поглощение кислорода и где растворенная ртуть является как источником для процессов метилирования, так и продуктом восстановительных реакций.

В глубинных слоях ртуть, сорбированная на взвеси, растворяется и появляются растворенные формы монометилртути (CH3Hg) и неорганической ртути Hg2+.

Имеющиеся на настоящий момент данные позволяют предположить, что существует связь между биопродуктивностью поверхностных вод и образованием диметилртути в глубинных слоях. Образование диметилртути зависит от запаса неорганической ртути Hg2+, который обеспечивается процессами осаждения взвешенного вещества и деминерализации, а они связаны с процессами биопродуктивности в поверхностном слое. Температура в придонных слоях также влияет на образование диметилртути. Например, подсчитано, что в придонных слоях западных частей Средиземного моря скорость образования метилртути в 6 раз выше, чем в Северной Атлантике. Важно также заметить, что образование элементарной формы ртути в поверхностном слое, а также ее поступление и выход в атмосферу в результате газового обмена – эти два процесса оказывают большое влияние на судьбу ртути в окружающей среде в целом. Процесс образования элементарной ртути, как и образование метилртути, требует наличия в воде неорганической ртути, на основе которой протекают реакции восстановления ртути и метилирования. И здесь можно заметить связь между первичной продуктивностью и содержанием элементарной ртути в поверхностном слое морских вод. Процесс восстановления ртути до конца не изучен, но известно, что он имеет биологическую основу и вовлекает фитопланктон и бактерии.

Пути биоаккумулящии. Можно с уверенностью сказать, что современные исследования факторов, влияющих на аккумуляцию ртути в рыбах, еще не до конца раскрыли действие этих факторов. Точно установлено, что увеличение концентраций ртути (главным образом монометилртути) на верхних уровня пищевой цепи напоминает принцип аккумуляции гидрофобных загрязнителей. Неясно, почему монометилртуть хорошо растворяется в жирах, но в то же время аккумулируется в большей степени в мышечной ткани, чем в жировой. С другой стороны, неорганические соединения ртути не накапливаются в живых организмах, хотя являются липофильными, что не свойственно им по природе. Показано, что потребление липофильных нейтральных соединений ртути (таких, как HgCl2 и CH3HgCl) приводит к более высоким концентрациям как неорганической ртути, так и монометилртути в фитопланктоне. Однако монометилртуть интенсивнее передается по пищевой цепи, так как она накапливается в цитоплазме клеток фитопланктона (в отличие от неорганической ртути, которая накапливается в мембранах клеток). Поэтому степень ассимиляции метилртути планктонофагами в 10 раз выше, чем для неорганической ртути. Таким образом, экологическое отличие между неорганическими формами ртути и метилртути состоит в основном в характере их продвижения по пищевой цепи [2].

Содержание монометилрути в рыбах в конечном счете определяется химизмом воды (рН, БОП, содержание О2), который контролирует образование монометилртути и его потребление на первых стадиях пищевой цепи. HgCl42- – основная неорганическая форма ртути в морской воде, а нейтральный дихлорид ртути HgCl2 составляет всего лишь 3%. Монометилртуть представлена в основном CH3HgCl. Несмотря на более низкие концентрации монометилртути по сравнению с неорганическими формами, ее биоаккумуляция в планктонофагах в 16 раз выше.

Концентрации ртути в мышечной ткани таких рыб Северной Атлантики, как треска, мерланг, камбала, лиманда, палтус, изменяются в пределах от 0,03 до 0,35 мг/кг сырого веса. В мидиях (Mutilus edulis) они находятся в пределах 0,002-0,17 мг/кг [1,7]. Для сравнения в таблице приведены концентрации ртути в различных видах гидробионтов Северной Атлантики:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Район | Период | Hg, мг/г сырого веса | Источник |
| Mutilus edulis | | | |
| Берген, Норвегия | 1993 | 0,01-0,06 | Andersen, 1996 |
| Побережье Ирландии | 1990 | 0,28-1,5 | Berrow,1991 |
| Побережье Голландии | 1985-1990 | 0,02-0,06 | Stronkhorst,1992 |
| Побережье Бельгии | 1993 | 0,026 | Vyncke,1996 |
| Балтийское море | 1989-1993 | <0,001-0,045 | HELCOM,1996 |
| Гренландия | 1980-1982 | 0,057-0,097 | Riget,1996 |
| Современная фоновая кон­центрация |  | 0,005-0,010 | OSPAR,1996 |

Окончание табл.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Район | | | Период | | Hg, мг/г сырого веса | Источник | |
| Gadus mohrua | | | | | | | |
| Бухта Ливерпуля, Великобритания | 1994 | | 0,10 | | | SIME,1996 | |
| Побережье Бельгии | 1993 | | 0,09 | | | SIME,1996 | |
| Побережье Ирландии | 1994 | | 0,01-0,07 | | | Nixon, 1996 | |
| Зал. Св. Лаврентия, Канада | 1992-1995 | | 0,06+0,023 | | | Gobeil, 1997 | |
| Северная часть Северной Атлантики | 1994 | | 0,01-0,21 | | | Stange, 1996 | |
| Балтийское море | 1989-1996 | | 0,002-0,365 | | | HELCOM, 1996 | |
| Современная фоновая концентрация |  | | 0,01-0,05 | | | OSPAR,1996 | |

Таким образом, поведение ртути в морской среде зависит от биологических факторов (включая активность фитопланктона, влияющую на процессы метилирования и восстановления ртути в водной толще, что непосредственно определяет биодоступность ртути) и физико-химических условий морской воды (температура, содержание кислорода, содержание органического вещества). Пути биоаккумуляции ртути в морской экосистеме на сегодняшний момент не достаточно изучены. Известно только, что концентрации ртути в живых организмах зависят от возраста, размера, количества жировой ткани в отдельных видах, существуют также сезонные различия в накоплении ртути в гидробионтах, связанные с их метаболической активностью. Также при изучении поведения ртути в морской среде следует учитывать миграционные особенности рыб (особенно вертикальные).

**Список литературы**

Andersen V., Maage L. and Johannesen P. Heavy metals in blue mussels (Mutilus edulis) in the Bergen Harbor Area, Western Norway //Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1996. – 57. – 589-596

Bloom N. S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue //Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences, 1992. – 9. – 1010-1017.

Fitzgerald W. F and Mason R. P. The global mercury cycle: oceanic and antropogenic aspects //In Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances, 1996. – P. 85-108. Ed. By W. Baeyerns, K. Ebinghaus and O. Vasiliev. Kluver Academic Publishers, Dordrecht.

Mason R. P., and Fitzgerald W.F. Mercury speciation in open ocean waters //Water, Air and Soil Pollution, 1996. – 56. – 779-789.

Mason R. P., Fitzgerald W.F., and Morel F. M. Biogeochemical cucling of elemental mercury: antropogenic influences //Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. – 58. – 3191-3198.

Nriagu J.O. and Pacyna J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals //Nature, 1998. – 333. – 134-139.

Pedersen B. Metal concentration in biota in the North Sea: changes and causes //ICES Journal of Marine Science, 1996. – 53. – 1008-1013.