

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН

На правах рукописи



Ложкина Роза Андреевна

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И
БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ
В РЫБИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ**

1.5.16. – Гидробиология

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель –
кандидат биологических наук
Томилина Ирина Ивановна

Борок

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1. Металлы и металлоиды в спектре загрязнения водохранилищ	11
1.1. Физико-химическая характеристика металлов и металлоидов	11
1.2. Источники поступления металлов и металлоидов.....	11
в поверхностные водные объекты.....	11
1.3. Уровни содержания металлов и металлоидов.....	13
в пресноводных водных объектах	13
1.3.1. Поверхностные воды	13
1.3.2. Донные отложения	15
1.4. Нормирование содержания загрязняющих веществ.....	19
в водных объектах.....	19
2. Биологические эффекты действия металлов и металлоидов	24
на гидробионтов	24
3. Биодоступность металлов и металлоидов и.....	31
их накопление водными организмами.....	31
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1. Район исследования	37
2.2. Объекты исследования	40
2.3. Материалы и методы исследования.....	40
2.3.1. Отбор проб воды и донных отложений.....	40
2.3.2. Сбор биологического материала	41
2.3.3. Определение загрязняющих веществ	42
2.3.3.1. Определение содержания общих форм металлов и металлоидов	42

2.3.3.2. Определение содержания ртути	42
2.3.3.3. Оценка загрязнения воды и донных отложений.....	43
2.4.4. Определение токсичности воды и донных отложений методами биотестирования	45
2.4.4.1. Определение токсичности воды по гибели и плодовитости ветвистоусого рачка <i>Ceriodaphnia affinis</i>	45
2.4.4.2. Определение токсичности донных отложений по гибели и изменению линейных размеров комара-звонца <i>Chironomus riparius</i>	46
2.4. Статистическая обработка данных.....	48
ГЛАВА 3. СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В РЫБИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ	50
3.1. Вода.....	50
3.2. Донные отложения	58
ГЛАВА 4. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ НА ГИДРОБИОНТОВ	82
4.1. Оценка токсичности воды	82
4.2. Оценка токсичности донных отложений.....	99
ГЛАВА 5. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В МЫШЦАХ ЛЕЩА <i>ABRAMIS BRAMA</i>	116
5.1. Содержание ртути в мышцах леща	116
5.2. Факторы, определяющие содержание ртути в мышцах леща Рыбинского водохранилища	124
ВЫВОДЫ.....	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Глобальное загрязнение пресных вод – серьезная экологическая проблема современного общества (Моисеенко, 2009). Тяжелые металлы (ТМ) относятся к наиболее опасным загрязнителям окружающей среды, так как не подвергаются химической и биологической деградации. Соединения ТМ даже в малых концентрациях токсичны для биоты, мигрируют в экосистеме при взаимодействии биотических и абиотических компонентов, накапливаются в консументах и представляют потенциальную опасность для человека. Помимо прямого токсического действия ТМ вызывают опасные отдаленные биологические последствия (мутагенное, эмбриотоксическое, гонадотоксическое и др.) (Мур, Рамамурти, 1987; Моисеенко, 2009; Расуна, Расуна, 2001; Rogival et al., 2007).

Рыбинское водохранилище - один из крупнейших водоемов Европы (Rivers of Europe, 2022). Ранее опубликованы работы по экологическому состоянию Рыбинского водохранилища, основанные на многолетних результатах оценки кислородного режима (Дебольский, 2012; Цельмович, Отюкова, 2018), содержания главных ионов и нефтепродуктов (Григорьева и др., 2011a, b; Структура и функционирование..., 2018; Цельмович, Отюкова, 2018), загрязнения воды, донных отложений, бентоса и рыбы органическими ксенобиотиками (Kozlovskaya, German, 1997; Chuiko et al., 2010; Morozov et al., 2012) и тяжелыми металлами (Кольцов, 1965; Степанова, Комов, 1997; Гапеева, 2013; Томилина и др., 2018b). Ряд работ посвящен оценке состояния экосистемы Рыбинского водохранилища с использованием методов биоиндикации (Копылов, Косолапов, 2008; Минеева, 2009; Лазарева, 2010; Перова, 2012; Сигарева, 2012; Корнева, Соловьева, 2021) и биотестирования (Баканов и др., 2000; Флеров и др., 2000; Tomilina et al., 2011).

Из-за недостатка информации об уровне содержания ТМ в водных объектах особого внимания заслуживает изучение биодоступности ТМ и токсичности воды и донных отложений (ДО) для гидробионтов, так как именно эти компоненты являются основными накопителями металлов и

металлоидов (Моисеенко, 2009; Anu et al., 2009; Weber et al., 2013; Javed et al., 2018). По сравнению с другими ТМ ртуть обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые обуславливают особенности ее концентрирования и перераспределения в различных компонентах окружающей среды, а также способности эффективно накапливаться в пищевых сетях водных экосистем, оказывая широкий и разносторонний спектр негативных воздействий на живые организмы, их популяции и экосистемы в целом (Немова, 2014; Scheuhammer et al., 2007; Liu et al., 2011).

Помимо информации о локальных концентрациях металлов и металлоидов в воде и ДО различных регионов, имеющих свою геохимическую и промышленную специфику, востребованы методы, направленные на оценку токсичности ТМ, их обнаружения в окружающей среде, биоте, а также позволяющие установить их влияние на живые системы разного уровня. Таким образом, проблема комплексной оценки антропогенного воздействия на водную среду не теряет своей актуальности.

Цель работы – изучить биологические эффекты влияния металлов и металлоидов в воде и донных отложениях водохранилищ равнинного типа на гидробионтов разных экологических и трофических групп.

Для достижения цели были определены **задачи** работы:

1. Проанализировать пространственное распределение и межгодовую динамику токсичности воды и донных отложений Рыбинского водохранилища и выявить их связь с распределением тяжелых металлов и металлоидов в природных средах.

2. Изучить зависимость смертности и плодовитости ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* от содержания тяжелых металлов в воде Рыбинского водохранилища.

3. Выявить зависимость смертности, линейных размеров и морфологических деформаций личинок комара-звонца *Chironomus riparius* от содержания тяжелых металлов в донных отложениях Рыбинского водохранилища.

4. Установить связь параметров биотестирования на ветвистоусом рачке *C. affinis* с токсическим действием металлов и металлоидов и выявить элементы, оказывающие наибольшее влияние на токсичность воды (на примере водохранилищ Волжского каскада).

5. Определить концентрации ртути, активно накапливающейся в пищевых сетях, в мышцах леща *Abramis brama* из плесов Рыбинского водохранилища. Выявить абиотические и биотические показатели экосистемы, влияющие на интенсивность накопления металла.

Научная новизна. Впервые показано соответствие результатов биотестирования и распределения тяжелых металлов в воде и донных отложениях Рыбинского водохранилища. Впервые для воды водохранилищ Волжского каскада выявлена положительная корреляция смертности рачков, но не плодовитости от концентрации металлов и металлоидов. По результатам ранжирования установлен порядок убывания элементов, оказывающих значимое влияние на хроническую токсичность: стронций > мышьяк > литий > молибден > сурьма > ванадий > никель > скандий > уран > вольфрам. Впервые определено высокое содержание общих форм свинца, цинка, кадмия и ртути антропогенного происхождения для донных отложений Рыбинского водохранилища на основе расчетов индекса геоаккумуляции и коэффициента накопления. Определены концентрации ртути в мышечной ткани леща *Abramis brama* из разных участков Рыбинского водохранилища. Впервые показано, что накопление ртути в мышечной ткани леща *A. brama* напрямую связано с ее содержанием в кормовых объектах (личинках хирономид), которое в свою очередь, положительно коррелирует с условиями обитания (цветность, скорость течения) и отрицательно – с увеличением доли мелкодисперсных частиц, органического вещества и осадочных пигментов в донных отложениях.

Теоретическая значимость. Полученные результаты вносят значимый вклад в понимание причинно-следственных связей биологических эффектов, вызываемых металлами и металлоидами, присутствующими в природных

средах (вода, донные отложения). Оригинальные данные расширяют представления о закономерностях аккумуляции и распределения металлов и металлоидов в компонентах экосистемы равнинных водохранилищ, их влияния на токсичность среды. В работе раскрывается роль структуры сообществ гидробионтов на распределение ртути в верхних звеньях трофической сети водоемов. Полученные данные расширяют представления об условиях формирования зон хронической и острой токсичности в водных экосистемах, путях накопления загрязняющих веществ гидробионтами, повышают степень надежности определения качества жизни и состояния биологических ресурсов.

Практическая значимость. Результаты работы необходимы для прогнозирования последствий антропогенного воздействия на водные объекты, планирования мероприятий по охране и экологической реконструкции Рыбинского водохранилища, решения задач по улучшению качества окружающей среды и здоровья населения. Полученные в работе данные могут быть использованы при проведении мониторинговых исследований, а также дальнейшей разработке региональных нормативов качества вод. Результаты данной работы вошли в отчет НИР «Гидробиологические исследования фоновое состояние поверхностных вод и донных отложений Рыбинского водохранилища» по проекту «Строительство комбината по производству блененной целлюлозы на Рыбинском водохранилище», а также НИР «Разработка и апробация методики определения районов водных объектов, загрязненных СОЗ (ПХБ, ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ) из организованных локальных стоков и диффузных рассеянных источников» в рамках приоритетного проекта «Оздоровление Волги». Материалы диссертационной работы могут быть использованы в учебных дисциплинах «Экология и природопользование», «Водная токсикология».

Положения, выносимые на защиту:

1. В Рыбинском водохранилище неравномерность

пространственного распределения токсичности воды и донных отложений соответствуют неоднородности распределения тяжелых металлов. За последние 30 лет отмечено незначительное снижение токсичности воды и стабильный уровень токсичности донных отложений. Среднее содержание меди, цинка, свинца, кадмия и ртути не изменилось. Высокие концентрации тяжелых металлов зарегистрированы в Шекснинском плесе водохранилища.

2. Исследованные элементы в диапазоне измеренных концентраций вносят разный вклад в формирование токсичности воды (на примере водохранилищ Волжского каскада) и расположены по мере убывания: стронций > мышьяк > литий > молибден > сурьма > ванадий > никель > скандий > уран > вольфрам. На участке Рыбинского водохранилища, с расположенным на его побережье интенсивно развитым промышленным комплексом, высокие концентрации меди, цинка, кадмия, хрома и свинца оказывают значимое влияние на токсичность воды.

3. Концентрация ртути в мышцах *Abramis brama* снижена на участках водохранилища, характеризующихся условиями, которые определяют интенсивное осаждение частиц мелкоразмерного взвешенного органического вещества из водной толщи в донные отложения (интенсивное развитие фитопланктона, высокое содержание органического вещества, осадочных пигментов, преобладание в составе донных отложений тонкодисперсных частиц), переводя соединения ртути в состояние, менее доступное для кормовых объектов леща – личинок хирономид.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует специальности 1.5.16. – гидробиология (биологические науки) и непосредственно имеет отношение к трем областям исследований: исследование влияния факторов водной среды на гидробионтов и их биологические характеристики, в том числе морфологические и физиологические; исследование экологических основ жизнедеятельности гидробионтов, включая процессы питания, размножения, роста и развития, а также прикладной гидробиологии – исследование формирования качества

природных вод и эффектов загрязнения водоемов потенциально токсичными веществами с применением биотестирования как одного из методов оценки состояния водной среды.

Личный вклад соискателя. Сбор биологического материала в полевых условиях, постановка и проведение экспериментов выполнены при непосредственном участии автора. Интерпретация результатов, работа с литературными данными и подготовка рукописи диссертации выполнены лично автором. Вклад соавторов публикаций по теме исследования пропорционален их числу.

Апробация работы. Материалы диссертации в форме устных и стендовых докладов были представлены научному сообществу на Международном симпозиуме и молодежной школе «Биодиагностика и оценка качества природной среды: подходы, методы, критерии и эталоны сравнения в экотоксикологии» (Москва, 2016); VI Всероссийской конференции по водной экотоксикологии, посвященной 80-летию со дня рождения д.б.н. проф. Б.А. Флерова «Современные методы исследования поверхностных вод в условиях антропогенной нагрузки» (Борок, 2017); Всероссийской научной конференции «Волга и ее жизнь» (Борок, 2018); II Международной конференции «Озера Евразии: проблемы и пути их решения» (Казань, 2019); XIX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» (Киров, 2021).

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано 10 работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ при защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (включая 3 статьи в журналах, индексируемых в Web of Science Core Collection и/или Scopus).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 169 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, насчитывающего 281 наименование (из них 121 – на английском языке). Иллюстративный материал представлен 35 таблицами и 21 рисунком.

Благодарности. Выражаю благодарность научному руководителю к.б.н. И.И. Томилиной за всестороннюю помощь на всех этапах работы; коллективу лаборатории физиологии и токсикологии водных животных ИБВВ РАН, в особенности: зав. лаборатории, д.б.н. Г.М. Чуйко – за частичное финансирование исследований и всестороннюю поддержку в ходе выполнения работ, к.х.н. М.В. Гапеевой – за помощь в освоении аналитических методов элементного анализа и предоставление архивных материалов по содержанию ТМ, д.б.н. проф. В.Т. Комову и к.б.н. В.А. Гремячих – за обсуждение и ценные рекомендации при написании работы, Е.В. Щедровой – за анализ содержания ртути в образцах, Л.В. Самойленко – за помощь в проведении экспериментов на личинках *Ch. riparius*. Благодарю сотрудников лаборатории экологии рыб – д.б.н., проф. Ю.В. Герасимова, Д.Д. Павлова, И.В. Шляпкина и команду исследовательского судна «Академик Топчиев» за помощь в сборе материала; Т.И. Крицину – за определение возраста рыб. Автор благодарит сотрудников ИБВВ РАН за обсуждение и возможность использовать в своей работе следующие данные: д.г.н. В.В. Законнова – данные по гранулометрическому составу ДО, д.б.н. Л.Е. Сигареву и к.б.н. Н.А. Тимофееву – данные по содержанию осадочных пигментов в ДО, Л.П. Гребенюк – данные по морфологическим деформациям личинок хирономид, А.И. Цветкова – гидрологические данные. Автор признательна Д.Г. Селезневу (ИБВВ РАН) – за проведенный статистический анализ в среде R. Автор искренне благодарна к.б.н. **Н.Е. Зубцовскому** (УдГУ) – за веру и привитую любовь к науке, д.б.н. **Н.А. Шобанову** (ИБВВ РАН) – за первый опыт научных исследований. Особую признательность выражаю своим друзьям и коллегам, в особенности к.б.н. И.В. Поздееву (ПермНИРО), д.б.н. А.С. Ольковой (ВятГУ), к.б.н. А.Н. Неретиной (ИПЭЭ РАН), за помощь и моральную поддержку при подготовке диссертации на разных ее этапах. Автор также признательна родным и близким за терпение и веру в успех.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлы и металлоиды в спектре загрязнения водохранилищ

1.1. Физико-химическая характеристика металлов и металлоидов

К группе тяжелых металлов и металлоидов относятся элементы с атомной массой больше 50 – от ванадия до висмута и удельным весом в 5 раз больше, чем у воды. Металлоиды или полуметаллы представляют собой химические элементы с промежуточными физико-химическими свойствами металлов и неметаллов. К их числу относят: В, Si, Ge, As, Sb, Po, Te.

Тяжелые металлы и металлоиды согласно геологической классификации по химическому сродству делятся на сидерофилы (Mn, Ni, Co и Cr) и халькофилы (As, Zn, Pb, Cu, Cd, Hg) (Перельман, Касимов, 1999). В рекомендациях ЮНЕП наиболее опасными считаются Cd и As. В других международных документах опасными обычно признают Pb, Cd и Hg. Согласно ГОСТу РФ 17.4.1.02.-83 «Классификация химических веществ для контроля загрязнения» выделено 3 класса ТМ и металлоидов по степени их опасности: высоко опасные: – As, Cd, Hg, Se, Pb и Zn; умеренно-опасные – Co, Ni, Mo, Cu, Cr и Sb; мало опасные – Ba, V, W, Mn и Sr.

1.2. Источники поступления металлов и металлоидов в поверхностные водные объекты

Увеличивающаяся добыча и переработка минерального сырья приводит к изменениям глобальных и региональных циклов многих химических элементов, что обуславливает накопление в природных экосистемах и урбосистемах макро- и микроэлементов, которые были частью рудных и нерудных материалов. Среди таких элементов, чьи биогеохимические циклы видоизменяются техногенной деятельностью, особую опасность представляют металлы и металлоиды.

К основным путям поступления металлов и металлоидов в водоемы относят:

1. Кислотное вымывание из почв и подстилающих пород. Характерно в той или иной степени большинству металлов, но приоритетное

значение имеет переход в растворимую форму Al, Mn и Fe (Rodushkin et al., 1995).

2. Атмосферное выпадение, сопутствующее кислотным осадкам, имеющем те же источники эмиссии, удаленные на десятки, сотни и даже тысячи километров – в первую очередь ртуть (Расуна, Расуна, 2001; UNEP, 2013).

3. Локальный пылевой занос (твёрдофазный аэрозоль, мигрирующий на расстояния в несколько десятков километров) антропогенного (содержание металлов определяется производственной спецификой, но как правило это Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Mn и Fe) (Rodushkin et al., 1995; Slukovskii, 2023), природного (отражает состав макроэлементов земной коры – Fe, Ca, Al) происхождения или смешанного.

4. Сброс сточных вод промышленных, сельскохозяйственных предприятий, а также коммунально-бытовые отходы: в основном Cu, Zn, Cr, Ni, Mn, Cd, Hg и Fe (Li et al., 2020; Zhou et al., 2020).

Таким образом, в связи с высоким антропогенным загрязнением окружающей среды большое внимание в последние десятилетия уделяется содержанию микроэлементов ввиду их накопления в водных экосистемах. В загрязнённых водных объектах ТМ присутствуют в водной толще, а также накапливаются и концентрируются в ДО (Моисеенко и др., 2006; Zhou et al., 2020).

С 1970-х годов стали обращать внимание на загрязнение водных объектов ТМ и впервые разработали законопроект по его контролю (Duan, Tan, 2013). С 1990 года по требованию Европейского Союза запрещен сброс в поверхностные воды неочищенных муниципальных сточных вод (European Community, 1991) Европейское законодательство по мере значимости предписывает следующий порядок по обращению с отходами: предотвращение сброса, повторное использование, переработка и утилизация (Kelessidis, Stasinakis, 2012).

1.3. Уровни содержания металлов и металлоидов в пресноводных водных объектах

Объемы антропогенного поступления в водные объекты Fe, Zn, Cd, Cr, Mn, Mo, Sb, Sn превышают объемы природного, для Ni, Cu и Pb – объемы сопоставимы. Характерно, что Zn, Cd и Mn отличаются высокой лабильностью, они способны легко высвободиться в воду, поэтому их миграция в водные объекты высокая как за счет прямых поступлений, так и за счет опосредованных вторичными факторами, например кислотными осадками (Моисеенко, 2009).

1.3.1. Поверхностные воды

Поверхностные воды являются сложными химически гетерогенными системами, отличающимися по содержанию растворенных минеральных и органических компонентов, взвесей и коллоидных частиц. Поэтому металлы и металлоиды в них существуют в виде смеси различных форм: взвешенных частиц, коллоидных и истинно растворенных (свободных гидратированных катионов, гидрокомплексов, комплексов с неорганическими и органическими лигандами и др.). В реках мира преобладает взвешенная форма миграции ТМ, которая составляет от 85 до 99% от их общего содержания в воде (Линник, Набиванец, 1986; Мур, Рамамурти, 1987). Бассейн равнинной Волги характеризуется сравнительно слабой расчлененностью рельефа и слабыми процессами механической денудации, что находит свое отражение в невысоком содержании взвешенных в воде веществ (Перельман, Касимов, 1999). В формирование класса загрязненности поверхностных вод около 50% вносят растворенные формы металлов, среди которых ведущая роль принадлежит соединениям Mn, Pb и Cu (Валиев и др., 2017).

Анализ содержания двенадцати ТМ в реках и озерах пяти континентов (Африка, Азия, Европа, Северная и Южная Америка) выявил их высокие концентрации в водных объектах в 1990-х, 2000-х и 2010-х годах по сравнению с 1970-ми и 1980-ми годами (Zhou et al., 2020). Тенденции к росту были отмечены для Cd, Cr, Cu, Ni, Mn и Fe и снижению – для Pb и Zn. В

совокупности концентрации растворенных форм тяжелых металлов (Cd, Pb, Cr, Zn и Ni) были выше в менее развитых странах Африки, Азии и Южной Америки и ниже в развитых странах Европы и Северной Америки (Reviews of Environmental ..., 2020). В 2010-е годы средняя концентрация Pb в водоемах составляла 0.4 мг/л в оз. Хаф-Парк (Северная Америка) (Ikem, Adisa, 2011), 0.8 мг/л в р. Дунай (Европа) (Pie et al., 2014), 22.2 мг/л в Жемчужной реке (Азия) (Zhao et al., 2011), 27.2 мг/л в р. Нил (Африка) (Osman, Kloas, 2010) и 163 мг/л в р. Матанса (Южная Америка) (Magdaleno et al., 2014). Свинец и алюминий присутствовали в концентрациях, превышающих стандартные пороговые значения ВОЗ и Агентства по охране окружающей среды США в Северной Америке, в Европе стандартные пороговые значения превышены для Cd, Zn, Ni, Al, Mn и As (Zhou et al., 2020).

В реке Вэнь-Жуй Тан (Китай), принимающей стоки гальванотехники и кожевенного дубления, содержание ТМ и металлоидов достигало следующих уровней: As (1.71 мг/л), Cr (7.7 мг/л), Pb (30.1 мг/л), Cd (16.0 мг/л), Hg (46.1 мг/л), Cu (96.8 мг/л) и Zn (98.3 мг/л) (Qu et al., 2018). В оз. Имандра (Россия), принимающего стоки Кольского горнообогатительного комбината, отмечены концентрации As (0.32 мг/л), Cr (1.87 мг/л), Pb (1.19 мг/л), Cd (0.23 мг/л), Cu (5.7 мг/л) и Zn (7.17 мг/л). Для поверхностных вод техногенного загрязнения (р. Волга в верхнем и среднем течении) характерно содержание химических элементов: As (1.56 мг/л), Cr (0,7 мг/л), Pb (0.5 мг/л), Cd (0.1 мг/л), Cu (3.7 мг/л) и Zn (4.0 мг/л) (Моисеенко и др., 2006). Концентрация общей ртути в воде волжских водохранилищ варьирует в пределах 20–420 нг/л (Моисеенко, 2009), водохранилищ Северной Америки – 0.7–7 нг/л (Brigham et al., 2002), р. Амазонки (Южная Америка) – 4.2–50 нг/л (Maia et al., 2009).

Среди водных объектов мира самые высокие средние значения были обнаружены для Co (3995 мг/л) и As (3982 мг/л), самые низкие – Hg (1.01 мг/л). Поверхностные воды в большей степени нуждаются в очистке от повышенных концентраций Cr (99%), Mn (61%), Co (97%), Ni (93%), As (99%), Cd (44%) и Hg (1%) (Kumar et al., 2019).

В большинстве водных экосистем концентрации загрязняющих веществ (ЗВ) во взвешенном веществе и в верхних слоях ДО намного выше, чем концентрации веществ, растворенных в водной толще, что может свидетельствовать об антропогенном загрязнении (Mwamburi, 2003).

1.3.2. Донные отложения

Содержание ТМ в донных отложениях отражает их геологическую минералогию и несет информацию о природной и техногенной составляющей загрязнения за длительный период времени (Бакаева и др., 2009). Металлы в ДО делятся на две группы: 1) металлы, связанные с минералогической структурой (Al, Fe, Mn и Li), и 2) металлы, связанные с антропогенной деятельностью человека (Cd, Cr, Cu, Pb и Zn).

Донные отложения водоемов являются средой обитания для многих гидробионтов, а также активными накопителями металлов (Javed et al., 2018). Тяжелые металлы накапливаются по сложным физико-химическим адсорбционным механизмам в зависимости от природы матрицы ДО и свойств адсорбированных соединений. Поступление ТМ в донные отложения главным образом связано с их оседанием в форме сульфатов, гидроксидов, карбонатов и органического вещества (Paul, 2017). Около 99% ТМ в водных системах в конечном итоге переносятся в ДО (Peng et al., 2009).

Обладая свойствами сорбента, ДО могут способствовать удалению ЗВ из водной толщи, улучшая качество воды. С другой стороны, ДО служат хранилищем значительных запасов различных химических соединений и могут в результате десорбции металлов переходить в водную толщу, становясь источником вторичного загрязнения (Линник, Набиванец, 1986). Высвобождению ТМ из донных отложений способствуют дефицит растворенного кислорода, снижение рН и окислительно-восстановительного потенциала (Eh), увеличение минерализации и концентрации растворенного органического вещества (РОВ), а также микробиологические процессы. Наибольший коэффициент обогащения ДО отмечен для Cd и Hg, затем Pb, Zn, Cu, Cr. При антропогенном воздействии Fe, Co и Ni практически не

изменяются (Förstner, 1987). Легкость выщелачивания металлов из ДО уменьшается в следующем порядке: $Cd > Pb > Zn > Cu > Mn > Ni > Cr > Co$. При этом Cd выщелачивается более чем на 95%, Pb восстанавливается примерно на 50% (Förstner, Müller, 1973).

Аккумуляция и подвижность тяжелых металлов в ДО контролируются физико-химической адсорбцией, гранулометрическим составом частиц, биологическим поглощением и физическим накоплением (Barry, 1982). Тяжелые металлы накапливаются в ДО с высоким содержанием взвешенного вещества. Мелкодисперсные частицы в большей степени адсорбируют растворимые металлы из природных вод и осаждаются на дно (Maher et al., 1999). До 50% тяжелых металлов, в частности As и Pb, в образцах загрязненных ДО представлены в адсорбированном виде на минеральных поверхностях, делающих их потенциально более доступными, чем когда они присутствуют в частично растворимой твердой фазе. Медь, кобальт, хром и свинец сильно связаны с коллоидами ДО (Kloke, 1984). Кадмий, железо, цинк имеют низкую сорбционную способность. При изменении pH Pb и Cu имеют наиболее сильную тенденцию к адсорбции, а Zn и Cd удерживаются более слабо, что возможно приводит к их большей лабильности и биодоступности (Alloway, 1990).

Интенсивная сорбция *меди* обуславливает ее высокие концентрации в донных отложениях. Значительная часть Cu заключена в «минеральной матрице» ДО. Повышенное содержание Cu (>1000 мг/кг сухой массы) в ДО часто связано с влиянием сточных вод; незагрязнённые осадки содержат Cu не более 20 мг/кг (Moore, 1979).

Водные окислы *марганца* контролируют содержание ряда тяжелых металлов (Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) в воде и донных отложениях (Jenne, 1968). Повсеместное обнаружение окислов Mn, а также Fe в верхнем слое ДО позволяет им влиять на химическую активность в большей степени, чем это соответствует их концентрации, благодаря высокой сорбционной способности последних.

До 90% от валового содержания *ртути* в ДО представлено малоподвижными неорганическими соединениями недоступными для биоты (Ulrich et al., 2007). По данным (Fuji, 1976) общий фоновый уровень валовой Hg в донных отложениях, составляет 50 мг/кг в реках, от 100 до 300 мг/кг в озерах и от 50 до 80 мг/кг в морях. В незагрязненных речных ДО содержание валовой ртути находится в диапазоне 200 до 400 мг/кг, в ДО городских, промышленных районах ее концентрации могут достигать до 1000 мг/кг. Самые высокие концентрации Hg (до 750 мг/кг) в ДО Европы зарегистрированы в Чешской Республике (UNEP, 2013).

Уровни общего содержания *цинка* в пресноводных ДО в районах добычи металлов превышают 1000 мг/кг сухой массы. Более низкие концентрации Zn характерны для рек, протекающих через городские районы (не более 50 мг/кг) (Александрова, 2013).

Адсорбция *кадмия* ДО растет с повышением pH (Moore, 1979). В природных фоновых условиях содержание Cd очень низкое и составляет нанограммы на литр (Моисеенко, 2009).

Загрязнение тяжелыми металлами ДО рек и озер сильно различается между континентами. В отличие от поверхностных вод, высокие концентрации большинства ТМ зарегистрированы в Европе, низкие – в Африке и Северной Америке (Reviews of Environmental ..., 2021). Концентрация Pb в реке Нил (Африка) составили 10.4 мг/кг в 1975 г., 13.4 мг/кг в 1992 г. и 12.6 мг/кг в 2009 г. В европейских реках концентрация Pb в ДО составляли 58.0 мг/кг в 1975 г., 27.0 мг/кг в 1996 г. и 52.7 мг/кг в 2005 г. (Reviews of Environmental ..., 2021). В 2018 г. самые высокие уровни осаждения Pb, Cd и Hg имели место в Центральной Европе (Польша, Германия, Чехия, Словакия) и Южной Европе (Италия, Болгария, Балканские страны). Значительное отложение Cd происходит и в европейской части России. В высоких широтах Арктики отмечены повышенные концентрации Hg в результате интенсивного ее поступления весной с осадками. Самые

низкие потоки осаждения наблюдаются в Северной Европе, на Кавказе и в Средней Азии (Slukovskii, 2020).

Анализ содержания металлов и металлоидов в ДО рек мира за период с 1970 по 2018 год выявил тенденцию к увеличению концентраций Cd, Cr, Ni, Mn и Co и к снижению – Hg. В 1970-х, 1980-е, 1990-е, 2000-е и 2010-е годы концентрации Cd составили 3.4 мг/кг, 4.0 мг/кг, 1/7 мг/кг, 3.1 мг/кг и 1/5 мг/кг, соответственно, а концентрация Hg – 0.6 мг/кг, 0.4 мг/кг, 0.1 мг/кг, 0.7 мг/кг и 1.0 мг/кг. Между тем, по сравнению с реками, содержание тяжелых металлов в ДО озер имело тенденцию к увеличению для Pb, Hg, Cr и Mn и уменьшению для Cd, Zn и As. Так, в 1970-е, 1980-е, 1990-е, 2000-е и 2010-е годы концентрации Pb были 42.7 мг/кг, 167.3 мг/кг, 53.6 мг/кг, 36.2 мг/кг и 41.8 мг/кг, а концентрации Cd составляли 122.8 мг/кг, 2.3 мг/кг, 8.7 мг/кг, 2.9 мг/кг и 1.2 мг/кг.

Для ДО озер России установлено превышение фоновых концентраций для V, Ni, Pb, Zn, Cu, Cd (Slukovskii, 2023). Донные отложения озер Арктической зоны России, Карелии, Архангельской области и Сибири находятся под влиянием дальнего атмосферного переноса ЗВ, для них отмечены повышенные концентрации Pb, Sb, Cd, Bi, Tl, Hg, связанные со сжиганием ископаемого топлива (угля) на предприятиях Северной Америки, Европы и Азии (McConnell, Edwards, 2008; Slukovskii, 2020).

За период 1972-2017 гг. загрязнение ТМ поверхностных вод континентов сменилось с загрязнения одним элементом на присутствие в них смеси из нескольких металлов (Zhou et al., 2020). Знание распределения и концентрации металлов и металлоидов в первую очередь в ДО позволяет обнаружить источник загрязнения в водных системах и оценить их уровень загрязнения. Уровни содержания химических элементов в ДО можно рассматривать как один из индикаторов при оценке загрязнения окружающей среды (Jamal et al., 2018).

1.4. Нормирование содержания загрязняющих веществ в водных объектах

Глобальным недостатком Российского водного законодательства является то, что основные базовые стратегии сохранения и улучшения качества природных водоемов содержат лишь стандарты качества водной среды и не включают стандартов качества ДО.

В целях контроля за качеством воды российским законодательством, министерством здравоохранения, Госкомсанэпиднадзором Российской Федерации были разработаны и приняты основополагающие документы, устанавливающие порядок обоснования нормативов, санитарные требования и значения ПДК для воды с учетом рекомендаций World Health Organization (Всемирной Организации Здравоохранения – ВОЗ).

Дополнительно оценка качества воды поверхностных водных объектов регламентируется отечественным нормативом предельно-допустимых концентраций для рыбохозяйственных водоемов (Приказ Минсельхоза, 2016). По большинству параметров отечественный СанПиН удовлетворяет рекомендациям ВОЗ и не уступает зарубежным стандартам, а в некоторых позициях их даже превосходит (табл. 1).

Российским законодательством предусмотрен контроль загрязнения ДО при проведении государственного мониторинга водных объектов (Степанова, 2008). При этом до сих пор не установлены единые федеральные нормативы содержания ЗВ и их смесей в ДО и законодательные основы для их установления (Михайлова, Степанова, 2017) (табл. 2). Хотя попытки установить методические основы нормирования загрязнения ДО неоднократно предпринимались (Петрова, 1988, Даувальтер, 2012). Поэтому для оценки уровней загрязнения ДО токсическими веществами приходится использовать зарубежные системы стандартов, нормативы и фоновые концентрации ТМ в донных отложениях в водных объектах (Charman et al., 2000; MacDonald et al., 2000, Deckere et al., 2000). Контроль химического

Таблица 1. Уровни и нормативы содержания некоторых химических элементов в воде (мкг/л)

Норматив	Li	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Sb	Cd	W	U	Pb
Среднее содержание р. Волга (Моисеенко и др., 2006)	2.36	0.73	1.71	0.71	2.45	2.93	4.40	2.00	321.8	0.49	0.05	0.11	<0.02	0.45	0.75
Кларк речных вод (Справочник ..., 1990)	2.5	0.0	1	1	2.5	7	20	2.0	50	1	1	0.2	0.03	0.50	1
Пресные воды континентов (Добровольский, 2003)	2.2	0.02	1	1	2.5	7	20	2	80	0.9	0.9	0.2	н.д.	0.3	1
Реки мира (Gaillardet et al., 2004)	1.8	1.2	0.7	0.7	0.8	1.5	0.6	0.62	60	0.4	0.07	0.08	0.1	0.7	0.08
ПДК _{р/х} (Приказ Минсельхоза, 2016)	80	н.д.	1	70	10	1	10	50	400	1	н.д.	5	0.8	н.д.	6
ПДК в воде водных объектов (СанПиН 2.1.4.1074-01)	30	н.д.	100	500	20	1000	1000	10	7000	250	5	1	50	н.д.	30
Рекомендации ВОЗ (Guidelines for..., 1984)	–	–	1000	50	70	2000	4000	10	10	10	20	3	–	30	10
Агентство по охране окружающей среды (США)	–	–	–	100	100	1300	5000	50	–	100	6	5	–	–	15

Таблица 2. Нормативы содержания некоторых химических элементов (мг/кг сухой массы) в донных отложениях

Страна	Норматив	Элемент										Источник
		As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Co	Mn	Hg	
Россия	региональный норматив для водных объектов г. Санкт-Петербург	29	0.8	100	35	85	35	140	–	–	0.3	Нормы и критерии..., 1996
	фоновые концентрации в ДО (озеро Имандра)	–	1.72	56.9	50.6	18.1	52.7	101.2	15.5	–	0.03	Даувальтер, 2012
	фоновое содержание в водных объектах Республики Татарстан	–	0.26	5.9	8.1	6.4	15.6	19.9	4.9	238.2	–	Региональный норматив, 2019
США	ТЕС	10	1	43.4	31.6	35.8	22.7	121	–	–	0.2	MacDonald et al., 2000
	РЕС	33	5	111	149	128	48.6	459	–	–	1	MacDonald et al., 2000
	фоновые концентрации	2.2-21	0.1-0.5	20-100	10-53	9-35	12-51	33-140	–	–	0.01-0.08	Chapman et al., 2000
Нидерланды	допустимые концентрации	29	0.8	100	36	85	35	140	–	–	0.3	Guchte, 1999
Бельгия	допустимые концентрации	11	0.38	17	8	14	11	67	–	–	0.05	Deckere, et al, 2000

Примечание: «–» – данные отсутствуют

состава ДО водоемов и проведение их биотестирования предусмотрены Единой государственной системой мониторинга водных объектов. На региональном уровне утверждены фоновое содержание тяжелых металлов для ДО водных объектов Республики Татарстан (Региональный норматив ..., 2019), водных объектов г. Санкт-Петербург (Нормативы и критерии..., 1996) и фоновых концентраций в ДО озера Имандра (Даувальтер, 2012).

Природные биогеохимические процессы осложняются антропогенными, которые существенным образом меняют качество ДО и трофический статус водоема. В озерах и водохранилищах формируются участки с повышенными концентрациями ЗВ, обусловленные наличием источников загрязнения. В связи с этим возникает проблема разграничения техногенного воздействия от естественного природного фона ДО водного объекта — одна из важнейших и достаточно сложных в системе мониторинга.

Существуют несколько подходов для выявления антропогенного воздействия, а именно установления различий между природными и антропогенными источниками ЗВ:

1. Сопоставление измеряемых показателей с соответствующими допустимыми нормативными значениями. Основной недостаток – отсутствие в настоящий момент в РФ регламентирующих ПДК загрязняющих веществ в ДО.

2. Нормирование концентрации микроэлементов по фоновому индикаторному элементу, например Al, Fe, Si (Loring, 1990). Отношение ТМ к индикаторному элементу (например, к Li) для любого региона остается постоянным, несмотря на изменение гранулометрических характеристик и скоростей седиментации вещества. При этом Li в качестве индикаторного элемента имеет ряд преимуществ для водно-ледниковых отложений по сравнению с Al. Литий – компонент кристаллической решетки филлосиликатов и глинистых минералов, которые при выветривании являются основными поставщиками ТМ. Стоит учитывать, что данный метод применим при оценке загрязнения валовых концентраций химических элементов.

3. Оценка загрязненности ДО по сравнительной шкале, принятой в США (MacDonald et al., 2000). Для оценки используются нормативы, утвержденные агентством по охране окружающей среды (USEPA). Основной недостаток – невозможность получить интегральную оценку экологического состояния ДО исследуемого водоема, если физико-географические условия местности значительно отличаются от условий Северной Америки, то и геохимический фон не будет соответствовать нормативам USEPA.

4. Сравнение со средним геохимическим составом илисто-глинистых отложений в доиндустриальную эпоху, так называемым «сланцевым стандартом» (Turekian, Wedepohl, 1961).

5. Определение базового уровня $BL=B+A$ (BL – базовая линия, B – фоновое содержание, A – антропогенный вклад содержания загрязняющих веществ) (Matschullat et al., 2000). Считается, что значение «базовой линии» должно соответствовать статистически значимому отклонению от среднего (фонового) значения $BL = B + 2\delta$ (B – фоновое содержание, 2δ – величина антропогенного вклада), вдвое превышающему значение стандартного отклонения от среднего для каждого изучаемого элемента или вещества, т.е. вносить антропогенный вклад. В ряде стран Европы на основе базовых геохимических линий устанавливают стандарты качества почв и донных отложений (Иванов, 2021).

6. При оценке состояния компонентов окружающей природной среды значительно чаще отечественными и зарубежными специалистами используются такие термины как «фоновое содержание», «фоновая концентрация», «геохимический фон» (Иванов, 2021). В зарубежной научной литературе термин «геогенный фон» (geogenic background), предложенный Мюллером (Müller, 1979) получил широкое распространение среди специалистов в области геохимии окружающей среды. При расчете индекса геоаккумуляции предлагается сравнивать содержание ТМ в отобранных пробах ДО с их естественным фоновым (региональным или локальным) содержанием в земной коре осадочной породы или с доиндустриальными

фоновыми значениями (Müller, 1979; Raulinaitis et al., 2012). Фоновые концентрации должны определяться отдельно для каждого элемента в геологически (геохимически) разных регионах, в противном случае их предельные значения могут оказаться ниже, чем естественные (фоновые) уровни, рассчитанные для территории с большим пространственным охватом.

7. Расчёт коэффициента загрязнения (CF) согласно (Kerolli-Mustafa et al., 2015). Индекс применяется как референсное значение природных концентраций химических элементов в ДО. Для сравнения фактически обнаруживаемых концентраций с геохимическим эталоном (геогенным фоном) используют кларковые уровни содержания химических элементов в литосфере, основных типах горных пород, почвах, поверхностных водах, растительности, предложенные исследователями разных стран (Виноградов, 1962). Стоит отметить, что данный метод не может применяться неограниченно в локальных экологических исследованиях, так как носит наиболее общий характер и предназначен для определенных геохимических построений регионального уровня и выше (Моисеенко, 2009).

Таким образом, индекс геоаккумуляции (I_{geo}) и коэффициент загрязнения (CF) являются наиболее используемыми показателями для оценки присутствия и интенсивности антропогенных отложений ЗВ в поверхностных ДО (Ackerman, 1980).

2. Биологические эффекты действия металлов и металлоидов на гидробионтов

В последние годы все большее внимание уделяется содержанию металлов и металлоидов в водной среде в связи с их повышенными концентрациями, потенциальным токсическим воздействием, высокой стойкостью и биоаккумуляцией во времени, в том числе в местах, удаленных от источника загрязнения (Anu et al., 2010; Weber et al., 2013). Условия перехода металлов в ионную, более доступную и токсичную форму для гидробионтов (Никаноров, Жулидов, 1991), реализуются за счет следующих механизмов: происходит сдвиг равновесия в сторону увеличения

концентрации растворенной ионизированной формы; комплексообразующая способность органических и, в меньшей степени, неорганических лигандов снижается из-за конкурентных отношений ионов водорода и металла.

