

УДК 577.472 : 628.5

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ МОРСКОЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

С. А. Патин, Н. П. Морозов

Среди компонентов современного загрязнения морей и океанов существует группа веществ, особенно сильно влияющих на биологические и промысловые ресурсы Мирового океана. Это — тяжелые металлы, и прежде всего ртуть, свинец и кадмий. Именно эти и некоторые другие вещества могут вызвать глубокие экологические нарушения глобального характера и поэтому привлекают сейчас внимание многих исследователей разных стран.

Тяжелые металлы накапливаются по пищевым цепям, чему способствуют:

концентрирование — способность гидробионтов накапливать металлы до концентраций, в сотни и тысячи раз превосходящих их содержание в окружающей морской воде;

местонахождение загрязнений — наибольшие концентрации тяжелых металлов обнаруживаются в приустьевых районах рек, закрытых и полужакрытых морях, районах шельфа, т. е. районах, наиболее важных в продуктивном отношении;

долговечность загрязнений — даже когда загрязнения не превышают безопасных концентраций, они в силу своей долговечности опасны для пищевой цепи.

**Терминология.** Элементы дополнительных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева имеют несколько названий. Их называют переходными элементами, переходными металлами, тяжелыми металлами. В биосфере, гидросфере, а некоторые из них и в литосфере встречаются в микро- и ультрамикрочколичествах, поэтому их называют еще микроэлементами.

Всего таких переходных элементов больше трех десятков, но по некоторым признакам, например таким, как биологическая значимость или как компоненты загрязнения, под понятием «тяжелые металлы» обычно подразумеваются Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Sb, Cr, Mn, Fe и др. Иногда первые три из перечисленных называют тяжелыми металлами, а остальные переходными.

**Биологическое значение и действие тяжелых металлов на гидробионты.** Вышеперечисленные металлы в микрограммовых количествах входят в состав многих биологически важных, биологически активных соединений — ферментов, гормонов, витаминов, пигментов и др. Они активизируют или тормозят действия этих веществ или участвуют в их синтезе (Ковалевский, 1964). Предполагается, что многие металлы, в том числе ртуть, осуществляют связь нуклеиновых кислот с белками, влияют на синтез протеннов, передачу наследственной информации и т. д.

(Крисс, Яцимирский, 1966). Естественно, что процессы обмена и все проявления жизни находятся в большой зависимости от концентрации и соотношения этих элементов в окружающей среде и рационе.

Для нормального развития организма не только важно наличие или отсутствие в окружающей среде какого-либо элемента, но и необходим определенный ассортимент элементов. Кроме того, необходимо, чтобы эти элементы находились в определенных количественных соотношениях. Когда же эти оптимальные соотношения нарушаются, например резко увеличивается содержание одного или нескольких металлов в среде или рационе, металлы начинают действовать уже как токсиканты, угнетая или целиком подавляя те функции в организме, которые они регулировали или активизировали, находясь в малых количествах.

В процессе приспособления к среде организмы вырабатывают системы регулирования функций применительно к повышенной и пониженной концентрации химических элементов в окружающей среде и рационе. Однако существуют такие пределы концентраций металлов, с которыми не могут справиться регулирующие системы (депонирования, выделительная, барьерная, функции распределения микроэлементов между органами и тканями, синтеза биологически активных соединений и др.). Тогда происходит срыв функции, нарушение деятельности отдельных органов или даже всего организма (Ковальский, 1964). Эти пределы в принципе являются предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Такие пороговые концентрации имеют видовой и даже индивидуальный характер. Действие определенной концентрации какого-либо металла одно, а в сочетании даже с незначительным количеством другого может быть в несколько раз сильнее (синергизм). Например, никель относительно нетоксичен, но если он попадает в воду с «медистым стоком», его токсичность увеличивается в 10 раз. То же можно сказать и о токсичности самой меди в присутствии небольших количеств ртути.

При прочих равных условиях действие вредных веществ будет различным в зависимости от времени года, времени суток, состояния организма и т. д. Все эти обстоятельства, конечно, в значительной степени затрудняют установление рациональных ПДК. Поэтому существующие нормативы вредных веществ, в частности металлов, далеко не совершенны и не защищают основной продуцент органического вещества — фитопланктон. Например, действующий в СССР и США норматив ПДК для питьевой воды по ртути равен 5 мкг/л, а имеющиеся литературные данные (Harris, White, Macforlane, 1970), говорят о том, что уменьшение фотосинтеза морского и пресноводного фитопланктона отмечается, начиная с концентрации ртути 0,1 мкг/л, т. е. в 50 раз меньшей ПДК.