При концентрациях ТМ, превышающих уровни толерантности к ним водных организмов, они могут наносить серьезный вред жизнедеятельности организма (Li et al., 2020). Загрязненные ТМ донные отложения оказывали влияние на реакцию избегания, рост и вылет имаго *Chironomus tentans* (Wentzel et al., 1978). Схожие результаты получены для олигохет *Limnodrilus* sp., обитающих на загрязнённых металлами грунтах оз. Палестина штата Индиана, более толерантных к высоким концентрациям металлов (Wentzel et al., 1977). Высокие концентрации металлов в ДО могут вызывать деформацию структур ротового аппарата личинок хирономид (Warwick, 1985). Подобные деформации наблюдали в 1% случаев в незагрязнённых водоемах и до 5-25% в сильнозагрязнённых водоемах Швеции (Wiederholm, 1984). Патоморфологические изменения структур ротового аппарата личинок хирономид возникают в условиях загрязнения среды обитания ТМ и токсическими органическими соединениями (Deliberalli et al., 2018). В водоемах, загрязнённых Zn, Cu, Ni, Cr, As, Mo, Co, у личинок хирономид рода *Chironomus* встречались тяжелые деформации зубцов ментума и мандибул (Janssens de Bisthoven et al., 1998), в загрязнённых Hg – деформации антенн (Di Veroli et al., 2014).

Считается, что наиболее биодоступны и токсичны ионные формы металлов. Однако это положение верно по отношению к таким металлам, как Zn, Cd, Cu. Концентрации свободных ионов металлов, которых могут быть доступны, часто ниже по сравнению с общим уровнем металлов в естественных водоемах и зависят от pH и минерализации воды (Моисеенко, 2009). В ряде работ высказывается сомнение, что свободный ион металла – самая биологически доступная форма элемента (Rainbow, 2012). Nolan с соавторами (Nolan et al., 1991) предположили, что кобальт может поглощаться водной биотой в составе витамина – кобаламина. Алкилированные формы

металлов в водной среде, хотя и не находятся в доминирующей форме, способны поглощаться биотой. Метилирование Hg заметно усиливает ее токсичность, в то время как органические формы As менее токсичны, чем неорганические (Liu et al., 2011).

В сильногумифицированных высокоцветных средах с повышенной концентрацией аллохтонного вещества следует ожидать высоких уровней накопления металлов, способных образовывать с рядом органических веществ металлоорганические комплексные соединения. Комплексные соединения гумусовых веществ с металлами имеют различную устойчивость, причем способность гумуса вступать во взаимодействие с различными катионами зависит от свойств металлов. По уменьшению стабильности они располагаются в ряд: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ (Moiseenko, 1999).

В водоемах со значительным количеством органического материала, количество растворенного металла, доступного для поглощения гидробионтами, будет сильно уменьшено (McGreer et al., 2002). Данное свойство к образованию комплексов с органическими и неорганическими лигандами (в основном карбонатами, хлоридами, гидроксидами) зависит от свойств самого металла. Например, Cu обладает более высокой комплексообразующей способностью с органическими лигандами по сравнению с Cd (Heath, 2002).

Марганец – металл переходной группы с переменной валентностью и высокой биологической активностью. Биологическая роль Mn определяется его связями с ферментами, гормонами и витаминами и в виде неспецифической их активации. В международной практике Mn считается малотоксичным элементом, данных по его пороговому действию не найдено. Установлено (на примере *Daphnia magna*, Straus, 1820 и взрослых амфипод), что присутствие Mn приводит к образованию комплексных соединений, которые в свою очередь снижают токсичность таких элементов, как Cu и Al,

т.е. проявляют антагонистические свойства при комплексном загрязнении водоемов (Моисеенко, 2009).

Медь относится к незаменимым для организма микроэлементам, входит в состав многих металлоэнзимов и является активатором ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные реакции, гидролитические процессы в организме. Для большей части водоемов Cu в воде находится преимущественно в связанной с органическими лигандами форме, что снижает ее экотоксикологические свойства. Установленный порог токсического действия на водные организмы для Cu составляет 1.5 мкг/л (Lithner, 1989). Ионы Cu для пресноводных рыб обычно более токсичны, чем ионы других тяжелых металлов (за исключением Hg). Концентрация Cu^{2+} 0.03 мг/л (ПДК_{р/х} меди 0.001 мг/л) вызывала гибель *D. magna*, снижала их репродуктивную и фильтрационную активность (Шилова и др., 2010). При повышении жесткости воды отмечено снижение летального действия высоких концентраций Cd и Cu на беспозвоночных *D. magna* и *Diaptomus forbesi* Light, 1996 и водоросли *Chlorella vulgaris* Beij, 1890. Для Cu характерно синергетическое действие в сочетании с Zn, Cd и Ni. Токсическое действие Cu снижается при образовании комплексов с органическим веществом вод и в присутствии Ca (Мур, Рамамурти, 1987).

Цинк является жизненно важным элементом и находится в соединениях с белками, аминокислотами, пуриновыми основаниями и нуклеиновыми кислотами. По уровню биологического поглощения Zn сопоставим с такими элементами, как K, Ca, Mg. Он входит в состав ряда металлоферментов и участвует во многих биохимических процессах, но при его избыточном содержании становится токсичным.

Установленный порог токсичности Zn для водных организмов – 15 мкг/л (Lithner, 1989). Цинк обладает синергетическими свойствами с другими металлами. Комбинация Zn и Cu для рыб во много раз токсичнее, чем каждый элемент по отдельности (Моисеенко, 2009), аналогично для Zn и Cr (McGeer et al., 2000). При интоксикации Zn отмечено снижение темпов роста,

плодовитости, нарушение репродуктивных и поведенческих функций гидробионтов (Мур, Рамамурти, 1987).

В водной среде многие соединения **свинца** (галоиды, сульфаты, фосфаты и гидроксиды) нерастворимы и поэтому обладают относительно низкой токсичностью. Растворимые соединения Pb по характеру своего взаимодействия с кислород- и серосодержащими лигандами более токсичны (Мур, Рамамурти, 1987).

Порог токсического действия на водные организмы для Pb составляет 0.3 мкг/л. Токсическое действие Pb на рыб усиливается при повышенных или пониженных температурах (Моисеенко, 2009). Ионы Pb^{2+} вследствие высоко сходства с Ca^{2+} включаются в метаболические процессы, поглощаясь жабрами пресноводных рыб через апикальный Ca-канал и базолатеральной Ca-АТФазой. При длительном воздействии Pb обладает способностью замещать ионы Ca^{2+} из костей. Этот механизм характерен также и для Cd – другого аналога кальция (McDonald, Wood, 2001) Свинец относится к чрезвычайно стабильному элементу и поэтому очень токсичен для человека и животных. Повышенные концентрации Pb в питьевой воде приводят к общей интоксикации обменными веществами и ингибированию ферментов (Моисеенко, 2009).

Кадмий не относится к числу жизненно необходимых клетке элементов, устойчив и токсичен при очень низких концентрациях. В большей степени опасные свойства Cd связаны с его способностью аккумулироваться в живых организмах, вызывая патологические изменения в органах и тканях (Kelaher et al., 2003). Наибольшей проникающей способностью обладают свободные ионы Cd, а добавление в воду хелатных комплексов снижает его токсичность, вследствие связывания Cd. Метаболизм Cd тесно связан с эссенциальными элементами, в особенности с Zn. Он способен замещать последний во многих жизненно важных энзиматических реакциях, приводя к их разрыву и торможению. Кадмий имеет высокое сродство к SH-группам, содержащимся в

протеинах, энзимах и нуклеиновых кислотах. Это приводит к его высокой растворимости в жирах и аккумуляции в организме (Моисеенко, 2009).

Установленный порог токсического действия Cd на водные организмы – 0.15 мкг/л (Lithner, 1989). Сублетальные эффекты наблюдались у беспозвоночных и рыб при концентрациях Cd от 0.2 до 3.0 мкг/л как в лабораторных, так и полевых исследованиях. Показано, что в более теплой воде накопление Cd происходит быстрее (Мур, Рамамурти, 1987). Отмечено, что наиболее значительное влияние Cd оказывает на рыб в низкоминерализованных водах и с низкими значениями pH. Жабры рыб являются основной мишенью при контакте с загрязненными Cd водами. Кадмий проникает через жаберный эпителий в организм, подобно Ca, переносимому в хлоридных клетках (Моисеенко, 2009).

Экотоксикологические свойства *хрома* зависят от формы его нахождения в окружающей среде – Cr³⁺ и Cr⁶⁺. Если Cr³⁺ мало растворим, стабилен и рассматривается как необходимый микроэлемент для жизнедеятельности (необходим для нормального протекания углеводного и липидного метаболизма, входит в состав многих ферментов, участвует в построении ДНК), то Cr⁶⁺ легкоподвижен, обладает большей растворимостью и поэтому более токсичен и биодоступен для организмов (Моисеенко, 2009). В водах с повышенным содержанием кислорода термодинамически более устойчив Cr⁶⁺, однако в присутствии Fe²⁺, растворенных сульфидов, органических веществ (содержащих SH-группы) он легко восстанавливается. Cr³⁺ быстро окисляется лишь в присутствии MnO₂ и медленно – кислородом в условиях природных вод. Шестивалентный хром является канцерогенным веществом, быстро внедряющимся в метаболические процессы, ответственные за ионный транспорт (Lu et al., 2006).

Мышьяк – эссенциальный металлоид, молекулярный аналог фосфатов и в пресноводных реках и озерах находится в различных химических формах – арсенит, арсенат и метилмышьяк (Моисеенко, 2009). В сопоставимых условиях арсениты более токсичны для водных организмов, чем арсенаты,

органическая форма As – токсична в меньшей степени. Высокая токсичность As^{3+} по отношению к водным животным вызвана взаимодействием его с SH-группой протеинов, что ведет к ингибированию энзимов. As^{5+} , по-видимому, не реагирует с SH-группами. Мышьак в концентрациях 0.4–40 мг/л задерживал развитие ряда беспозвоночных (водные насекомые, моллюски, коловратки, зоопланктон) (Мур, Раммамурти, 1987). В острых и хронических экспериментах на *D. magna* показано, что токсичность ионов As зависела от времени экспозиции, формы и способа внесения (Wang et al., 2018). Более высокие значения pH и концентрации фосфатов препятствуют токсическому действию As.

Ртуть и ее соединения широко распространены в окружающей среде и обладают высокой токсичностью для всех живых организмов, включая человека (Немова, 2014; Scheuhammer et al., 2007; Liu et al., 2011). В зависимости от преобладающих условий окружающей среды неорганические формы Hg могут быть превращены в более токсичные. Наибольшей токсичностью обладают метилированная форма, на которую приходится 1.0–1.5% от валового содержания в ДО (Ullrich et al., 2007)

В сублетальных концентрациях соединения Hg влияют в первую очередь на воспроизводство водных беспозвоночных (Best et al., 1985), угнетают рост и процессы регенерации поврежденных тканей (Медведев, Комов, 2005; Valenti, 2005), вызывают неспецифические поведенческие и морфофункциональные нарушения, снижая тем самым жизнеспособность организмов (Liu et al., 2011).

Порог токсичного действия Hg на водные организмы составляет 0.01 мкг/л (Lithner, 1989). Установлено, что наряду с общетоксическим действием Hg и ее соединения обладают гонадотоксическим, эмбриотоксическим, нейротоксическим, тератогенным и мутагенным свойствами; вызывая целый спектр поведенческих, репродуктивных и физиолого-биохимических нарушений (Мур, Раммамурти, 1987; Scheuhammer et al., 2007; Ivanova et al., 2021).

Несмотря на многообразие механизмов поглощения, очевидно, что металлы-микроэлементы аккумулируются водной биотой в значительно больших концентрациях, чем они присутствуют в окружающей среде. Большая часть металлов, включая эссенциальные, токсичны при высоких концентрациях, что в свою очередь представляет опасность не только для гидробионтов, но и для жизни человека (Моисеенко, 2009).

3. Биодоступность металлов и металлоидов и их накопление водными организмами

Поступление ТМ в воду, организм животных и растений является основной причиной загрязнения водной экосистемы. Поэтому токсичность ТМ и их неблагоприятное воздействие на организм привлекает все большее внимание исследователей. В водных объектах наблюдается совокупное влияние комплекса металлов, которые могут иметь как синергетическое, так и антагонистическое действие. В условиях загрязнения водоемов под действием многофакторной токсичной нагрузки может наблюдаться как избыток содержания некоторых элементов в организме вследствие их аккумуляции, так и недостаток эссенциальных элементов вследствие разрушения ферментативных систем, выведения микроэлементов из организма или замещения важных для жизнедеятельности металлов другими, более токсичными (Моисеенко, 2009).

Биодоступность, как и токсичность металлов, зависят от ряда условий, которые могут быть сгруппированы в четыре основные категории: 1) условия раствора, которые влияют на форму существования данного металла; 2) природа иона металла и его способность к комплексообразованию; 3) степень опасности для окружающей среды (токсичность, биоаккумуляция, различные типы хронических эффектов и т.д.) и 4) уязвимость водного организма – реципиента (Моисеенко, 2009).

Концентрация ТМ и металлоидов в биоте может увеличиваться за счет биоаккумуляции. Высокие уровни их содержания в поверхностных водах и ДО

приводят к накоплению гидробионтами и дальнейшей их передаче по трофическим сетям (Kozlovskaya, German, 1997; Varol, 2011).

Фитопланктон накапливает ЗВ непосредственно из воды в больших концентрациях по сравнению с зоопланктоном. Большая площадь поверхности клеток водорослей способствует адсорбции металлов на их поверхности (Schiewer, Wong, 2000).

Поскольку многие представители бентофауны питаются, пропуская через свои кишечники ДО, то различным химическим веществам (в том числе и микроэлементам из числа тяжелых металлов и металлоидов) свойственно накапливаться в телах организмов (Константинов, 1958). Биоаккумуляционный потенциал организмов бентоса показан на примере хирономид, моллюсков, олигохет, ручейников, поденок, пиявок и др. (Rainbow et al., 2012). Макробеспозвоночные бентоса могут поглощать ЗВ из окружающей среды через промежуточные и поверхностные слои воды и через осадки (Conrad et al., 1999). Накопление ТМ в организме животных более высокого ранга наглядно иллюстрирует миграцию элементов-загрязнителей в сети питания живых организмов. Как правило, представители бентоса накапливают большее количество ТМ по сравнению с рыбами, на что указывают большие коэффициенты биомагнификации (Mora de et al., 2004). Рыбы способны аккумулировать различные токсиканты, в том числе и ТМ, даже в тех случаях, когда содержание их в водной среде не превышает установленных предельно-допустимых норм (Мур, Рамамурти, 1987; СанПиН 2.1.4.1074-01).

У беспозвоночных самые высокие значения биоаккумуляции были рассчитаны для Cu, Zn, As, Cd и Hg, для рыб – Ag, Se и Hg. Для Pb, Cd и Cr значения коэффициента биологической аккумуляции обычно выше, чем для Cu и Zn, которые являются эссенциальными элементами. Доказана большая аккумуляция жизненно важных элементов через пищевую сеть, по сравнению с не играющими важную роль в метаболизме элементами (Rogival et al., 2007).

Проникновение **свинца** в организм рыб происходит более активно в условиях низкого насыщения вод Ca, при низких pH и при более высоких температурах. Для северных регионов России, сильно подверженных промышленному загрязнению, характерны более высокие концентрации Pb в организме рыб, по сравнению с южными регионами (Моисеенко, 2009).

В летние сезоны отмечено повышенное содержание **мышьяка** в толще воды. Несмотря на равные уровни содержания As в поверхностных водах уровень его накопления планктонными организмами выше, чем у обитателей стратифицированных зон. Высокая биоаккумуляция As в форме арсената фитопланктоном наблюдалась при повышенном содержании кислорода в водной среде из-за его структурного сходства с фосфатами (Barrett et al., 2018). Концентрации As в мелких ракообразных отражают колебания его концентрации в воде, в то время как в более крупных ракообразных, в связи с его накоплением, концентрации превышают таковые. На биоаккумуляцию As в зоопланктоне влияет обилие и концентрация кормовых объектов (Hong et al., 2018).

Поскольку **кадмий** является достаточно лабильным элементом, поступление Cd в водные объекты в последние десятилетия связано с кислотными осадками. Многократно отмечены высокие уровни накопления Cd в водных объектах и соответственно в живых организмах (Моисеенко и др., 2006). В ходе 98-часового воздействия Cd наблюдалось ингибирование роста клеток диатомовых водорослей *Halamphora veneta* (Kützing) Levkov, 2009 и *Surirella crumena* Brébisson ex Kützing, 1849. Для обоих видов были обнаружены изменения в содержании хлорофилла а и супероксиддисмутазы, свидетельствующие об устойчивости к накоплению. Для *H. veneta* дополнительно отмечена деформация клеток от воздействия Cd. Опасные свойства Cd связаны и с его высокой способностью аккумулироваться в живых организмах, вызывая патологические изменения в органах и тканях (Моисеенко, 2009). Увеличения его количества при прохождении по пищевой сети водных экосистем не происходит.

Под воздействием совокупности микробиологических, физических и химических факторов неорганические формы **ртути** трансформируются в токсичные метилированные соединения, которые интенсивнее аккумулируются гидробионтами и медленнее выводятся из организма, что приводит к более эффективному переносу Hg по водной трофической сети, по сравнению с прямым поглощением металла животными из воды или ДО (Scheuhammer et al., 2007; Liu et al., 2011).

Исследования, проведенные на ракообразных, личинках насекомых и хищных рыбах, показали, что кишечный барьер непроницаем для неорганических соединений Hg, а темпы их выведения при отмене воздействия выше, чем органических соединений. Неорганические соединения Hg хуже абсорбируются рыбами через воду и через пищу, чем метилртуть, но выводятся быстрее (Scheuhammer et al., 2007).

Трофическое положение организмов в структуре пищевой сети часто значимо зависит от концентрации Hg и может отражать интенсивность ее биоаккумуляции в окружающей среде (Scheuhammer et al., 2007). В отличие от большинства других ТМ, содержание которых в биоте, как правило, уменьшается в ряду фитопланктон > зоопланктон > планктоноядные рыбы > хищные рыбы; содержание Hg в водных организмах увеличивается с повышением их трофического уровня, оказывая широкий и разносторонний спектр негативных воздействий на живые организмы, их популяции и экосистемы в целом (Степанова, Комов, 1996; Немова, 2014; Liu et al., 2011). Максимальные значения концентрации Hg отмечаются у представителей высших трофических уровней – хищных рыб, рыбоядных птиц и млекопитающих (Scheuhammer, 2007). Закономерно накапливаясь по пищевой сети, Hg становится токсичной при концентрации выше 1 мкг/л (Кочарян и др., 1989). Около 95% метиловой ртути поглощается жабрами, большая ее часть остается в теле, выделяется менее 1%. Более 90% ртути находится в теле рыбы в форме метилртути. Поэтому для оценки отклика экосистемы на поступление

металла в водоемы наиболее часто используют уровни содержания Hg в мышечной ткани рыб (Wiener et al., 2002).

Накопленные ЗВ организмами фито-, зоопланктона и бентоса не только вызывают гибель водных организмов, но и передаются по трофическим сетям, накапливаясь в конечном звене трофической сети (рыбах). Попадая через пищевые сети, ТМ могут представлять угрозу для человека. Металлы и их соединения могут нарушать функционирование различных органов и систем, таких как центральная и периферическая нервная система, система кроветворения, пищеварительная и иммунная системы, печень, легкие и почки, приводя к смертельным исходам. Повышенные концентрации оказывают тератогенный и канцерогенный эффекты (Li et al., 2020; Ivanova et al., 2021).

Заключение к главе 1

Таким образом, тяжелые металлы и металлоиды играют большую роль в жизненных процессах, что в значительной мере связано с их биологической активностью. Накопленные данные позволяют говорить о наличии неоднозначной связи между их концентрацией в среде и токсичностью. Поэтому большой интерес представляют изучение распределения, поступления и миграции металлов в природной среде, а также процессов трансформации их химических форм и свойств.

Наибольшие концентрации загрязняющих веществ регистрируются в ДО, являющихся активными накопителями металлов и металлоидов, которые в свою очередь могут быть источниками вторичного их поступления в водную толщу. Такие тяжелые металлы как Fe, Co, Cr, Mn, Cu и Zn являются важными эссенциальными микроэлементами. К самым токсичным неэссенциальным элементам относят Cr, Pb, Cd, As и Hg, обладающие канцерогенным действием, вызывающим множественные повреждения органов даже после воздействия низких концентраций. Несмотря на более низкие концентрации Hg в воде и донных отложениях, в отличие от большинства других ТМ,

содержание ее, в особенности метилированной формы, в биоте увеличивается с повышением трофического уровня.

Литературные данные, представленные в настоящем обзоре, свидетельствуют о том, что проявление токсичности тяжелых металлов в водной среде определяется рядом достаточно сложных механизмов. При изучении токсичных свойств ТМ в природных средах необходимо учитывать взаимодействия ионов металлов как с биологической поверхностью самих гидробионтов, так и различными компонентами вод. Наиболее удобным приемом такого исследования являются методы биотестирования. Проблема связывающей способности природных вод будет и в дальнейшем привлекать внимание исследователей, поскольку прогнозирование негативных последствий поступления ТМ в природные водные объекты имеет большое практическое значение.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Район исследования

Рыбинское водохранилище (58° 30' с.ш., 38° 20' в.д.) является третьей ступенью Волжского каскада и находится в пределах трех субъектов Российской Федерации: Ярославской, Вологодской и Тверской областей. Водоохранилище создавалось в 1941–1947 г. на водораздельных территориях трёх крупных рек – Волги, Мологи и Шексны при сооружении Рыбинской ГЭС.

Бассейн водохранилища расположен в пределах лесной зоны в подзоне южной тайги. Площадь водосбора в створе гидроузла составляет 150 тыс км², из которых леса занимают 52%, болота – 9.5%, озёра – 5.5%. Водоохранилище имеет озеровидную конфигурацию и является основным регулятором стока Верхней Волги (коэффициент регулирования 0.61), осуществляя неполное его многолетнее регулирование.

Рельеф побережья водохранилища плоский, слабо расчлененный. По морфологическим особенностям ложа, распределению глубин и градиций окрашенности воды в водоеме выделено четыре плеса: Волжский, Моложский, Шекснинский и Главный. Первые три представляют собой вытянутые участки с извилистой полосой больших глубин по затопленным руслам рек, к которой примыкают участки затопленных пойм с глубинами от 2 до 9 м (Фортунатов, 1959; Рыбинское водохранилище ..., 1972; Литвинов и др., 2018). Главный плес представляет собой наиболее обширную часть акватории водохранилища, средняя ширина плеса составляет 34 км. От впадин русел рек (Шексны, Мологи и Волги) наблюдается постепенное повышение рельефа в направлении к Молого-Шекснинскому водоразделу. Минимальные глубины на водоразделе составляют около 4 м, по обе его стороны располагаются участки с глубиной 8 м и более (Рыбинское водохранилище ..., 1972). Крупнейшие притоки – рр. Молога, Шексна и Суда. Максимальная глубина водохранилища 30.4 м наблюдается у плотины, где р. Ухра впадала в р. Шексну, средняя глубина – 6 м. Водообмен Рыбинского водохранилища наименьший среди всех волжских

водохранилищ, среднее значение периода водообмена согласно модели «водоёма-вытеснителя» составляет 6.3 месяца (Волга ..., 1978; Литвинов, 2000).

Климат бассейна Рыбинского водохранилища формируется под воздействием морских и континентальных воздушных масс и характеризуется умеренно теплым летом и умеренно холодной зимой. Период положительных температур воздуха продолжается около 7 месяцев. Основную роль в приходной части водного баланса Рыбинского водохранилища играет поверхностный приток (93.3% за период 2000–2013), осадки на зеркало водохранилища составили 6.7%. В расходной части преобладает сток через плотину и ГЭС (95.5%), испарение составляет 4.5% от объема стока (Литвинов, 2018).

Прозрачность воды в водохранилище изменяется от 0.85 до 1.9 м, концентрация взвешенных веществ – от 3.2 до 43.6 мг/л; цветность воды в плёсах водохранилища 33–145 платиново-кобальтовой шкалы. Биохимическое потребление кислорода за 5 суток (БПК₅) составляет 0.08–6.37 мг O₂/л, химическое потребление кислорода (ХПК) 17.2–61.9 мг O₂/л, минерализация воды 98–272 мг/л. Кислородный режим на большей части акватории благоприятный, даже в придонном слое концентрация растворённого кислорода составляет 3.38–14.10 мг/л (37–137% насыщения). По концентрации водородных ионов (рН) водная среда водохранилищ квалифицируется как нейтральная или щелочная, закисление воды (рН<6.0) не зафиксировано (Дебольский, 2011; Цельмович, Отюкова, 2018).

Как и во всех поверхностных водах подзоны южной тайги, в воде Рыбинского водохранилища преобладают гидрокарбонаты кальция и магния, а на долю щелочных металлов и хлоридов приходится <10% суммы ионов. Соотношение между главными ионами можно представить в виде формулы: (Ca²⁺ + Mg²⁺) > HCO³⁻ > (Na⁺ + K⁺) > SO₄²⁻ > Cl⁻ (Цельмович, Отюкова, 2018). В целом вода Рыбинского водохранилища отличается менее щелочной реакцией по сравнению с водой Угличского водохранилища, она также менее

жѣсткая, наблюдается увеличение концентрации сульфатов и содержания железа общего (Дебольский, 2011).

Общий объѣм сброса сточных вод в водохранилище составляет 2.5 км³/год, полного объѣма водохранилища хватает лишь для минимально необходимого десятикратного разбавления загрязнѣнных вод. Среднее содержание общего азота 1.16 г/л (с колебаниями от 0.73 до 3.20 г/л), общего фосфора – 67 мкг/л с максимальными значениями до 152–240 мкг/л. Загрязнѣнность воды нефтепродуктами до 5 ПДК, железом – до 1.5 ПДК, БПК₅ и ХПК – до 1.5–2 ПДК, среднегодовые концентрации фенолов –1.0–1.5 ПДК, меди – до 5 ПДК (Государственный доклад ..., 2013).

Хозяйственный комплекс г. Череповца, промышленного центра Северо-Запада России, существенно снижает качество окружающей среды. Для вод ниже г. Череповца отмечается снижение качества воды с 3-го до 4-го класса, от «очень загрязнѣнной» до «грязной», (Государственный доклад ..., 2013). Ухудшение качества воды наблюдается не только в Шекснинском плесе, но и в других частях Рыбинского водохранилища: качество воды в створе р. Сить (Главный плес) снизилось в связи с ростом среднегодового содержания нефтепродуктов, железа, меди, цинка, фенолов (Государственный доклад ..., 2014).

Средняя мощность ДО в Рыбинском водохранилище с глубиной возрастает. Практически вся масса крупнозернистого осадочного материала накапливается в прибрежье (0–6 м), занимающем свыше 50% площади водохранилища. На глубинах от 6 до 10 м встречаются переходные типы ДО – илистый песок и песчанистый ил, а также обнаженные почвы. Глубже 10 м формируются глинистые и торфогенные илы, которые в большей степени, чем песчанистые ДО, сорбируют загрязняющие вещества, поступающие с водосборного бассейна, и содержат максимальную концентрацию биогенных элементов (Законнов и др., 2018).

Рыбинское водохранилище является одним из важнейших участков глубоководного Волго-Балтийского пути. Водоохранилище используется для

получения электроэнергии, водоснабжения городов и промышленных предприятий, лесосплава, рекреации, развития судоходства и рыбного хозяйства (Рыбинское водохранилище ..., 1972; Литвинов, 2018).

2.2. Объекты исследования

Для оценки токсичности воды и ДО в качестве объектов исследования были выбраны: ветвистоусый рачок *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg, 1900 и комар-звонец *Chironomus riparius* Meigen, 1804 – тест-организмы, широко распространенные в экотоксикологической практике при оценке токсичности воды и ДО. В качестве модельного объекта накопления ртути был выбран бентосоядный представитель ихтиофауны лещ *Abramis brama* Linnaeus, 1758, т.к. он является доминирующим промысловым видом, характеризуется стабильными уловами по всей акватории Рыбинского водохранилища.

В приложении приведено систематическое положение и краткая характеристика объектов исследования. Систематическое положение приводится в соответствии с базой данных «Объединённая таксономическая информационная система» (англ. Integrated Taxonomic Information System).

2.3. Материалы и методы исследования

2.3.1. Отбор проб воды и донных отложений

Пробы воды и ДО отбирали с исследовательского судна «Академик Топчиев» в период с 1993 по 2020 гг. Станции наблюдений в основном были приурочены к затопленным руслам рр. Волги, Мологи и Шексны, устьям рек, впадающих в водохранилище, а также участкам с различным содержанием загрязняющих веществ (прил. табл. 1, прил. рис. 1).

Интегральные пробы воды отбирали метровым батометром системы Элгморка последовательно с каждого метрового горизонта от поверхности до дна и фильтровали через беззольные фильтры (белая лента). Для проведения биотестирования отфильтрованную воду наливали в пищевые пластиковые бутылки объемом 0.5 л под плотно завинчивающуюся крышку для исключения попадания кислорода.

Для отбора проб ДО использовали модифицированный дночерпатель Экмана-Берджи (ДАК-250) с площадью захвата $1/40 \text{ м}^2$. Поверхностный слой ДО отбирали в 3-х повторностях. Высота колонки составляла 7–10 см. Необработанную пробу во влажном состоянии просеивали через сито с порами от 0.5 до 1.5 мм для удаления крупной гальки, раковин моллюсков, обломков растений и отмерших организмов. Интегральную пробу тщательно перемешивали и помещали в герметичные пластиковые пакеты. Пробы воды и ДО до начала биотестирования хранили в холодильнике при температуре $+2 - +4^\circ\text{C}$ не более 14 суток.

Всего проанализировано 394 пробы воды и 419 проб ДО Рыбинского водохранилища. С 2014 года сбор, обработка и анализ проб произведены при непосредственном участии автора (проанализировано 175 проб воды и 277 проб ДО).

Для оценки связи параметров биотестирования с токсическим действием металлов и металлоидов в 2015 г было отобрано 79 образцов воды на водохранилищах Волжского каскада (Иваньковское, Угличское, Рыбинское, Горьковское, Чебоксарское, Куйбышевское, Саратовское).

2.3.2. Сбор биологического материала

Отлов леща *A. brama* произведен в 2016 г. и 2019 г. донным тралом по русловому ходу на участках с различным содержанием загрязняющих веществ (прил. табл. 2). Одновременно по завершению траления проводили отбор проб ДО и личинок хирономид.

Биоанализ выловленной рыбы выполняли после отлова. Особей осматривали на предмет внешних аномалий, измеряли массу (М, г), длину по Смигу (L, см), длину тела до конца чешуйного покрова (I, см). Пол определяли визуально, по четырёхбалльной шкале оценивали накопление висцерального жира, по пятибалльной – стадию зрелости гонад. Измеряли массу рыбы без органов брюшной полости (массу порки, Мп, г) и отбирали чешую для определения возраста (Правдин, 1966). Для анализа содержания ртути отбирали образцы дорсальных мышц массой 15–20 г. Мышцы помещали в

полиэтиленовые пакеты и замораживали при температуре – 14°C. Всего было отобрано 109 образцов мышц.

2.3.3. Определение загрязняющих веществ

2.3.3.1. Определение содержания общих форм металлов и металлоидов

Для определения концентраций металлов и металлоидов отфильтрованную воду помещали в центрифужные пробирки типа Falcon объемом 50 мл и подкисляли до 0.1 н по азотной кислоте. Пробы сухих ДО перетирали до гомогенного состояния в фарфоровой ступке с пестиком, затем пересыпали в бюксы и просушивали в сушильном шкафу в течение 2–3-х часов при температуре 105°C до постоянной массы. Разложение образцов производили по стандартной, аттестованной методике с использованием автоклавной системы Speed Wave MWS-3+ (Perkin Elmer, США) (ПНДФ 16.2.2:2.3.71-2011).

Концентрации металлов и металлоидов (Si и As) определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP MS ELAN DRC-e Perkin Elmer SCIEX, методом Total Quant Analysis. Калибровка прибора выполнялась с использованием многоэлементных стандартов фирмы Perkin Elmer. В качестве внешнего стандарта использовали: раствор №3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn), раствор №2 (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y, Yb), раствор Р и раствор Fe. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор In (до концентрации 10 мкг/л) (Taylor, 2001).

2.3.3.2. Определение содержания ртути

Для определения содержания ртути ДО сушили на воздухе, перетирали до гомогенного состояния в фарфоровой ступке с пестиком, затем пересыпали в бюксы и просушивали в сушильном шкафу при температуре 40°C до постоянной массы. Замороженные образцы мышц и пробы личинок хирономид высушивали до постоянного веса при 40°C, перетирали в порошок и хранили в бумажных конвертах до определения содержания ртути.

Концентрации общей ртути в мышцах леща, личинках хирономид и ДО определяли в 2-х повторностях атомно-абсорбционным методом холодного пара на ртутном анализаторе РА-915+ с приставкой ПИРО (Люмэкс), без предварительной подготовки проб (нижний предел обнаружения ртути в образцах – 0.001 мг/кг). Точность аналитических методов измерения контролировали с использованием сертифицированного биологического материала DORM-2 и DOLM-2 (Институт химии окружающей среды, Оттава, Канада).

Содержание ртути во всех образцах представлено для сухой массы. При сравнении полученных данных с литературными, в которых содержание ртути измерялось в сырых образцах, производили перерасчет на сухую массу согласно формуле (Campbell et al., 2008):

$$Hg_{\text{сух}} = 5 * Hg_{\text{сыр}}$$

где $Hg_{\text{сух}}$ – содержание ртути в сухом образце, $Hg_{\text{сыр}}$ – содержание ртути в сыром образце.

2.3.3.3. Оценка загрязнения воды и донных отложений

Концентрации химических веществ, измеренные в разные годы, были преобразованы в коэффициент загрязненности (КЗ) для каждого токсичного загрязняющего вещества (ЗВ), рассчитанный по формуле:

$$KZ_i = C_i / ПДК_i,$$

где C_i – концентрация i -го компонента состава загрязнения, мг/л, $ПДК_i$ – предельно-допустимая концентрация i -го компонента состава загрязнения, мг/л.

Суммарный коэффициент загрязненности $\sum KZ$ рассчитывали по формуле (Критерии оценки ..., 2011):

$$\sum KZ_i = \sum (C_i / ПДК_i)$$

В настоящее время в Российской Федерации не установлены ПДК химических соединений для ДО, поэтому для оценки уровня загрязнения используются фоновые значения, кларки земной коры, ПДК в почвах и другие геохимические показатели. В связи с отсутствием данных о фоновом

содержании ТМ в донных отложениях Рыбинского водохранилища, использовали фоновые концентрации ТМ в донных отложениях водных объектов Республики Татарстан (Региональный норматив..., 2019), а для ртути – ее среднее содержание в земной коре (Kabata-Pendias, 2010).

Уровень антропогенного воздействия содержания ТМ в донных отложениях оценивали с помощью индекса геоаккумуляции (I_{geo}) (Müller, 1979; Даувальтер, 2012):

$$I_{geo} = \log_2 (C / 1.5 C_{\phi})$$

где C – концентрация химического элемента в составе ДО, полученная в результате измерений, или валовая; C_{ϕ} – геохимическое фоновое значение концентрации химического элемента; 1.5 – поправочный коэффициент на литогенные эффекты.

В таблице 3 представлены семь степеней загрязнения, соответствующие индексам качества воды, разработанным Международной ассоциацией исследователей (IAWR).

Таблица 3. Индекс геоаккумуляции I_{geo} химического элемента в донных отложениях и индекс качества воды по данным IAWR (Даувальтер, 2012)

Значение индекса геоаккумуляции I_{geo}	Класс геоаккумуляции	Уровень загрязненности донных отложений
< 0	0	практически незагрязненный
>0 – 1	1	незагрязненный до умеренно загрязненного
>1 – 2	2	умеренно загрязненный
>2 – 3	3	средне загрязненный
>3 – 4	4	сильно загрязненный
>4 – 5	5	сильно загрязненный до чрезмерно загрязненного
> 5	6	чрезмерно загрязненный

Дополнительный коэффициент загрязнения (CF) (табл. 4) одного микроэлемента рассчитывали согласно формуле (Kerolli-Mustafa et al., 2015):

$$CF = C_{Me}/C_B,$$

где C_{Me} – концентрация металла в исследуемых донных отложениях; C_B – базовая концентрация металла в земной коре. Для расчетов использовали кларки элементов в земной коре согласно (Виноградов, 1962).

Таблица 4. Шкала коэффициента загрязнения (CF)

CF	Уровень загрязнения
$CF < 1$	низкое
$1 < CF \leq 3$:	умеренное
$3 < CF \leq 6$:	значительное загрязнение
$6 < CF$	очень высокое загрязнение

Для анализа использовали собственные и представленные в литературе данные (Гапеева, 1993, 2013; Гапеева, Цельмович, 1989, 1990; Томилина и др., 2018b).

2.4.4. Определение токсичности воды и донных отложений методами биотестирования

2.4.4.1. Определение токсичности воды по гибели и плодовитости ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis*

Биотестирование воды проводили на лабораторной культуре *C. affinis* в соответствии со стандартной методикой (Методика определения токсичности..., 2007; Mount, Norberg, 1984). Маточная культура была получена из Колумбийского научного центра США (Columbia Environmental Research Center USGS).

Чувствительность цериодафний ЛК₅₀₋₄₈ к стандартному токсиканту $K_2Cr_2O_7$ на момент постановки опытов составила от 1.2 мг/л до 2.1 мг/л в зависимости от сезона, что соответствует требованиям стандартных методик.

Опыты по установлению хронического токсического действия проводили в одной серии с 10 повторностями и сопровождали серией контроля. Генетически однородных рачков в первые сутки от рождения рассаживали в стеклянные стаканчики с 15 мл исследуемой воды по 1 экз. в каждый и наблюдали до вымета 3-х помётов на одну самку. Смену среды в экспериментальных сосудах проводили три раза в неделю. Одновременно удаляли родившуюся молодь и учитывали смертность взрослых животных. Во

время смены растворов стенки лабораторной посуды очищали от остатков корма и сорбированных метаболитов. Подкормку рачков суспензией водорослей *Chlorella vulgaris* осуществляли через день в момент смены среды, концентрация корма в опытных сосудах составляла приблизительно 250–350 тыс. кл/мл. Учитывали гибель рачков в течение 48 ч. и на момент завершения эксперимента, среднее число пометов и новорожденных особей на 1 самку. Гибель рачков более 20% за время эксперимента, достоверное снижение плодовитости по сравнению с контролем, а также ее увеличение более чем на 30% рассматривали как проявление хронического токсического действия (Методика определения токсичности..., 2007, Жмур, 2018).

2.4.4.2. Определение токсичности донных отложений по гибели и изменению линейных размеров комара-звонца *Chironomus riparius*

В качестве тест-организма при биотестировании ДО использовали лабораторную культуру комара-звонца *Ch. riparius* (Ingersoll, Nelson, 1990). Маточная культура была получена из Колумбийского научного центра США (Columbia Environmental Research Center USGS).

Исследования проводили на личинках комара-звонца, культивируемых в лаборатории на незагрязненных донных отложениях (фоновым контролем служили ДО устья р. Сутка, притока Рыбинского водохранилища) и отстоянной артезианской воде согласно (Ingersoll, Nelson, 1990) адаптированному в лаборатории физиологии и токсикологии водных животных ИБВВ РАН.

Личинок хирономид I возраста на следующие сутки после вылупления в количестве 30 шт. помещали в чашки Петри с 30 г ДО. Опыты проводили в двух повторностях без смены среды. По мере испарения, для поддержания естественной влажности ДО, добавляли отстоянную водопроводную воду. Продолжительность эксперимента ~20 сут (до достижения 80% личинок стадии IV возраста). Токсичность ДО оценивали по смертности, изменению линейных размеров личинок после 20-суточной экспозиции. Величина 20% была принята за естественный отход животных, гибель > 20% считали

проявлением токсического эффекта (Константинов, 1958). Животных кормили суспензией кормовых дрожжей из расчета 0.25 мг/личинку, корм добавляли в чашки Петри по мере выедания.

В качестве дополнительного параметра оценки токсичности ДО оценивали морфологические нарушения в строении ротового аппарата личинок (Wiederholm, 1984; Warwick, 1985). Исследовали три группы структур ротового аппарата: сильнохитинизированные (ментум, мандибулы), комплекс верхней губы (премандибулы, эпифарингс, верхнегубной гребень) и антенны (Warwick, 1985). Изучение проводили на постоянных препаратах головных капсул, изготовленных по общепринятой методике с использованием жидкости Фора–Берлезе (Шилова, 1976). Препараты просматривали под микроскопом МБИ-3 (x200, x280, x400) и фотографировали на цифровом микроскопе KEYENCE VHX-1000, объектив VH-Z250R. Рассчитывали относительную численность личинок с деформациями, долю личинок с деформациями отдельных структур ротового аппарата, соотношение этих структур, индексы тяжести антеннальной деформации ISAD (Index of Severity of Antennal Deformation) (Warwick, 1985) и деформаций сильнохитинизированных структур ISMMD (Index of Severity of Mandibular and Mentum Deformations) (Warwick, 1991; Grebenjuk, Tomilina, 2014). Значения этих индексов у контрольных личинок находятся в пределах $0.25 \leq \text{ISAD} \leq 0.55$ и $0.03 \leq \text{ISMMD} \leq 0.20$ (Grebenjuk, Tomilina, 2014).

В всех экспериментах поддерживали оптимальные условия среды: температуру воды – $21 \pm 3^\circ\text{C}$, pH 7.5–8.0, растворенный кислород – на уровне насыщения, световой режим при освещении лампами дневного света – 16 ч свет: 8 ч ночь. Контрольную группу тест-организмов содержали в аналогичных условиях в отстоянной водопроводной воде (прил. табл. 3) и контрольном грунте.

Для получения сопоставимых результатов биотестирования рассчитывали индекс токсичности (ИТ) – величину, выраженную в долях от единицы по показателю плодовитости рачков (биотестирование воды) и линейным

размерам личинок хирономид (биотестирование ДО) на каждой станции по формуле:

$$ИТ = ТП_о / ТП_к,$$

где $ТП_о$ - значение тест-параметра в опыте, $ТП_к$ - значение тест-параметра в контроле.

Усредненное значение индекса токсичности рассчитывали в целом по водохранилищу как среднее арифметическое показателя за год.

Для каждого плеса водохранилища определяли долю станций с хроническим токсическим действием (ХТД), рассчитанную от общего количества станций отбора проб воды и донных отложений.

Сотрудниками ИБВВ РАН представлены следующие данные: по гидрологии водохранилища – Цветковым А.И., гранулометрического состава донных отложений – Законовым В.В., содержания пигментного фонда донных отложений – Сигаревой Л.Е. и Тимофеевой Н.А. Архивный материал по токсичности воды и донных отложений предоставлен Томилиной И.И. (ИБВВ РАН). Данные по содержанию химических элементов за 2014–2016 гг. получены при совместной работе с Гапеевой М.В. (ИБВВ РАН). Данные по морфологическим нарушениям личинок *Ch. riparius* обработаны и предоставлены Гребенюк Л.П. (ИБВВ РАН). Фотографии патоморфологических нарушений и их описание выполнены автором.

2.4. Статистическая обработка данных

Результаты представляли в виде средних значений и их стандартных ошибок ($x \pm mx$). Достоверность различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест) при уровне значимости $p \leq 0,05$ (Sokal et al., 1995). Исследуемые показатели были протестированы на соблюдение условий нормальности распределения (критерий Шапиро-Уилка или Колмогорова-Смирнова). Если данные условия были соблюдены, то оценку достоверности различий между средними значениями проводили при помощи критерия Стьюдента для парных сравнений или при помощи апостериорных критериев дисперсионного анализа для множественных

сравнений. В случае ненормального распределения данных оценку достоверности различий между средними значениями проводили при помощи критерия Манна-Уитни для парных сравнений или при помощи критерия Краскела-Уоллеса для множественных сравнений.

Для определения корреляционных связей между исследуемыми показателями, а также их зависимости от содержания загрязняющих веществ и других биотических и абиотических факторов (значения которых не имеют нормального распределения (Shapiro-Wilktest) использовали непараметрический коэффициент Спирмена r_s , $p < 0.05$). «Тесноту связи» оценивали, используя шкалу Чеддока.

Многомерный статистический анализ зависимости концентрации химических элементов и показателей биотестирования проводили в среде статистического анализа R 3.6 (R Core Team, 2020). Анализом избыточности (redundancy analysis, RDA) определяли зависимость концентрации химических элементов и показателей биотестирования. Оценки проб и векторов металлов, полученные анализом избыточности, разделяли на 2 группы методом k -средних (k -means). Для сравнения средних значений в группах применяли перестановочный дисперсионный анализ (PermANOVA) с уровнем значимости $p < 0.05$ и 5000 перестановками на сравнение. Для оценки вклада металлов и металлоидов в общую токсичность среды применялся метод случайного леса (Random Forest, RF) с 10000 деревьев. В качестве метрик, характеризующих вклад каждого металла в общую модель, использовались среднее снижение точности и среднее снижение загрязнения Джини. Для расчетов использовали пакеты `vegan` (Oksanen et al., 2019), `permuco` (Frossard, Renaud, 2021), `pvc` (Suzuki et al., 2019) и `randomForest` (Liaw, Wiener, 2002).

ГЛАВА 3. СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ В РЫБИНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

3.1. Вода

Распределение ТМ в воде Рыбинского водохранилища впервые исследовано в 1961 г. (Кольцов, 1965). Концентрации Си в воде водохранилища в 1988-1989 гг. находились на одном уровне и незначительно превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{р/х}). Установлено, что Си поступает в водоём из Угличского водохранилища (Гапеева, 1993). Максимальное содержание Си зарегистрировано в воде Волжского плёса. Высокое содержание Си (до 18 мкг/л) в реках Ягорба и Кошта мало влияло на средние значения концентраций в Шекснинском плесе водохранилища (Гапеева, 1993).

Среднее содержание большинства ТМ в воде водохранилища в многолетней перспективе (1988–2015 гг.) не изменилось, за исключением Си, для которой отмечено увеличение ее содержания по сравнению с предыдущими годами (Томилина и др., 2018с).

Анализ собственных и литературных данных показал, что значения концентрации растворенных форм Ni, Cr, Cd, Mo, Pb, V, Zn и Mn близки к их средним значениям для рек мира, Sr и Си – превышали их не более чем в 2 и 4 раза соответственно (табл. 5). Для большинства дат наблюдения содержание Си, Pb и Zn было выше их кларка для речных вод. Для Ni в 2013 г. зарегистрировано повышенное содержание в сравнении с кларком (табл. 5).

Концентрации большинства измеренных химических элементов в воде Рыбинского водохранилища соответствовали их среднему содержанию в поверхностных водах р. Волги (Иваньковское, Угличское водохранилища), подверженных техногенной нагрузке, за исключением Ni, Mn, Pb, V (табл. 5). Концентрации Си и Zn заметно превосходили эти значения в 5.3 и 3.8 раза соответственно. Для водохранилищ Верхней Волги отмечено заметное увеличение концентрации Си, Ni, Sr и Zn в Рыбинском и Горьковском

Таблица 5. Средние (числитель) и максимальные (знаменатель) концентрации тяжелых металлов (мкг/л) в воде Рыбинского водохранилища

Показатели	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Mo	Pb	Sr	Zn	V	Источник
1961 (21)	<u>н.д.</u>	3.1	3.05	н.д.	26.75	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	Кольцов, 1965
1985	1.6	н.д.	13	<u>15</u>	н.д.	н.д.	<u>16</u>	н.д.	136	н.д.	Гапеева, 2013
1988 (30)	<u>0.10</u> 0.30	н.д.	1.40 6.20	<u>1.00</u> 95.00	н.д.	н.д.	<u>1.40</u> 3.50	н.д.	12.20 800.00	н.д.	Гапеева, 1993
1989 (30)	<u>0.20</u> 4.6	н.д.	2.00 177	<u>1.80</u> 95.00	н.д.	н.д.	<u>1.80</u> 87	н.д.	18.40 460.00	н.д.	Гапеева, 1993
2009 (22)	<u>0.10</u> 0.50	<u>0.70</u> 5.30	4.90 16.60	<u>0.70</u> 2.60	<u>0.09</u> 1.44	<u>0.58</u> 4.20	<u>3.20</u> 17.80	н.д.	<u>7.00</u> 75.00	н.д.	Гапеева, 2013
2010 (26)	<u>0.04</u> 0.30	<u>0.00</u> 0.01	7.90 15.10	<u>1.30</u> 2.30	<u>4.70</u> 14.80	<u>0.30</u> 0.40	<u>0.04</u> 0.17	н.д.	<u>9.70</u> 52.70	н.д.	Гапеева, 2013
2013 (30)	<u>0.01</u> 0.06	н.д.	24.30 43.80	<u>9.60</u> 47.40	<u>15.00</u> 43.13.30	<u>0.50</u> 0.90	<u>2.40</u> 48.40	<u>111.00</u> 143.00	26.50 73.20	<u>0.52</u> 0.90	Томилина и др., 2018а
2014 (11)	н.д.	<u>4.03</u> <u>5.05</u>	44.57 67.37	<u>1.46</u> 4.74	<u>19.14</u> 30.9	н.д.	<u>1.08</u> <u>1.65</u>	<u>166.81</u> <u>652.95</u>	25.66 40.52	<u>0.83</u> 1.82	Данные автора
2015 (14)	н.д.	<u>0.84</u> 2.09	30.20 50.40	<u>0.15</u> 0.79	<u>0.41</u> 2.84	<u>0.30</u> 0.46	<u>0.02</u> 0.11	<u>107.66</u> 138.78	17.85 28.63	<u>0.30</u> 0.73	
Иваньковское вдхр	0.09	0.87	2.3	2	108	0.36	0.52	120	4.7	0.98	Моисеенко и др., 2006
	0.00	1.97	12.51	0.05	49.57	0.23	0.09	73.51	5.98	0.18	Томилина и др., 2018б
Угличское	0.00	1.60	12.35	0.03	4.24	0.21	0.06	73.26	6.29	0.27	
Горьковское вдхр	0.00	0.48	26.29	0.13	0.00	0.37	0.00	138.31	19.00	0.44	Моисеенко и др., 2006
	0.09	0.65	5.7	0.5	111	0.48	0.50	99	2.3	0.97	
Кларк речных вод	0.20	1	7	2.50	10	1	1	50	20	1	Справочник ..., 1990
Пресные воды континентов	0.20	1	7	2.50	10	0.90	1	80	20	1	Добровольский, 2003
Реки мира	0.08	0.70	1.48	0.50	34.00	0.40	0.08	60.00	0.60	0.71	Gaillardet et al., 2004
ПДК _{р/х}	5	20	1	10	10	1	6	400	10	1	Приказ Минсельхоза, 2016
ПДК в воде водных объектов	1	500	1000	20	100	250	30	7000	1000	100	СанПиН 2.1.4.1074-01, 2001

Примечание: числитель – среднее значение, знаменатель – максимальные значения, «н.д.» – нет данных, н.п.о.- ниже предела обнаружения), полужирным шрифтом выделены средние показатели, превышающие ПДК р/х, в скобках указано количество проанализированных образцов.

водохранилищах, по сравнению с расположенными выше по течению Ивановским и Угличским водохранилищами (табл. 5).

Для всех исследованных элементов за все годы наблюдений не отмечено превышения санитарно-гигиенических ПДК для питьевой воды (табл. 5). Превышение ПДК_{p/x} зафиксировано для Cu и Zn. Максимальное превышение зарегистрировано в 2015 г. и составило для Cu и Zn 44.5 и 2.7 раз соответственно.

Сезонные различия стока воды и взвешенных веществ обуславливают различия в годовой динамике условий миграции и накопления элементов. В период половодья, поступления талых вод или интенсивных дождей наблюдаются повышенные концентрации растворенных и взвешенных форм ТМ в водных объектах, что приводит к резкому изменению химического состава воды (Verbost et al., 1995). Период летне-осенней межени (август-сентябрь), в который проводилось большинство наших исследований, характеризуется наиболее стабильными условиями водного и температурного режимов и соответственно более устойчивыми концентрациями ЗВ в поверхностных водах суши, что в свою очередь позволяет дать более адекватную оценку качества поверхностных вод водного объекта.

Содержание ТМ в воде Рыбинского водохранилища изменяется в зависимости от пространственных и временных факторов. По результатам анализа 2014–2015 гг. из большой группы (более 40 наименований) выделены наиболее токсичные элементы с повышенными концентрациями: Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Pb, Sr, V, Co, As (табл. 6). В Волжском плесе максимальные концентрации большинства исследованных элементов обнаружены на ст. Коприно и Каменники, характеризующихся замедленными скоростями течения. В Центральном плесе максимальные концентрации исследованных элементов зарегистрированы на станциях:

Таблица 6. Концентрации химических элементов (мкг/л) в воде некоторых станций Рыбинского водохранилища

Станция	Cr	Cu	Ni	Mn	Pb	Sr	Zn	V	Co	As	∑ КЗ
<i>Волжский плес (август, сентябрь. 2015)</i>											
Еремейцево	1.99	12.15	0.03	2.84	0.02	55.44	5.51	0.34	0.01	0.74	13.59
Мышкин	2.09	11.94	0.45	1.40	0.03	54.68	6.74	0.33	0.02	0.83	13.39
Крутец	0.00	9.65	0.02	1.53	0.03	54.56	5.82	0.33	0.02	0.62	10.87
Коприно	1.64	30.13	0.79	0	0.03	138.78	20.17	0.73	0.00	1.51	33.42
Каменники	0.00	31.53	0	0	0.01	124.24	15.04	0.41	0.00	0.86	33.77
<i>среднее</i>	1.1±0.5a	19.1±4.8a	0.3±0.2a	1.2±0.5a	0.0±0.0a	85.5±18.9	10.7±3.0a	0.4±0.1a	0.0±0.0a	0.9±0.2	21.0±5.2 a
<i>Главный плес (август, сентябрь. 2015)</i>											
Треугольник	0.00	31.95	0.35	0	0	120.74	22.67	0.24	0.00	0.69	34.81
Молога	1.59	50.40	0.31	0	0.11	124.56	25.28	0.39	0.00	1.51	53.79
Наволоч	1.61	23.41	0.18	0	0.00	115.53	11.47	0.17	0.00	0.81	25.13
Измайлово	1.17	44.04	0	0	0.04	121.74	26.24	0.19	0.00	0.49	47.23
Ср. Двор	1.52	38.32	0	0	0	121.74	18.20	0.21	0.00	0.45	40.74
Брейтово	0.12	33.69	0	0	0	118.24	27.88	0.21	0.00	0.57	37.00
Всехсвятское	0.00	33.94	0	0	0	117.46	20.02	0.23	0.00	0.60	36.48
Милушино	0.00	27.88	0	0	0	119.90	16.25	0.24	0.00	0.48	30.05
Волково	0.00	43.83	0	0	0	119.57	28.63	0.24	0.00	0.57	47.24
Городок	4.36	33.67	0.62	9.90	0.77	108.12	15.22	0.65	0.11	0.61	37.53
Ягорба	3.51	35.32	0.42	17.80	0.81	111.79	16.27	0.62	0.11	0.51	40.00
<i>среднее</i>	1.3±0.5a	36.0±2.3b	0.2±0.1a	2.5±1.8a	0.2±0.1a	118.1±1.4	20.7±1.7b	0.3±0.1a	0.0±0.0a	0.7±0.1	39.1±2.5 b
<i>Шекснинский плес (июль 2014)</i>											
Кабачино	3.91	39.30	1.86	20.19	0.85	123.27	21.59	0.78	0.09	0.63	45.11
устье р. Ягорба	4.14	43.79	1.36	30.90	1.65	652.95	34.25	1.82	0.26	1.17	54.42
устье р. Кошта	2.26	67.37	4.74	25.65	1.60	143.48	40.52	1.44	0.17	0.73	76.67
Торово	5.05	63.47	2.77	21.65	1.44	113.51	31.82	0.43	0.11	0.57	70.32
устье р. Суда	4.23	44.24	0.21	18.67	1.14	83.61	24.28	0.52	0.13	0.67	49.71
Ваганиха	4.67	48.78	0.40	18.37	1.13	126.52	33.79	0.77	0.12	0.66	55.57
о. Карагач	4.21	40.94	0.83	23.42	0.91	130.99	28.25	0.76	0.14	0.67	47.67
Любец	3.95	33.21	0.99	12.60	0.68	129.25	12.31	0.73	0.15	0.68	37.19
Мякса	4.00	40.23	1.88	11.43	0.85	111.43	24.01	0.62	0.16	0.59	45.23
<i>среднее</i>	4.1±0.3b	46.8±3.8c	1.7±0.5b	20.3±2.0b	1.1±0.1b	179.5±59.5	27.9±2.8b	0.9±0.2b	0.2±0.0b	0.7±0.1	53.5±4.2 c

Примечание: a,b,c – буквенные индексы статистически значимых различий между плесами водохранилища; полужирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК_{р/х}

Брейтово, Молога, Измайлово, Волково, Средний Двор. Статистически значимые высокие концентрации исследованных элементов зафиксированы в Шекснинском плесе водохранилища, с максимальными значениями в устье р. Кошты (табл. 6). Содержание As в воде водохранилища неравномерно. Минимальные концентрации зарегистрированы в центральной части Главного плеса (0.53 ± 0.03 мкг/л), максимальные – в Волжском плесе (0.92 ± 0.20 мкг/л).

Антропогенное загрязнение воды водохранилища оценивали по коэффициенту загрязненности (КЗ). Высокие значения КЗ воды Рыбинского водохранилища, рассчитанного для 6 тяжелых металлов (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) зарегистрированы в Шекснинском плесе водохранилища, минимальные – в Волжском (табл. 7). В Главном плесе на всех исследованных станциях КЗ не различался. В Волжском плесе основное загрязнение приходилось на ст. Коприно и Каменники. Максимальные значения КЗ воды зафиксированы в 2015 г., минимальные – в 2010 г. (табл. 7). Наибольшие значения КЗ зарегистрированы для Cu и Zn. На долю Cu приходилось 94%, а Zn – 5.6% станции с превышением их содержания. Высокий коэффициент загрязнения в 1987 г. связан с аварией на Череповецком металлургическом комбинате (Влияние стоков ..., 1990). Между Главным и Шекснинским плесами водохранилища значимые различия КЗ среди исследованных элементов зарегистрированы: для Cd в 1987 г., Cu в 2010 и 2015 гг., Pb в 2010 г. Коэффициент загрязнения между плесами различался лишь в 2015 г.

Содержание ТМ в воде наиболее загрязненного Шекснинского плеса испытывает значительные пространственные и временные изменения. По данным анализа 2014 года, максимальные концентрации исследованных элементов зарегистрированы в устьях р. Кошта и р. Ягорба, принимающих промышленные и коммунально-бытовые стоки г. Череповца. По мере удаления от промышленного комплекса г. Череповца отмечено снижение концентраций Cu и Zn вниз по течению вдоль бывшего русла р. Шексны (рис. 1).

Таблица 7. Коэффициент загрязненности (КЗ) воды Рыбинского водохранилища

Плес	КЗ Cr	КЗ Ni	КЗ Cu	КЗ Zn	КЗ Cd	КЗ Pb	Общий КЗ	Средний КЗ
1987¹								
Главный (5)	0.02±0.01	0.56±0.13	5.88±1.34	2.90±0.44	0.24±0.06*	0.73±0.08	10.32±1.57	1.72±0.26
Шекснинский (22)	0.02±0.00	0.43±0.05	7.36±0.89	2.49±0.19	0.14±0.01*	0.58±0.03	11.01±0.92	1.84±0.15
<i>среднее</i>	0.02±0.00	0.45±0.05	7.13±0.78	2.55±0.17	0.16±0.01	0.60±0.03	10.91±0.81	1.82±0.13
2009²								
Моложский (1)	0.00±0.00	0.07±0.00	5.69±0.00	0.53±0.00	0.03±0.00	0.63±0.00	6.95±0.00	1.16±0.00
Главный (10)	0.01±0.01	0.06±0.01	4.26±0.81	0.24±0.06	0.02±0.00	0.42±0.25	5.01±1.00	0.84±0.17
Волжский (2)	0.00±0.00	0.07±0.07	3.75±3.74	0.22±0.22	0.05±0.05	0.13±0.13	4.21±4.21	0.70±0.70
Шекснинский (10)	0.01±0.01	0.09±0.02	5.73±1.83	1.27±0.72	0.02±0.01	0.71±0.39	7.83±2.40	1.31±0.40
<i>среднее</i>	0.01±0.00	0.07±0.01	4.92±0.89	0.70±0.32	0.02±0.00	0.53±0.20	6.25±1.17	1.04±0.20
2010²								
Главный (8)	0.02±0.02	0.01±0.00	1.12±0.09*	0.73±0.15	0.06±0.01	0.00±0.00*	1.93±0.21	0.32±0.04
Волжский (2)	0.05±0.04	0.01±0.00	1.48±0.13	0.94±0.20	0.07±0.01	0.03±0.02*	2.57±0.15	0.43±0.02
Шекснинский (5)	0.01±0.00	0.01±0.00	1.53±0.22*	0.82±0.14	0.06±0.01	0.01±0.00*	2.43±0.35	0.40±0.06
<i>среднее</i>	0.02±0.01	0.01±0.00	1.30±0.10	0.79±0.09	0.06±0.00	0.01±0.00	2.18±0.18	0.36±0.03
2014³								
Главный (2)	0.06±0.01	0.05±0.01	3.45±0.08	1.57±0.05	0.00±0.00	0.13±0.00	5.26±0.12	0.88±0.02
Шекснинский (10)	0.06±0.00	0.18±0.04	4.68±0.34	2.73±0.26	0.00±0.00	0.19±0.02	7.83±0.60	1.31±0.10
<i>среднее</i>	0.06±0.00	0.16±0.04	4.48±0.31	2.54±0.25	0.00±0.00	0.18±0.02	7.41±0.58	1.23±0.10
2015								
Главный (9)	0.03±0.01	0.01±0.00	36.38±2.86*	2.18±0.19*	0.00±0.00	0.00±0.00	38.61±3.01*	6.44±0.50*
Волжский (5)	0.06±0.02	0.13±0.02	19.08±4.82*	1.07±0.30*	0.00±0.00	0.00±0.00	20.23±5.10*	3.37±0.85*
<i>среднее</i>	0.04±0.01	0.02±0.01	30.20±3.33	1.79±0.22	0.00±0.00	0.00±0.00	32.05±3.52	5.34±0.59

Примечание: (n) – число исследованных станций; *статистически значимое различие между плесами, ¹Гапеева, 1993; ²Гапеева, 2013; ³Томилина и др., 2018b.

Концентрации Cu, Zn и Mn в воде Шекснинского плеса на всех исследованных станциях были выше значений ПДК_{р/х}. Так на станциях, расположенных вне г. Череповца, среднее превышение нормативных значений составило для Zn – 2.2, Cu – 39.3 и Mn – 2.0 раза, в черте города – 3.4, 55.6 и 5.7 соответственно.

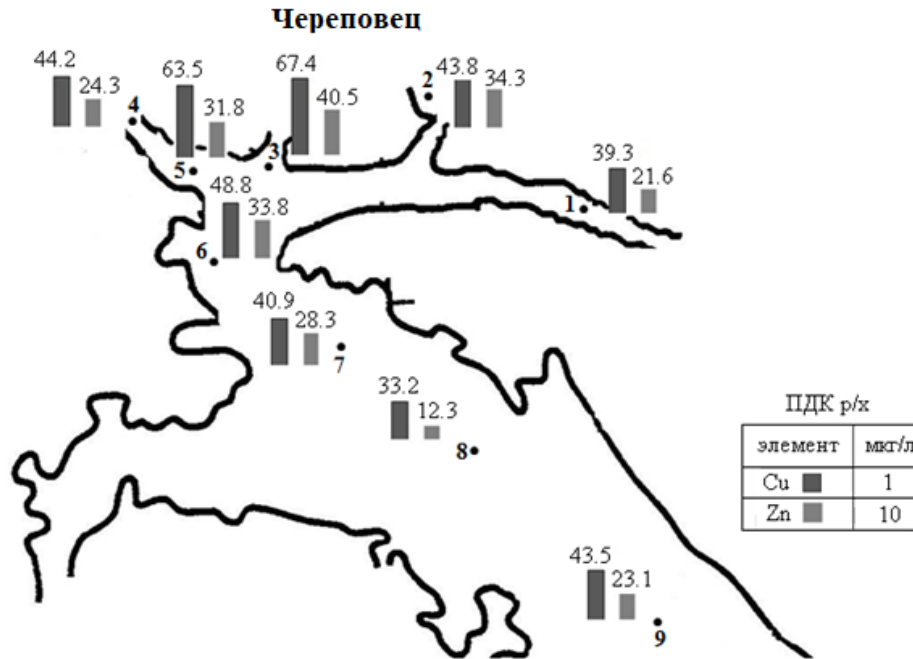


Рис. 1. Распределение концентраций меди и цинка (мкг/л) в воде Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища в 2014 г.

Примечание: 1 – выше г. Череповец, Кабачино, 2 – устье р. Серовка, 3 – устье р. Кошта, 4 – устье р. Суда, 5 – Торово, 6 – Ваганиха, 7 – Любец, 8 – Мякса, 9 – Ягорба.

Высокие концентрации ЗВ в водных массах в районе Череповецкого промышленного узла отмечены и другими авторами. Зарегистрировано превышение ПДК_{р/х} по таким компонентам, как аммонийный азот, Cu, Mn, Fe, нефтепродукты, БПК₅ (Григорьева и др., 2011a). В водах р. Кошты, куда осуществляется сброс сточных вод ПАО «Северсталь», отмечались высокие концентрации сульфатов (154.0–191.6 мг/дм³) и хлоридов (50.3–107.2 мг/дм³) (Григорьева и др., 2011b). Ухудшение качества воды наблюдается не только в Шекснинском плесе, но и в других частях Рыбинского водохранилища: качество воды в створе р. Сить (Главный плес) снизилось в связи с ростом

среднегодового содержания нефтепродуктов, Fe, Cu, Zn, фенолов (Государственный доклад ..., 2014).

В водоемах, расположенных на слабо выветриваемых скальных породах (граниты, гнейсы, базальт) практически не происходит вымывания щелочных и щелочноземельных элементов. Так для р. Волга, доля растворенных форм значительно больше, для Ni она может составлять 15–40%, а для Zn и Cu растворенная форма может быть преобладающей. Чем меньше мутность потока, тем большую роль в соотношении миграционных форм играют растворенные формы (Гордеев, 1983). Высокое содержание в воде Рыбинского водохранилища таких металлов, как Cu, Mn и Zn может быть обусловлено сочетанием как техногенного загрязнения, так и естественных условий формирования. Невысокий фон ТМ в Главном, Волжском и Моложском плесах водохранилища свидетельствует о преобладании природных факторов формирования химического состава речных вод в меженный период, в то время как на содержание химических элементов в Шекснинском плесе водохранилища существенное влияние оказывает антропогенная нагрузка.

Повышенное содержание Mn, Zn и Cu может быть обусловлено их активным участием в биологическом круговороте и значительным поступлением в воду растворенных форм при разложении фитопланктона и макрофитов, которые сорбируют часть элементов, растворенных в воде. Максимальное содержание растворенных форм Zn и Cu, как правило, наблюдается в весенний период. В летне-осеннюю межень происходит уменьшение концентрации до минимальных значений, что объясняется поступлением основной доли металлов с тальми водами во время половодья. Незначительное увеличение содержания растворенных форм Cu осенью связывают со свойствами самого элемента, имеющего переменную валентность и отзывающимся на понижение окислительно-восстановительного потенциала природных вод. Для Mn характерен летний максимум, связанный с его биофильностью и высокой интенсивностью биогеохимических процессов в период максимального прогрева воды.

Приоритетными показателями качества воды р. Волги являются Cu, Zn, Fe, нефтепродукты и летучие фенолы в различных соотношениях (Дебольский и др., 2009). Известно, что уровень содержания Cu в природных водах, как правило, выше установленного норматива, поскольку этот металл находится преимущественно в связанной с органическими лигандами форме. Возможно, высокое содержание Cu и Zn в воде водохранилища обусловлено, в том числе и природными геохимическими особенностями данного региона, а также высокой способностью к осаждению и аккумуляции (Томилина и др., 2018b). Норматив концентрации Zn в пресной воде для Канады и некоторых стран ЕС составляет 30 мкг/л (Моисеенко и др., 2006). В России по сравнению с другими странами (Канада, США, страны ЕС) неоправданно низкие нормативы для V, Mn, Cu (несмотря на то, что природные концентрации Cu и Zn повсеместно намного выше установленных ПДК_{р/х} и других элементов, тогда как для Cd, As, Pb и Al они завышены (Моисеенко и др., 2006).

3.2. Донные отложения

Содержание и распределение тяжелых металлов в ДО Рыбинского водохранилища впервые исследовано в 1986 г в ИБВВ РАН. Отмечено, что обменная емкость грунтов водохранилища в 1986, мала и зависела от содержания в них органического вещества (Гапеева, Цельмович, 1989). Основная часть ТМ от их общего поступления в водохранилище попадает в илы в составе глинистых минералов и автохтонного и аллохтонного органического вещества. М.В. Гапеевой установлено, что в ДО Рыбинского водохранилища доля общих форм ТМ от валовой составляет: для Cu – 81.1, Pb – 59.4, Cd – 62.3, Zn – 82.7, Ni – 72.8, Cr – 9.3, Co – 9, Fe – 70 % (Гапеева, 1993). Содержание Cr, Co и в меньшей степени Pb в кристаллической решётке больше, чем остальных элементов (Гапеева, 1993) (табл. 8).

Ложе Рыбинского водохранилища представлено четвертичными аллювиальными осадками, перекрытыми торфяно-подзолисто-болотными

Таблица 8. Среднее содержание общих форм тяжелых металлов (мкг/г сухой массы) в донных отложениях Рыбинского водохранилища

Показатели	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Источник
1986	1.6±1.0	н.д.	13.0±9.0	н.д.	15.0±8.0	16.0±12.0	136.0±111.0	Гапеева. Цельмович. 1989
1996	2.2±1.0	н.д.	17.8±13.1	н.д.	н.д.	19.9±11.4	239.0±203.0	Томилина и др., 2018с
1997	1.41±1.80	21.1±11.3	12.0±11.3	н.д.	20.0±10.7	10.1±6.8	82.2±41.8	
2009	0.34±0.26	33.0±11.0	14.0±5.0	499.0±322.0	19.0±6.0	13.0±8.0	55.0±43.0	Гапеева, 2013
2010	0.30±0.27	0.45±0.16	10.0±6.0	362.0±227.0	15.0±7.0	8.0±5.0	67.0±54.0	
2014	0.51±0.13	30.99±5.91	14.29±5.76	627.27±122.06	11.52±0.95	35.80±16.60	121.29±26.67	Данные автора
2015	0.13±0.06	31.8±16.5	10.4±4.7	929.0±483.0	16.1±7.7	7.6±3.2	36.7±17.8	
2016	0.20±0.05	24.61±3.55	9.16±1.27	764.38±102.31	12.44±2.07	10.02±1.71	59.83±18.17	
Иваньковское	0.34	32.61	24.75	910.81	13.50	9.0	117.25	Томилина и др., 2018а
Угличское	0.24	39.2	15.56	549	21.2	9.4	66.7	Гапеева, Законнов, 2016
Горьковское	0.26	39.14	11.70	829.72	18.42	8.66	48.04	Томилина и др., 2018а
кларк земной коры	0.13	83.0	47.0	1000	58.0	16.0	83.0	Виноградов. 1962
фоновые концентрации, Республика Татарстан	0.26	5.9	8.1	238.2	15.6	6.4	19.9	Региональные нормативы, 2019
фоновые концентрации. США	0.1-0.5	20.0-100.0	10.0-53.0	700.0	1 2.0-51.0	9.0-35.0	33.0-140.0	Chapman et al., 1998
нормативы ТЕС. США	1.0	43.4	31.6	н.д.	22.7	35.8	121.0	MacDonald et al., 2000
нормативы Бельгии	0.38	17.0	8.0	н.д.	11.0	14.0	67.0	Deckere et al., 2000

Примечание: полужирным шрифтом выделены значения, превышающие хотя бы один из принятых нормативов.

почвами (Законнов, 2007). По сравнению с кларками литосферы (Виноградов, 1962) содержание химических элементов во взвесах и ДО не адекватно кларкам земной коры. Это говорит о том, что взвешенное вещество рек и ДО – не механически измельченный материал земной коры, а результат его определенного преобразования (Болотов, 2015). Среднее фоновое содержание экологически значимых форм соединений ТМ в осадках рек, озер и водохранилищ выше, чем их природные уровни в почвах водосборных территорий: по кислоторастворимым формам – в 1.4 раза, по подвижным – в 5 раз (Иванов, 2023).

Содержание Cr, Cu, Mn, Ni в ДО Рыбинского водохранилища соизмеримо или несколько ниже их кларкового числа в земной коре (табл. 8). Для Cd зафиксировано превышение от 1 до 16.9 раза в сравнении с кларком земной коры во все даты наблюдения. Установлены более высокие концентрации содержания в ДО Pb и Zn по сравнению с кларковым числом в 1986, 1997 и 2014 гг., в остальные даты наблюдений их содержание соответствовало кларку земной коры.

Содержание Cd находилось в одном диапазоне, а содержание Cr, Cu, Ni было ниже их содержания в ДО Верхневолжских водохранилищ (табл. 8). Концентрации Pb и Zn заметно снижались вниз по течению от Ивановского к Горьковскому водохранилищу.

Современная практика экологического контроля базируется в значительной степени на нормативном подходе, предусматривающем сопоставление измеряемых показателей с соответствующим допустимым значением. Содержание Cd и Ni в ДО Рыбинского водохранилища в период с 1985 по 2014 гг. было значимо выше, а в 2015–2016 г. соответствовало региональному нормативу их содержания в ДО водных объектов Республики Татарстан. Во все даты наблюдения для остальных ТМ отмечено превышение по данному нормативу (табл. 8). Донные отложения Рыбинского водохранилища за все годы наблюдений не отвечали стандартам, принятым в Бельгии (Deckere et al., 2000). Зарегистрировано превышение концентраций Cd

(1985, 1996, 1997, 2009, 2010, 2014 гг.), Cr (1997, 2009, 2015, 2016), Pb (1985, 1996, 2014), Zn (1985, 1996, 1997, 2010, 2014) и Cu, Ni – во все даты наблюдений. Максимальная кратность превышения составила для Cd – 5.8, Cr – 1.9, Cu – 2.2, Ni – 1.8, Pb – 2.6 и Zn – 3.6 раз (табл. 8). При сравнении измеренных концентраций металлов с менее строгими нормативами, принятыми в США, а также фоновыми концентрациями водоемов США установлено превышение для Cd, Pb и Zn (табл. 8). В целом, за весь период наблюдений в последние десятилетия отмечается тенденция к снижению загрязнения ДО водохранилища ТМ, особенно это заметно для Pb (2.6 раз) и Zn (6.4 раза). Содержание Cu, Cr и Ni осталось практически на том же уровне, Mn увеличилось в 1.8 раз (табл. 8).

Анализ пространственного распределения тяжелых металлов в ДО различных плесов Рыбинского водохранилища в 2016 г. выявил их неоднородность (табл. 9). Значимые повышенные концентрации Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Pb и Hg зарегистрированы для ДО Шекснинского плеса водохранилища, для остальных плесов водохранилища они были ниже. В Центральном плесе водохранилища повышенные концентрации исследованных элементов обнаружены на станциях: Брейтово, Молога, Средний Двор и Всехсвятское; более низкие – Первомайка, Наволок, Измайлово и Центральный мыс. В Волжском плесе минимальное содержание исследованных элементов зарегистрировано для ст. Мышкин, с дальнейшим их увеличением вниз по течению р. Волги. Низкие концентрации ТМ на станциях: Первомайка, Наволок, Измайлово, Центральный мыс и Мышкин возможно связаны с отсутствием или низким содержанием торфянистых частиц, участвующих в аккумуляции ТМ. Концентрации металлоидов в ДО Рыбинского водохранилища были ниже предела обнаружения и не оказывали значимого влияния на результаты биотестирования. Высокие концентрации As зарегистрированы в ДО Волжского (3.50 ± 0.66 мкг/г) и центральной глубоководной части Главного плеса водохранилища (4.44 ± 1.10).

Таблица 9. Содержание некоторых тяжелых металлов (мкг/г сухой массы) в ДО Рыбинского водохранилища, 2016

Станции	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
<i>Моложский плес</i>								
Противье	12,41a	596,22	4,21ab	8,60	4,95a	21,55a	0,12a	6,31a
<i>Главный плес</i>								
Себла	10,48	331,47	2,97	6,80	3,91	13,68	0,07	4,22
Брейтово	27,78	1047,37	6,57	16,09	9,18	26,56	0,12	10,03
Сить	17,00	411,64	5,60	14,52	8,06	23,79	0,13	7,88
Первомайка	5,03	323,56	2,16	4,54	2,83	7,81	0,05	2,44
Молога	33,67	900,81	6,92	19,32	11,64	32,11	0,12	10,09
Наволоч	9,88	212,73	2,93	6,59	3,82	13,91	0,06	4,32
Измайлово	3,98	198,57	0,76	0,00	0,87	5,49	0,01	1,55
Средний Двор	38,30	1459,39	6,86	20,93	12,79	61,79	0,22	12,11
Центральный мыс	3,69	190,29	1,62	0,00	1,70	5,11	0,01	1,69
Всехсвятское	45,45	1443,81	7,68	23,79	13,81	43,58	0,17	13,20
Ухра	10,66	226,59	3,59	10,05	6,04	14,65	0,09	3,48
Ягорба	29,07	861,37	5,77	15,25	9,72	70,90	0,22	11,61
<i>среднее</i>	19,58±4,22a	633,97±140,29	4,45±0,69a	11,49±2,31	7,03±1,29a	26,62±6,31a	0,11±0,02a	6,89±1,26a
<i>Волжский плес</i>								
Мышкин	8,04	661,91	2,53	6,16	3,29	14,80	0,05	2,55
Глебово	29,56	964,28	6,00	0,00	9,23	38,80	0,16	9,52
Коприно	42,30	1400,81	9,26	25,87	14,73	57,59	0,22	14,82
Каменики	27,46	1281,58	7,68	22,56	14,18	40,69	0,20	11,00
<i>среднее</i>	26,84±7,07ab	1077,15±166,26	6,37±1,44ab	13,65±6,27	10,36±2,67ab	37,97±8,80a	0,16±0,04a	9,47±2,56a
<i>Шекнинский плес</i>								
Мякса	45,41	742,75	8,46	23,17	15,42	154,95	0,49	19,57
Любец	48,74	1401,58	9,63	0,00	15,34	247,56	0,56	29,94
Ваганиха	43,28	630,86	9,54	24,56	21,65	301,30	0,84	24,12
<i>среднее</i>	45,81±1,59b	925,06±240,43	9,21±0,38b	15,91±7,97	17,47±2,09b	234,60±42,74b	0,63±0,11b	24,54±3,00b
<i>водохранилище</i>	24,61±3,55	764,38±102,31	5,54±0,62	12,44±2,07	9,16±1,27	59,83±18,17	0,20±0,05	10,02±1,71

Примечание: полужирным шрифтом выделены значения, превышающие нормативы, принятые в разных странах.

В Рыбинском водохранилище вариации концентраций тяжелых металлов в ДО в значительной степени объясняются распределением торфянистых частиц (Законнов, 2007). Для приплотинного участка Рыбинского водохранилища, как на некоторых русловых водохранилищах, отмечено повышенное содержание взвесей (в 2–5 раз), поступающих со сбросом в осенний период из верховьев водохранилища (Законнов, 2007).

Хозяйственный комплекс г. Череповца, промышленного центра Северо-Запада России снижает качество окружающей среды. Для ДО Шекснинского плеса в течение всего периода наблюдений с 1985–2016 гг. отмечена тенденция к снижению содержания ТМ. По сравнению с 1985 г. концентрации Cu, Cd и Ni в ДО к 2016 г. уменьшились в 2.4–3.1, 3 и 2–10 раз соответственно, Cr – практически не изменились. Грунтовая съемка 2014 года выявила превышение содержания Pb, Cr, Cu и Zn, что связано с четкой локализацией высоких концентраций Pb и Cr в ДО участка Шекснинского плеса, находящегося под непосредственным воздействием Череповецкого промышленного узла. Ранее превышение допустимых концентраций Cd и Zn в 11.8, Cu – 6.5, Pb – 2.7 раз наблюдали и в 1996 г. на станциях, расположенных в непосредственной близости от места поступления стоков Череповецкого металлургического комбината (Флеров, 2000). Сотрудниками Череповецкого государственного университета (Петров и др., 2018) в ДО прибрежной зоны рек Серовки и Ягорбы отмечено превышение санитарно-гигиенического норматива для Zn в 1.2 и 1.4 раза. В реке Ягорбе наблюдается разовое превышение содержания Cu (2 ПДК). Средние массовые концентрации Pb, Fe, Cu, Mn, Cd, Hg соответствуют требованиям санитарно-гигиенических нормативов для почв (Петров и др., 2018).

Анализ распределения тяжелых металлов в ДО Шекснинского плеса в 2014 г. в зависимости от расстояния от начальной точки отсчета, которой служил водозабор, расположенный выше г. Череповец (станция Кабачино), показал, что концентрации Zn и Cd выходят на уровень таковых в точке

отсчета лишь на расстоянии 97 км от водозабора, Pb – на расстоянии 80 км (рис. 2).

Содержание Cu в ДО даже на таком расстоянии не достигает первоначальных величин. Стоит отметить, что илы Шекснинского плеса водохранилища в основном представлены илистым песком, песчанистым серым и глинистым илами, имеют довольно низкую емкость поглощения и низкое содержание глинистых минералов (<20%) (Гапеева, Цельмович, 1989; Законнов, 2007). Таким образом, содержание тяжелых металлов в ДО Шекснинского плеса в последнее десятилетие уменьшилось, хотя высокие концентрации Cu, Cd и Zn регистрируются и в настоящее время.

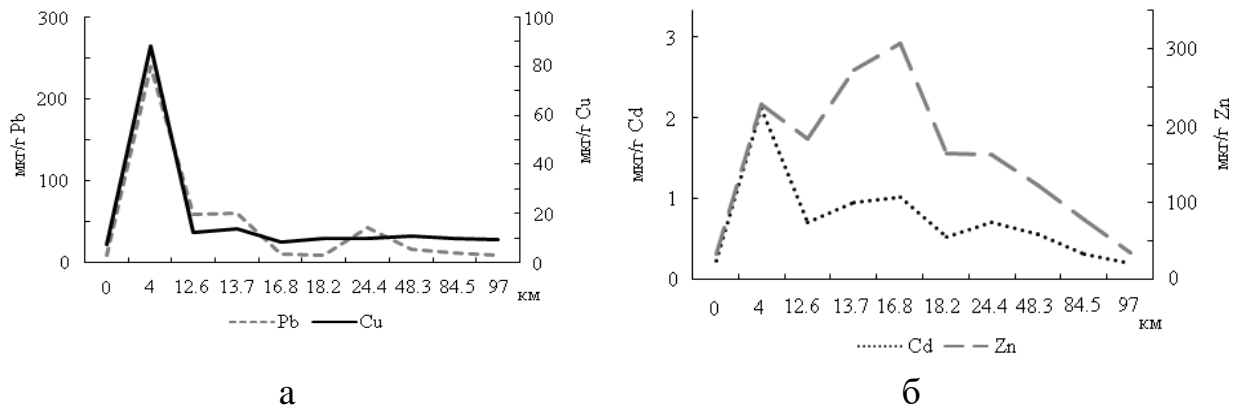


Рис.2. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях Шекснинского плеса вниз по течению от водозабора г. Череповец (станция Кабачино).

Примечание: Ось абсцисс – расстояние от ст. Кабачино, км, ось ординат – концентрации тяжелых металлов, мкг/г сухой массы.