Результаты наших экспериментов показали, что при содержании ртути в морской воде 10 мкг/л фотосинтез морских водорослей уменьшается на 70%, а при концентрации 50 мкг/л практически прекращается, тогда как при той же концентрации меди и кадмия интенсивность фотосинтеза по сравнению с контролем составляла около 30 и 70% соответственно. Вредное биологическое действие на гидробионты существующего свинцового загрязнения пока не изучено. Известно, что свинец подавляет ферментативную активность, изменяя нормальные биологические реакции в растительных клетках, и ослабляет клеточный метаболизм в теле животных.

**Формы нахождения металлов в морской воде.** Большое значение для гидробионтов имеют не только абсолютные концентрации металлов, но и та форма, в которой они присутствуют в среде. Например, медь в ионной форме очень вредна для фотосинтеза и роста одноклеточных даже при обычных концентрациях в морской воде, но связанная в органиче-

ские комплексы или коллоиды она безвредна. Недавно было показано, что океаническая вода в центрах подъема вод становится благоприятной для роста планктона только после добавления в нее какого-либо комплексобразующего вещества (Nielsen, Wiium-Andersen, 1970). Есть данные о том, что максимальные относительные количества органически связанной меди обнаружены на глубинах 600—900 м, где происходит распад организмов и освобождение меди и других металлов в виде органометаллических соединений (Slowley et al., 1967). Очевидно, в еще более глубоких слоях вод морей и океанов происходит минерализация органического вещества и медь переходит в неорганические формы, которые в зонах подъема на поверхность оказываются токсичными для фитопланктона.

По существующим представлениям (Dyrssen et al., 1971), в морской среде большинство соединений ртути разлагается до неорганических форм:  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{HgS}$ . Затем неорганические формы постепенно изменяются и переходят в высокотоксичный метил ртути, который имеет устойчивую тенденцию аккумуляроваться по пищевым цепям.

Из приведенных примеров видно, насколько важно знать, в какой форме находятся металлы в морской воде. Однако такие сведения ограничены и приблизительны, что объясняется трудностью анализа и сложностью равновесия в такой химической системе, как морская вода.

Большинство авторов выделяют две формы нахождения металлов в морской воде: взвешенную и растворенную. Критерием разделения этих форм является фильтрация через мембранные фильтры с размером пор 0,45—0,5 мкм. При этом взвешенная форма включает и терригенный материал, и планктонные организмы, и их остатки, и глинистые частицы. К растворенной же форме относятся как ионы, так и комплексы с органическими и неорганическими лигандами или даже коллоидные взвеси. В последние годы появились работы (Slowley et al., 1967; Беляев, Овсяный, 1971), в которых делается попытка с помощью экстракций хлороформом разделить растворенную форму на органическую и неорганическую фракции. Несмотря на условность выделения этих форм, такие сведения интересны при изучении масштабов и уровней загрязнения морской среды тяжелыми металлами.

Часть тяжелых металлов, которая попадает в морскую среду в результате загрязнения, становится таким же экологическим фактором, как и та часть их, которая выносится в море в результате естественного выветривания. Поэтому вопросы загрязнения тесно связаны с гидрохимией, геохимией и биогеохимией морей и океанов. Отсюда вытекает необходимость комплексного подхода к изучению загрязнения, т. е. учета всех гидрологических, гидрохимических, геохимических, биологических и других факторов.

**Источники и пути поступления металлов в морскую среду.** Можно выделить два основных канала поступления тяжелых металлов в морскую среду:

1) непосредственное удаление тех или иных веществ в море и океаны или их вынос с речным стоком. По современным данным, промышленные стоки добавляют к естественному речному выносу двукратное количество ртути, 12—13-кратное количество свинца, меди и цинка, 30-кратное количество сурьмы. Например, только Рейн ежегодно переносит (в т): ртути 85, мышьяка 100, свинца 1500, железа до 120 000. Но как ни велики масштабы промышленных стоков, они могут создать загрязнения лишь локального или регионального характера;

2) переход ряда веществ с поверхности суши в атмосферу, их распределение в воздушных массах (образование атмосферного резервуара

загрязнителей) и выведение на морскую поверхность главным образом в составе атмосферных осадков. По подсчетам американских ученых с дождями в океан ежегодно выпадает около 5000 т ртути, содержащейся в бумаге и освобождающейся при ее сгорании; 200 000 т свинца и 1 000 000 т углеродородов, попадающих в атмосферу с выхлопными газами автомобильных двигателей.