Ртуть обладает уникальными физико-химическими свойствами, что обуславливает особенности ее концентрирования и перераспределения в различных компонентах окружающей среды, а разнообразие форм определяет специфику миграции и трансформации в природных и техногенных условиях (Ullrich et al., 2007; Liu et al., 2011). В водных экосистемах Hg часто накапливается в ДО водоемов (Fitzgerald et al., 2007). Большинство исследований механизмов накопления и распределения Hg в ДО проводилось в водоемах естественного происхождения (Поляков и др., 2008; Лобус, 2012; Ullrich et al., 2007; Beldowski et al., 2014). В тоже время, данных по поведению металла в крупных искусственно созданных водоемах сравнительно мало

(Алиева и др., 2011; Bravo et al., 2009; Koniarz et al., 2015). Среди водохранилищ Волжского каскада подробно представлены данные по содержанию Hg в ДО Угличского (Udodenko et al., 2018a), Горьковского и Чебоксарского водохранилищ (Udodenko et al., 2018b).

В пресноводных экосистемах уровень загрязнения Hg не всегда адекватно отражает существующую величину ртутной нагрузки на водоем, поскольку выбросы прошлых лет задерживаются на водосборе, и почвы водосбора могут служить источником загрязнения на протяжении многих лет (Немова и др., 2014). Донные отложения Рыбинского водохранилища характеризуются повсеместным стабильным загрязнением общей Hg независимо от года наблюдения (табл. 10). Участки с повышенными концентрациями Hg чередуются с участками с ее кларковыми значениями в земной коре. Значимо высокие концентрации Hg зарегистрированы для ДО Шекснинского плеса водохранилища, для остальных плесов они были ниже, с минимальными значениями в Моложском плесе водохранилища (табл. 10). Содержание Hg в ДО Рыбинского водохранилища заметно превосходило ее содержание, установленное в ДО озер Дарвиновского заповедника, имеющее исключительно атмосферное происхождение (Степанова, Комов, 1996). Для ДО Горьковского водохранилища содержание Hg практически совпадало с ее содержанием в ДО Рыбинского водохранилища, но было в 9.5 раз ниже ее содержания в ДО расположенного выше по течению Угличского водохранилища (табл. 10).

В Российской Федерации отсутствуют нормативы, регламентирующие содержание Hg в ДО водоемов. В странах Европы и США предельно допустимые уровни характеризуются величинами 0.01-0.03 мкг/г (Kelly, Hite, 1984). Сравнение концентрации Hg в ДО Рыбинского водохранилища с данным нормативом показывает повсеместное его превышение, в особенности для ДО Шекснинского плеса, где превышение составило 7–13 раз.

В речных водах ТМ мигрируют главным образом в составе взвешенного вещества (Гордеев, 1983; Линник, Набиванец, 1986).

Таблица 10. Содержание ртути (мкг/г сухой массы) в донных отложениях Рыбинского водохранилища

Плес	Станция	1998–2001 ¹	2008 ²	2009 ²	2016
Моложский	Противье	н.д.	0.026	0.028	0.064
Главный	Себла	н.д.	н.д.	н.д.	0.042
	Волково	н.д.	0.096	н.д.	н.д.
	Милюшино	н.д.	0.062	н.д.	н.д.
	устье р. Ухры	н.д.	0.043	0.045	0.039
	Всехсвятское	н.д.	0.098	0.100	0.101
	Молога	0.050	0.083	0.070	0.083
	Наволоч	н.д.	0.105	0.1	0.015
	Измайлово	н.д.	н.д.	н.д.	0.006
	Средний Двор	н.д.	н.д.	0.055	0.132
	Брейтово	н.д.	0.020	0.017	0.068
	Первомайка	0.020	0.070	0.076	0.023
	Центральный мыс	н.д.	н.д.	0.019	0.004
	Ягорба	н.д.	0.061	0.045	0.067
	среднее	0.04±0.02	0.07±0.01	0.06±0.01	0.05±0.01
Волжский	Мышкин	н.д.	н.д.	н.д.	0.016
	Коприно	0.160	0.175	0.163	0.157
	Каменники	0.420	н.д.	0.100	0.104
	среднее	0.29±0.13	0.18±0.00	0.13±0.03	0.09±0.04
Шекснинский	Кабачино	н.д.	0.057	0.060	н.д.
	р. Ягорба у а/м моста	н.д.	0.255	0.212	н.д.
	устье р. Кошта	н.д.	0.181	0.220	н.д.
	Ваганиха	н.д.	н.д.	0.210	0.264
	Любец	0.090	0.186	0.176	0.176
	Мякса	0.070	0.089	0.117	0.145
	среднее	0.08±0.01	0.15±0.04	0.17±0.03	0.20±0.04
Рыбинское водохранилище		0.14±0.06	0.10±0.02	0.10±0.02	0.08±0.02
Угличское водохранилище ³		0.01–0.76			
Горьковское водохранилище ⁴		0.01–0.19			
озера Дарвинского заповедника ⁵		0.01–0.07			

Примечание: н.д. – нет данных, ¹ – Экологические проблемы ..., 2001; ² – Чуйко и др., 2015; ³ – Udodenko et al., 2018a; ⁴ – Udodenko et al., 2018a; ⁵ – Степанова, Комов, 1996.

Уменьшение скоростей течения в дельтовых водотоках и устьевом взморье способствует седиментации крупных фракций взвешенных веществ,

изменяет соотношения взвешенных и растворенных форм, активизирует процессы седиментации ТМ, меняет характер круговорота элементов в водной среде (Dyer, 1972).

Все эти изменения влияют на трансформацию форм миграции элементов и их токсичные свойства. Процесс механического разноса и фракционирования твердых фаз, поступивших с берега с речным стоком, сменяется более сложным процессом биогеохимического удаления главной (растворенной) части элементов и перевода ее в ДО. В протоках с активным гидродинамическим режимом, большими скоростями течения и расходами воды, успевают осаждаться только самые крупные фракции взвешенных наносов. В непроточных и слабопроточных водоемах с низкими скоростями течения, к числу которых относится Рыбинское водохранилище, осаждается значительно большая часть взвешенного вещества с преобладанием тонкодисперсных частиц. Установлено, что терригенная взвесь относится к основному источнику поступления ТМ в водохранилища Верхней Волги (Законнов, 2007).

Содержание мелкодисперсных < 0.01 мм ($r_s = -0.357$ при $p=0.123$) и крупнодисперсных частиц > 0.01 мм ($r_s = 0.363$ при $p=0.116$) значимо не зависели от скорости течения (рис. 3).

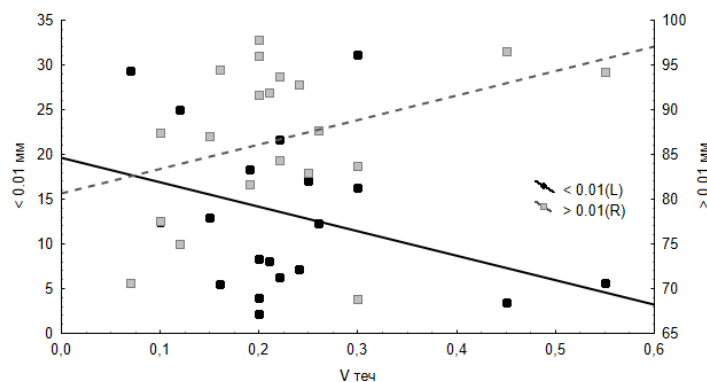


Рис. 3. Зависимость содержания доли разноразмерных частиц от скорости течения.

Примечание: данные представлены В.В. Законновым и А.И. Цветковым.

Анализ корреляционных связей содержания химических элементов в ДО с некоторыми гидрологическими характеристиками станций отбора не выявил

значимых корреляционных связей (табл. 11). Исключение отмечено для Mn, когда с увеличением глубины зафиксировано его значимое накопление ДО. Для данного элемента обнаруживаются высокие корреляционные связи с элементами антропогенного происхождения (табл. 11).

Таблица 11. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания металлов и металлоидов в донных отложениях с гидрологическими характеристиками (2016 г.)

Элемент	Глубина	Цветность*	Прозрачность*	Скорость течения*
Cr	0.372	-0.043	-0.032	-0.289
Mn	0.618	0.016	0.197	-0.265
Co	0.352	0.009	0.051	-0.188
Ni	0.325	-0.174	0.225	-0.373
Cu	0.355	0.038	0.044	-0.147
Zn	0.299	0.084	0.020	-0.117
Cd	0.284	0.193	0.046	-0.048
Pb	0.334	0.055	0.045	-0.189
Hg	0.397	0.076	0.048	-0.106

Примечание: полужирным шрифтом выделены статистически значимые коэффициенты корреляции, * – данные предоставлены Цветковым А.И.

Отсутствие четких критериев алгоритма оценок качества ДО, формализующих в единый показатель весь спектр содержащихся в них загрязняющих веществ также осложняется разнообразием состава и особенностями структуры ДО, которые тем не менее детерминированы двумя главными факторами: гранулометрическим составом и содержанием органического вещества (Forstner, Wittmann, 1981; Томилина, Комов, 2002).

Значимость этих двух факторов в распределении ТМ в донных отложениях отмечается многими авторами (Мур, Рамамурти, 1987; Бреховских и др., 2006).

Значимые сильные связи отмечены для всех исследованных элементов с такими характеристиками ДО, как сухая и влажная объемная масса ДО, их естественная влажность (табл. 12).

В Верхневолжских водохранилищах, особенно в Рыбинском, тонкодисперсные отложения характеризуются высоким содержанием ОВ,

поэтому имеют гораздо меньший объемный вес и имеют увеличенную гигроскопическую влажность. Кроме гранулометрического состава, натуральной и гигроскопической влажности, содержания ОВ на величину объемного веса оказывает влияние толщина слоя отложений. Закономерность уплотнения осадка в кернах высотой более 1 м отмечается практически во всех естественных и искусственных водоемах (Законнов, 2007).

Таблица. 12. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания металлов и металлоидов в донных отложениях с их гранулометрическими характеристиками (данные 2016 г.)

Элемент	Объемная масса		Естественная влажность	$C_{орг}$	Доля частиц. %	
	влажная	сухая			> 0.01	< 0.01
Cr	-0.836	-0.852	0.863	0.826	-0.546	0.517
Mn	-0.845	-0.859	0.839	0.839	-0.589	0.561
Co	-0.788	-0.803	0.821	0.791	-0.609	0.577
Ni	-0.680	-0.667	0.678	0.666	-0.673	0.660
Cu	-0.771	-0.792	0.817	0.826	-0.600	0.568
Zn	-0.789	-0.806	0.823	0.874	-0.444	0.414
Cd	-0.703	-0.733	0.755	0.815	-0.471	0.448
Pb	-0.800	-0.812	0.827	0.845	-0.505	0.477
Hg	-0.714	-0.754	0.779	0.749	-0.574	0.531

Примечание: полужирным шрифтом выделены статистически значимые коэффициенты корреляции, данные предоставлены Законновым В.В.

Содержание ОВ является определяющим фактором, снижающим подвижность ряда металлов в ДО. Об этом свидетельствуют статистически значимые коэффициенты корреляции между его содержанием и концентрацией общих форм ТМ (табл. 12). Значительное связывание Cu органическим веществом также происходит в ДО канадских рек (Tessier et al., 1979).

В крупных равнинных водохранилищах достаточно мощное гидродинамическое воздействие отодвигает на второй план влияние ОВ, что придает ДО сходные водно-физические свойства (Законнов, 2007). Исследования на Рыбинском водохранилище показали, что в ДО одинакового механического состава содержание ОВ сильно варьирует, так как

формирование грунтового комплекса этого водоема определяется не только гидродинамической активностью водных масс на разных участках, но и размещением источников осадкообразующего материала, а также их удаленностью от района седиментации (Законнов, 2007). В.В. Законновым (2007) установлено, что в Рыбинском водохранилище вариации ТМ в донных отложениях в значительной степени объясняются распределением торфянистых частиц (по $C_{\text{орг}}$). При этом, органическое вещество ДО содержит значительное количество трудноминерализуемых соединений, поэтому скорость процесса аккумуляции значительно больше скорости деструкции.

Гранулометрический состав считается одним из наиболее значимых факторов, обуславливающих способность ДО депонировать металлы. Отложения, относящиеся к типу глинистых илов с содержанием более 30 % частиц размером $<0,01$ мм, способны аккумулировать и удерживать металлы в 2–3 раза выше, чем песчаные отложения с содержанием пелитовой фракции до 30 %. Большинство илов водохранилищ Волги относится к алевритовой фракции (более 50%), пелитовая фракция находится в пределах 30-40%, а песчаная до 10% (Законнов, 2007).

Подвижность металлов сильно варьирует в зависимости от гранулометрического состава ДО, в частности, от доли мелкодисперсных фракций (0.01 мм и менее). Факт накопления металлов в ДО при возрастании доли илистых и глинистых фракций отмечается многими исследователями (Даувальтер, 2012; Gibbs, 1977; Martinčić et al., 1990). Это связано с большей площадью поверхности мелкодисперсных частиц, которая удерживает большее количество ТМ (Wang et al., 2006). Химический состав тонкопесчаных и глинисто-алевритовых отложений несет наиболее полную экологическую информацию о техногенном статусе ТМ (Янин, 2013). Основным концентратом загрязняющих веществ в исследованных образцах является фракция с размером частиц <0.01 мм, за исключением Zn, когда его содержание значимо не зависело от доли разноразмерных частиц ДО (табл. 12). Донные отложения по сравнению с почвами относительно обогащены Pb

и Cu и обеднены Zn. Повышенное содержание Pb и Cu, вероятно, связано с гранулометрическим составом ДО и накоплением этих металлов в тонкодисперсных фракциях в малоподвижных формах. Цинк, как биофильный элемент, подвижен в ДО и, очевидно, выносится из них поверхностными водами.

Большая часть ТМ в поверхностных водах находится в связанном состоянии с органическими или неорганическими лигандами. ДО депонируют ионы металлов и их комплексные соединения из водной среды в растворенной форме и в составе взвешенного вещества. Особую роль в связывании металлов в хелатные комплексы играют гумусовые вещества различной природы, сорбирующийся на частицах пелитовой размерности (Мур, Рамамурти, 1987; Моисеенко и др., 2006). Большая часть территории ложа Рыбинского водохранилища представлена ДО, имеющими в своем составе ОВ в количествах более 4%, позволяющие накапливать ЗВ (Законнов, 2007).

Иловые отложения представляют собой конгломерат из минеральных и органических частиц <0.01 мм и обладают повышенной активностью взаимодействия с водными массами. Происходит разложение ОВ, обеспечивающее миграцию биогенных элементов в системе «дно-водные массы». Образование и разрушение органоминеральных комплексов обуславливает процессы сорбции и десорбции в этой системе, в которые могут вовлекаться практически все химические элементы (Законнов, 2007). Это подтверждается высокими корреляционными связями доли мелкодисперсных частиц с содержанием органического вещества в ДО ($r_s=0.530$) (табл.13). Корреляционные взаимосвязи между содержанием металлов и долей мелкодисперсных фракций ДО, а также аналогичная их взаимосвязь с содержанием ОВ, которое, в свою очередь, коррелирует с гранулометрическим составом, отмечалось и ранее (Slukovskii et al., 2020).

Таблица 13. Корреляционные связи (r_s , $p \leq 0.05$) гранулометрических характеристик донных отложений Рыбинского водохранилища*

Параметр	Объемная масса влажная	Объемная масса сухая	Естественная влажность	$C_{орг}$	Доля частиц > 0.01	Доля частиц < 0.01
Объемная масса влажная	1.000	0.931	-0.909	-0.788	0.516	-0.507
Объемная масса сухая	0.931	1.000	-0.990	-0.896	0.520	-0.577
Естественная влажность	-0.909	-0.990	1.000	0.905	-0.522	0.571
$C_{орг}$	-0.788	-0.896	0.905	1.000	-0.462	0.530
Доля частиц > 0.01	0.516	0.520	-0.522	-0.462	1.000	-0.991
Доля частиц < 0.01	-0.507	-0.577	0.571	0.530	-0.991	1.000

Примечание: полужирным выделены статистически значимые корреляционные связи, *данные предоставлены Законновым В.В.

Высокие корреляционные связи выявлены с содержанием осадочных пигментов в ДО для всех исследуемых элементов, а по процентному содержанию феопигментов лишь с Co, Cu, Zn и Hg (табл. 14).

Таблица 14. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания металлов и металлоидов с содержанием осадочных пигментов в донных отложениях*

Элемент	Хл+Ф, мкг/г сухого грунта	Феопигменты, %	E_{480}/E_{665}
Cr	0.836	0.348	0.066
Mn	0.812	0.393	-0.084
Co	0.791	0.455	0.066
Ni	0.540	0.154	-0.122
Cu	0.765	0.478	-0.053
Zn	0.803	0.449	-0.159
Cd	0.713	0.408	-0.189
Pb	0.800	0.392	-0.042
Hg	0.738	0.500	0.012

Примечание: полужирным выделены статистически значимые корреляционные связи, E_{480}/E_{665} – соотношение желтых и зеленых пигментов в ДО, *данные предоставлены Л.Е. Сигаревой и Н.А. Тимофеевой.

Известно, что фитопланктон способен активно накапливать и адсорбировать на поверхности клеток и в колониальной слизи широкий спектр микроэлементов, переводя их растворимые формы в труднорастворимую,

выпадающую в дальнейшем на дно водоемов. В Рыбинском водохранилище в 2000–2005 г. доминирующий комплекс фитопланктона был сформирован диатомовыми (Bacillariophyta) > цианобактериями (Cyanobacteria) > зелеными (Chlorophyta) > криптофитовыми (Cryptophyta), > динофитовыми (Dinophyta) > золотистыми (Chrysophyta) водорослями (Корнева, Соловьева, 2021). В крупных формах фитопланктона, представленных сине-зелеными и диатомовыми водорослями, активно накапливается Mn, Cu, Zn, Pb (Мукашева, Лопарева, 2013).

Корреляционный анализ выявил высокие корреляционные связи содержания химических элементов друг с другом (табл. 15).

Таблица 15. Корреляционные связи содержания химических элементов в донных отложениях

Элемент	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
Cr	1.000	0.809	0.956	0.614	0.941	0.928	0.905	0.962	0.931
Mn	0.809	1.000	0.788	0.517	0.746	0.765	0.722	0.777	0.789
Co	0.956	0.788	1.000	0.676	0.982	0.919	0.916	0.970	0.958
Ni	0.614	0.517	0.676	1.000	0.715	0.617	0.620	0.666	0.605
Cu	0.941	0.746	0.982	0.715	1.000	0.947	0.947	0.971	0.955
Zn	0.928	0.765	0.919	0.617	0.947	1.000	0.968	0.965	0.925
Cd	0.905	0.722	0.916	0.620	0.947	0.968	1.000	0.956	0.938
Pb	0.962	0.777	0.970	0.666	0.971	0.965	0.956	1.000	0.938
Hg	0.931	0.789	0.958	0.605	0.955	0.925	0.938	0.938	1.000

Примечание: данные по содержанию ТМ, за исключением ртути, получены при совместной работе с М.В. Гапеевой.

Меньшие значения коэффициентов корреляции обнаружены для Mn и Ni. Отмечено, что гидратированные оксиды марганца ($MnO_2 \cdot xH_2O$) входят в состав одной из основных геохимических фаз и играют важную роль в удалении других металлов из водной среды путем самоочищения (Sager, 1992). Различные микроэлементы антропогенного происхождения, попадающие в почвенный покров и ДО водных объектов, закрепляются в новой среде благодаря сложным физико-химическим и биологическим процессам. Основными фазами-носителями элементов-загрязнителей могут служить карбонаты, оксиды железа и марганца, а также ОВ (Даувальтер, 2012; Singh et al., 1997).

Кроме того, в речных ДО все указанные носители основных загрязнителей водного объекта образуют целостную систему: ТМ сорбируются различными тонкими и тонкодисперсными минеральными частичками разрушенных минеральных агрегатов, «обернутыми» гидратами оксидов железа и марганца и ОВ (Förstner, 1987). Таким образом, закономерна тесная положительная связь, выявленная между гранулометрическим составом, содержанием ОВ, в том числе осадочных пигментов с содержанием исследованных химических элементов.

Помимо загрязнения ТМ Рыбинское водохранилище подвергается загрязнению органическими ксенобиотиками (ПХБ, хлорорганическими пестицидами, полициклическими ароматическими углеводородами) (Структура и функционирование ..., 2018). Данные соединения обнаружены в воде, ДО, бентосе и рыбе (Kozlovskaya, German, 1997; Chuiko et al., 2010; Morozov et al., 2012). Загрязнение экосистемы органическими ксенобиотиками, как и ТМ, пространственно неоднородно, и происходит как из локальных источников (промышленный комплекс г. Череповца, расположенный в северной части Шекснинского плеса водохранилища), так и диффузным путем (поверхностный сток, атмосферный перенос). Максимальные различия содержания ПХБ между станциями составляют более 1600 раз. Наиболее высокий уровень загрязнения, как и для ТМ, наблюдается в Шекснинском плесе водохранилища в черте г. Череповца в устье р. Серовки и в р. Ягорбе (Структура и функционирование ..., 2018). наименьший, считающийся фоновым, – в Волжском плесе водохранилища на бывшем русле в районе с. Коприно (Kozlovskaya, German, 1997).

Донные отложения водоемов являются депонирующей средой для взвешенных веществ и различных химических элементов. По уровням содержания тяжелых металлов в ДО можно оценить долгосрочное воздействие на водные объекты и проследить геохимическую историю аквальных ландшафтов. В целом, для ДО Волжско-Камских водохранилищ отмечена высокая сорбционная способность, что в свою очередь приводит к

формированию геохимической аномалии многих элементов (Бреховских и др., 2006). Донные отложения служат приемником минерального вещества с водосборной площади, поэтому химический состав осадков обогащается примесными элементами минералов, входящих в состав почв и горных пород, и выносимых из них в процессе эрозии в водные системы (Даувальтер и др., 1999). Значительная доля ТМ, связанных с антропогенными источниками, находится в подвижных, растворимых в воде и слабых растворителях формах, что позволяет успешно оценивать по ним «потенциал загрязнения». Использование 5М HNO_3 для оценки уровня загрязнения ДО позволяет извлекать до 100% тяжелых металлов и дает возможность оценивать содержание так называемых «общих», геохимически активных форм ТМ, наиболее значимых при экологических исследованиях (Иванов, 2023).

Геохимический фон по мнению большинства исследователей является той реперной характеристикой, которая должна обеспечить достоверную оценку интенсивности техногенного воздействия на ДО как депонирующие среды, а также выявление природных аномалий, не связанных с деятельностью человека (Иванов, 2023; Muller, 1969;). В наиболее общем виде его можно обозначить как теоретический естественный диапазон концентрации вещества в природной среде с учетом его пространственной и временной изменчивости. Верхний и нижний диапазоны фонового содержания вещества служат той мерой (нормой), при которой сохраняется присущее данной природной системе качественное состояние. Однако превышение данного показателя дает основание утверждать об антропогенном источнике поступления ЗВ в водный объект.

Максимальные значения индекса I_{geo} для Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Cd, Pb и Hg получены для ДО Шекснинского плеса водохранилища (табл. 16). Далее по степени снижения I_{geo} располагается Волжский плес, ДО которого содержат повышенные концентрации Cr, Mn и Zn. В ДО Центрального и Моложского плесов водохранилища максимальные значения I_{geo} среди исследованных элементов рассчитаны для Cr и Mn. В Главном плесе на ст. Брейтово, Молога

Таблица 16. Индекс геоаккумуляции (I_{geo}) донных отложений Рыбинского водохранилища, 2016 г.

Станции	Элемент								
	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
<i>Моложский плес</i>									
Противье	0.49ab	0.74	-0.81ab	-1.44	-1.28ab	-0.47a	-1.96a	-0.61ab	-0.81ab
<i>Главный плес</i>									
Себла	0.25	-0.11	-1.29	-1.78	-1.64	-1.12	-1.96	-1.19	-1.39
Брейтово	1.65	1.55	-0.16	-0.54	-0.4	-0.17	-1.96	0.06	-0.58
Сить	0.94	0.21	-0.39	-0.69	-0.58	-0.33	-1.96	-0.28	-1.07
Первомайка	-0.82	-0.14	-1.74	-2.38	-2.12	-1.94	-1.96	-2	-2.39
Молога	1.93	1.34	-0.09	-0.28	-0.07	0.1	-1.96	0.07	-0.39
Наволоок	0.16	-0.75	-1.34	-1.83	-1.68	-1.1	-1.96	-1.16	-3.39
Измайлово	-1.15	-0.85	-3.2		-3.75	-2.44		-2.58	-3.39
Средний Двор	2.11	2.03	-0.09	-0.16	0.08	1.05	-0.96	0.33	0.31
Центральный мыс	-1.26	-0.91	-2.2		-2.84	-2.55		-2.5	
Всехсвятское	2.36	2.02	0.07	0.02	0.18	0.55	-0.96	0.46	-0.07
Ухра	0.27	-0.66	-1.03	-1.21	-1.02	-1.02	-1.96	-1.46	-1.39
Ягорба	1.72	1.27	-0.34	-0.61	-0.32	1.25	-0.96	0.27	-0.58
<i>среднее</i>	<i>0.68±0.37a</i>	<i>0.42±0.33</i>	<i>-0.98±0.29a</i>	<i>-0.95±0.26</i>	<i>-1.18±0.36b</i>	<i>-0.64±0.37a</i>	<i>-1.66±0.15a</i>	<i>-0.83±0.33a</i>	<i>-1.30±0.38a</i>
<i>Волжский плес</i>									
Мышкин	-0.15	0.89	-1.56	-1.92	-1.88	-1.01	-1.96	-1.88	-2.39
Глебово	1.74	1.43	-0.29		-0.4	0.38	-0.96	-0.02	0.19
Коприно	2.26	1.97	0.34	0.15	0.27	0.95	-0.96	0.62	0.61
Каменики	1.64	1.84	0.07	-0.05	0.22	0.45	-0.96	0.2	-0.07
<i>среднее</i>	<i>1.37±0.53ab</i>	<i>1.53±0.24</i>	<i>-0.36±0.42ab</i>	<i>-0.61±0.66</i>	<i>-0.45±0.50ab</i>	<i>0.19±0.42a</i>	<i>-1.21±0.25a</i>	<i>-0.27±0.55ab</i>	<i>-0.42±0.67ab</i>
<i>Шекснинский плес</i>									
Мякса	2.36	1.06	0.21	-0.01	0.34	2.38	0.36	1.03	0.51
Любец	2.46	1.97	0.39		0.33	3.05	0.62	1.64	0.78
Ваганиха	2.29	0.82	0.37	0.07	0.84	3.34	1.04	1.33	1.31
<i>среднее</i>	<i>2.37±0.05b</i>	<i>1.28±0.35</i>	<i>0.32±0.06b</i>	<i>0.03±0.04</i>	<i>0.50±0.17b</i>	<i>0.92±0.28b</i>	<i>0.67±0.20b</i>	<i>1.33±0.18b</i>	<i>0.87±0.23b</i>
<i>водохранилище</i>	<i>1.06±0.05</i>	<i>1.28±0.35</i>	<i>-0.65±0.22</i>	<i>-0.79±0.21</i>	<i>-0.79±0.27</i>	<i>0.07±0.37</i>	<i>-1.19±0.23</i>	<i>-0.38±0.18</i>	<i>-0.75±0.31</i>

и Ягорба зарегистрировано умеренное загрязнение ($I_{geo} > 1$) ДО по Cr и Mn. На станциях Средний Двор и Всехсвятское для данных элементов отмечено близкое к сильному загрязнение ($I_{geo} > 2$). Также для ДО станции Средний Двор отмечено слабое-умеренное загрязнение по Zn ($I_{geo} = 1.05$).

В Волжском плесе на ст. Глебово и Каменики зарегистрировано умеренное загрязнение ($I_{geo} > 1$) по Cr и Mn, а для станции Коприно – умеренно-сильное ($I_{geo} > 2$). Донные отложения станции Шекснинского плеса по Cr характеризуются как умеренно-сильно загрязнённые ($I_{geo} > 2$), по Mn и Pb – умеренно загрязненными ($I_{geo} < 2$), по Co, Ni, Cu – слабо-умеренно загрязненными. Донные отложения станции Мякса умеренно-сильно загрязнены, а Любец и Ваганиха сильно загрязнены Zn. Загрязнение по Cd и Hg для ДО ст. Мякса и Любец характеризуется как слабое умеренное, а для станции Ваганиха – умеренное. Таким образом, по результатам расчётов I_{geo} к приоритетным загрязняющим тяжёлым металлам ДО Рыбинского водохранилища необходимо отнести Cr и Mn, а для Шекснинского плеса водохранилища дополнительно Pb, Zn и Hg.

Статистически выделенные аномалии концентрации металлов легко интерпретировать лишь тогда, когда очевидны источники загрязнения (промышленные предприятия или рудные месторождения). Ранее оценка антропогенной нагрузки с использованием индекса геоаккумуляции проводилась и другими исследователями (Nobi et al., 2010; El-Sayed et al., 2015; Morteza et al., 2019; Udodenko et al., 2022).

Дополнительно для оценки состояния загрязнения ДО нами был рассчитан коэффициент загрязнения (CF) (табл. 17). Расположение плесов по степени загрязнения также, как и для I_{geo} осталось прежним Шекснинский \geq Волжский \geq Центральный = Моложский. Среди исследованных ТМ донные отложения водохранилища наиболее загрязнены Mn, Cd, Pb и Hg, остальные элементы характеризуются их низким загрязнением. Оценка коэффициента загрязнения по Cr показывает его низкое содержание в ДО на всех станциях водохранилища, в то время как по I_{geo} отмечено повсеместное загрязнение ДО

Таблица 17. Коэффициент загрязнения (CF) донных отложений Рыбинского водохранилища, 2016 г.

Станции	Элемент								
	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
Моложский плес									
Противье	0,15a	0,60	0,23ab	0,15	0,11a	0,26a	0,77a	0,39a	0,86a
Главный плес									
Себла	0,13	0,33	0,17	0,12	0,08	0,17	0,77	0,26	0,57
Брейтово	0,33	1,05	0,37	0,28	0,20	0,32	0,77	0,63	1,00
Сить	0,20	0,41	0,31	0,25	0,17	0,29	0,77	0,49	0,71
Первомайка	0,06	0,32	0,12	0,08	0,06	0,09	0,77	0,15	0,29
Молога	0,41	0,90	0,38	0,33	0,25	0,39	0,77	0,63	1,14
Наволоч	0,12	0,21	0,16	0,11	0,08	0,17	0,77	0,27	0,14
Измайлово	0,05	0,20	0,04	0,00	0,02	0,07	0,00	0,10	0,14
Средний Двор	0,46	1,46	0,38	0,36	0,27	0,74	1,54	0,76	1,86
Центральный мыс	0,04	0,19	0,09	0,00	0,04	0,06	0,00	0,11	0,00
Всехсвятское	0,55	1,44	0,43	0,41	0,29	0,53	1,54	0,83	1,43
Ухра	0,13	0,23	0,20	0,17	0,13	0,18	0,77	0,22	0,57
Ягорба	0,35	0,86	0,32	0,26	0,21	0,85	1,54	0,73	1,00
<i>среднее</i>	<i>0.24±0.05a</i>	<i>0.63±0.14</i>	<i>0.25±0.04a</i>	<i>0.20±0.04</i>	<i>0.15±0.03a</i>	<i>0.32±0.08a</i>	<i>0.83±0.15a</i>	<i>0.43±0.08a</i>	<i>0.74±0.16a</i>
Волжский плес									
Мышкин	0,10	0,66	0,14	0,11	0,07	0,18	0,77	0,16	0,29
Глебово	0,36	0,96	0,33	0,00	0,20	0,47	1,54	0,59	1,71
Коприно	0,51	1,40	0,52	0,45	0,31	0,69	1,54	0,93	2,29
Каменики	0,33	1,28	0,43	0,39	0,30	0,49	1,54	0,69	1,43
<i>среднее</i>	<i>0.33±0.08ab</i>	<i>1.08±0.17</i>	<i>0.36±0.08ab</i>	<i>0.24±0.11</i>	<i>0.22±0.06ab</i>	<i>1.46±0.10a</i>	<i>1.35±0.20a</i>	<i>0.59±0.16a</i>	<i>1.43±0.42a</i>
Шекснинский плес									
Мякса	0,55	0,74	0,47	0,40	0,33	1,87	3,85	1,23	2,14
Любец	0,59	1,40	0,53	0,00	0,33	2,98	4,62	1,87	2,57
Ваганиха	0,52	0,63	0,53	0,42	0,46	3,63	6,15	1,51	3,71
<i>среднее</i>	<i>0.55±0.02b</i>	<i>0.92±0.24</i>	<i>0.51±0.02b</i>	<i>0.27±0.14</i>	<i>0.37±0.04b</i>	<i>2.83±0.51a</i>	<i>4.87±0.68b</i>	<i>1.54±0.18b</i>	<i>2.81±0.47b</i>
<i>водохранилище</i>	<i>0.30±0.04</i>	<i>0.76±0.10</i>	<i>0.31±0.02</i>	<i>0.21±0.04</i>	<i>0.20±0.03</i>	<i>0.72±0.22</i>	<i>1.54±0.35</i>	<i>0.63±0.11</i>	<i>1.19±0.22</i>

данным элементом. Такая же ситуация зарегистрирована и для Mn, лишь для станций Брейтово, Средний Двор, Всехсвятское, Коприно, Каменники и Любец зарегистрировано его умеренное содержание. Распространённым и токсическим компонентом антропогенного загрязнения водоёмов является Cd. Для станций Средний Двор, Всехсвятское, Ягорба, Глебово, Коприно, Каменники отмечено умеренное содержание Cd ($CF = 1.54$). В ДО Шекснинского плеса зарегистрировано значительное антропогенное загрязнение данным элементом, с его максимальным коэффициентом загрязнения на ст. Ваганиха ($CF=6.15$). Для большинства исследованных станций (55%) отмечено умеренное антропогенное загрязнение ДО ртутью, а для ст. Ваганиха загрязнение оказалось значительным ($CF=3.71$).

Оценка антропогенной нагрузки с применением коэффициента загрязнения проводилась и другими исследователями (Nobi et al., 2010; El-Sayed et al., 2015; Morteza et al., 2019). Умеренное превышение содержания Mn по сравнению с кларками литосферы на некоторых участках водохранилища может связано не только с антропогенной нагрузкой, но и может быть объяснено физико-географическими условиями, оказывающими определяющее влияние на питание, распределение и формирование поверхностных и подземных вод. Помимо антропогенного поступления Pb в Шекснинском плесе водохранилища, дополнительное его поступление может быть обусловлено литогеохимическими особенностями питающих Центрально-Русскую и Приуральскую провинций, составляющие большую часть Волжского бассейна, отложения которых обогащены тяжелой фракцией химических элементов кислых изверженных пород, в частности Pb (Добровольский, 2003).

Для каждой из исследованных станций водохранилища обнаружено сходство в загрязнении ДО по рассчитанным индексам геоаккумуляции и коэффициента загрязнения. При определении обогащения загрязнения ДО металлами I_{geo} более объективен чем CF. Вероятно, что использование средней концентрации элемента в кларке земной коры для расчета коэффициента

загрязнения может не отражать истинный уровень обогащения и может привести к завышению или занижению CF (Wong et al., 2017). Обнаруженные несовпадения при оценке загрязнения ДО Рыбинского водохранилища с использованием данных показателей могут быть связаны с отсутствием норматива по фоновым концентрациям химических элементов в ДО конкретно для Рыбинского водохранилища. Таким образом, ДО Рыбинского водохранилища в наибольшей степени подвержены загрязнению Mn, Cd и Hg. Донные отложения Шекснинского плеса подвержены еще и умеренному загрязнению Zn и Pb.

Заключение к главе

Содержание ТМ в воде и ДО Рыбинского водохранилища характеризуется пространственной неоднородностью. Анализ собственных и литературных данных показал, что среднее содержание большинства ТМ в воде водохранилища в многолетней перспективе (1988–2015 гг.) не изменилось, за исключением меди, для которой отмечено увеличение ее содержания по сравнению с предыдущими годами. Значения концентрации растворенных форм Ni, Cr, Cd, Mo, Pb, V, Zn и Mn близки к их средним значениям для рек мира, Sr и Cu – превышали их не более чем в 2 и 4 раза. Для большинства дат наблюдения содержание Cu, Pb и Zn было выше их кларка для речных вод. Для Cu и Zn зарегистрировано превышение ПДК_{р/х} в 44.5 и 2.7 раз соответственно.

Содержание Cr, Cu, Mn, Ni в ДО Рыбинского водохранилища соизмеримо или несколько ниже их кларкового числа в земной коре. Для Cd зафиксировано превышение от 1 до 16.9 раза в сравнении с кларком земной коры во все даты наблюдения. Установлены более высокие концентрации в ДО Pb и Zn по сравнению с кларковым числом в 1986, 1997 и 2014 гг. Во все даты наблюдения зарегистрировано превышение содержания исследованных ТМ по сравнению с их фоновыми концентрациями для ДО водных объектов Республики Татарстан, за исключением Cd и Ni: в период с 1985 по 2014 гг. их

концентрации были значимо выше, а в 2015–2016 г. соответствовали данному нормативу. Донные отложения Рыбинского водохранилища за все годы наблюдений не отвечали стандартам, принятым в Бельгии.

Согласно данным расчетов индексов геоаккумуляции и коэффициента загрязнения ДО Рыбинского водохранилища в наибольшей степени подвержены загрязнению Mn, Cd и Hg. Донные отложения Шекснинского плеса подвержены еще и умеренному загрязнению Zn и Pb.

ГЛАВА 4. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ НА ГИДРОБИОНТОВ

4.1. Оценка токсичности воды

Биотестирование природных вод стало широко применяться в научно-исследовательских работах с начала 80-х годов. Это объясняется существенным увеличением уровня загрязнения водных объектов и надеждами специалистов на то, что биотестирование сможет хотя бы частично заменить химический анализ вод, так как в водные объекты ежегодно сбрасывается около 55 км³ сточных вод, из которых 20 км³ загрязнены. До нормативного качества очищается лишь около 10% вод, требующих очистки. С 1991 года биотестирование введено как обязательный элемент контроля качества вод, что предусмотрено «Правилами охраны поверхностных вод». Параметры биотестирования включены в перечень показателей для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия (Жмур, 2018).

Биотестирование, как система мониторинга, представляет собой систему различных подходов для оценки состояния разных организмов, находящихся под воздействием комплекса, как естественных, так и антропогенных факторов. Фундаментальным показателем их состояния является эффективность физиологических процессов, обеспечивающих нормальное развитие организма. Определение токсичности компонентов окружающей среды методами биотестирования с помощью живых тест-объектов является неотъемлемой частью оценки состояния природных и антропогенно трансформированных систем, что позволяет дать наилучшую оценку состояния водоемов. Результатом биотестирования является сигнальная информация о месте и степени токсичности различных сред водного объекта (Бакаева, Никаноров, 2006).

Существует мнение, что оценка опасности ЗВ на уровне экосистем требует использования нескольких тест-объектов, однако в ходе обобщения

многочисленных литературных данных выявлено, что результаты подобного тестирования незначительно отличаются от полученных на уровне отдельных организмов (Slooff et al., 1986).

Выбор цериодафний в качестве тест-объекта представляется обоснованным, поскольку эти гидробионты легко культивируются в лабораторных условиях и являются фильтраторами, что обуславливает их высокую чувствительность к растворенным в воде веществам. Кроме того, учитывая важность хронических экспериментов для окончательных выводов об опасности исследуемых сред, использование цериодафний в качестве репрезентативных организмов дает значительное преимущество в продолжительности исследований (Жмур, 2018).

Проведен анализ результатов биотестирования проб воды Рыбинского водохранилища с использованием ветвистоусого рачка *C. affinis* за период наблюдений с 1993 по 2020 гг., часть результатов была опубликована нами ранее (Томилина и др., 2018a; Томилина и др., 2018b; Томилина и др., 2018c; Ложкина и др., 2020). Выживаемость тест-объектов является основным тестируемым параметром при установлении токсичности воды природных водоемов. Показано, что для большинства исследованных проб воды острая токсичность (гибель рачков при экспозиции 48 часов не превышала 50%) не выявлена. Исключение отмечено в 2019 г. для станции Весьегонск и устье р. Себла, где гибель рачков составила 50 и 60% соответственно. Хроническая токсичность по показателю выживаемость (смертность рачков выше допустимого методикой 20% уровня по сравнению с контролем за 8 сут экспозиции) отмечена в отдельные даты наблюдений в Моложском плесе на станциях – Весьегонск, залив Пленишник, р. Реня; Главном – Ягорба, Всехсвятское, Волково, Центральный мыс, Молога, Наволок, Измайлово, Первомайка, устья рек Ухра, Себла, Сить и Тереха; Волжском – Мышкин против р. Юхоть, Коприно, Глебово; Шекснинском – Мякса, Любец, Ваганиха, Рошино, устья рек Кошта, Суда, Солнцевка, Пача и Кондоша.

Отсутствие острой токсичности проб и невысокая смертность рачков за период экспозиции 7–10 суток дают основание утверждать, что большинство проб воды безопасны по показателю выживаемости за весь период наблюдений. Однако в целом информативность биотестов по гибели организмов достаточно низка. Это вполне объяснимо и понятно с токсикологической точки зрения, поскольку гибель тест-организмов служит проявлением крайней степени токсического эффекта и не дает судить о резистентности и толерантности популяции к токсиканту. Гораздо более показательны эксперименты по установлению хронического токсического действия, в ходе которых измеряются такие параметры, как изменение двигательной и пищевой активности, скорости размножения и проч. Репродуктивные показатели относятся к наиболее чувствительным и позволяют обнаружить даже невысокий уровень загрязнения (Олькова, Маханова, 2018).

Показатель плодовитости лабораторной культуры ветвистоусых рачков зависит от времени года и степени токсичности воды и служит более адекватным показателем ее качества (Filenko et al., 2013). Средняя по плесам плодовитость, выраженная в процентах от контрольных значений, в большинстве случаев их не достигала, т.е. было отмечено подавление репродуктивных показателей рачков (рис. 4). В 1994, 1996, 1997, 2008 и 2010 гг. плодовитость рачков во всех плесах водохранилища была существенно ниже контрольных значений. В то время как для некоторых плесов водохранилища наблюдали значимое увеличение плодовитости рачков в 2009, 2011, 2015, 2016 и 2020 гг. Подобное явление не обязательно служит ответом на токсичность – оно может быть откликом на факторы, повышающие метаболические процессы: присутствие в исследуемых средах окисляемых органических и биогенных веществ, витаминов, гормонов, биостимуляторов (Жмур, 2018).

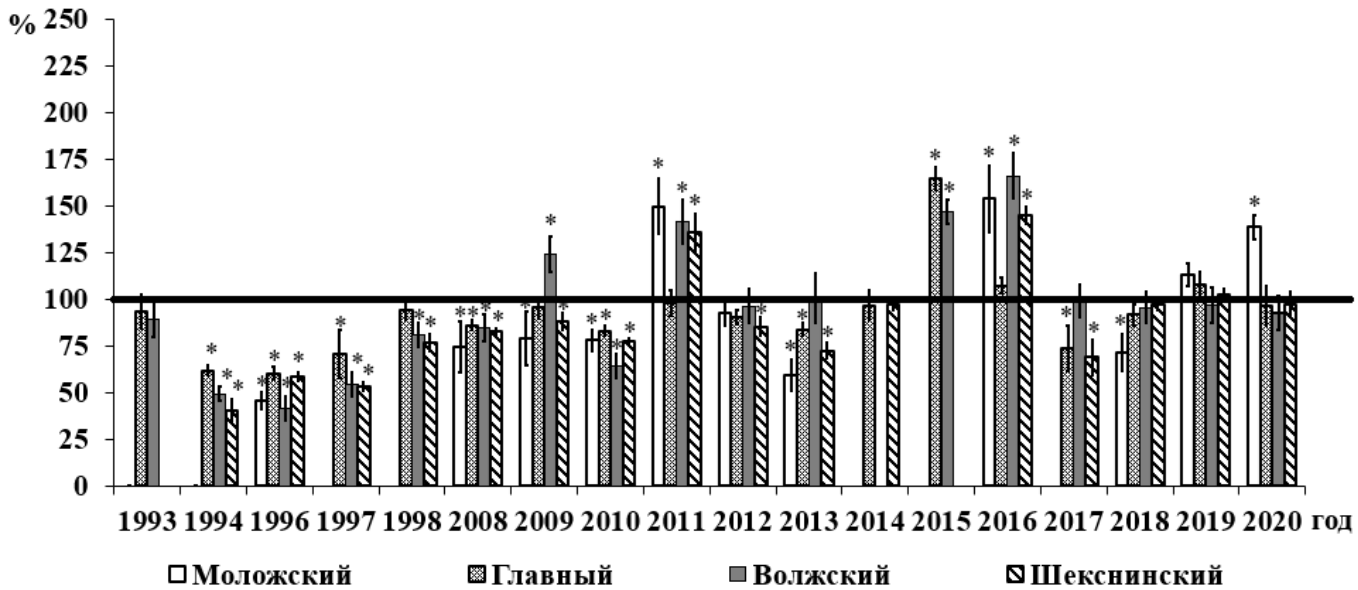


Рис. 4. Относительное количество молоди на 1 самку (% от контроля) при биотестировании воды плесов Рыбинского водохранилища.

* – статистически значимо ниже (выше) значений в контроле.

Усредненные значения плодовитости рачков, выраженные как индекс токсичности (ИТ) для всех плесов были ниже контрольных показателей за весь период наблюдений. Исключение составили 2011, 2013, 2015, 2016, 2019 и 2020 гг. для которых отмечен $ИТ > 1$ (табл. 18). При сравнении показателя между плесами наблюдали его выравнивание, т.е. среднее количество молоди, отрожденное 1 самкой, значимо между плесами не отличалось, за исключением 1998 г. и 2020 г. В 1996 г. отмечены самые низкие значения индекса токсичности за весь период наблюдений: в Моложском плесе – 0.25; Главном – 0.51, Волжском – 0.40 (табл. 18). В Шекснинском плесе минимальное значение ИТ (0.40) зарегистрировано в 1994 г. Максимальные значения ИТ отмечены в 2015 году для Главного и Волжского плесов водохранилища: они составили 1.61 и 1.47 соответственно. Низкие усредненные значения индекса токсичности за весь период наблюдения отмечены для Главного и Шекснинского плеса водохранилищ, максимальные – Моложского. Временная динамика усредненных значений ИТ указывает на увеличение плодовитости рачков при биотестировании, что свидетельствует о снижении токсичности воды Рыбинского водохранилища

Таблица 18. Индекс токсичности воды различных плесов Рыбинского водохранилища по показателю среднее количество молоди на 1 самку *C. affinis*

Год	Плес					H*
	Моложский	Главный	Волжский	Шекснинский	среднее	
1993	–	0.93±0.13 (4)	0.84±0.07 (10)	–	0.86±0.06 (14)	cde
1994	–	0.61±0.04 (9)	0.50±0.08 (3)	0.40±0 (1)	0.57±0.04 (13)	ab
1996	0.25±0 (1)	0.51±0.08 (9)	0.40±0.1 (2)	0.48±0.07 (14)	0.47±0.04 (26)	a
1997	–	0.71±0 (1)	0.54±0.11 (2)	0.53±0.03 (10)	0.55±0.03 (13)	ab
1998	–	0.94±0.03^b (8)	0.81±0.10^{ab} (3)	0.77±0.05^a (4)	0.87±0.03 (15)	cde
2008	0.59±0.34 (2)	0.87±0.04 (24)	0.82±0.14 (3)	0.84±0.05 (15)	0.84±0.03 (44)	cd
2009	0.79±0 (1)	0.95±0.11 (10)	1.24±0.1 (2)	0.86±0.09 (10)	0.93±0.06 (23)	cdef
2010	0.78±0 (1)	0.83±0.05 (8)	0.65±0.20 (2)	0.77±0.06 (5)	0.78±0.04 (16)	bc
2011	1.70±0.06 (2)	0.97±0.20 (8)	1.47±0.35 (4)	1.33±0.14 (5)	1.25±0.13 (19)	gh
2012	0.85±0 (1)	0.82±0.08 (10)	1.00±0.17 (2)	0.79±0.04 (2)	0.84±0.06 (15)	cde
2013	0.57±0 (1)	1.10±0.12 (17)	0.87±0.37 (2)	0.70±0.11 (2)	1.02±0.10 (22)	def
2014	–	1.00±0.24 (2)	–	0.97±0.09 (10)	0.98±0.08 (12)	cdef
2015	–	1.61±0.13 (9)	1.47±0.13 (5)	–	1.56±0.09 (14)	i
2016	1.37±0 (1)	1.13±0.11 (18)	1.56±0.25 (4)	1.52±0.17 (11)	1.31±0.09 (34)	h
2017	–	0.74±0.18 (4)	0.95±0.12 (5)	0.69±0.16 (9)	0.78±0.09 (18)	bc
2018	0.93±0.10 (7)	0.93±0.04 (14)	0.87±0.07 (7)	0.93±0.03 (22)	0.92±0.02 (50)	cde
2019	1.12±0.11 (12)	0.99±0.15 (25)	0.98±0.25 (6)	1.03±0.08 (19)	1.03±0.07 (62)	ef
2020	1.39±0.05^b (11)	0.97±0^{ab} (1)	0.93±0.11^a (8)	0.97±0.04^a (9)	1.12±0.05 (29)	fg
среднее	1.11±0.06^b (40)	0.95±0.03^a (181)	0.97±0.05^{ab} (70)	0.89±0.03^a (148)	0.95±0.02 (439)	

Примечание: в скобках указано количество проб, «–» - нет данных, H* – достоверность различий между выборками по H-критерию Крускала-Уоллиса при $p \leq 0.05$.

(рис. 5). В период 1993, 1994, 1996, 1997, 2015 и 2017 гг. на всех исследованных станциях наблюдали хроническое токсическое действие проб воды.

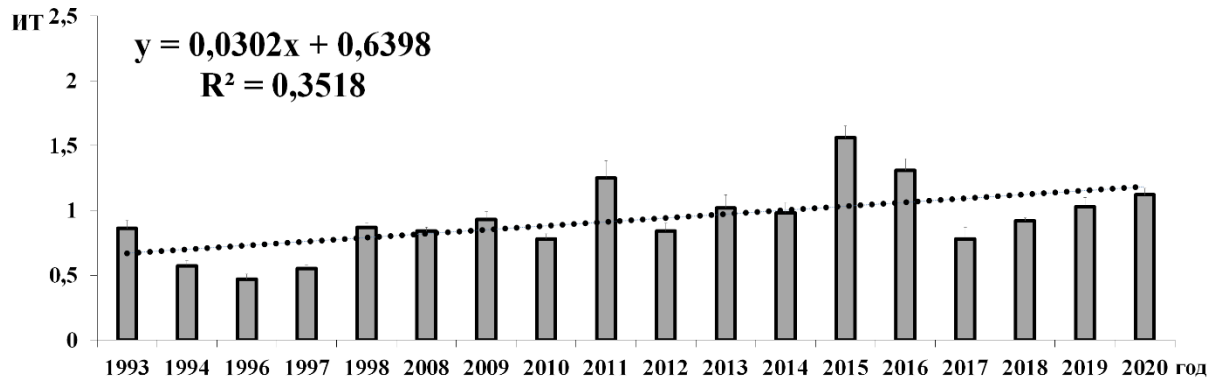


Рис. 5. Линия тренда индекса токсичности воды Рыбинского водохранилища.

Средняя доля станций с ХТД воды с 1993 по 2020 гг. составила 61%.

Минимальное значение данного показателя 17% зарегистрировано в 2018 г. Сравнительный анализ доли станций с ХТД воды на плодovitость периодафний в Волжском и Моложском плесе показал, что эти значения были равномерными и в большинстве случаев не превышали 10% (рис. 6).

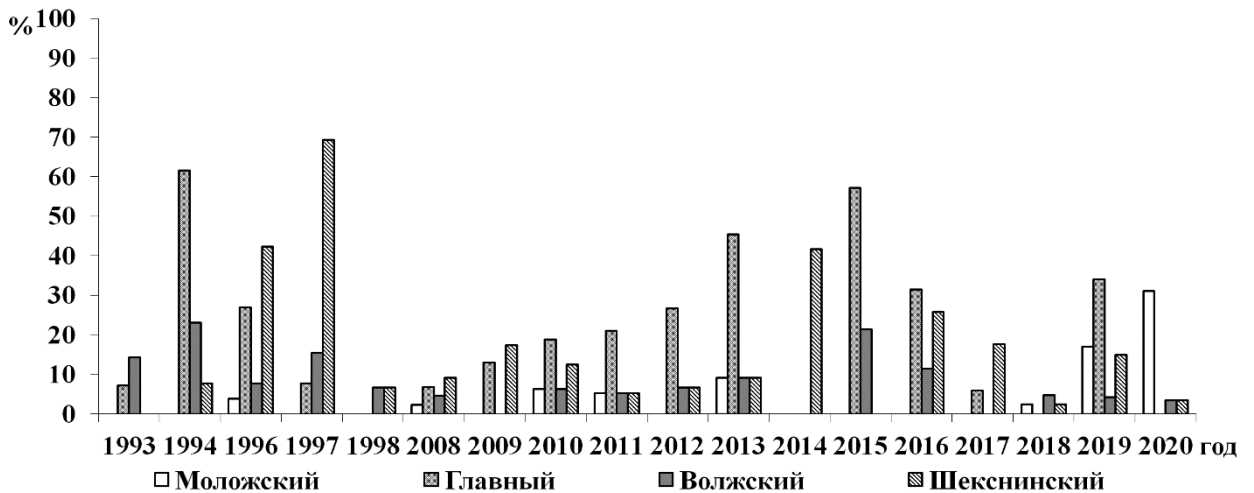


Рис. 6. Доля станций с хроническим токсическим действием воды (% от общего числа станций отбора проб).

В Волжском плесе превышение свыше 10% наблюдали в 1993, 1994, 1997, 2015, 2016 гг., в Моложском – исключение составили 2019 и 2020 гг. Доля станций с ХТД воды в Шекснинском и Главном плесах отличалась большей вариабельностью и максимальными значениями, зафиксированными для Главного (26%) и Шекснинского плесов (20%).

Для Главного плеса в период с 1994 по 2008 гг. наблюдали снижение доли станции с ХТД, затем постепенное ее увеличение до 2015 года. В 1998, 2014, 2018 и 2020 гг. станций с ХТД воды на плодовитость рачков не отмечено. Схожую картину наблюдали и для Шекснинского плеса водохранилища. Максимальное число станций с ХТД зафиксировано в 1996, 1997 и 2014 гг. и составило 42, 70 и 42% соответственно (рис. 6). За весь период исследования для Моложского плеса отмечено минимальное число станции с ХТД (5%), высокие значения.

Ранее оценка токсичности воды Рыбинского водохранилища была проведена рядом авторов. В целом, авторами отмечена более высокая токсичность воды в районе Шекснинского плеса водохранилища (Влияние стоков..., 1990; Крылова, Томилина, 2000; Тихановская, Машина, 2016). За период наблюдений с 1994–2017 гг. к станциям, вода которых вызывает наибольший токсический эффект отнесены станции Шекснинского плеса: устья рр. Серовки, Кошты и Ягорбы, Торowo, Суда, Ваганиха, Любец, Мякса и Ягорба (Томилина и др., 2018с).

Объективно оценить уровень токсического загрязнения водных экосистем в условиях антропогенной нагрузки можно только при комплексном сочетании химического и биологического методов исследования (Жмур, 1997). При этом известна проблема отсутствия прямых корреляционных связей между концентрациями веществ в исследуемых средах и эффектами, регистрируемыми у живых организмов. С одной стороны, причиной является анализ ограниченного перечня показателей, сложность учёта эффектов совместного действия веществ, их химических форм и временных ассоциатов. С другой стороны, массивы данных, накапливаемые гидробиологами, в должной степени не обрабатываются средствами математической статистики.

При биотестировании воды токсичность для тест-организмов может определяться комплексом факторов, совокупность которых учесть трудно

(Олькова, Ашихмина, 2021), поэтому взаимосвязи между химико-аналитическими показателями и данными биотестирования сложны и недостаточно разработаны (Жмур, 1997). Малое воздействие может быть полностью перекрыто компенсационным ответом организма, и эффект в этом случае не выходит за значения нормы. При сублетальных воздействиях (что чаще всего и бывает в реальной ситуации водного объекта) накопление повреждений может и не превышать компенсаторный потенциал, причем, в этих условиях организм не только живет и размножается, но и получает стимуляцию (Филенко, 1989). Поэтому сочетание данных химического анализа и биотестирования при осуществлении мониторинга объектов окружающей среды позволяет установить причинно-следственные связи между антропогенным воздействием и наблюдаемыми откликами, определить устойчивость экосистемы, прогнозировать и предпринимать меры по предотвращению негативного антропогенного воздействия на район исследования (Олькова, 2014; Жмур, 2018).

Результаты корреляционного анализа между содержанием химических элементов, гидрологическими показателями и биологическими параметрами *C. affinis* при биотестировании воды Рыбинского водохранилища свидетельствуют, что концентрации в воде таких элементов, как Al, Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Mo и Cd, влияли не только на гибель цериодафний, но и на их репродуктивные показатели (табл. 19). Практически все металлы, с которыми установлены корреляционные связи (за исключением кадмия, биологическая роль которого на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов и в макроколичествах необходимы для организма. Однако в концентрациях, превышающих ПДК, они биологически опасны. Присутствие редкоземельных элементов (РЗЭ) в воде усиливает гибель рачков и снижает их плодовитость, что было показано как в данном исследовании (табл. 19), так и в более ранних работах (Ложкина, Томилина, 2016; Michael, Barry, 2000).

Таблица 19. Корреляционная связь между содержанием химических элементов, гидрологическими показателями и биологическими параметрами *C. affinis* при биотестировании воды Рыбинского водохранилища (коэффициент корреляции Спирмена (r_s) при $p \leq 0.05$)

Параметр	Гидрологические показатели	Концентрации химических элементов
Гибель (%), 48 ч	цветность (0.260), ХПК (-0.421) ¹ ,	$P_{\text{общ}}$ (0.465) ¹ , азот аммонийный (0.525) ¹ , Mn (0.261), Cr (0.356), Ni (0.101), Cu (0.255), Zn (0.167), Cd (-0.033), Pb (0.256)
Гибель (%), 10 сут.	содержание O_2 в воде (-0.285), электропроводность (0.440), прозрачность (0.339), цветность (0.235), БПК ₅ (-0.472) ¹ ,	$P_{\text{мин}}$ (-0.333) ¹ , нитриты (-0.669) ¹ , Na (0.271), Mg (0.481), Al (0.547), K (0.287), Ca (-0.340), Cr (0.526), Co (0.543), Ni (0.310), Cu (0.348), Zn (0.162), Mo (0.498), Cd (0.200), Pb (0.443), $\Sigma PЗЭ$ (0.534)
Среднее число пометов на 1 самку	температура воздуха (0.397), $P_{\text{мин}}$ (-0.555) ¹ , содержание O_2 в воде (-0.576), температура поверхности воды (-0.576), общая численность зоопланктона (-0.696) ¹ ,	нитриты (0.370) ¹ , нитраты (-0.370) ¹ , Mg (-0.390), Cr (-0.524), Co (-0.336), Ni (-0.183), Cu (-0.126), Zn (-0.080), Mo (-0.289), Cd (-0.200), Pb (-0.382)
Среднее количество молоди на 1 самку, экз.	температура воздуха (0.410), электропроводность (0.256), минерализация общая (-0.586), БПК ₅ (-0.749) ² , ХПК (-0.775) ² , содержание O_2 в воде (-0.451)	$P_{\text{общ}}$ (0.758) ¹ , азот аммонийный (0.731) ¹ , нитриты (0.823) ¹ , нитраты (-0.823) ¹ , Mg (-0.824), Al (-0.693), Ca (0.568), Cr (-0.613), Co (-0.727), Ni (-0.354), Cu (-0.176), Zn (-0.028), Mo (-0.466), Cd (-0.400), Pb (-0.493), $\Sigma PЗЭ$ (-0.696)

Примечание: $\Sigma PЗЭ$ – суммарное содержание редкоземельных элементов;

¹Структура и функционирование ..., 2018.

Один из основных факторов, определяющих экологическую опасность РЗЭ – это их биодоступность. Основным путем поглощения РЗЭ для ветвистоусых рачков служит поступление через карапакс. Механизм поглощения лантана и некоторых других РЗЭ в биологических системах сходен с таковым для кальция, что может приводить к нарушению нормального течения процесса линьки рачков. Во время каждого цикла линьки рачки активно поглощают кальций, что способствует проникновению РЗЭ во

внутреннюю среду и возникновению токсических эффектов для организма и впоследствии оказывая влияние на репродуктивные показатели (Das et al., 1988).

На токсичность могут влиять и водорастворимые органические соединения антропогенного происхождения, о чем косвенно свидетельствуют установленные корреляционные связи биологических параметров периодафний и химического потребления кислорода (ХПК) (табл. 19). В Рыбинском водохранилище присутствуют стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ), локальным источником которых является Череповецкий индустриальный комплекс (Chuiko et al, 2010). Токсичность воды и ДО на протяжении 2008–2017 гг. неоднократно отмечалась на станциях, расположенных в Шекснинском плесе в зоне влияния Череповецкого промышленного узла (Петров и др., 2018; Томилина и др., 2018b).

Высокие коэффициенты корреляции биологических параметров рачка и БПК₅ косвенно свидетельствуют о поступлении в водохранилище органических веществ неантропогенного происхождения, влияющих на стимуляцию его плодовитости (табл. 19). Кроме того, итог влияния токсиканта на организм зависит от взаимодействия компенсаторных и деструктивных процессов. При воздействии токсических веществ в малых концентрациях, что характерно для поверхностных вод, возможна не только полная компенсация, но и повышение активности функций организма. При длительном токсическом воздействии деструктивные процессы начинают преобладать, что может приводить к нарушению биохимических и физиологических процессов. В свою очередь, это может отразиться не только на репродуктивных способностях организма, но и на его выживаемости.

Помимо ЗВ, на биологические параметры ракообразных могут влиять внутрипопуляционные взаимодействия, а также метеорологические и фенологические факторы: атмосферное давление, солнечная активность,

изменение геомагнитного фона, продолжительность светового дня (Галковская, Морозов, 1981; Крылов, 2008). Корреляционные связи репродуктивных показателей цериодафний и численности зоопланктона косвенно свидетельствуют об этом (табл. 19). Так, в 2005 и 2009–2011 гг. наблюдалась максимальная численность зоопланктона (Структура и функционирование ..., 2018). При этом в ходе биотестирования опытных образцов воды в 2011 г. плодовитость цериодафний превышала контрольные значения на 33–70% (рис. 19).

Как показали результаты корреляционного анализа, параметры биотестирования и содержание химических элементов в большинстве случаев связаны низкими коэффициентами корреляции (табл. 19). Основной недостаток корреляционного анализа – невозможность решить проблему, связанную с возможной интерпретацией зависимостей, существующих между переменными. Данный анализ позволяет лишь констатировать наличие какой-либо связи между теми или иными параметрами, но не может доказать, что эта связь представляет собой причинно-следственную зависимость.

Многие исследователи отмечают сильную зависимость между концентрациями ЗВ и такими тест-функциями рачков как гибель и плодовитость (Шилова и др., 2010; Belanger, Cherry, 1990). Как правило, высокие корреляционные связи обнаруживаются лишь в экспериментальных условиях, где на показатели биотестирования действуют заданные концентрации конкретных веществ в контролируемых условиях. В то время как природные среды относятся к многокомпонентным системам, для которых не всегда удастся вычленить и идентифицировать весь комплекс ЗВ. Результаты проведенного корреляционного анализа содержания химических элементов в воде каскада Волжских водохранилищ и результатов биотестирования не выявили сильных значимых связей показателей биотестирования с концентрациями металлов, коэффициент корреляции по модулю не превышал 0.34.

Ординационная диаграмма показала, что большинство проб расположены в линию вдоль противоположно направленных групп векторов металлов (главная ось), соответствующую нулевой смертности в пробах в остром и хроническом экспериментах (рис. 7). Ортогонально ей в правый нижний угол диаграммы направлена другая группа векторов металлов, которой сонаправлено некоторое число проб и показатели смертности d2 и d8. Можно предположить, что именно эти металлы будут определять токсичность, выраженную в повышенной смертности молоди тест-объекта.

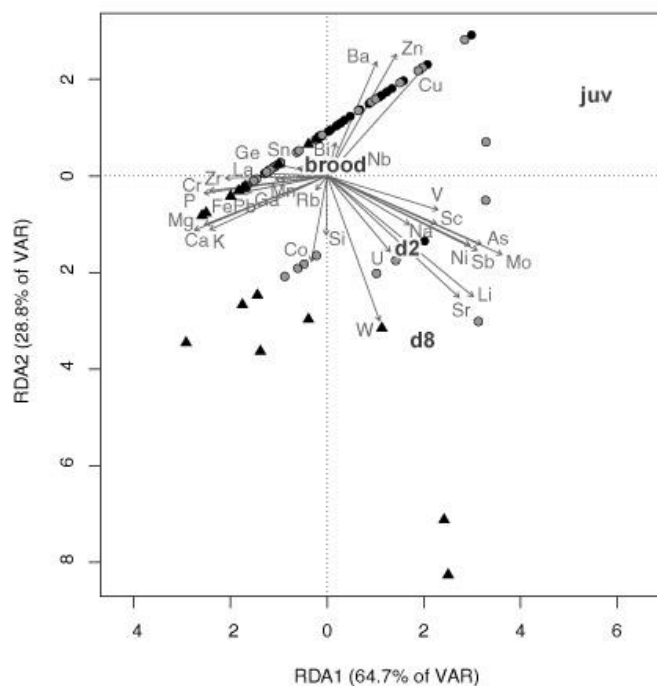


Рис. 7. Ординационная диаграмма анализа избыточности (RDA) показателей биотестирования и данных химического анализа.

Серые вектора – металлы; метки d2, d8, brood и juv – показатели биотестирования, маркерами обозначены пробы: черный круг – токсичные пробы, обладающие стимулирующим эффектом по показателю плодовитости, черный треугольник – токсичные пробы, обладающие эффектом угнетения, серый круг – нетоксичные пробы.

Из диаграммы также видно, что среднее число пометов на 1 самку (brood) не зависит от концентрации химических элементов. Среднее количество молоди на самку (juv) не вносит значимого вклада в распределение обозначенных выше групп проб и векторов металлов. В то же время пробы, по результатам биотестирования обладающие стимулирующим эффектом по показателю плодовитости, расположены в правой части по главной оси и

сонаправлены векторам меди, цинка и бария, а пробы с эффектом угнетения – в левой и сонаправлены щелочным и щелочноземельным элементам. Нетоксичные по результатам биотестирования пробы расположены как в главной оси, так и ортогонально ей. Две первые размерности объясняют 93.5% дисперсии зависимых переменных.

Исходя из предположения, что пробы воды делятся на токсичные и нетоксичные, оценки проб на ординационной диаграмме были разделены на две группы методом k-средних (рис. 8 а).

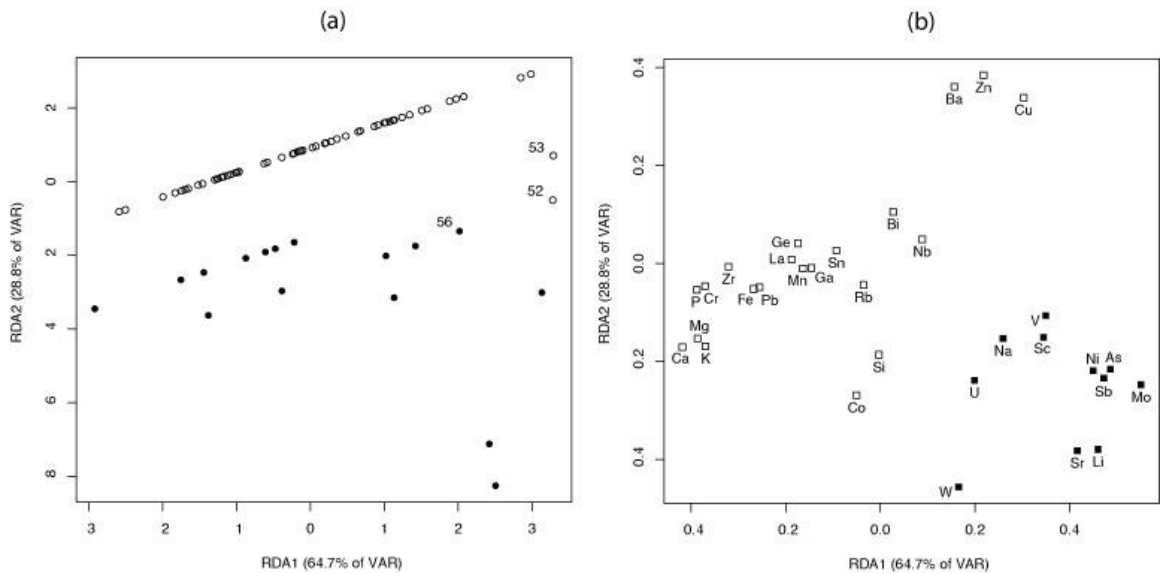


Рис. 8. Кластерный анализ k-средних распределения проб и металлов.

а – группы проб (черные маркеры – пробы с токсическим эффектом, группа I; пустые маркеры – нетоксичные пробы, группа II); б – группы металлов (черные квадраты – металлы, влияющие на токсичность, пустые квадраты – не влияющие).

Одну группу составили все пробы, расположенные вне главной оси кроме проб 52 и 53 (группа I). Вторую группу – пробы, расположенные на главной оси (группа II). Разделение металлов на ординационной диаграмме на две группы методом k-means (рис. 8б) показало, что к элементам, сонаправленным показателям смертности, относятся сурьма, молибден, мышьяк, никель, литий, стронций, скандий, ванадий, натрий, вольфрам и уран, а остальные элементы расположены вдоль главной оси.

Значения смертности ветвистоусых рачков через 48 часов и 8 суток в группе I в 48–55 раз превосходили значения в группе II (табл. 20). Среднее

число пометов статистически значимо было выше в группе II, а среднее число молоди на одну самку в группах существенно не различалось.

Выделенные группы отражают, прежде всего, различия в смертности, что согласуется с результатами анализа избыточности. Пробы с номерами 52 (Васильсурск) и 53 (р. Ветлуга) вероятнее всего отнесены к группе II ошибочно. Известно, что исследования в течение года на лабораторной культуре ветвистоусых рачков дают основание утверждать, что их плодовитость зависит от токсичности воды и от сезона, выживаемость же от времени года не зависит, а имеет прямую связь только с качеством воды (Александрова, 2013).

Таблица 20. Характеристики показателей биотестирования по группам

Группа	Число проб	d2	d8	brood	juv
I	16	5.63±2	14.38±2.23	2.55±0.12	25.44±2.27
II	63	0.16±0.16	0.32±0.22	3.03±0.06	30.15±1.16
p value		<0.001	<0.001	<0.001	0.07

По результатам статистического анализа из 79 проб воды к токсичным отнесено 16 проб, в то время как ранее по данным биотестирования к их числу относилось 37 проб (Томилина и др., 2018а). Из этих 37 проб воды для 17 проб отмечено значимое снижение числа молоди на одну самку по сравнению с контролем (эффект угнетения), а для 20 – значимое увеличение на 30% и более данного показателя (эффект стимуляции). Среди выделенных нами ранее 17 проб, обладающих эффектом угнетения, для 8 проб по результатам статистического анализа отмечен аналогичный результат. Известно, что в ходе химических реакций в водной среде происходит образование новых соединений, которые могут быть токсичнее или, наоборот, безвреднее исходных ингредиентов (Абакумов, Сущеня, 1991). Возможно, для остальных 9 проб, выделенных по результатам биотестирования как оказывающие хроническое токсическое действие, токсичность увеличивалась за счет

комплексного действия соединений, содержание которых не учитывалось в данной работе.

Таким образом, выделенные нами токсичные металлы влияли на смертность рачков, но не оказывали значимого влияния на их плодовитость, что могло послужить причиной низкого совпадения расчетов k-means с результатами биотестирования, которое составило 47%. Также стоит отметить, что в числе 17 токсичных проб, выделенных статистическим анализом, лишь одна проба (станция Всехсвятское, Рыбинское водохранилище) обладала стимулирующим эффектом по данным биотестирования.

Стимулирующее действие тестируемых проб как характеристика токсичности является спорным моментом. С одной стороны, стимуляция репродуктивных показателей не обязательно служит ответом на токсичность – это может быть и откликом на факторы, повышающие метаболические процессы: присутствие в исследуемых средах окисляемых органических и биогенных веществ, витаминов, гормонов, биостимуляторов (Жмур, 2018). Данный эффект может происходить и в реальных водных экосистемах, где загрязнение редко достигает уровней, приводящих к их гибели. В этих условиях активизация роста и размножения даже без дополнительного поступления биогенных веществ может приводить к бурному развитию отдельных групп водных организмов, нарушая нормальное течение экологических процессов. С другой стороны, такие эффекты считаются свидетельством интоксикации и рассматриваются исключительно как негативные проявления, непременно приводящие к неблагоприятию организма или популяции (Filenko et al., 2013).

Наибольший вклад в токсичность среды вносят стронций, литий и мышьяк (рис. 9). Заметный вклад в токсичность вносят сурьма, молибден и ванадий. Концентрации перечисленных элементов связаны между собой сильными положительными корреляционными связями, коэффициент

корреляции > 0.6 . Меньший вклад в токсичность среды вносят вольфрам, скандий, уран и никель.

Выделенные токсичные элементы, показывающие значительное влияние на показатели смертности, за исключением ванадия, относятся к элементам второго класса опасности и оказывают различные эффекты на гидробионтов (СанПиН 2.1.4.1074–01). Токсичность ионов мышьяка в острых и хронических экспериментах зависела от времени экспозиции, формы и способа внесения (Wang et al., 2018).

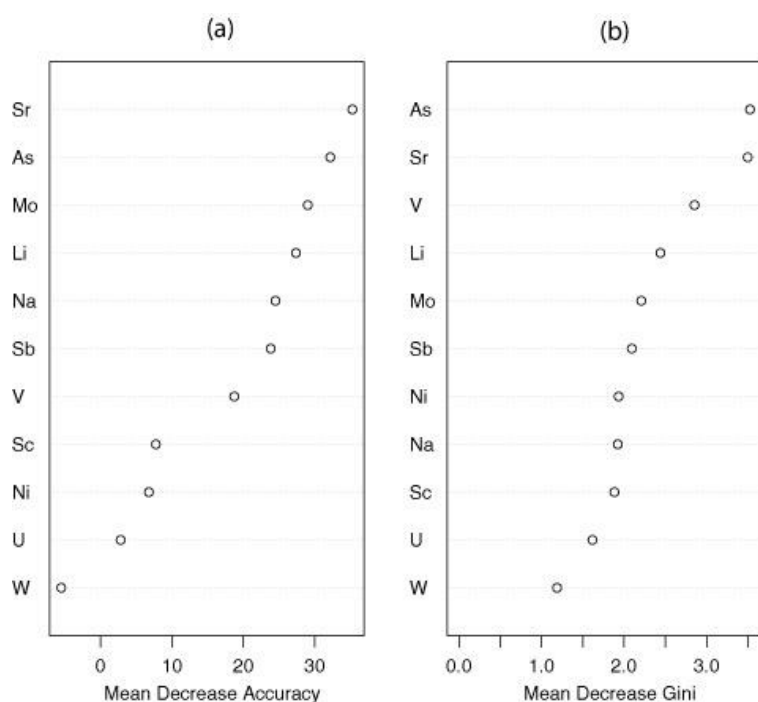


Рис. 9. Выделение наиболее токсичных металлов методом Random Forest.

a – по снижению точности классификации; *б* – по снижению «загрязнения» Джини.

В экспериментальных условиях показано, что ионы сурьмы Sb^{3+} оказывали большее токсическое действие на планктонных ракообразных, чем на зеленые водоросли и рыб (Nam et al., 2009). Стронций – аналог и ингибитор поглощения Ca в воде, сильно с ним скоррелированный (Chowdhury, Blust, 2011). В ряду поколений на *D. magna* стронций оказывал отсроченное токсическое действие, заключавшееся в увеличении смертности и снижении плодовитости рачков (Olkova, 2022). Молибден – антагонист ионов кальция и фосфора. В растворах с высокой жесткостью воды, отмечено существенное

снижение токсичности молибдена для ветвистоусого рачка *D. magna* (Журавлева и др., 2021). Литий в поверхностных водах мигрирует вместе с натрием преимущественно в ионной форме Li^{3+} , накапливаясь во внеклеточной жидкости (Никаноров, Жулидов, 1991). Высокие концентрации лития зафиксированы в веслоногих ракообразных Карского моря и заливов Новой Земли (Lobus, 2016).

По результатам иерархического кластерного анализа методом Варда выделенные нами металлы, оказывающие токсическое действие, преимущественно входят в отдельный кластер, (уровень значимости несмещенной бутстреп-оценки кластера токсичных металлов $p=0.05$) (рис. 10).

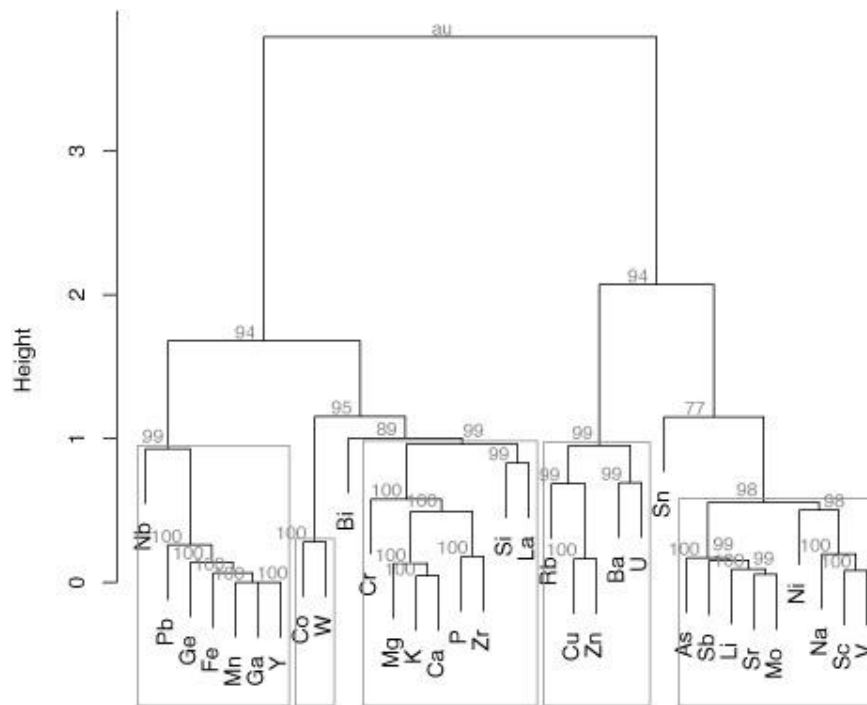


Рис. 10. Иерархическая кластеризация содержания химических элементов.

Высокая степень взаимной корреляции для выделенных токсичных элементов отмечена ранее на примере поверхностных и подземных вод о. Матуа (Savenko et al., 2020). Данные элементы имеют сходную биогеохимию и возможно имеют схожие источники и пути поступления в поверхностные воды Волжских водохранилищ. Отнесение их в единый иерархический кластер с высокой бутстреп-поддержкой (рис. 10) еще раз

подтверждает правильное разбиение проб воды на токсичные и нетоксичные, а также корректность использованных статистических методов.

4.2. Оценка токсичности донных отложений

Важность контроля токсичности ДО признана специалистами и природоохранными службами во всем мире. В России оценка качества ДО, как правило, ограничивается определением уровня содержания ЗВ. Вместе с тем необходимость использования биологических методов для экспрессного обнаружения изменений состояния пресноводной среды возрастает. Результаты биотестирования позволяют получить быструю информацию о потенциальной опасности ЗВ для гидробионтов (Баканов и др., 2000). А также являются индикаторами длительного загрязнения водных экосистем и позволяют учесть не только токсичность смеси веществ, накопленных в ДО, но и отражают концентрации биологически доступных форм соединений.

Токсичность ДО Рыбинского водохранилища за период наблюдения с 2006 по 2020 гг. характеризовалась неоднородностью, часть представленных результатов опубликована нами ранее (Томилина и др., 2018а; Томилина и др., 2018b; Томилина и др., 2018с; Томилина и др., 2021; Томилина и др., 2022). Ежегодно 100 % гибель личинок хирономид наблюдали для ДО, отобранных в устье р. Серовки. В 2009 г. в Моложском плесе на станции Противье наблюдали 72% гибель, в остальной период наблюдений гибель личинок хирономид данного плеса не превышала 10 %. Гибель 40 % и более особей регистрировали в Шекснинском плесе на станциях – Любец, р. Суда, русло р. Мякса, Кабачино, устье р. Кошта, Торово, о. Карагач и Ваганиха; в Главном – Ягорба, Молога, р. Себла, Средний Двор, Измайлово, Наволок, Брейтово, Центральный мыс; в Волжском – Каменники, Мышкин, Еремейцево.

Линейные размеры личинок *Ch. riparius* при биотестировании ДО варьировали из года в год (рис. 11). Для всех плесов водохранилища значимые различия данного показателя по сравнению с контрольными значениями наблюдали в 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2015, 2017 гг. В то время как в 2012,

2013, 2016 и 2020 гг. наблюдали значимые различия плодовитости рачков лишь для некоторых плесов водохранилища.

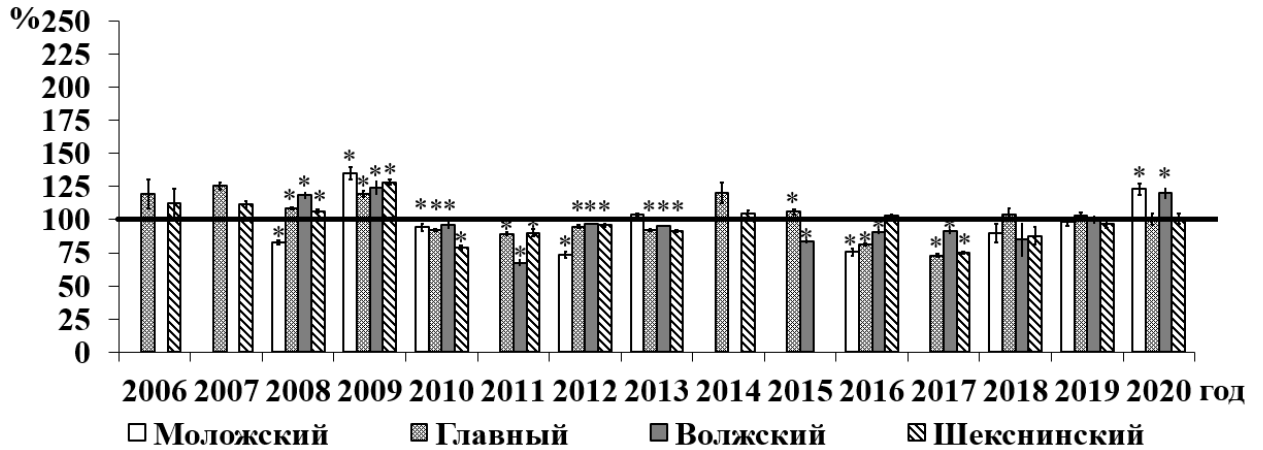


Рис. 11. Относительная длина личинок *Chironomus riparius* (% от контроля) при биотестировании донных отложений плесов Рыбинского водохранилища.

* – статистически значимо ниже (выше) значений в контроле.

Средний индекс токсичности по изменению линейных размеров тела личинок хирономид по годам менялся незначительно, минимальное значение 0.79 зарегистрировано в 2017 г., максимальное – 1.13 в 2009 г. (табл. 21). В 2006 и 2009 г. отмечено незначительное стимулирующее действие ДО на рост личинок хирономид для всех плесов. Превышение составило 1.12–1.35 раз. Значимые различия индекса токсичности между плесами водохранилища зарегистрированы в 2008, 2013 и 2020 гг. (табл. 21).