В таблице приведены данные из некоторых работ (Bertine, Goldberg, 1971; Marine Environmental Quality, 1971), касающихся мирового производства тяжелых металлов, скоростей поступления их в океан и океанические осадки. Эти данные, вероятно, занижены, так как не учитывают многочисленных ситуаций локального загрязнения.

**Мировое производство, скорости поступления в Мировой океан и осадки океана некоторых металлов, тыс. т в год**

Металлы	Мировое производство	Антропогенный поток в океан			Природный поток в океан	Скорость поступления в осадки океана
		прямое загрязнение и сток с суши	выпадение с атмосферными осадками	выпадение с атмосферными осадками, % от суммарного потока		
Свинец . . . . .	3000	>1	200	90	100	21
Ртуть . . . . .	9	>0,3	80	90	3	1
Кадмий . . . . .	10	>0,1	10	—	0,5	0,5
Медь . . . . .	5000	—	—	—	250	80
Цинк . . . . .	5000	—	—	—	720	80

Анализ приведенных в таблице данных позволяет сделать следующие выводы:

1) количества некоторых металлов, поступающих в океан в результате человеческой деятельности, соизмеримы с количествами этих металлов, приносимыми в океан в результате естественных геологических (геохимических) процессов, протекающих в биосфере;

2) преобладающее количество свинца и ртути (90%) попадает в морскую среду из атмосферы. Эти металлы можно отнести к группе глобальных загрязнителей;

3) из сопоставления скоростей поступления металлов в океан и скоростей выведения их в осадки видно, что в настоящее время в водах океанов идет накопление не только свинца и ртути (глобальных токсикантов), но также цинка, меди и кадмия.

Добыча и использование ископаемого топлива, развитие транспорта, энергетики и иные проявления научно-технического прогресса свидетельствуют о возможности дальнейшего нарастания загрязнения океана тяжелыми металлами.

**Биологические последствия.** При оценке биологических эффектов, вызванных появлением в морской среде рассмотренных выше токсикантов, следует исходить из возможности трех различных ситуаций. Одна из них предполагает прямые токсические воздействия на гидробионты, быстрое поражение основных физиологических систем, снижение плодотворности и численности организмов или их массовую гибель, что неоднократно отмечалось в различных странах. Ущерб от подобных явлений вполне очевиден и может быть выражен количественно, например в тоннах погибшей рыбы. Вторая ситуация обусловлена токсическими эффектами на ранних стадиях онтогенеза гидробионтов, например в условиях

локального или регионального загрязнения районов нерестилищ. Биологические последствия таких ситуаций могут быть более серьезными, хотя и менее наглядными, чем, например, в случаях массовой гибели рыб.

Еще менее наглядны проявления экологической опасности, связанные с третьей ситуацией — нарушением первичной продуктивности и трофических связей, а также равновесия между авто- и гетеротрофными организмами под воздействием сравнительно низких (глобальных и региональных) концентраций рассмотренных выше токсикантов, что приводит в конечном счете к нарушению биотического круговорота и потере устойчивости морских экосистем. Особого внимания заслуживает, на наш взгляд, ингибирующее действие малых количеств токсикантов на фотосинтез морского фитопланктона. Опубликованные недавно данные (Nagris, 1970; Nuzzi, 1972), а также результаты полевых и экспериментальных наблюдений (Патин, Ткаченко) показывают возможность заметного (на 10—30%) снижения интенсивности фотосинтеза и биомассы морских одноклеточных водорослей в присутствии 0,1—10 мкг/л солей ртути и ДДТ в водной среде, т. е. при тех концентрациях, которые могут быть или реально существуют сейчас в условиях локального и регионального загрязнения шельфовых вод. Напомним, что именно в зоне шельфа, площадь которого составляет всего около 5% общей поверхности Мирового океана, сосредоточена основная биомасса морских организмов, в том числе промысловых. Здесь добывается 90% всего мирового улова рыб (Мойсеев, 1969).