Небольшое снижение линии тренда индекса токсичности свидетельствует о стабильном загрязнении ДО Рыбинского водохранилища. (рис. 12).

Рассчитанные средние значения доли станций с ХТД не имели каких-либо годовых тенденций. Средняя доля станции с ХТД, рассчитанная от количества станций в плесе, составила 76%. В 2006, 2009, 2014 и 2015 гг. для всех исследованных станции отмечено хроническое токсическое действие. В 2019 году отмечено минимальное количество проб ДО, обладающих ХТД, которое составило 49%. Минимальная доля станций с ХТД ДО в Моложском плесе не превышала 12.7% (рис. 13).

Таблица 21. Индекс токсичности донных отложений плесов Рыбинского водохранилища по изменению линейных размеров личинок *Chironomus riparius*

Год	Плес					H*
	Моложский	Главный	Волжский	Шекснинский	среднее	
1998	–	0±0 (1)	1.06±0.12 (2)	–	0.71±0.36 (3)	abc
2006	–	1.19±0.11 (3)	–	1.12±0.11 (4)	1.15±0.07 (7)	ef
2008	0.83±0.03^a (2)	1.07±0.0 ^{ab} (24)	1.34±0.16^b (2)	0.97±0.13 ^{ab} (9)	1.05±0.04 (37)	def
2009	1.35±0 (1)	1.19±0.05 (9)	1.27±0.06 (2)	1.00±0.19 (9)	1.13±0.09 (21)	f
2010	0.81±0^{ab} (1)	0.84±0.04^a (8)	1.13±0.26^b (2)	0.71±0.07^a (5)	0.85±0.05 (16)	ab
2011	–	0.90±0.07 (6)	0.68±0 (1)	0.91±0.23 (2)	0.87±0.07 (9)	abcd
2012	0.74±0 (1)	0.95±0.07 (7)	0.98±0.01 (2)	0.96±0.07 (2)	0.94±0.05 (12)	abcde
2013	1.07±0.03^b (4)	0.86±0.03^{ab} (21)	0.89±0^{ab} (1)	0.68±0.13^a (11)	0.83±0.04 (37)	ab
2014	–	0.60±0.06 (2)	–	0.89±0.13 (12)	0.85±0.13 (14)	ab
2015	–	0.94±0.10 (9)	0.83±0.04 (5)	–	0.91±0.06 (14)	abcd
2016	0.67±0 (1)	0.80±0.04 (25)	0.84±0.06 (5)	0.94±0.04 (10)	0.85±0.03 (41)	ab
2017	–	0.75±0.02 (7)	0.88±0.05 (4)	0.76±0.03 (17)	0.79±0.02 (28)	a
2018	0.90±0.07 (9)	1.08±0.04 (16)	0.85±0.13 (9)	0.88±0.07 (35)	0.92±0.04 (69)	bc
2019	0.99±0.03 (13)	1.03±0.03 (24)	1.00±0.03 (8)	0.97±0.03 (18)	1.00±0.01 (63)	cdef
2020	1.23±0.07^b (7)	1.01±0.03^a (21)	1.20±0.06^b (10)	1.01±0.07^a (10)	1.08±0.03 (48)	ef
среднее	1.00±0.03^b (39)	0.95±0.02^b (185)	0.99±0.04^b (54)	0.89±0.04^a (144)	0.94±0.01 (422)	

Примечание: в скобках указано количество проб, «–» - нет данных, H* – достоверность различий между выборками по H-критерию Крускала-Уоллиса при $p \leq 0.05$.

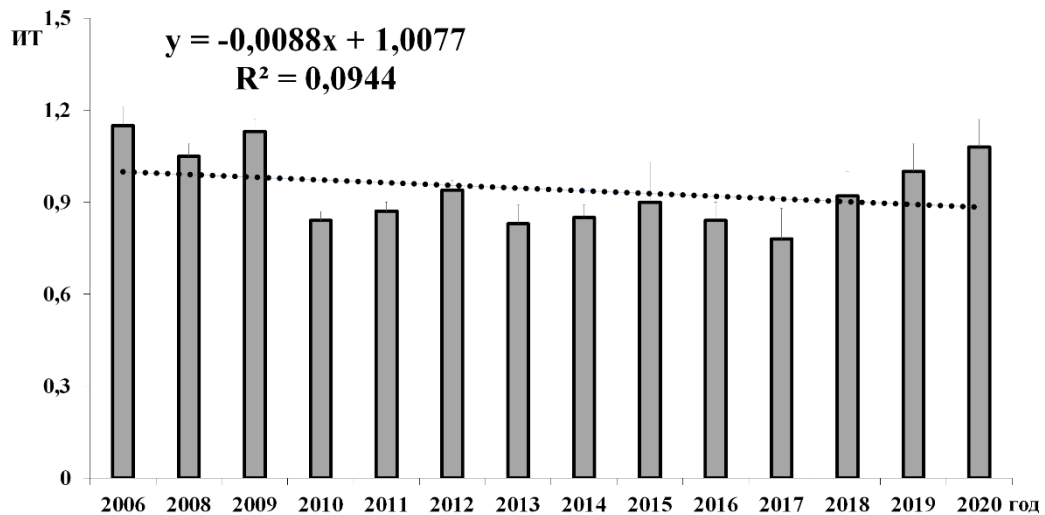


Рис. 12. Линия тренда индекса токсичности донных отложений Рыбинского водохранилища.

Для Волжского плеса в 1998 и 2015 гг. зафиксированы максимальные значения доли станций с выявленной хронической токсичностью ДО, которые составили 66.7 и 35.7% соответственно. Для большинства станций Главного плеса доля станций с ХТД составляла 30–60%, минимальные значения зафиксированы в 2014, 2018 и 2019 гг. Для Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища максимальное значение доли станций с ХТД отмечено в 2014 г., а в 2008, 2011–2013, 2016, 2019 и 2020 гг. оно не превышало 17.5% (рис. 13). Таким образом, низкие значения доли станций с ХТД зафиксированы для Моложского (7%) и Волжского плеса (9%), высокие – для Главного (31%) и Шекснинского плеса (29%).

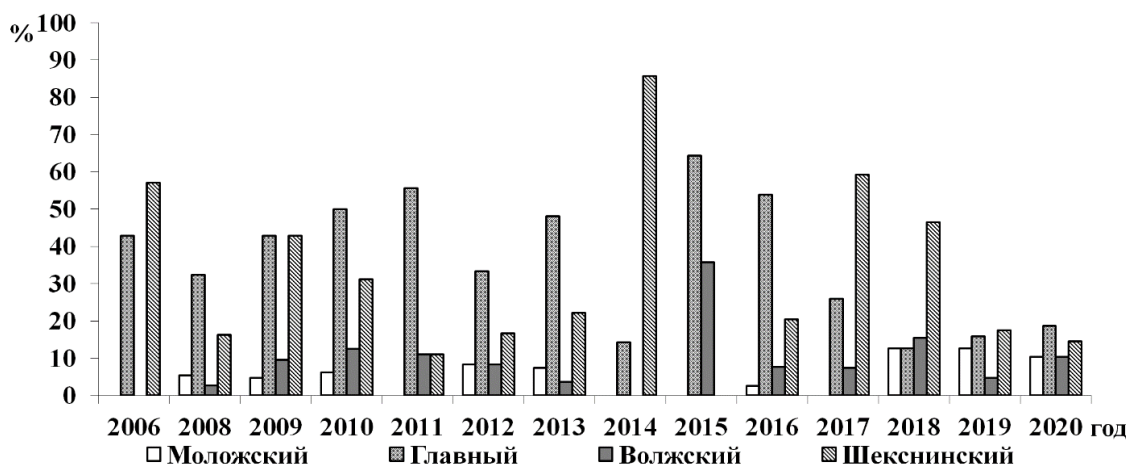


Рис. 13. Доля станций с хроническим токсическим действием донных отложений (% от общего числа станций отбора проб).

Оценка токсичности ДО Рыбинского водохранилища проводилась и ранее. В целом, как и для воды, авторами отмечена стойкая зона хронического загрязнения ДО Шекснинского плеса водохранилища (Крылова, Томилина, 2000; Tomilina et al., 2011).

Проведенный нами дополнительный анализ токсичности ДО в период с 2006 по 2017 год подтвердил выявленные ранее закономерности о высокой токсичности ДО станций Шекснинского плеса водохранилища, расположенных в непосредственной близости воздействия Череповецкого промышленного комплекса (Томилина и др., 2018с).

Возникновение и тяжесть мальформаций структур ротового аппарата личинок хирономид можно использовать для оценки воздействия ЗВ на пресноводные экосистемы. Водоем считается чистым, если доля личинок хирономид с аномалиями изменяется от 3–5 (Warwick, 1985) до 8–10% (Wiederholm, 1984). В популяции *Ch. riparius* при разведении в лабораторной культуре, доля деформированных личинок выше, чем в природных популяциях, и может достигать 10–14% (Гребенюк, Томилина, 2006).

При биотестировании ДО Рыбинского водохранилища доля личинок хирономид с патоморфологическими изменениями структур ротового аппарата за период наблюдений в среднем составила 27.8%, что значительно выше установленных контрольных (табл. 22) и фоновых значений, указанных в литературных источниках (Warwick, 1985). Достоверных отличий среднего количества личинок с деформациями между годами и плесами не зарегистрировано. Максимальная доля личинок с мальформациями отмечена при биотестировании ДО Моложского плеса (представленных одной станцией Противье), отобранных в 2008 г. – 52.5 ± 9.6 , в остальные года – 20.5-23.8%. В среднем доля личинок хирономид с патоморфологическими нарушениями по плесам за весь период наблюдений составила: для Моложского плеса – 29.4 (без учета данных 2008 года – 21.7), Главного – 24.6, Волжского – 24.0, Шекснинского – 26.2 (контроль – 6.7%).

Таблица. 22. Средние значения морфологических показателей личинок *Chironomus riparius* при биотестировании цельных донных отложений Рыбинского водохранилища за период 2006-2013 гг.*

Плес (число станций)	Доля личинок с деформациями, %	Соотношение деформированных структур, %			Доля личинок IV возраста, %
		ментум, мандибулы	комплекс верхней губы	антенны	
2006 г.					
Главный (3)	15.9±3.7	28.3±10.8	20.2±5.7	29.6±14.8	н.д.
Шекснинский (3)	30.6±5.6*	40.6±3.5	18.4±6.4	41.1±3.5	н.д.
контроль	6.6±0.1	10.6±0.6	20.6±9.3	68.9±8.9	н.д.
2008 г.					
Моложский (1)	52.5±9.6*	12.2±8.6*	20.3±1.5*	67.5±7.1*	100±0
Главный (11)	37.45±2.39*	4.8±1.05	25.3±1.62*	71.1±1.6*	99.2±0.40
Волжский (2)	33.9±9.2*	1.3±1.25	26.75±2.15*	69.4±1.7*	100±0
Шекснинский (4)	32.28±2.81*	5.9±0.42	28.25±3.16*	65.9±3.5*	94.5±2.27
контроль	8.3±0.9	7.0±2.5	51.0±8.1	42.0±5.6	100±0
2010 г.					
Моложский (1)	20.5±12.8	3.2±3.2	40.2±1.2	56.7±2.0	100±0
Главный (7)	23.2±1.5*	7.3±1.1	37.7±1.6	55.0±1.1	98.6±1.56
Волжский (3)	20.7±8.8	9.3±9.3	43.6±8.0	47.2±4.1	100±0
Шекснинский (5)	28.6±3.5*	10.1±2.9	34.7±0.8*	55.2±3.1	86.8±6.20
контроль	4.8±4.8	3.0±3.0	48.4±4.6	48.8±7.6	100±0
2012 г.					
Моложский (1)	20.8±7.8	10.0±3.2	41.5±0.6*	48.5±3.8*	100±0
Главный (7)	20.2±2.8*	7.6±1.2	36.1±1.7*	56.3±1.5*	99.5±0.37
Волжский (1)	17.5±1.4	11.0±1.0	41.0±1.0*	48.0±2.0*	100±0
Шекснинский (2)	15.8±1.7	6.6±1.5	41.3±1.1*	52.2±2.5*	100±0
контроль	7.0±0.7	2.7±2.7	19.7±3.9	77.8±1.3	100±0
2013 г.					
Моложский (2)	23.8±4.3	14.9±5.2	26.8±5.1	58.5±0.1*	96.9±1.01
Главный (4)	26.4±1.3*	13.4±2.2	28.8±2.7	57.9±1.0*	95.9±1.79
Шекснинский (3)	23.9±7.3	9.8±1.9	29.3±3.2	60.9±3.5*	97.5±0.15
контроль	6.7±1.7	7.8±2.2	13.8±3.0	78.9±1.1	100±0

Изменения регистрировали для всех структур ротового аппарата личинок хирономид. Большая часть деформаций приходилась на антенны (29.6–71.1%) (табл. 22). Аномальные отклонения в строении жестких структур, мандибул и ментума, встречались постоянно, хотя и не достигали высокого количественного уровня (3.2–14.9%), за исключением 2006 г., когда мальформации ментума и мандибул при биотестировании ДО Главного плеса достигали 28.3, Шекснинского – 40.6% (табл. 22). Патоморфологические нарушения в строении структур комплекса верхней губы составляли от 18.4 до 41.5%. В ряде случаев относительная численность личинок с деформациями сильнохитинизированных структур равнялась или превышала таковую с деформациями антенн. (табл. 22).

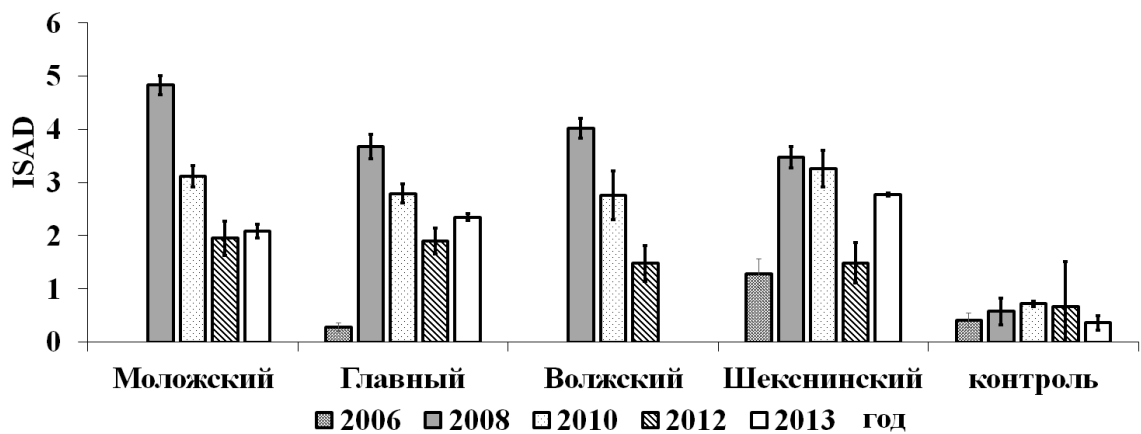
Доля личинок хирономид, достигших IV возраста за время эксперимента, достоверно не отличалась от контрольных значений, хотя в отдельных случаях и была ниже 100% (табл. 22).

Значения ISAD для всех плесов в 2008 и 2010 гг. не различались между собой и значимо превышали контрольные значения (рис. 14а). Превышение составило 3–8 раз. Для Моложского плеса в 2008 г. зафиксировано максимальное значение 4.8 ± 0.1 , в контроле – 0.6 ± 0.1 . Для всех плесов водохранилища начиная с 2008 г. наблюдается тенденция снижения индекса ISAD, за исключением Шекснинского.

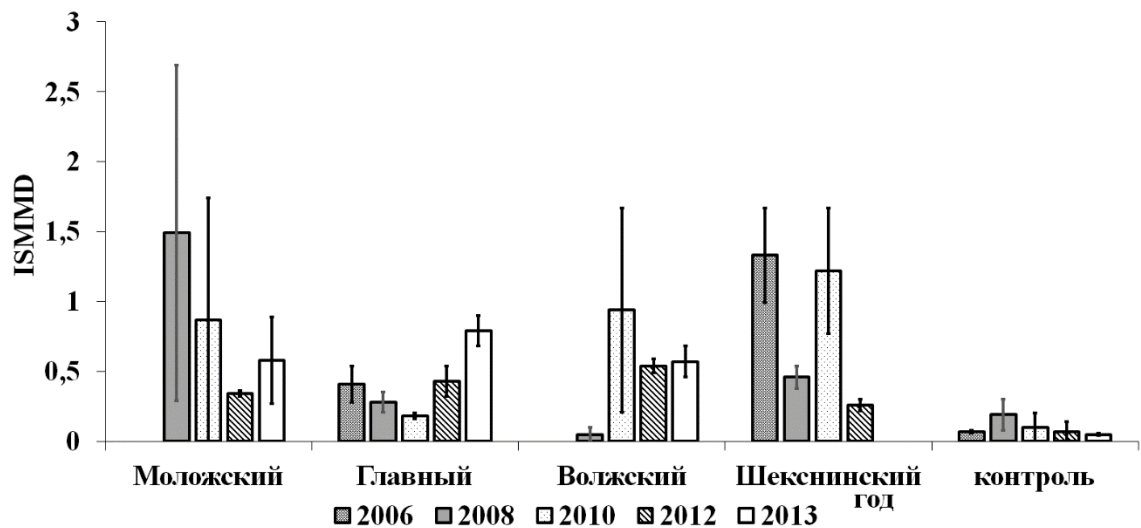
Величины ISMMD, биологического показателя загрязнения ДО органическими веществами, для Шекснинского плеса в 2006 и 2010, Моложского в 2008 и Центрального в 2013 гг. были значимо выше контрольных значений. Превышение составило 6.5–8 раз (рис. 14б). Максимальное значение отмечено для Моложского плеса в 2008 г. – 1.5 ± 1.2 , в контроле – 0.2 ± 0.1 .

При анализе патоморфологических отклонений в строении ментума зафиксированы все типы деформаций: срединные (аномалии в строении срединного трехраздельного зубца), латеральные (уродливые боковые зубцы),

смешанные (в той или иной степени деформированы срединный и латеральные зубцы) (рис. 15). Среди латеральных деформаций отмечены раздвоенный первый латеральный зубец (рис. 15в), дополнительный зубчик между четвертым и пятым латеральными зубцами (рис. 15д). Среди смешанных деформаций наблюдали число латеральных зубцов меньше обычного: отсутствовал первый латеральный слева и дополнительный зубец основного, имелась выемка с депигментированным основанием (рис. 15г). Неоднократно отмечали глубокую выемку между дополнительным и первым латеральным зубцами (рис. 15б).



а



б

Рис. 14. Долговременные изменения ISAD (а) и ISMMD (б) *Chironomus riparius* плесов Рыбинского водохранилища.

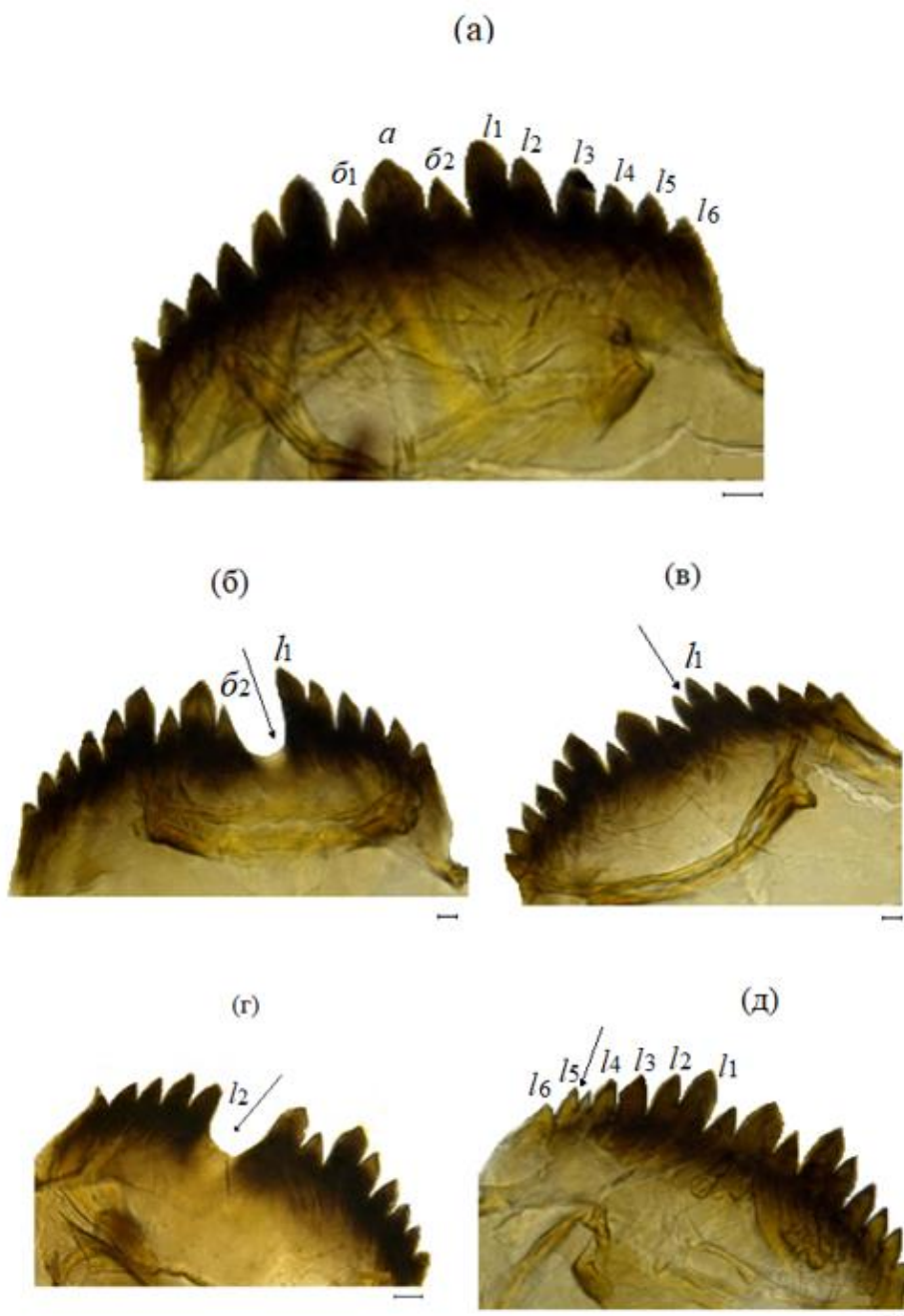


Рис. 15 Ментум личинок *Chironomus riparius*: а – нормальное строение, б–д – деформации ментума: а – основной зубец срединного трехзубчатого зубца, *б1*, *б2* – добавочные; *l1*– *l6* – латеральные (боковые) зубцы.

Масштаб 1 мкм. Здесь и на рис. 16 стрелками указаны выявленные нарушения.

Уродства мандибулы представлены большим разнообразием (рис. 16). Наблюдали увеличение (рис. 16б) или уменьшение числа зубцов (рис. 16в, 16г, 16е), частичная их депигментация, выемка на месте редуцированного зубца (рис. 16в, 16е), искривление дорсальной части от незначительного до очень сильного (рис. 16д).

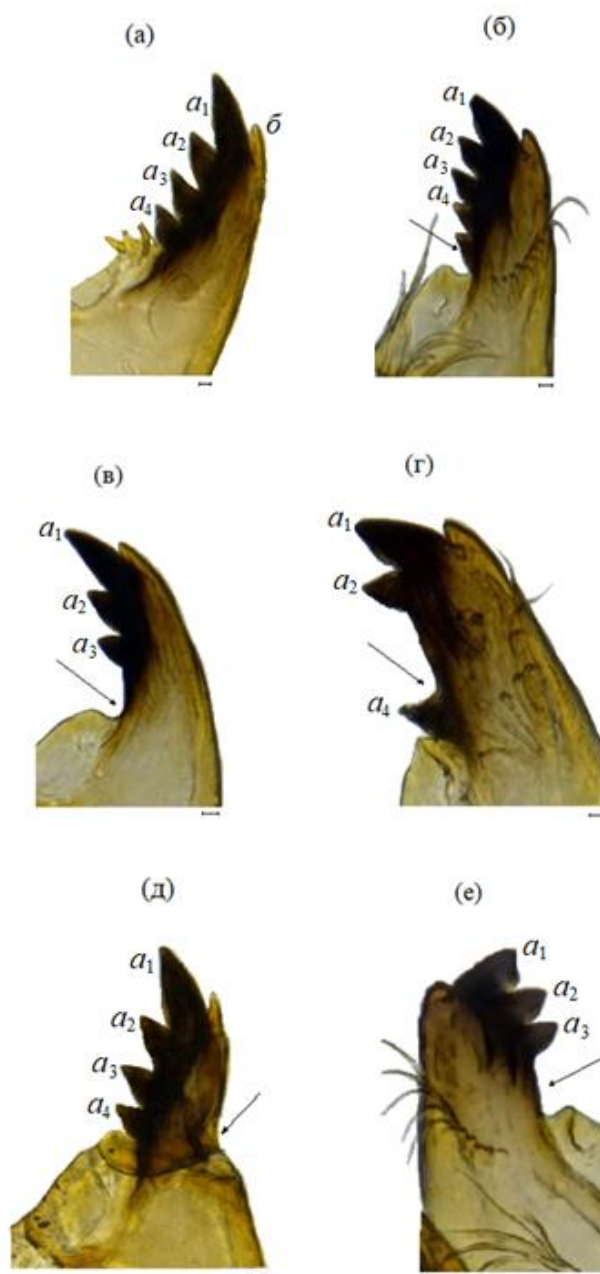


Рис. 16. Мандибулы личинок *Chironomus riparius*: а – нормальное строение, б–е – деформированные мандибулы; a_1 – a_4 – нижние (наружные) пигментированные зубцы, b – верхние (внутренние) непигментированные зубцы.

Морфологические деформации структур ротового аппарата, особенно ментума, личинок семейства Chironomidae считаются индикаторами раннего предупреждения ухудшения состояния ДО (Janssens de Bisthoven, 1998; Ochieng et al., 2008). Оценка фонового уровня деформаций сложный процесс и трудно установить градацию между «легким» и «серьезным (тяжелым)»

токсическим эффектом. Для анализа уровня загрязнения проб разработаны пороговые значения количества деформаций (от общего количества обследованных личинок) (Deckere et al., 2000): критерий 1 → 8%, критерий 2 → 16%, критерий 3 → 32%. Согласно этим критериям пробы ДО, отобранные в 2008 г. на всех плесах, следует отнести к сильнозагрязненным (табл. 23).

Таблица 23. Корреляционная связь содержания химических элементов, гидрологических показателей и биологических параметров *Ch. riparius* при биотестировании донных отложений

Параметр	Гидрологические показатели (коэффициент корреляции по Спирмену, $p < 0.05$)	Концентрации химических элементов (коэффициент корреляции по Спирмену, $p < 0.05$)
гибель (%),	водность ¹ (-0.427), влажность ДО ¹ (0.559), хлорофилл а+феопигменты ² (0.420), $C_{орг}$ ¹ (0.565), частицы ДО диаметром < 0.01 ¹ (0.240), частицы ДО диаметром > 0.01 ¹ (-0.189), содержание O_2 в воде ³ (0.520), температура у дна ³ (-0.601), цветность ³ (0.415), прозрачность ³ (-0.074)	Na (-0.311), Cr (-0.084), Ni (0.150), Cu (-0.068), Zn (-0.205), Cd (0.190), Pb (0.103), Hg (-0.145), Sn (0.391), W (-0.411), U (-0.528)
длина, мм	водность ¹ (-0.403), хлорофилл а+феопигменты ² (0.202), $C_{орг}$ ¹ (0.404), частицы ДО диаметром < 0.01 ¹ (0.026), частицы ДО диаметром > 0.01 ¹ (0.026), цветность ³ (0.105), прозрачность ³ (0.074), температура у дна ³ (-0.414),	Na (-0.325), Mo (-0.565), U (-0.403), Cr (-0.013), Ni (0.094), Cu (-0.052), Zn (-0.105), Cd (0.126), Pb (0.066), Hg (0.023)

Примечание: данные предоставлены: ¹ – В.В. Законновым, ² – Л.Е. Сигаревой и Н.А. Тимофеевой, ³ – А.И. Цветковым.

В остальные даты наблюдений, исследованные ДО по количеству морфологических деформаций структур ротового аппарата личинок хирономид относились к относительно загрязненным.

Преобладание деформированных антенн в общем количестве аномальных структур ротового аппарата личинок и высокие значения ISAD, установленные в данном исследовании, могут служить основанием для предположения, что ТМ влияют на наблюдаемый тератогенный эффект.

Выявлены зависимости биологических параметров, используемых при биотестировании личинок хирономид, от некоторых веществ и физико-химических свойств ДО Рыбинского водохранилища (табл. 23).

Выявлена значимая корреляционная связь гибели личинок комара *Ch. riparius* с содержанием в ДО химических элементов: Na, Cd, Sn, $\Sigma P3Э$, W, U, с гидрологическими характеристиками водоема: водностью, температурой и содержанием кислорода у дна, а также с характеристиками ДО: влажностью, содержанием осадочных пигментов, с долей частиц диаметром менее 0.01 мм и содержанием органического вещества.

Линейные размеры личинок хирономид значимо зависели от содержания в ДО Na (-0.325), Mo (-0.565), U (-0.403), а также от водности, цветности и температуры у дна в местах отбора ДО (табл. 24).

Таблица 24. Корреляционная связь содержанием химических элементов и морфологических параметров *Chironomus riparius* при биотестировании донных отложений Рыбинского водохранилища

Параметр	Концентрации химических элементов (коэффициент корреляции по Спирмену, $p < 0.5$)
ISAD	Cr (-0.151), Ni (-0.118), Cu (-0.195), Zn (-0.195), Cd (-0.184), Pb (-0.195), Hg (0.069), Ge (-0.609)
ISMMD	Cr (0.149), Ni (0.023), Cu (0.092), Zn (0.172), Cd (0.207), Pb (0.126), Hg (-0.137), Ce (-0.394), U (-0.379) 3-ХБ (0.280), 4-ХБ (0.254), 5-ХБ (0.404), 6-ХБ (0.348)
Доля личинок 4 возраста, %	Mn (0.537), Sm (0.388), Eu (0.396), Gd (0.380), Dy (0.406), Ho (0.387)
Доля деформированных сильнохитинизированных структур (ментум, мандибулы) в общем числе деформаций	3-ХБ (0.588), 4-ХБ (0.596), 5-ХБ (0.611), 6-ХБ (0.427), Ce (-0.403)

Отмечены достоверные корреляционные зависимости изменения размеров тела личинок хирономид от содержания растительных пигментов, которое можно рассматривать как остаточное количество новообразованного

органического вещества в ДО. Подобные зависимости в водохранилищах р. Волги отмечались нами и ранее (Томилина и др., 2018b).

Более перспективным в качестве показателей загрязнения ДО представляется использование физиологических (изменение линейных размеров), а тем более морфологических отклонений от нормы (мальформации структур ротового аппарата) (Томилина и др., 2022), т.к. этому предшествуют определенные биохимические процессы, которые являются первопричиной изменения.

Высокие значения ISAD в данном исследовании могут служить основанием для предположения, что ТМ влияют на наблюдаемый тератогенный эффект. Корреляционные зависимости доли деформированных личинок от содержания тяжелых металлов в ДО (табл. 24) служат косвенным подтверждением этого.

Значения индексов ISAD и ISMMD значимо не зависели от содержания ТМ в ДО Рыбинского водохранилища. В.А. Экспериментально показано, что при воздействии на личинок *Ch. riparius* хлоридом ртути наибольший процент деформаций от общего числа исследованных структур приходился на долю антенн (Gremyatchikh et al., 2009). Палеолимнологические исследования головных капсул хирономид губы Монче (оз. Имандра), принимающей стоки горно-металлургического комбината «Североникель», свидетельствовали о генетически наследуемых нарушениях в развитии особей в слое 0-4 см, вызванных техногенным загрязнением (Ильяшук и др., 2002).

Доля деформированных сильнохитинизированных структур зависела от содержания в ДО различных конгенов ПХБ (табл. 24). Наиболее высокие уровни загрязнения наблюдаются в Шекснинском плесе в черте г. Череповец, а в остальной части водохранилища они находятся в фоновых количествах (Структура и функционирование ..., 2018). Среди СОЗ количественно преобладают ПХБ. СОЗ аккумулируются в организмах гидробионтов в более высоких концентрациях, чем ионы ТМ, накоплению которых препятствуют

различные адаптивные биохимические механизмы, переводящие их в неактивную форму (Canfield et al., 1994). Можно предположить, что и негативное действие СОЗ будет более сильным, что приводит к патоморфологическим изменениям “устойчивых” жестких структур ротового аппарата личинок. Подтверждением этому служит увеличение уродств ментума и мандибул при биотестировании грунтов природных водоемов, подвергающихся длительному действию промышленных и сельскохозяйственных стоков в настоящем исследовании и ранее (Tomilina et al., 2011) и в экспериментах с дозированным внесением органических токсикантов (Гребенюк, Томилина, 2006). Зависимость индекса ISMMD (показатель, отражающий уровень воздействия органических загрязняющих веществ на личинок хирономид) от содержания конгенов ПХБ подтверждает данное заключение. Т.е. органические загрязняющие вещества (хлор- и фосфорсодержащие) сильнее неорганических действуют на морфогенез животных, приводя к аномальным изменениям “устойчивых” сильнохитинизированных структур и вызывая необычные формы патоморфологических отклонений.

В качестве дополнительного статистического анализа нами была предпринята попытка выявить наиболее важные элементы в составе ДО, а также определить интервалы их концентраций, обеспечивающих оптимальный рост личинок. Расчёты были основаны на результатах биотестирования (линейных размеров личинок хирономид) и данных по содержанию концентраций общих форм химических элементов в ДО водохранилищ Волжского каскада (Томилина и др., 2018а).

Результаты нашего исследования (Gareeva et al., 2019) подтверждают, что в изменении роста личинок, как и в экспериментальных условиях (Shobanov, 2001), большую роль играют элементы I и II групп таблицы Д. И. Менделеева. Так для «очень хорошего» роста личинок желательно содержание общих форм макроэлементов I и II групп таблицы Д. И. Менделеева в донных

отложениях Na от 59 мкг/г до 145 мкг/г, K от 117 мкг/г до 3073 мкг/г, Ca от 1511 мкг/г до 4332 мкг/г и Mg от 1356 мкг/г до 3974 мкг/г. Литературные данные свидетельствуют, что присутствие в ДО тяжёлых металлов замедляет рост личинок хирономид (Виноградов, Шобанов, 1990; Томилина, Гапеева, 2000). В нашем исследовании показано, что Ba, Tl и некоторые ТМ замедляют рост личинок хирономид (Gareeva et al., 2019).

Гидробионты постоянно поддерживают во внутренней среде осмотическое давление, концентрацию минеральных веществ и pH, значительно отличающихся от этих показателей в пресной воде. Исследования распределения видов рода *Chironomus* в водоёмах с различным гидрологическим режимом показали их высокую избирательность по отношению к содержанию в воде ионов Na, K, Ca и Mg (Виноградов, Шобанов, 1990).

Таким образом, результаты корреляционного анализа показали, что ни CO₂, ни ТМ, за редким исключением, не оказывали прямого воздействия на биологические параметры *Ch. riparius* (табл. 23, 24). Известно, что токсический эффект и абсолютное общее содержание ТМ в воде и ДО коррелируют довольно редко, т.к. ТМ находятся в нескольких формах (ионизированной, связанной с лигандами, коллоидной), биодоступность которых для гидробионтов различна (Campbell, Stokes, 1985).

Полученные данные доказывают целесообразность проведения комплексного мониторинга водных объектов, основывающегося как на физико-химических, так и на биологических методах оценки качества воды и ДО.

Заключение к главе

Токсичность воды и ДО по акватории Рыбинского водохранилища неравномерна. Выявлена тенденция к незначительному улучшению качества токсичности воды и ее стабильный уровень – для донных отложений по многолетним данным биотестирования. Шекснинский плес водохранилища

по-прежнему остается наиболее загрязненным участком, несмотря на существенное снижение антропогенной нагрузки со стороны Череповецкого промышленного комплекса.

Экспериментально подтверждено тератогенное действие ДО Рыбинского водохранилища на возникновение патоморфологических изменений структур ротового аппарата личинок *Ch. riparius*. Максимальная доля личинок с мальформациями отмечена при биотестировании ДО Моложского плеса. Изменения регистрировали для всех структур ротового аппарата личинок хирономид. Большая часть деформаций приходилась на антенны (29.6–71.1%). Общие формы тяжелых металлов в ДО Рыбинского водохранилища не оказывали значимого влияния на частоту возникновения морфологических деформации (антенны, ментум, мандибулы) личинок хирономид.

Результаты корреляционного анализа показали, что концентрации в воде таких элементов, как Al, Fe, Ni, Cu, Co, Zn, Mo, Cd и РЗЭ влияли на гибель ветвистоусого рачка *C. affinis* и его репродуктивные показатели. Анализ избыточности выявил, а кластерный анализ подтвердил, сильную зависимость показателей смертности от некоторых химических элементов, тогда как показатель среднего количества молодежи, отрожденной одной самкой, скорее связан с результатами биотестирования, а среднее число пометов на одну самку не связано ни с химическим составом, ни с результатами биотестирования.

Выявлены значимые корреляционные связи гибели личинок комара *Ch. riparius* и изменения линейных размеров от физико-химических характеристик грунта и содержания металлов, редкоземельных элементов, а также содержания осадочных пигментов и органического вещества в донных отложениях. Результаты исследования показали, что в изменении роста личинок большую роль играют элементы I и II групп таблицы Д. И. Менделеева, а присутствие металлов, таких как Ba, Tl и некоторых других

замедляют их рост. Для «очень хорошего» роста личинок хирономид определен желательный диапазон содержания общих форм макроэлементов Na, K, Ca и Mg в донных отложениях.

ГЛАВА 5. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В МЫШЦАХ ЛЕЩА *ABRAMIS BRAMA*

5.1. Содержание ртути в мышцах леща

Изучение содержания Hg в мышцах леща Рыбинского водохранилища проводилось и ранее (табл. 25). Полученные нами данные в целом сопоставимы с результатами других исследователей, за исключением значений, приведённых в работе Т.И. Моисеенко с соавторами (Моисеенко и др., 2005), где концентрации ртути были в 15 раз ниже. К возможным причинам таких расхождений можно отнести: различия в сетке станций лова, количество исследованных особей, а также использование разных методик определения содержания Hg.

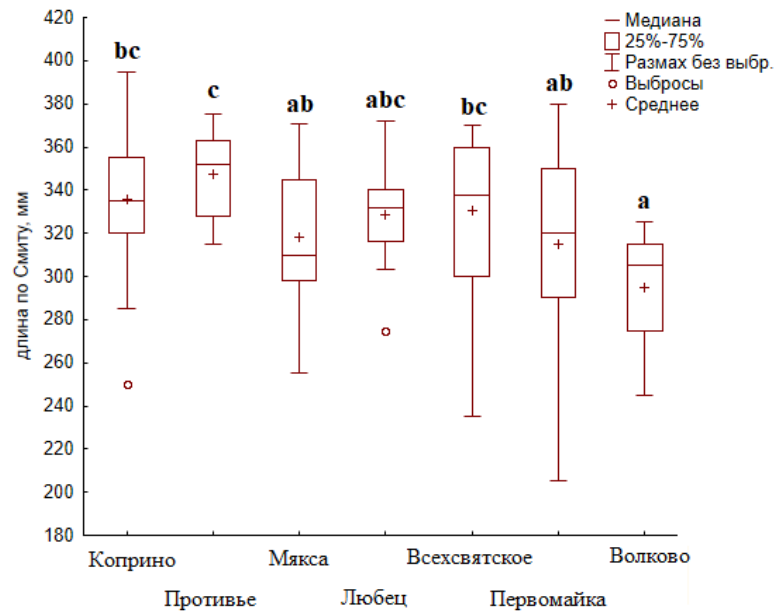
Таблица. 25. Содержание Hg в мышцах леща Рыбинского водохранилища по данным разных авторов

Водный объект	Содержание Hg, мкг/г сухой массы	Источник
Рыбинское водохранилище	<u>0.31±0.03</u> 0.13–0.74	наши данные
	<i>0.20±0.05</i>	Степанова, Комов, 1997
	<u>0.41±0.03</u> 0.34–0.49	Тютин и др., 2019
Верхнее течение Волги	<u>0.02±0.01</u> <0.01–0.04	Моисеенко и др., 2005
Волжские водохранилища*	<u>0.23</u> 0.15–0.47	Горбунов и др., 2018

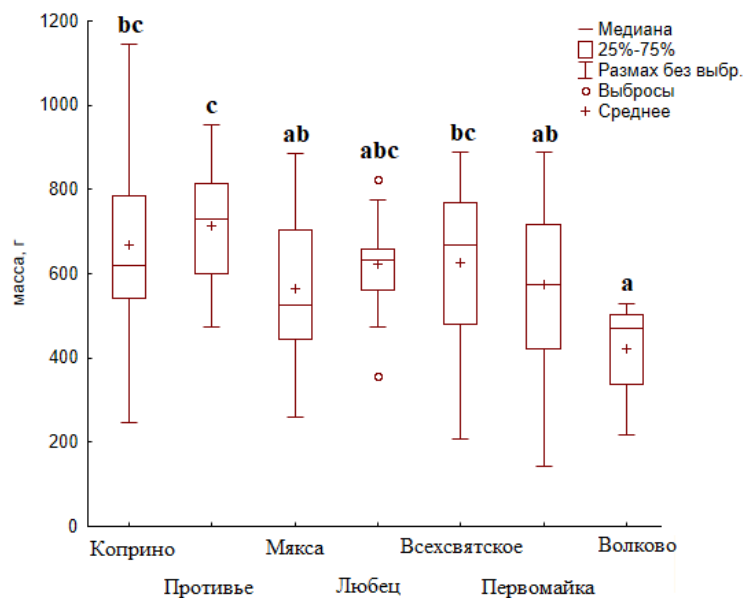
Примечание: числитель – среднее значение ± ошибка среднего; знаменатель – минимум-максимум; «–»– нет данных; *курсив*– для удобства сравнения данные, приведенные в источнике для сырой массы переведены в содержание ртути для сухой массы согласно формуле: $Hg_{\text{сухая}}=5 \cdot Hg_{\text{сырая}}$. *В статье А.В. Горбунова с соавторами приводится среднее содержание Hg в мышцах леща Волжских водохранилищ включая дельту р. Волга

Длина проанализированных особей леща Рыбинского водохранилища варьировала в пределах 205-395 мм, составляя в среднем 329 ± 3 мм; длина до конца чешуйного покрова – 185-365 (302 ± 3) мм; масса тела – 142-1145

(623±18) г. (табл. 26). Минимальные значения длины и массы тела за период исследования (2016 и 2019 гг.) зафиксированы для лещей, выловленных на ст. Волково, максимальные – ст. Противье (рис. 7). В анализируемой выборке средний возраст особей составил 7+ и находился в интервале 4+ – 10+ лет (рис. 8).



(a)



(б)

Рис. 7. Усредненные значения длины по Смиуту (a) и массы тела (b) леща по станциям Рыбинского водохранилища.

Примечание: a, b, c – буквенные индексы статистически значимых различий при ≤ 0.05 .

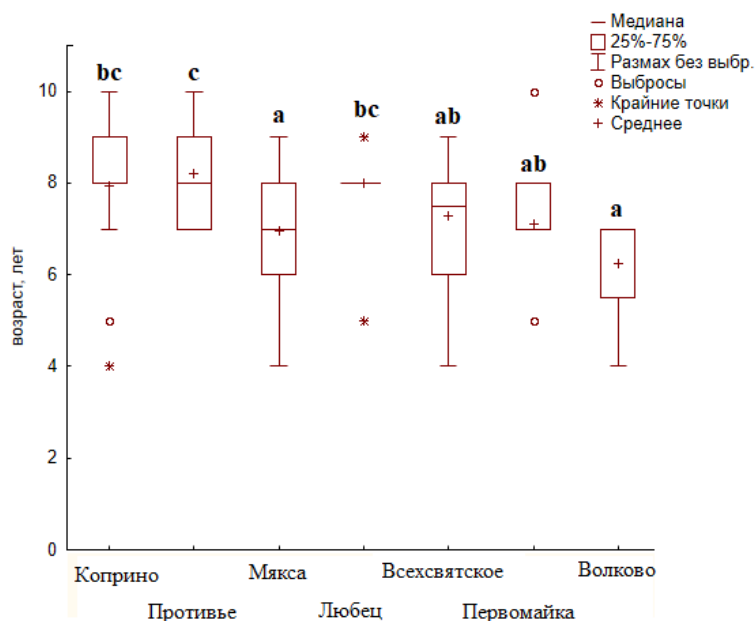


Рис. 8. Усредненные значения возраста леща по станциям Рыбинского водохранилища.

Примечание: a, b, c – буквенные индексы статистически значимых различий при ≤ 0.05 .

Содержание Hg в мышцах леща на станциях вылова было не равномерным (табл. 26). В 2016 г. минимальные концентрации металла в мышцах зарегистрированы на ст. Всехсвятское и Любец, максимальные – ст. Противье. В 2019 г. максимальные концентрации ртути также зафиксированы на ст. Противье, минимальные – ст. Мякса. Значимых различий содержания Hg в выборках леща в исследованный период не обнаружено, за исключением ст. Всехсвятское, где содержание Hg в мышцах осенью 2019 г. было в 1.6 раза выше по сравнению с летом 2016 г. (рис. 19).

Рыбинское водохранилище – крупное водохранилище Верхневолжского каскада, в котором условия обитания леща в разных плесах различаются по гидрологическим, гидрохимическим показателям, составу и численности представителей разных трофических групп биологических сообществ, их распределению по акватории (Литвинов, 2000; Экологические проблемы ..., 2001; Лазарева, 2010). Плесы водохранилища в различной степени подвержены

Таблица. 26. Морфологические параметры леща и содержание Hg в мышцах и ДО станций Рыбинского водохранилища

№	Станция	n	Hg мышцы. мкг/г сухой массы	Hg ДО. мкг/г сухой массы	Длина по Смигу. мм	Длина. мм	Масса. г	Масса порки. г	Возраст. лет
2016 (август)									
1	Коприно	10	0.32±0.05 ^b	0.16	339.0±4.5 ^{ab}	312.2±4.0 ^{ab}	664.7±31.1 ^{ab}	593.6±28.1 ^{ab}	8.4±0.2
2	Противье	9	0.58±0.04 ^c	0.04	351.0±3.5 ^b	323.8±4.0 ^b	751.8±27.1 ^b	670.3±24.5 ^b	8.6±0.2
4	Всехсвятское	10	0.20±0.02 ^a	0.10	352.7±4.4 ^b	323.5±4.2 ^b	750.9±31.1 ^b	664.1±25.3 ^b	8.4±0.2
6	Мякса	4	0.25±0.03 ^{ab}	0.16	342.3±14.0 ^{ab}	313.0±12.4 ^{ab}	690.3±95.1 ^{ab}	615.3±77.8 ^{ab}	8.3±0.5
7	Любец	10	0.21±0.02 ^a	0.16	327.7±5.9 ^a	302.1±4.7 ^a	616.3±29.5 ^a	555.3±26.1 ^a	8.1±0.1
2019 (октябрь)									
1	Коприно	7	0.38±0.05 ^{ab}	0.27	330.7±20.4 ^{ab}	303.3±19.3 ^{ab}	671.1±133.5 ^{ab}	553.3±101.3 ^{ab}	7.3±0.9 ^{ab}
2	Противье	10	0.58±0.08 ^c	0.06	343.5±7.2 ^b	315.7±6.8 ^b	680.9±58.6 ^b	606.1±50.5 ^b	7.9±0.3 ^b
3	Первомайка	10	0.41±0.03 ^b	0.02	314.7±15.7 ^{ab}	288.7±14.8 ^{ab}	573.3±74.1 ^{ab}	506.5±63.8 ^{ab}	7.1±0.5 ^{ab}
4	Всехсвятское	14	0.32±0.02 ^{ab}	0.04	314.6±10.2 ^{ab}	288.1±9.2 ^{ab}	536.6±49.7 ^{ab}	478.4±43.5 ^{ab}	6.5±0.3 ^b
5	Волково	4	0.38±0.07 ^{ab}	0.16	295.0±17.3 ^a	268.8±16.6 ^a	421.0±69.8 ^a	381.8±63.5 ^a	6.3±0.8 ^{ab}
6	Мякса	17	0.30±0.03 ^a	0.20	312.8±7.2 ^a	287.8±6.7 ^{ab}	536.1±39.2 ^{ab}	471.4±32.8 ^{ab}	6.6±0.3 ^b
7	Любец	4	0.27±0.04 ^{ab}	0.21	331.8±19.4 ^{ab}	308.0±18.1 ^{ab}	637.8±97.9 ^{ab}	563.8±84.4 ^{ab}	7.8±0.9 ^{ab}
среднее									
1	Коприно	17	0.34±0.03 ^{bc}	0.20 ^d	335.6±8.5 ^{bc}	308.5±8.0 ^{bc}	667.4±55.4 ^{bc}	577.0±43.3 ^{bc}	7.9±0.4 ^{bc}
2	Противье	19	0.58±0.05 ^d	0.05 ^b	347.1±4.1 ^c	319.5±4.1 ^c	714.5±33.6 ^c	636.5±29.2 ^b	8.2±0.2 ^c
3	Первомайка	10	0.41±0.03 ^c	0.02 ^a	314.7±15.7 ^{ab}	288.7±14.8 ^{ab}	573.3±74.1 ^{ab}	506.5±63.8 ^{ab}	7.1±0.5 ^{ab}
4	Всехсвятское	24	0.27±0.02 ^{ab}	0.07 ^b	330.5±7.3 ^{bc}	302.9±6.7 ^{bc}	625.9±38.2 ^{bc}	555.8±33.1 ^{bc}	7.3±0.3 ^{ab}
5	Волково	4	0.38±0.07 ^{bc}	0.16 ^c	295.0±17.3 ^a	268.8±16.6 ^a	421.0±69.8 ^a	381.8±63.5 ^a	6.3±0.8 ^a
6	Мякса	21	0.29±0.02 ^{ab}	0.19 ^{cd}	318.4±6.8 ^{ab}	292.6±6.2 ^{ab}	565.5±37.9 ^{ab}	498.8±32.1 ^{ab}	7.0±0.3 ^a
7	Любец	14	0.23±0.02 ^a	0.18 ^c	328.9±6.5 ^{abc}	303.8±5.7 ^{bc}	622.4±32.7 ^{abc}	557.7±28.4 ^{bc}	8.0±0.3 ^{bc}

Примечание: n – число особей в выборке, ^{a, b, c} – буквенные индексы статистически значимых различий внутри каждого столбца при

≤ 0.05

антропогенной нагрузке (Томилина и др., 2018а; Томилина и др., 2018b; Chuiko et al., 2010).

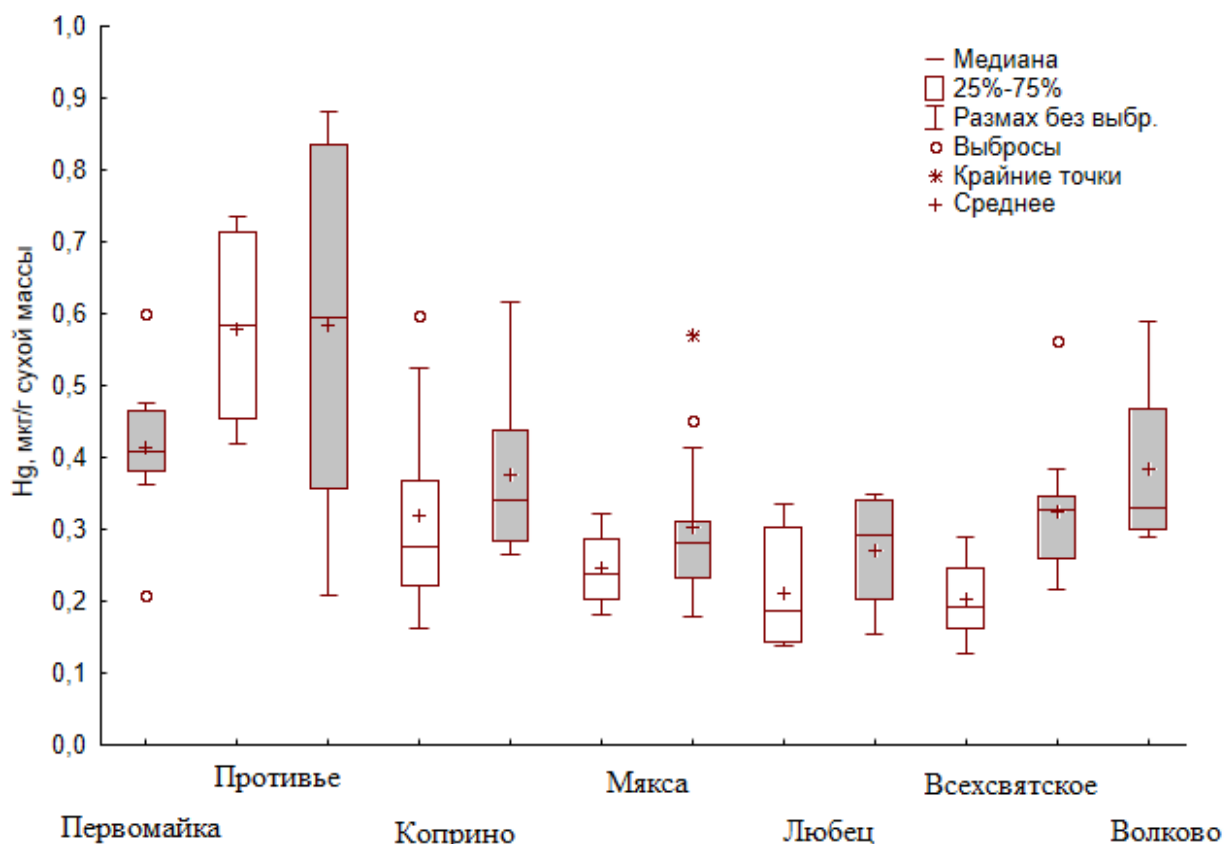


Рис. 19. Содержание Hg в мышцах леща со станций вылова в 2016 (светлые блоки) и 2019 (серые блоки) гг.

Являясь преимущественно пресноводным бентофагом, лещ не совершает больших миграций в пределах речных участков и водохранилищ, что позволяет получить материал с привязкой к конкретным зонам в пределах ареала обитания локальных популяций (Поддубный, 1988).

Анализ содержания Hg в мышцах леща Рыбинского водохранилища выявил значимые различия между выборками рыб по плесам (табл. 27). Независимо от года наблюдения низкие концентрации металла зафиксированы в мышцах леща, выловленного из Шекснинского и Главного плесов, максимальные – Моложского. Схожие закономерности накопления Hg установлены ранее и для мышц окуня *Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758 выловленного в Рыбинском водохранилище (Gremyachikh et al., 2019).

Таблица. 27. Содержание Hg в мышцах леща и ДО плесов Рыбинского водохранилища

станция	n	Hg мышцы мкг/г сухой массы	Hg ДО мкг/кг сухой массы	Длина по Смиту, мм	длина. мм	масса	m порки. г	возраст. лет
2016 (август)								
<i>Моложский</i>	9	0.58±0.04 ^c	0.04	351.0±3.5 ^b	323.8±4.0 ^b	751.8±27.1 ^b	670.3±24.5 ^b	8.6±0.2
<i>Главный</i>	10	0.20±0.02 ^a	0.10	352.7±4.4 ^b	323.5±4.2 ^b	750.9±31.1 ^b	664.1±25.3 ^b	8.4±0.2
<i>Волжский</i>	10	0.32±0.04 ^b	0.16	339.0±4.5 ^{ab}	312.2±4.0 ^{ab}	664.7±31.1 ^{ab}	593.6±28.1 ^{ab}	8.4±0.2
<i>Шекснинский</i>	14	0.22±0.02 ^a	0.16	331.9±5.8 ^a	305.2±4.8 ^a	637.4±33.4 ^a	572.4±28.2 ^a	8.1±0.1
<i>среднее</i>	43	0.31±0.03	0.12	342.4±2.8	315.0±2.5	694.1±17.4	619.2±14.8	8.3±0.1
2019 (октябрь)								
<i>Моложский</i>	19	0.50±0.05 ^b	0.04	329.1±9.0	302.2±8.5	627.1±47.6	556.3±41.2	7.5±0.3 ^b
<i>Главный</i>	18	0.34±0.02 ^a	0.10	310.2±8.8.	283.8±8.1	510.9±42.4	456.9±37.1	6.4±0.3 ^a
<i>Волжский</i>	7	0.38±0.05 ^{ab}	0.27	330.7±20.4	303.3±19.3	671.1±133.5	553.3±101.3	7.3±0.9 ^{ab}
<i>Шекснинский</i>	21	0.30±0.02 ^a	0.21	316.4±6.9	291.6±6.5	555.5±36.7	489.0±31.1	6.9±0.3 ^{ab}
<i>среднее</i>	65	0.38±0.02	0.14	320.1±4.7	293.9±4.4	577.3±26.1	507.5±21.7	7.0±0.2
по всей выборке								
<i>Моложский</i>	29	0.52±0.03	0.04±0.01	335.9±6.5	308.9±6.2	665.8±35.3	591.7±30.8	7.9±0.2
<i>Главный</i>	28	0.29±0.02	0.08±0.01	325.4±7.0	298.0±6.5	596.6±36.5	530.9±31.6	7.1±0.3
<i>Волжский</i>	17	0.34±0.03	0.20±0.01	335.6±8.5	308.5±8.0	667.4±55.4	577.0±43.3	7.9±0.4
<i>Шекснинский</i>	35	0.27±0.02	0.18±0.00	322.6±4.9	297.1±4.4	588.3±26.3	522.3±22.6	7.4±0.2
<i>среднее</i>	109	0.35±0.02	0.12±0.01	328.9±3.2	302.2±3.0	623.4±18.0	551.5±15.3	7.5±0.1

Примечание: n – число особей в выборке, ^{a, b, c} – буквенные индексы статистически значимых различий внутри каждого столбца при ≤ 0.05

Значимые различия между годами исследований отмечены лишь для Главного плеса водохранилища: разница составила 1.7 раза (рис. 20).

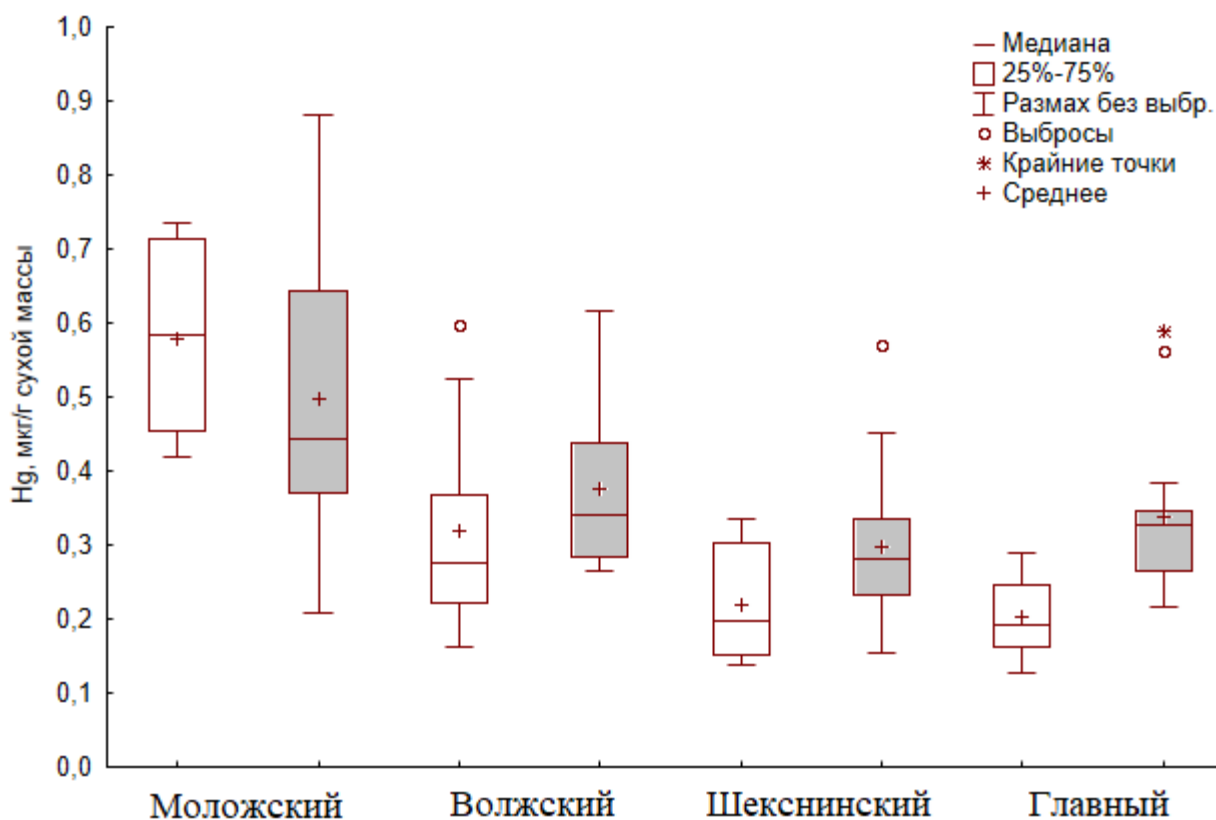


Рис. 20. Содержание Hg в мышцах леща плесов Рыбинского водохранилища в 2016 (светлые блоки) и 2019 (серые блоки) гг.

Размеры и возраст рыб в значительной степени определяют содержание в них Hg (Wiener et al., 2002). В отличие от других микроэлементов, накопление Hg в организме связано положительно с длиной и массой рыб (Chen, Folt, 2005; Dang, Wang, 2012). В нашем исследовании значимых связей содержания металла в мышцах леща Рыбинского водохранилища с его размером, массой и возрастом не обнаружено (табл. 28). Схожие закономерности обнаружены в исследованиях А.В. Горбунова с соавторами (Горбунов и др., 2018) на том же волжском леще. Для речного окуня Рыбинского водохранилища отмечены положительные корреляционные связи содержания ртути с его массой ($r_s = 0.96$, $p < 0.05$) (Gremyachikh et al., 2019).

Известно, что лещ в Рыбинском водохранилище представляет собой единую популяцию, состоящую из локальных стад (группировок)

(Поддубный, 1988). Они различаются масштабами миграции в процессе нереста и нагульного периода, и делятся на оседлых особей и мобильных, перемещающихся в поисках пищи на большие расстояния (Рыбы Рыбинского ..., 2015).

Таблица. 28. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания Hg в мышцах леща с его морфометрическими параметрами

Плес	Длина по Смигу	Длина	Масса общая	Масса порки	Возраст
По всему водохранилищу	0.092	0.082	0.071	0.070	0.002

Б.А. Флёрв (1990) ранее отмечал, что осенью лещ может приходить на зимовку из незагрязненных районов Рыбинского водохранилища в Шекснинский плес. Таким образом, из-за миграции лещей в течение года в одной выборке могут находиться как особи, обитающие в загрязненных районах, так и мигрировавшие туда из более чистых мест.

Значимых различий содержания ртути в мышцах леща по полу не установлено (рис. 21).

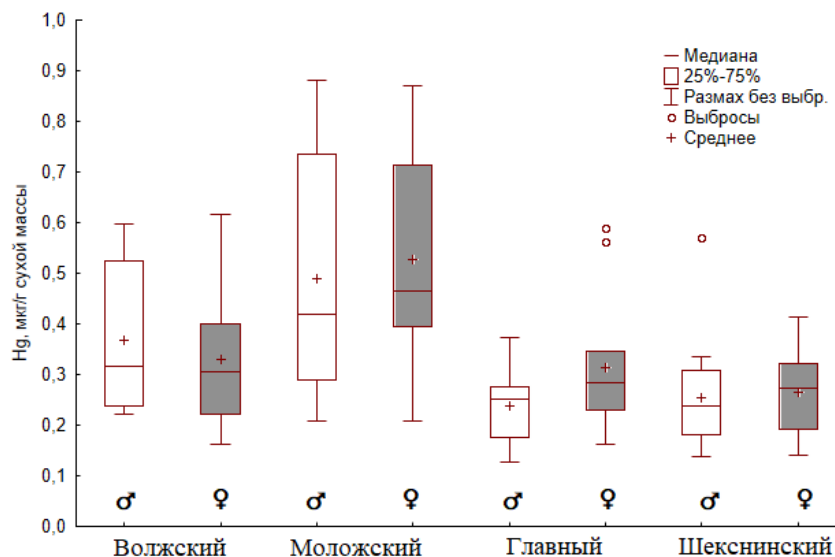


Рис. 21. Содержание ртути в мышцах леща в зависимости от половой принадлежности.

5.2. Факторы, определяющие содержание ртути в мышцах леща Рыбинского водохранилища

Общее количество Hg в экосистеме не является определяющим фактором для возникновения ртутного загрязнения. Вовлечение Hg в биотический круговорот определяется, в основном, миграцией ее элементарноорганических форм. Поэтому эффективность вовлечения металла в трофическую передачу будет зависеть от физико-химических параметров абиотических компонентов водных экосистем (вода, взвешенное вещество, донные отложения), совокупности процессов, происходящих в них, способствующих (де-)метилированию ртути (Ullrich et al., 2007).

Известно, что ртуть метилируется в определенных количествах в ДО водоемов, водной толще, а также в кишечном тракте и коже рыб. В модельных экспериментах показано, что скорость образования наиболее токсичного соединения металла – метилртути – слабо зависит от общего количества ртути, присутствующей в среде (Bisogni, Lawrence, 1975). Ряд авторов придерживается мнения, что основным источником метилртути в водной экосистеме служат ДО (Lindqvist et al., 1991). Другие полагают, что более важную роль играет метилирование ртути в водных слоях, т.к. объем воды, как правило, намного больше объема приповерхностных отложений (Безель и др., 1983). Максимальные концентрации Hg в ДО Рыбинского водохранилища на станциях вылова леща отмечены нами в Шекснинском плесе, минимальные – Моложском (табл. 27).

Содержание металла в рыбе редко статистически значимо коррелирует с его содержанием в ДО (Сухенко, 1995). У леща Рыбинского водохранилища отмечена значимая отрицательная связь между содержанием Hg в мышцах и ДО мест обитания ($r_s = -0.293$) а для окуня – значимая положительная (0.95 при $p < 0.047$) (Gremyashikh et al., 2019). Причина данных различий – особенности питания и миграций рыб. На примере бессточных нейтральных и кислотных озер различной типологии на территории Дарвинского государственного

природного биосферного заповедника (Вологодская область) показана отрицательная зависимость концентраций Hg в мышцах рыб от ее содержания в ДО. При этом максимально высокие концентрации металла в ДО были характерны для нейтральных озер, а в мышцах рыб – кислотных (Степанова, Комов, 2004).

Источником метильных групп могут быть присутствующие в воде и ДО органические вещества, которые разрушаются микроорганизмами до простых молекул, частиц, и становятся субстратом для других групп бактерий: метанобразующих и метанооксиляющих. Образование метильных производных металла может идти несколькими путями, при этом важную роль играют микробиологическая активность и концентрация биодоступной ртути (в большей степени, чем совокупность общей ртути), а также такие параметры, как температура, рН, минерализация и окислительно-восстановительный потенциал среды, содержание органического вещества (Ullrich et al., 2007).

Отрицательные связи обнаружены между содержанием Hg в мышцах леща и долей мелкодисперсных частиц и органического вещества в ДО (табл. 29).

Растворенное органическое вещество образует комплексные соединения с металлами, переводя их из токсичной для рыб формы в нетоксичную. Отмечено, что обилие органического вещества способствует бионакоплению ртути как в экосистеме кислотных озер в целом, так и в мышечной ткани рыб – конечном звене трофической цепи (Степанова, Комов, 1996; 1997). По данным А.А. Остапени с соавторами (Остапеня и др., 1975) в Волге и ее водохранилищах около 70% органического вещества взвеси составляет детрит.

Слабые положительные связи отмечены с гидрофизическими параметрами: скоростью течения, цветностью и прозрачностью (табл. 29). На примере водохранилищ Финляндии показано, что низкие значения содержания Hg в рыбе связаны с относительно высокими значениями рН, а

также с большой мутностью воды (Verta et al., 1986). В то время как наличие заболоченных территорий на водосборе, гумифицированность вод с низкими значениями рН ускоряет процесс накопления ртути в рыбе (Greenfield et al., 2001; Moiseenko, Gashkina, 2016). Это подтверждает справедливость предположения о том, что наличие заболоченных территорий на водосборах озер ускоряет процесс накопления ртути в рыбе (Greenfield et al., 2001). Также показана положительная тенденция повышения содержания металла в мышцах окуня, выловленного в Куйбышевском водохранилище, с увеличением скорости течения воды ($r_s=0.85$) (Тележникова и др., 2020).

Таблица. 29. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания Hg в донных отложениях и мышцах леща с некоторыми характеристиками места вылова

Параметр	Донные отложения	Мышцы леща
содержание хлорофилла в воде ¹ (10.1–28.5 мкг/л)	0.768	-0.411
частицы ДО размером $> 0.01^2$ (2.1–93.7 %)	-0.574	-0.025
частицы ДО размером $< 0.01^2$ (0.9–41.8)	0.531	-0.227
органическое вещество ² (1.9–38.9%)	0.190	-0.492
хлорофилл+феопигменты донных отложений ³ (9.2–275.6 мкг/г сухого грунта)	0.443	-0.430
E_{480}/E_{665}^3 (2.04–2.70)	0.012	0.809
скорость течения ⁴ (0.1–0.89 м/с)	0.328	0.260
прозрачность ⁴ (80–170 см)	-0.058	0.202
цветность ⁴ (40–240 град.)	-0.251	0.357

Примечание: полужирным выделены значимые различия, (коэффициент корреляции Спирмена (r_s) при $p \leq 0.05$), E_{480}/E_{665} – соотношение желтых и зеленых пигментов. В скобках указан размах параметра. Данные предоставлены ²В.В.Законновым, ²Л.Е. Сигаревой и Н.А. Тимофеевой; ⁴ А.И. Цветковым.

Корреляционный анализ показал, что содержание Hg в мышцах леща Рыбинского водохранилища положительно связано с соотношением желтых и зеленых пигментов в ДО, и отрицательно – с содержанием хлорофилла в воде и хлорофилла и феопигментов в ДО (табл. 29).

Признано, что низшие трофические уровни играют основную роль в биоаккумуляции ртути, так как высокий коэффициент биоконцентрации наблюдается в системе вода-фитопланктон (Сухенко, 1995). В крупных озерах и водохранилищах, в том числе и водохранилищах р. Волги, водоросли планктона продуцируют основной фонд автохтонного ОВ, выполняя индикаторную и средообразующую функции (Минеева, 2009). При этом автохтонное ОВ связано с интенсивным развитием диатомовых водорослей. Биомасса фитопланктона в десятки и более раз превышает биомассы других трофических уровней. Первичная продукция водоемов в значительной степени определяется этим компонентом экосистемы, поэтому можно считать, что именно фитопланктон является ключевым в распределении и трансформации ртути в водоеме и в значительной степени определяет судьбу остальных компонентов системы. Увеличение биомассы водорослей в результате эвтрофирования приводит к менее интенсивному накоплению ртути в рыбе. И, наоборот, при низких уровнях первичной продукции фитопланктона, накопление ртути в рыбе усиливается (Безель и др., 1983).

Ртуть обладает высоким сродством к функциональным группам белков – SH, NH₂, -COOH, -OH, прочно связываясь в организме гидробионтов. Для метилированных форм ртути отмечена большая растворимость в жирах и их легкое проникновение через клеточные барьеры (Кочарян и др., 1989). Анализ содержания ртути в мышцах леща с их биохимическими показателями не выявил значимых связей (табл. 30).

Объем поступления Hg в водоем – важный, но не единственный фактор, определяющий ее накопление в мышцах рыб. В настоящее время установлено, что основным источником поступления ртути в организм рыб является пища,

а не водная среда (Hall et al., 1997). Поэтому накопление ртути в тканях рыб зависит от их рациона питания и положения в пищевой цепи. Рыба, обитающая в водоемах, поглощает метилртуть как непосредственно из воды в процессе дыхания через жабры (на этот процесс влияет химический состав воды), так и из пищи (эффективность этого канала зависит от пищевого поведения данного вида и особенностей протекания метаболических процессов) (Неску, 1991). По-видимому, в обычных условиях природных водоемов преобладает второй канал, обеспечивая до 90% поступления ртути в организм рыб (Bloom, 1991; Harris, Snodgrass, 1993).

Таблица. 30. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания ртути в мышцах леща с их биохимическими показателями

Показатель*	Вода	Сухое вещество	Липиды	Белок	Зола	Углеводы
Hg, мышцы	-0.276	0.276	0.226	0.484	0.147	0.226

Примечание: * – согласно Паюта, 2021

Содержание ртути в гидробионтах напрямую связано с их пищевой избирательностью, а также с биотопами, в которых они обитают. Процессы сорбции-десорбции металла на взвешенном веществе (детрит, планктон) и аккумуляции его планктоном в значительной степени определяют распределение ртути по абиотическим составляющим пресноводных экосистем (вода, ДО), а также ее миграцию внутри и между ними (Мур, Рамамурти, 1987). Поскольку ртуть интенсивно мигрирует по трофическим сетям, особенности структуры сообществ гидробионтов в экосистемах могут существенно влиять на интенсивность ее накопления в консументах. Наличие значительных вариаций в соотношении численности и биомассы продуцентов и консументов Рыбинского водохранилища позволило определить степень влияния биотических факторов на процессы накопления ртути в мышцах леща.

Анализ содержания Hg в мышцах леща выявил значимые отрицательные связи с численностью зоопланктона, за исключением кладоцер (табл. 31)

Таблица 31. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания Hg в мышцах леща с биомассой и численностью зоопланктона*

Hg, мкг/г сухой массы	Биомасса	Численность			
		Общая	Rotifera	Cladocera	Copepoda
мышцы	-0.216	-0.686	-0.686	-0.330	-0.686

Примечание: полужирным выделены значимые различия, (коэффициент корреляции Спирмена (r_s) при $p \leq 0.05$); * – по Лазарева, 2010.

В то время как корреляционный анализ между содержанием ртути в мышцах леща и структурой макрозообентоса выявил значимую связь лишь с его численностью, для остальных характеристик связи оказались не достоверными (табл. 32).

Таблица. 32. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) накопления ртути в мышцах леща с некоторыми параметрами структуры макрозообентоса

Параметр	Hg мышцы
Численность макрозообентоса	0.778
Биомасса макрозообентоса	0.176
Биомасса без моллюсков	0.527
Доля хирономид от общей численности	-0.226
Доля олигохет от общей численности	0.226
Доля хирономид от общей биомассы	-0.140
Доля олигохет от общей биомассы	-0.075
Доля хирономид от общей биомассы без моллюсков	-0.376
Доля олигохет от общей биомассы без моллюсков	0.310

Примечание: полужирным выделены значимые различия, (коэффициент корреляции Спирмена (r_s) при $p \leq 0.05$).

Основные группы донного населения Рыбинского водохранилища представлены моллюсками, олигохетами и личинками хирономид, на долю которых приходится 82% общего фаунистического списка. В среднем

олигохеты и хирономиды суммарно формируют $94\pm 2\%$ численности и $75\pm 14\%$ биомассы зообентоса (Перова, 2012).

В возрасте 2–3 лет молодь леща начинает перемещаться в открытые участки водохранилищ и переходит на питание донными беспозвоночными: олигохетами, личинками хирономид, дрейссеной. Выдвижной рот позволяет лещу перекапывать грунт и добывать пищу с глубины до 10 см. Изредка, во время массового вылета водных насекомых, он может кормиться ими у поверхности воды. Крупный лещ способен поедать рыбную молодь. Наиболее интенсивно лещ питается в летние месяцы (Экологические проблемы ..., 2001).

В пищевом спектре леща Рыбинского водохранилища наиболее широко представлены хирономиды, моллюски и олигохеты (Shcherbina G.K., 2021), соответствуя распределению основных групп макрозообентоса в донных сообществах (Житенева, 1980). Доказано, что при благоприятных условиях в конце нагульного периода леща хирономиды и олигохеты должны присутствовать в его рационе примерно в равном количестве (Житенева, 1980). Паюта с соавторами (Паюта и др., 2019) предполагают, что хроническое загрязнение Шекснинского плёса привело к качественному изменению состава макрозообентоса в этой части Рыбинского водохранилища, а именно увеличились количественные показатели развития хирономид, составляющие основу пищевого рациона леща. Отмечено, что в течение всего вегетационного периода максимальное потребление хирономид происходит осенью, причем, основным кормовым объектом служат личинки и куколки мотыля *Chironomus f. l. plumosus* (Житенева, 1980).

Анализ пищевого спектра, на основе данных содержания основных групп макрозообентоса в кишечнике леща, выявил значимые связи содержания Hg в мышцах леща лишь с частным индексом потребления хирономид (восстановленной массе пищевого комка к массе тела индивидуальной особи) (табл. 33). В связи с тем, что в Рыбинском

водохранилище на личинок хирономид приходится максимальная доля потребления лещом, в целом значимо возрастает общий индекс потребления (восстановленная масса пищевого комка к массе тела всех исследованных особей, с пищевым комком).

Таблица. 33. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) накопления ртути в мышцах леща с содержанием пищевого комка

Параметр	Hg мышцы
ЧИП хирономид	0.642
ЧИП моллюсков	-0.439
ЧИП олигохет	-0.319
ОИП	0.642

Примечание: ЧИП – частный индекс потребления, ОИП – общий индекс потребления, полужирным выделены значимые различия, (коэффициент корреляции Спирмена (r_s) при $p \leq 0.05$).

В аспекте рассматриваемой проблемы – накопления рыбами ртути – большое значение имеет аккумуляция металла животными низших трофических уровней, составляющими основу их кормовой базы. У этих животных процессы накопления ртути протекают более интенсивно (Сухенко, 1995).

Водные беспозвоночные аккумулируют меньшие концентрации метилртути, чем рыбы, в основном из-за своего малого размера, короткого жизненного цикла и питания животными более низких трофических уровней (Wong et al., 1997). Анализ содержания Hg в личинках хирономид с мест лова, как одного из основных кормовых объектов леща, не выявил значимых различий на станциях отбора, а также плесов водохранилища, что, скорее всего, связано с малой выборкой (табл. 34).

Значительная часть выпадающих на поверхность водного зеркала соединений ртути оседает со временем в верхнем слое ДО, непосредственном месте обитания личинок хирономид. От того, насколько интенсивное участие принимает данная группа животных в процессах аккумуляции токсического вещества из абиотического и биотического (рыбы и др. организмы,

завершившие свой жизненный цикл) компонентов водной экосистемы, зависят объемы трансформированной ею и переданной последующим трофическим звеньям ртути (Гремячих, 2007). В нашем исследовании выявлена значимая отрицательная связь содержания ртути в личинках хирономид с ее содержанием в донных отложениях ($r_s = -0.474$). Ранее такая же связь была отмечена для зообентоса озер Дарвинского государственного природного биосферного заповедника (Степанова, Комов, 2004). Известно, что организмы зообентоса аккумулируют ртуть не непосредственно из ДО, а в большей степени через промежуточное бактериальное звено, переводящее ртуть в метилированные формы и способствующее прогрессивному ее накоплению в мышечной ткани рыб.

Таблица. 34. Содержание ртути в навесках личинок хирономид на станциях, расположенных в районе лова леща

Станция	n	Hg мкг/г сухой массы
<i>Моложский</i>		
Противье	1	0.10±0.0
<i>Главный</i>		
Волково	2	0.05±0.05
Молога	2	0.09±0.01
<i>среднее</i>	4	0.07±0.05
<i>Волжский</i>		
Каменники	1	0.17±0.0
<i>Шекснинский</i>		
Ваганиха	3	0.17±0.25
Любец	3	0.09±0.00
Мякса	2	0.10±0.02
Кабачино	1	0.12±0.0
Кошта	1	0.18±0.0
<i>среднее</i>	10	0.13±0.13

Примечание: n – число навесок.

Существует прямая зависимость между накоплением органических загрязняющих веществ и тяжелых металлов в ДО и кормовых объектах бентосных рыб, при этом происходит изменение структуры донного биоценоза и биомассы бентоса (Экологические проблемы ..., 2001). Исследования на Рыбинском водохранилище показывают, что максимальное

содержание полихлорированных бифенилов в потенциальных объектах питания леща (личинках хирономид, олигохетах, брюхоногих моллюсках и дрейссене) отмечено в Шекснинском плесе водохранилища (Лапирова и др., 2012; Chuiko et al., 2021).

Хирономиды интенсивно (с учетом не продолжительного жизненного цикла, а также широкой представленности и значительной биомассы в водоемах) накапливая соединения ртути разных форм и из различных источников, тем самым способствуют увеличению ее доступности для организмов более высокого трофического порядка и, частично (на стадии имаго), активному выносу из водоемов (Гремячих, 2007). Известно, что питание рыб бентофагов преимущественно животным кормом способствует накоплению ртути по трофической сети. Значимая положительная связь накопления Hg в мышцах леща отмечена с ее содержанием в личинках хирономид ($r_s=0.426$).

Содержание Hg в личинках хирономид отрицательно коррелировало с долей мелкодисперсных частиц ($r_s=-0.457$) и содержанием органического вещества в ДО ($r_s=-0.349$) (табл. 35). Анализ влияния биотических факторов среды на содержание Hg в личинках хирономид, выявил значимую отрицательную связь с содержанием хлорофилла в воде и хлорофилла и феопигментов в ДО. В то время как для соотношения желтых и зеленых пигментов отмечена значимая положительная связь ($r_s=0.479$) (табл. 35).

Значимые положительные корреляционные связи содержания ртути в личинках хирономид отмечены со скоростью течения ($r_s=0.287$) и наиболее сильная – с цветностью воды ($r_s=0.724$). Цветность воды один из индикаторов наличия гуминовых и фульвокислот в водоеме. Для ртути известна ее высокая способность образовывать чрезвычайно устойчивые комплексы с гумусовыми (гуминовыми) веществами (как правило, фульво- или гуминовыми кислотами). Эти вещества, поступают в воду с затопленных почв или со всего водосборного бассейна, особенно эффективно способствуют извлечению

ртути из ложа мелководных участков. Переходу ртути в ее более токсичную метилированную форму способствуют два фактора. Во-первых, в почвенном слое ртуть эффективно связана с гумусом, аккумулируясь в верхнем слое. Известно, что большая часть территории ложа Рыбинского водохранилища представлена ДО, имеющими в своем составе органическое вещество в количествах более 4% (Законнов, 2007). Во-вторых, в присутствии фульвокислот растворимость многих соединений ртути возрастает, что приводит к повышенной десорбции ртути ДО при высоких концентрациях гуминовых веществ в воде (Сухенко, 1995).