Наложение зон максимальной биологической продуктивности и повышенных концентраций загрязнителей в шельфовых водах Мирового океана не может не вызвать серьезных опасений. Если допустить общее понижение первичной продукции в этих водах под действием глобальных токсикантов на 10%, то из известных средних соотношений продукции разных групп организмов (Богоров, 1965) следует, что уменьшение продукции nekтона уже сейчас может составлять не менее 20 млн. т в год в масштабе Мирового океана.

**Основные направления изучения проблемы загрязнения морской среды и гидробионтов.** Существуют следующие основные направления изучения проблемы загрязнения морской воды и гидробионтов:

изучение биогеохимии антропогенных примесей в морской воде в связи с необходимостью контроля уровней и масштабов загрязнения. В дальнейшем будут выявлены закономерности распределения, миграции и превращения тяжелых металлов в морских экосистемах. Важно как можно раньше зафиксировать уровни содержания в гидробионтах и среде отдельных веществ, концентрации которых могут со временем увеличиваться.

изучение механизмов концентрирования тяжелых металлов на разных трофических уровнях и перехода их по пищевой цепи; разработка математических моделей распределения загрязнителей в отдельных морских бассейнах в зависимости от характера поступления, миграции в морской среде и т. д.;

выяснение реальных или возможных биологических последствий загрязнения моря. Особенно важно изучение экологических аномалий, вызывающих нарушение процессов новообразования органического вещества в зоне фотосинтеза, а также равновесия между авто- и гетеротрофными организмами под воздействием сравнительно низких концентраций токсикантов.

Только комплексное изучение загрязнения морской среды с биогеохимическими, гидробиологическими и ихтиологическими исследования-

ми поможет разработать методы количественного учета и прогнозирования биологических последствий антропогенного изменения морской среды.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Беляев Л. И., Овсяный Е. Н. О некоторых формах существования микроэлементов в водах Черного моря. — «Морские гидрофизические исследования», 1971, № 4 (54), с. 31—35.

Богоров В. Г. Количественная оценка животного и растительного населения океана. Доклады АН СССР, 1965, т. 162, с. 19.

Ковальский В. В. Геохимическая экология. — «Природа», 1964, № 3, с. 20.

Крисс Е. Е., Яцимирский К. Б. Взаимодействие нуклеиновых кислот с металлами. — «Успехи химии», 1966, вып. 2, с. 35.

Моисеев П. А. Биологические ресурсы Мирового океана. М., «Пищевая промышленность», 1969, с. 51.

Harris B. C., D. B. White, B. B. Macforlane. Mercury compounds reduce photosynthesis by plankton, *Science* 170, 1970, № 3959, pp. 736—737.

Nilsen E. S., S. Wiium-Andersen. Copper ions as poison in the sea and in fresh-water. *Marine Biol.* 1970, № 6, № 2, pp. 93—97.

Slowley T. E., L. M. Teffrey, D. W. Mood. Evidence for organic complexed Cu in sea-water. *Nature*, 1967, 214, pp. 377—378.

Dyrsen D., C. N. Patterson, G. F. Weichart. Inorganic chemicals. *FAO Fish. Rep.* 1971, № 99, Suppl. № 1, p. 38.

Hammond A. L. Mercury in the environment: natural and human factor *Science*, 1971, v. 171, № 3973, pp. 788—789.

Bertine B. B., E. D. Goldberg. Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science*, 1971, v. 173, № 3993, pp. 233—235.

Marine environmental quality. inggesterd research programs for understanding Man's effect on the oceans. *NAS*, Washington, 1971, p. 118.

Nuzzi R. Toxicity of mercury to phytoplankton. *Nature*, 1972, v. 237, № 5349, p. 345.

#### SUMMARY

Heavy metals are a specific component of pollution of the marine environment. Small doses of them are needed to support the life activities of marine organisms. With a certain increase in the dosage heavy metals act as toxicants. Phytoplankton is most adversely affected. The level of toxicity depends on the form in which heavy metals are present in marine water. Some global pollutants (e.g. mercury, lead) are brought into the marine environment mostly due to the atmospheric transport. There is an evidence to assume that the total biological production has declined by 10% due to global toxicants, and first of all, plankton production has been affected.