Таблица. 35. Корреляционная связь (r_s , $p \leq 0.05$) содержания Hg в донных отложениях и личинках хирономид с некоторыми характеристиками места вылова

Параметр	Донные отложения	Хирономиды
содержание хлорофилла в воде ¹ (10.1–28.5 мкг/л)	0.768	-0.805
частицы ДО размером $> 0.01^2$ (2.1–93.7 %)	-0.574	0.013
частицы ДО размером $< 0.01^2$ (0.9–41.8)	0.531	-0.457
органическое вещество ² (1.9–38.9%)	0.190	-0.349
хлорофилл+феопигменты донных отложений ³ (9.2–275.6 мкг/г сухого грунта)	0.443	-0.310
E_{480}/E_{665}^3 (2.04–2.70)	0.012	0.479
скорость течения ⁴ (0.1–0.89 м/с)	0.328	0.287
прозрачность ⁴ (80–170 см)	-0.058	0.724
цветность ⁴ (40–240 град.)	-0.251	-0.184

Примечание: полужирным выделены значимые различия, (коэффициент корреляции Спирмена (r_s) при $p \leq 0.05$), E_{480}/E_{665} – соотношение желтых и зеленых пигментов. В скобках указан размах параметра. ¹ – Минеева, Семадени, 2020; ² – данные предоставлены Законновым В.В.; ³ – данные предоставлены Л.Е. Сигаревой и Н.А. Тимофеевой; ⁴ – данные предоставлены А.И. Цветковым.

Характер и концентрация растворенного органического вещества (РОВ) влияют на процессы комплексообразования и потенциальную доступность ртути для организмов, участвующих в ее метилировании/деметилировании (Haitzer et al., 2003; Lambertsson, Nilsson, 2006). С одной стороны, РОВ повышает абиотическое метилирование ртути гуминовыми и фульвокислотами и биотическое, стимулируя деятельность гетеротрофных микроорганизмов. С другой – высокие концентрации РОВ замедляют метилирование ртути, благодаря усилению процессов комплексообразования с органическими лигандами и снижению биодоступности металла для бактерий, особенно при нейтральных значениях pH (Ullrich et al., 2007). Ассимиляция живыми организмами комплексов ртути с низкомолекулярными формами РОВ происходит интенсивнее, благодаря облегченному транспорту мелких фракций органических лигандов через биологические мембраны (Barkay et al., 1997).

Регулирование поступления Hg в организм человека с пищей в РФ предполагает ограничение потребления рыбы с концентрацией металла выше нормативных значений: 0.30 мг/кг для мирных и 0.60 мг/кг – хищных пресноводных рыб (СанПиН 2.3.2.1078-01). Для сравнения содержания ртути в мышцах леща с данным нормативом содержание ртути в сухих образцах мышц переводили в ее содержание в сыром образце согласно (Campbell et al. 2008). Так содержание ртути при пересчете на сырую массу составило для Моложского плеса – 0.10 ± 0.01 мг/кг сырой массы, Главного – 0.06 ± 0.00 мг/кг, Волжского – 0.07 ± 0.01 мг/кг, Шекснинского – 0.05 ± 0.00 мг/кг. Таким образом, полученные результаты указывают на безопасность по данному показателю потребления человеком леща из Рыбинского водохранилища. Но стоит учесть что среди исследованных особей для детей 2–5 лет, 6–10 лет и взрослых рекомендовано исключить из употребления 3, 1 и 0% лещей соответственно (Гремячих и др., 2022).

Заключение к главе

Концентрации ртути в мышцах леща Рыбинского водохранилища характеризуются пространственной неоднородностью и сопоставимы с данными других авторов. Низкие концентрации, независимо от года наблюдения, зафиксированы в мышцах леща, выловленного в Шекснинском и Главном плесах, максимальные – Моложском. Статистически значимых связей содержания Hg в мышцах леща Рыбинского водохранилища с его размером, массой, возрастом и полом не установлено.

Значимая сильная корреляционная связь содержания Hg в мышцах леща выявлена с численностью макрозообентоса, с биомассой связи оказались не достоверными. В составе структуры макрозообентоса Рыбинского водохранилища преобладают личинки хирономид, составляющие основу пищевого рациона леща. Положительная корреляционная связь содержания Hg в мышцах леща отмечена с ее содержанием в личинках хирономид. Значимая положительная зависимость содержания ртути в мышцах леща отмечена с частным индексом потребления хирономид, а также с общим индексом потребления.

Концентрации Hg в мышцах леща и личинках хирономид значимо отрицательно коррелируют с ее содержанием в ДО. С увеличением содержания органического вещества в ДО и доли мелкодисперсных частиц (<0.01 мм) концентрации Hg в мышцах леща и личинках хирономид значимо снижались. Анализ влияния биотических факторов среды на содержание Hg в мышцах леща и личинках хирономид выявил значимую отрицательную связь с содержанием хлорофилла в воде и осадочных пигментах ДО (хлорофилл а+феопигменты). Отмечены слабые статистически значимые положительные связи концентраций Hg в мышцах леща и личинках хирономид со скоростью течения. Значения цветности воды положительно коррелировали с содержанием ртути в мышцах леща и в личинках хирономид.

ВЫВОДЫ

1. Анализ многолетних данных биотестирования воды и донных отложений Рыбинского водохранилища показал пространственно-временную неравномерность токсичности природных сред (воды, донных отложений), связанную с распределением тяжелых металлов. Отмечено незначительное снижение токсичности воды и ее стабильность для донных отложений за последние 30 лет. В Шекснинском плесе водохранилища в воде и донных отложениях по-прежнему регистрируются высокие концентрации меди, цинка, свинца, кадмия и ртути.

2. Согласно результатам биотестирования к высокой смертности ветвистоусого рачка *C. affinis* приводит увеличение содержания в воде Рыбинского водохранилища Cr, Ni, Cu и Pb. Снижение репродуктивных показателей рачка значимо связано с высокими концентрациями Cr, Cd и Pb.

3. Смертность и линейные размеры тела личинок лабораторной культуры *Ch. riparius* при биотестировании не зависели от концентрации общих форм тяжелых металлов (хрома, никеля, меди, кадмия, свинца и ртути) в донных отложениях Рыбинского водохранилища. Смертность тест-организма значимо зависела от цветности воды, содержания осадочных пигментов, органического вещества и тонкодисперсных частиц. Общие формы исследованных тяжелых металлов (хрома, никеля, меди, кадмия, свинца и ртути) в донных отложениях Рыбинского водохранилища не оказывали значимого влияния на частоту возникновения морфологических деформаций (антенны, ментум, мандибулы) личинок *Ch. riparius*.

4. Среди показателей биотестирования смертность ветвистоусых рачков в большей степени указывает на высокую токсичность вод, загрязненных металлами и металлоидами. По степени снижения токсичности элементы расположены в следующий ряд стронций > мышьяк > литий > молибден > сурьма > ванадий > никель > скандий > уран > вольфрам.

5. Низкие концентрации ртути, независимо от года наблюдения, зафиксированы в мышцах леща, выловленного из Шекснинского и Главного плесов, максимальные – Моложского. Высокие концентрации ртути в мышцах леща статистически значимо связаны с увеличением ее содержания в кормовых объектах (личинках хирономид), на которое оказывают влияние условия обитания (скорость течения и цветность воды).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов В. А., Сущенья Л. М. Гидробиологический мониторинг пресноводных экосистем и пути его совершенствования / Экологические модификации и критерии экологического нормирования: труды международного симпозиума. М.: Гидрометеиздат. 1991. С. 41–51.
2. Александрова В. В. Биотестирование как современный метод оценки токсичности природных и сточных вод. Нижневартонск: Нижневаторский гос. ун–т. 2013. 119 с.
3. Алиева В. И., Бутаков Е. В., Пастухов М. В. и др. Особенности техногенного загрязнения и формы переноса ртути в Братском водохранилище // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2011. №5. С. 431–438.
4. Бакаева Е. Н., Никаноров А. М. Гидробионты в оценке токсичности вод суши. М.: Наука. 2006. 57 с.
5. Бакаева Е. Н., Никаноров А. М., Игнатова Н. А. Место биотестирования донных отложений в мониторинге поверхностных вод суши // Вестн. Юж. науч. центра. 2009. Т. 5. № 2. С. 86–92.
6. Баканов А. И., Гапеева М. В., Гребенюк Л. П. и др. Оценка качества донных отложений Верхней Волги в пределах Ярославской области // Биология внутренних вод. 2000. № 4. С. 163–174.
7. Безель В. С., Андрияшкин Ю. Г., Коршун М. Н. и др. К вопросу оценки последствий загрязнения водных экосистем промышленными выбросами ртути / Количественные методы в экологии позвоночных. Свердловск: УрНЦ РАН. 1983. С. 141–157.
8. Болотов В. П. Оценка содержания и миграция тяжелых металлов в экосистемах Волгоградского водохранилища: автореф. дис. канд. биол. наук: 03.02.08 / Болотов Владимир Петрович. М., 2015. 22 с.

9. Бреховских В. Ф., Казмирук В. Д., Казмирук Т. Н. Донные отложения Иваньковского водохранилища: состояние, состав, свойства. М.: Наука. 2006. 173 с.
10. Валиев В. С., Иванов Д. В., Шагидуллин Р. Р. и др. Типы распределения загрязняющих веществ в воде и донных отложениях Средней и Нижней Волги // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2017. №2. С. 94–107.
11. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
12. Виноградов Г. А., Шобанов Н. А. Особенности натриевого обмена личинок рода *Chironomus* при различных солёности и рН среды // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. 1990. Т. 26. №3. С. 308–315.
13. Влияние стоков Череповецкого промышленного узла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища. Рыбинск. 1990. 156 с.
14. Волга и ее жизнь / отв. ред. Ф.Д. Мордухай-Болтовской. Л.: Наука. 1978. 350 с.
15. Галковская Г. А., Морозов А. М. Формирование температурных адаптаций у дафний // Журнал общей биологии. 1981. Т. 42. № 1. С.113–117.
16. Гапеева М. В. Биогеохимическое распределение тяжелых металлов в экосистеме Рыбинского водохранилища // Труды Института Биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. 1993. № 67 (70). С. 42–52.
17. Гапеева М. В. Тяжёлые металлы в воде и донных отложениях Рыбинского водохранилища // Вода: химия и экология. 2013. № 5 (59). С.3–7.
18. Гапеева М. В., Законнов В. В. Геохимическая характеристика экосистемы Угличского водохранилища // Труды Института биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН. 2016. № 75 (78). С. 41–46.

19. Гапеева М. В., Цельмович О. Л. О распределении тяжёлых металлов в донных отложениях Куйбышевского и Рыбинского водохранилищ // Водные ресурсы. 1989. №1. С.170–172.

20. Гапеева М. В., Цельмович О. Л. Перераспределение некоторых тяжелых металлов в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища в связи с авариями в г. Череповце // Гидрохимические материалы. 1990. Т. 109. С. 132–138.

21. Горбунов А. В., Ляпунов С. М., Окина О. И и др. Биоаккумуляция ртути в тканях пресноводных рыб // Экология человека. 2018. №11. С. 26–31.

22. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука. 1983. 160 с.

23. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году» / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. 2013. [URL: http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okrzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/130175/; доступ свободный; дата обращения 02.07.2023].

24. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году» / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. 2014. [URL: http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okrzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/138762/; доступ свободный; дата обращения 02.07.2023].

25. Гребенюк Л. П., Томилина И. И. Изменение физиологических и морфологических показателей личинок *Chironomus riparius* Meigen (Diptera: Chironomidae) при действии токсических веществ различной природы // Биология внутренних вод. 2006. №3. С. 81–90.

26. Гремячих В. А. Закономерности накопления ртути и биологические последствия действия ее сублетальных доз для гидробионтов: автореф. дис. канд. биол. наук. Ярославль. 2007. 22 с.

27. Гремячих В. А., Ложкина Р. А., Котиков Д. Э. и др. Концентрации ртути в мышцах разных видов рыб из водоемов Ярославской области и прилегающих территорий // Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. 2022. № 100 (103). С. 35–56.

28. Гремячих В.А., Томилина И.И. Исследование биологических эффектов изоформ наночастиц диоксида титана на планктонных ракообразных *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg // Токсикологический вестник. 2015. № 5(134). С. 52–56.

29. Григорьева И. Л., Лупанова И. А., Нечаева Е. А. и др. Пространственно–временная изменчивость показателей химического состава воды Угличского и Рыбинского водохранилищ. Труды международной научно–практической конференции «Современные проблемы водохранилищ и их водосборов». 2011а. Т. II. С. 41–46.

30. Григорьева И. Л., Романов С. Н., Нечаева Е. А. и др. Состояние качества воды Рыбинского водохранилища в районе сброса сточных вод Череповецкого промузла. Материалы всероссийской научно–практической конференции «Проблемы Рыбинского водохранилища и прибрежных территорий». 2011в. С. 62–67.

31. Даувальтер В. А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: МГТУ. 2012. 242 с.

32. Даувальтер В. А., Моисеенко Т. И., Родюшкин И. В. Геохимия редкоземельных элементов в озере Имандра, Мурманская область // Геохимия. 1999. № 4. С. 376–383.

33. Дебольский В. К., Кочарян А. Г., Григорьева И. Л. и др. Проблемы формирования качества воды в поверхностных источниках водоснабжения и пути их решения на примере Ивановского водохранилища // Вода: химия и экология. 2009. №7 (13). С. 2–11.

34. Дебольский В. К., Григорьева И. Л., Комиссаров А. Б. Современная гидрохимическая характеристика водохранилищ Волжского

каскада в период летней межени / материалы конференции «Экология, вода и климат в бассейнах великих рек в XXI веке. Нижний Новгород: Нижегородский государственный архитектурно–строительный университет. 2011. С. 61–64.

35. Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М.: Академия. 2003. 400 с.

36. Житенева Т. С. Питание леща на разных биотопах Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. 1980. № 48. С. 37–41.

37. Жмур Н. С. Государственный и производственный контроль токсичности вод методами биотестирования в России. М.: Международный Дом Сотрудничества. 1997. 117 с.

38. Жмур Н. С. Экотоксикологический контроль. Приемы исследований и лабораторная практика. М.: Издательство «Акварос». 2018. 472 с.

39. Журавлева М. В., Воробьева О. В., Исакова Е. Ф. Влияние жесткости воды на токсичность тяжелых металлов для *Daphnia magna* // Экология гидросферы. 2021. №1 (6). С. 40–48.

40. Законнов В. В. Осадкообразование в водохранилищах Волжского каскада: автореф. дис. докт. геогр. наук. М. 2007. 39 с.

41. Законнов В. В., Законнова А. В., Цветков А. И. Гидродинамические процессы и их роль в формировании донных осадков водохранилищ Волжско–камского каскада // Труды института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. 2018. № 81 (84). С. 35–46.

42. Иванов В. Д. Фоновое содержание загрязняющих веществ в депонирующих средах: методология нормирования и оценка уровня загрязненности почв и донных отложений на региональном уровне: автореф. дис. докт. геогр. наук. Казань. 2023. 42 с.

43. Иванов Д. В. Фоновое содержание загрязняющих веществ как мера нормирования качества природных сред (обзор) // Российский журнал прикладной экологии. 2021. №4. С. 55–66.

44. Ильяшук Б. П., Ильяшук Е. А. Даувальтер В. А. и др. Закономерности развития экологического кризиса в гидроэкосистеме, подверженной многолетнему влиянию загрязняющих веществ горно–металлургического производства. / Природопользование в Евро–Арктическом регионе: опыт XX века и перспективы. Апатиты: Кольский научный центр РАН. 2002. С. 148–153.

45. Кольцов Г. В. Распределение редких и рассеянных элементов в воде Рыбинского водохранилища осенью 1961 года / Динамика водных масс водохранилищ (в связи с распределением организмов). М. 1965. С. 90–99.

46. Константинов А. С. Биология хирономид и их разведение // Тр. Саратов. Отд. Всесоюз. НИИ озер. и реч. рыб. хоз–ва. Саратов. 1958. Т. 5. 362 с.

47. Копылов А. И., Косолапов Д. Б. Бактериопланктон водохранилищ Верхней и Средней Волги. М.: СГУ. 2008. 377 с.

48. Корнева Л. Г. Фитопланктон водохранилищ бассейна Волги / под ред. А.И. Копылова. Кострома: Костромской печатный дом. 2015. 284 с.

49. Корнева Л. Г., Соловьева В. В. Динамика морфофункциональных групп фитопланктона Рыбинского водохранилища и оценка качества его вод по индексу сообществ // Водные ресурсы. 2021. № 48 (1). С. 52–60.

50. Кочарян А. Г., Морковкина И. К., Сафронова К. И. Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. Часть III. Новосибирск. 1989. С. 88–127.

51. Критерии оценки опасности токсического загрязнения поверхностных вод суши при чрезвычайных ситуациях (в случаях загрязнения). 2011. Р 52.24.756. ГУ ГХИ: Росгидромет. Ростов-на-Дону, Россия. 37 с.

52. Крылов В. В. Действие переменного электромагнитного поля сверхнизкой и низкой частот на выживаемость, развитие и продукционные показатели *Daphnia magna* Straus (Crustacea, Cladocera). Биология внутренних вод. 2008. №2. С. 33–39.

53. Крылова И. Н., Томилина И. И. Оценка токсических и мутагенных свойств природной воды и донных отложений водохранилищ Верхней Волги (территория Ярославской области) // Биология внутренних вод. 2000. №. 1. С. 110–117.

54. Лазарева В. И. Структура и динамика зоопланктона Рыбинского водохранилища. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2010. 183 с.

55. Лапирова Т. Б., Чуйко Г. М., Пряничникова Е. Г. Некоторые иммунофизиологические параметры *Dreissena polymorpha* из разных по степени антропогенного воздействия участков Рыбинского водохранилища // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Биология и Экология. 2012. № 25. С. 64–75.

56. Линник П. И., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат. 1986. 268 с.

57. Литвинов А. С. Энерго–массообмен в водохранилищах волжского каскада. Ярославль: Изд–во ЯГТУ. 2000. 83 с.

58. Литвинов А. С. Гидрологические процессы и экологические условия в водохранилищах. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2018. 113 с.

59. Ложкина Р. А., Томилина И. И. Влияние лантана на биологические параметры ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* в хроническом эксперименте // Токсикологический вестник. 2016. № 1 (136). С. 42–46.

60. Ложкина Р. А., Томилина И. И., Гапеева М. В. Долговременные изменения качества воды Рыбинского водохранилища по данным биотестирования // Трансформация экосистем. 2020. №3 (9). С. 125–138.

61. Лобус Н. В. Содержание ртути в донных отложения южного Вьетнама // Токсикологический вестник. 2012. №2 (113). С. 41–43.

62. Медведев И. В., Комов В. Т. Воздействие ртуторганических соединений природного происхождения на регенерацию у двух видов пресноводных планарий *Dugesia tigrina* и *Polyclis tenuis* // Онтогенез. 2005. Т. 36. № 1. С. 35–40.

63. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности изменению плодовитости цериодафний. Федеральный реестр (ФР). ФР 1.39.2007.03221. М.: Издательство «Акварос». 2007. 56 с.

64. Минеева Н. М. Первичная продукция планктона в водохранилищах Волги. Ярославль: Принтхаус. 2009. 279 с.

65. Минеева Н. М., Семадени И. В. Сезонная и межгодовая динамика хлорофилла в планктоне Рыбинского водохранилища (2015–2019 гг.) // Труды Института Биологии Внутренних Вод им. И.Д. Папанина РАН. 2020. № 92 (95). С. 11–27.

66. Михайлова Л. В., Степанова Н. Ю. Концепция разработки нормативов содержания загрязняющих веществ и смесей в донных отложениях и грунтах пресноводных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение // Вестник рыбохозяйственной науки. 2017. Т. 4. № 3 (15). С. 56–65.

67. Моисеенко Т. И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука. 2009. 400 с.

68. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А., Шарова Ю. Н. и др. Экотоксикологическая оценка последствий загрязнения вод р. Волги // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. №4. С. 410–424.

69. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Гашкина Н. А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука. 2006. 261 с.

70. Мукашева А. С., Лопарева Т. Я. Оценка уровня накопления токсикантов в гидробионтах озера Балхаш. Сообщение 3. Водная растительность и ее роль в седиментации и транзите тяжелых металлов из

воды в донные отложения // Гидрометеорология и экология. 2013. № 3 (70). С. 174–179.

71. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. М.: Мир. 1987. 288 с.

72. Немова Н. Н., Лысенко Л. А., Мещерякова О. В. и др. Ртуть в рыбах: биохимическая индикация // Биосфера. 2014. № 2. С. 176–186.

73. Никаноров А. Т., Жулидов А. В. Биомониторинг тяжёлых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеодат. 1991. 312 с.

74. Нормативы и критерии оценки загрязнения донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. СПб., 1996. 20 с.

75. Олькова А. С. Особенности и проблемы биотестирования водных сред по аттестованным методикам // Вода, химия и экология. 2014. №10 (76). С. 87–94.

76. Олькова А. С., Ашихмина Т. Я. Факторы получения репрезентативных результатов биотестирования водных сред (обзор) // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 2. С. 22–30.

77. Олькова А. С., Маханова Е. В. Выбор биотестов для экологических исследований вод, загрязнённых минеральными формами азота // Вода и экология: проблемы и решения. 2018. №4 (76). С. 70–81. DOI:10.23968/2305–3488.2018.23.4.70–81.

78. Остапеня А. П., Дубко Н. В. Биохимическое потребление кислорода в Волге // Водные ресурсы. 1975. №1. С. 94–100.

79. Паюта А. А. Содержание и распределение липидов, белка, углеводов, минеральных веществ и воды в тканях рыб водохранилищ Верхней Волги: автореф. дис. канд. биол. наук. Ярославль. 2021. 24 с.

80. Паюта А. А., Пряничникова Е. Г., Щербина Г. Х. и др. Физиологические показатели леща (*Abramis brama* L.) на разнотипных

участках Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. 2019. № 2. С. 79–86.

81. Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафтов. М.: Астрель. 1999. 768 с.

82. Перова С. Н. Таксономический состав и обилие макрозообентоса Рыбинского водохранилища в начале XXI века // Биология внутренних вод. 2012. № 2. С. 45–54.

83. Петров Е. Л., Непорожня И. А., Калинина Д. Н. Оценка экологического состояния донных отложений водоемов г. Череповца Вологодской области // Ртуть и другие тяжелые металлы в экосистемах. Современные методы исследования содержания тяжелых металлов в окружающей среде. Череповец. 2018. 78 с.

84. Петрова И. В. Способ расчета наибольших недействующих концентраций загрязняющих веществ для донных отложений. Влияние биологически активных веществ на гидробионтов / Сборник научных трудов. 1988. Вып. 287. С. 79–87.

85. ПНД Ф 16.2.2:2.3.71–2011. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами.

86. Поляков Д. М., Аксентов К. И., Иванов М. В. Ртуть в донных отложениях маргинального фильтра р. Раздольная (Амурский залив) // Геохимия. 2008. № 6. С. 666–673.

87. Правдин И. Ф. Руководство по изучению рыб (преимущественно пресноводных). М.: Пищевая промышленность. 1966. 374 с.

88. Поддубный А. Г. Теория локальных стад рыб как основа управления рыбопродуктивностью внутренних водоемов // Труды Института биологии внутренних вод Академии Наук СССР. 1988. № 55 (58). С. 142–163.

89. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 "Об утверждении нормативов качества воды, водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения" (Зарегистрировано в Минюсте РФ 13.01.2017 N 45203). 142 с.

90. Региональный норматив «Фоновое содержание металлов в донных отложениях поверхностных водных объектов Республики Татарстан» Приказ Министерства экологии и природных ресурсов РТ от 27 марта 2019 г. N 316–п.

91. Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука. 1972. 360 с.

92. Рыбы Рыбинского водохранилища: популяционная динамика и экология / под ред. Ю.В. Герасимова. Ярославль: Филигрань. 2015. 418 с.

93. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества: Санитарные правила и нормы. 2001. М.: ИИЦ Госкомсанэпиднадзора РФ. 46 с.

94. СанПиН 2.3.2.1078-01 от 14 ноября 2001 г. № 36. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. 2001. 269 с.

95. Сигарева Л. Е. Хлорофилл в донных отложениях волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2012. 217 с.

96. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра. 1990. С. 9–10.

97. Степанова И. К., Комов В. Т. Ртуть в абиотических и биотических компонентах озер Северо–Запада России // Экология. 1996. № 3. С.198–202.

98. Степанова И. К., Комов В. Т. Накопление ртути в рыбе из водоемов Вологодской области // Экология. 1997. № 4. С. 295–299.

99. Степанова И. К., Комов В. Т. Роль трофической структуры экосистемы водоемов Северо–запада России в накоплении ртути в рыбе // Гидробиологический журнал. 2004. Т. 40. №2. С. 87–96.
100. Степанова Н. Ю. Факторы и критерии оценки экологического риска для устойчивого функционирования Куйбышевского водохранилища: автореф. дис. докт. биол. наук. М. 2008. 44 с.
101. Структура и функционирование Рыбинского водохранилища в начале XXI века / ред. В. И. Лазарева; РАН, Ин–т биологии внутр. вод им. И.Д. Папанина. М.: РАН. 2018. 456 с.
102. Сухенко С. А. Ртуть в водохранилищах: новый аспект антропогенного загрязнения биосферы. Аналитический обзор / СО РАН. Ин–т водных и экологических проблем. ГПНТБ. Новосибирск. 1995. 59 с.
103. Тележникова Т. А., Гремячих В. А., Комов В. Т. и др. Содержание ртути в мышцах речного окуня *Perca fluviatilis* L., 1758 (Perciformes, Percidae) Куйбышевского водохранилища // материалы VII Всероссийской конференции по водной экотоксикологии. 2020. С. 198–200.
104. Тихановская Г. А., Машихина Ю. В. Оценка экологического состояния водотоков Рыбинского водохранилища // Вестник ВолГУ. Серия 11. Естественные науки. 2016. №1 (15). С. 33–40.
105. Томилина И. И., Гапеева М. В. Экотоксикологическая оценка загрязнения кадмием донных отложений водохранилищ Верхней Волги // Биология внутренних вод. 2000. № 2. С.143–147.
106. Томилина И. И., Комов В. Т. Донные отложения как объект токсикологических исследований (обзор) // Биология внутренних вод. 2002. № 2. С. 20–26.
107. Томилина И. И., Гапеева М. В., Ложкина Р. А. Оценка качества воды и донных отложений каскада водохранилищ реки Волга по показателям токсичности и химического состава // Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. 2018а. № 82 (85). С. 107–131.

108. Томилина И. И., Гапеева М. В., Ложкина Р. А. Изменение качества воды и донных отложений Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища по химическим и токсикологическим показателям за период с 1961–2017 гг. // Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. 2018b. № 83 (86). С. 32–50.

109. Томилина И. И., Гапеева М. В., Ложкина Р. А. Экотоксикологическая оценка качества воды и донных отложений / Структура и функционирование экосистемы Рыбинского водохранилища в начале XXI века. М.: РАН. 2018с. С. 371–388.

110. Тютин А. В., Медянцева Е. Н., Гремячих В. А. и др. Паразито–хозяйственные отношения в системах плероцекоиды *Ligula intestinalis* (L.) (Cestoda: Pseudopyllidea) – карповые рыбы и особенности аккумуляции ртути в мускулатуре зараженных хозяев // Паразитология. 2019. Т. 53. №3. С. 241–250.

111. Филенко О.Ф. Биотестирование: возможности и перспективы использования в контроле поверхностных вод. Методы биоиндикации и биотестирования природных вод. Ленинград: Гидрометеиздат. 1989. С. 185–193.

112. Флеров Б. А., Томилина И. И., Кливленд Л. И др. Комплексная оценка состояния донных отложений Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. №2. 2000. С. 148–155.

113. Фортунатов М. А. Цветность и прозрачность воды Рыбинского водохранилища как показатели его режима // Труды Института биологии водохранилищ АН СССР. 1959. №2 (5). С. 246–352.

114. Цельмович О. Л., Отюкова Н. Г. Содержание железа и главных компонентов солевого состава в воде Волжских водохранилищ в период открытой воды 2015 года // Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. 2018. № 81 (84). С. 7–15.

115. Чуйко Г.М., Законнов В.В., Комов В.Т. и др. Пространственное распределение полихлорированных бифенилов и ртути в донных отложениях Рыбинского водохранилища // Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод. 2015. С. 131–135.
116. Шилова А. И. Хирономиды Рыбинского водохранилища. Л.: Наука. 1976. 251 с.
117. Шилова Н. А., Рогачева С. М., Губина Т. И. Влияние биогенных металлов на жизнедеятельность *Daphnia magna* // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т.12. №1–8. С. 1951–1953.
118. Экологические проблемы Верхней Волги: Коллективная монография. Ярославль: ЯГТУ. 2001. 427 с.
119. Янин Е. П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка). М.: ВИНТИ. 2013. 196 с.
120. Яковлев В.Н., Слынько Ю.В., Кияшко В.И. Аннотированный каталог круглоротых и рыб водоёмов Верхней Волги // Экологические проблемы Верхней Волги / под ред. А.И. Копылова. Ярославль: ЯГТУ. 2001. С. 52–69.
121. Ackerman F. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments // Environ. Technol Lett. 1980. Vol. 1. P. 518–527.
122. Alloway B. J. Sorption of trace metals by humic materials in soil. Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow. 1990.
123. Anu G., Nair S. M., Kumar N C. et al. A baseline study of trace metals in a coral reef sedimentary environment, Lakshadweep Archipelago // Environmental Earth Sciences. 2010. Vol. 59. P. 1245–1266. DOI:10.1007/s12665-009-0113-6.

124. Belanger S. E, Cherry D. S Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (Cladocera) // *Journal of Crustacean Biology*. 1990. Vol. 10. Is. 2. P. 225–235.
125. Barkay T., Gillman M., Turner R. R. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury // *Appl. Environ. Microbiol.* 1997. Vol. 63. P. 4267–4271.
126. Barrett P. M., Hull E. A., King C. E. et al. Increased exposure of plankton to arsenic in contaminated weakly-stratified lakes // *Science of the total environment*. 2018. Vol. 625. P. 1606–1614. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.12.336.
127. Barry T. H. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review // *Hydrobiologia*. 1982. Vol. 91–92. P. 299–313.
128. Beldowski J., Miotk M., Beldowska M. et al. Total mercury and organic mercury in sediments of Southern Baltic Sea // *Marine Pollution Bulletin*. 2014. Vol. 87. P. 388–395.
129. Best J. B., Morita M., Ragin J. et al. Acute toxic responses of the freshwater planarian, *Dugesia dorocephala*, to methylmercury // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1985. Vol. 27. P. 49–54.
130. Bisogni J. J., Lawrence A. W. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments // *J Water Pollut Control Fed.* 1975. Vol. 47. Is. 1. P. 135–152.
131. Bloom N. S., Watras C. J. Hurley J. P. Impact of acidification on the methyl mercury cycle of remote seepage lakes // *Water Air Soil Pollution*. 1991. Vol. 56. P. 477–491.
132. Bravo A. G., Loizeau J. L., Ancy L. et al. Historical record of mercury contamination in sediments from the Babeni Reservoir in the Olt River Romania // *Environ. Sci. Pollut. Res Int.* 2009. Vol. 16. Is. 1. P. 66–75.
133. Brigham M. E., Krabbenhoft D. P., Olson M. L. et al. Methylmercury in flood-control impoundments and natural waters of northwestern Minnesota, 1997–1999 // *Water Air Soil Pollut.* 2002. Vol. 138. P. 61–78.

134. Campbell P. G., Stokes P. M. Acidification and toxicity of metals to aquatic biota // *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 1985. Vol. 42. P. 2034–2049.
135. Campbell L., Verburg P. Dixon D. G. et al. Mercury biomagnification in the food web of Lake Tanganyika (Tanzania, East Africa) // *Sci Total Environ.* 2008. Vol. 402. P. 184–191. DOI: 10.1007/s00244–010–9566–6.
136. Canfield T. J., Kemble N. E., Brumbaugh W. G. et al. Use of benthic invertebrate community, structure and the sediment quality triad to evaluate metal–contaminated sediment in the upper Clark River, Montana // *Environ. Toxicol. Chem.* 1994. Vol. 13. Is. 12. P. 1999–2012.
137. Chapman P., Wang F., Janssen C. et al. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation // *Canadian J. Fish. and Aquat. Sc.* 2000. Vol. 55. Is. 10. P. 2221–2243.
138. Chen C. Y., Folt C. L. Bioaccumulation and diminution of arsenic and lead in a freshwater food web // *Environmental science & technology.* 2000. Vol. 34. Is. 18. P. 3878–3884.
139. Chen C. Y., Folt C. L. High plankton densities reduce mercury biomagnification // *Environmental Science & Technology.* 2005. Vol. 39. Is. 1. P. 115–121. DOI:10.1021/es0403007.
140. Chowdhury M. J., Blust R. Strontium homeostasis and toxicology of non–essential metals // *Fish Physiology.* 2011. Vol. 31. P. 351–390.
141. Chuiko G. M., Tomilina I. I., Brodsky E. S. et al. Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCB) associated with bottom sediments in larvae of *Chironomus riparius* Meigen // *Limnologica.* 2021. Vol. 90. P. 125912.
142. Chuiko G. M., Zakonov V. V., Morozov A. A. et al. Spatial distribution and qualitative composition of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in bottom sediments and bream (*Abramis brama* L.) from the Rybinsk Reservoir // *Inland Water Biology.* 2010. Vol. 3. Is. 2. P. 193–202.

143. Conrad A. U., Fleming R. J. et al. Laboratory and field response of *Chironomus riparius* to a pyrethroid insecticide // *Water research*. 1999. Vol. 33. Is. 7. P. 1603–1610.
144. Dang F., Wang W.–X. Why mercury concentration increases with fish size? Biokinetic explanation // *Environmental Pollution*. 2012. Vol. 163. P. 192–198. DOI:10.1016/j.envpol.2011.12.026.
145. Das T., Sharma A., Talukder G. Effects of lanthanum in cellular systems // *Biological Trace Element Research*. 1988. Vol. 18. Is. 1. P. 201–228. DOI: 10.1007/BF02917504.
146. Deckere E., De Cooman W., Florus M. et al. Characterizing the sediments of Flemish Watercourses: A Manual produced by TRIAD. Brussel: AMINAL–Department Water. 2000. 110 p.
147. Deliberalli W., Cansan R. L., Pereira A. A. M. et al. The effects of heavy metals on the incidence of morphological deformities in *Chironomidae* (Diptera) // *Zoologia*. 2018. Vol. 35. P. 1. DOI: 10.3897/zoologia.35.e12947.
148. Di Veroli A., Santoro F., Pallottini M. et al. Deformities of Chironomid larvae and heavy metal pollution: From laboratory to field studies // *Chemosphere*. 2014. Vol. 11. Is. 2. P. 9. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.03.053.
149. Duan J., Tan J. Atmospheric heavy metals and arsenic in China: Situation, sources and control policies // *Atmospheric Environment*. 2013. Vol. 74. P. 93–101.
150. Dyer K. R. Sedimentation in estuaries. *The Estuarine Environment*. London. 1972. P. 10–32.
151. El–Sayed S. A., Moussa E. M. M., El–Sabagh M. E. I. Evaluation of heavy metal content in Qaroun Lake, El–Fayoum, Egypt. Part I: Bottom sediments // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. 2015. Vol. 8. Is. 3. P. 276–285.

152. European community. Council directive of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/EEC) // Off J Eur Commun, L. 1991. Vol. 135. P. 40–52.
153. Filenko O. F., Isakova E. F., Gershkovich D. M. Stimulation of life processes in *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Crustacea, Anomopoda) at low concentrations of potentially toxic substances // Inland Water Biology. 2013. Vol. 6. Is. 4. P. 357–361.
154. Fitzgerald W. F. Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmospheric mercury network (AMNET) // Water Air Soil Pollution. 1995. Vol. 85. P. 245–254.
155. Fitzgerald W. F., Lamborg C. H., Heinrich D. H. et al. Geochemistry of mercury in the environment, treatise on geochemistry. Oxford: Pergamon. 2007. 47 c.
156. Förstner U. Sediment-associated contaminants – an overview of scientific bases for developing remedial options // Hydrobiologia. 1987. Vol. 149. P. 221–246.
157. Förstner U., Müller G. Heavy metal accumulation in river sediments: A response to environmental pollution // Geoforum. 1973. Vol. 4. Is. 2. P. 53–61.
158. Forstner U., Wittmann G. T. W. Metal pollution in aquatic environment. Berlin–Heidelberg; New York: Springer–Verlag. 1981. 518 p.
159. Frossard J, Renaud O. Permutation tests for regression, ANOVA, and comparison of signals. The permuco Package // Journal of Statistical Software. 2021. Vol. 99. Is. 15. P. 1–32.
160. Fuji M., Kitamura S., Kondo M. et al. Mercury distribution in lithosphere and atmosphere. Kodansha Scientific. 1976. Tokyo: Japan. 151 p.
161. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier. 2004. Vol. 5. P. 225–272.
162. Gapeeva M. V., Kuchay L. A., Lozhkina R. A. Empiric relationship between the growth of *Chironomus riparius* larvae and the content of the elements

of the group of metals in the composition of freshwater bottom sediments under laboratory conditions // *Hydrobiological Journal*. 2019. Vol. 55. Is. 1. P. 44–49.

163. Gibbs R. J. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers // *Geol. Soc. Am. Bull.* 1977. Vol. 88. P. 829–843.

164. Grebenjuk L. P., Tomilina I. I. Morphological deformations of hard-chitinized mouthpart structures in larvae of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae) as the index of organic pollution in freshwater ecosystems // *Inland Water Biol.* 2014. Vol. 3. Is. 3. P. 273–285. DOI: 10.1134/S1995082914030092.

165. Greenfield B. K., Hrabik T. R., Harvey C. J. et al. Predicting mercury levels in yellow perch: use of water chemistry, trophic ecology and spatial taints // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 2001. Vol. 58. P. 1419–1429.

166. Gremyachikh V. A., Lozhkina R.A., Komov V. T. Spatial temporal variability of mercury content in the river *Perca fluviatilis* Linnaeus, 1758 (Perciformes: Percidae) of the Rybinsk reservoir at the turn of the XX-XXI centuries // *Ecosystem transformation*. 2020. Vol. 3. Is 9. P. 48–61.

167. Gremyatchikh V. A., Tomilina I. I., Grebenyuk L. P. The effect of mercury chloride on morphofunctional parameters in *Chironomus riparius* Meigen (Diptera, Chironomidae) larvae // *Inland Water Biology*. 2009. Vol. 2. Is. 1. P. 89–95.

168. Guidelines for drinking-water quality / Health Criteria and Other Supporting Information. Geneva: World Health Organization. 1984. Vol. 2. 327 p.

169. Haitzer M., Aiken G. R., Ryan J. N. Binding of mercury (II) to aquatic humic substance of pH and source of humic substances // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37. Is. 11. P. 2436–2441.

170. Hall B. D., Bodaly R. A., Fudge R. J. P. et al. Food as the dominant pathway of methylmercury uptake by fish // *Water, Air and Soil Pollut.* 1997. Vol. 100. P. 13–24.

171. Harris R. C., Snodgrass W. J. Bioenergetic simulations of mercury uptake and retention in walleye (*Stizostedion vitreum*) and yellow perch (*Perca*

flavescens) // Water Pollution Research Journal of Canada. 1993. Vol. 28. Is. 1. P. 217–236.

172. Heath A. G. Water pollution and fish physiology. L.: Lewis Publ. 2002. 506 p.

173. Hecky R. E., Ramsey D. J., Bodaly R. A. et al. Increased methyl mercury contamination of fish in newly formed reservoirs // Advances in Mercury Toxicology. N.Y.: Plenum Press. 1991. P.33–52.

174. Hong S., Choi S. D., Khim J. S. Arsenic speciation in environmental multimedia samples from the Youngsan River Estuary, Korea: A comparison between freshwater and saltwater // Environmental Pollution. 2018. Vol. 237. P. 842–850. DOI:10.1016/j.envpol.2017.11.020.

175. Ikem A., Adisa S. Runoff effect on eutrophic lake water quality and heavy metal distribution in recent littoral sediment // Chemosphere. 2011. Vol. 82. Is. 2. P. 259–267.

176. Ilie M., Marinescu F., Ghita G. et al. Assessment of heavy metal in water and sediments of the Danube River // Journal of environmental protection and ecology. 2014. Vol. 15. Is. 3. P. 825–833.

177. Ingersoll C. G., Nelson M. K. Testing sediment toxicity with *Hyalella azteca* (Amphipoda) and *Chironomus riparius* (Diptera) // Aquat. Toxicol. and Risk Assessment. Philadelphia: Amer. Soc. Test. and Mater. 1990. Vol. 13. P. 93–109.

178. Ivanova E. S., Shuvalova O. P., Eltsova L. S. et al. Cardiometabolic risk factors and mercury content in hair of women from a territory distant from mercury-rich geochemical zones (Cherepovets city, Northwest Russia) // Environmental Geochemistry and Health. 2021. Vol. 43. Is. 11. P. 4589–4599.

179. Jamal M. A. Delavar A., Naderi N. et al. Distribution and health risk assessment of heavy metals in soil surrounding a lead and zinc smelting plant in Zanjan, Iran // Hum. Ecol. Risk Assess. 2018. Vol. 24. P. 1–16.

180. Janssens de Bisthoven L. G., Postma J., Vermeulen A. et al. Morphological deformities in *Chironomus riparius* Meigen larvae after exposure to

cadmium over several generations // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2001. Vol. 129. P. 167–179.

181. Janssens de Bisthoven L., Postma J. F., Parren P. et al. Relations between heavy metals in aquatic sediments and in *Chironomus* larvae of Belgian lowland rivers and their morphological deformities // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 1998. Vol. 55. P. 688. DOI:10.1139/f97-265.

182. Javed T., Ahmad N., Mashiatullah A. Heavy metals contamination and ecological risk assessment in surface sediments of Namal Lake // *Pakistan Pol. J. Environ. Stud.* 2018. Vol. 27. Is. 2. P. 675–688. DOI:10.15244/pjoes/75815.

183. Jenne F. A. Controls of Mn, Fe, Co, Ni and Zn concentration in soil and water; the significant role of hydrous manganese and iron oxides // *Trace inorganic in water. Advances in Chem.* Washington. 1968. Vol. 73. P. 337–387.

184. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. USA: CRC Press/Taylor & Francis Group. 2010. 548 p.

185. Kelaher B. P., Levinton J. S., Oomen J. et al. Changes in benthos following the clean-up of a severely metal-polluted cove in the Hudson River Estuary: environmental restoration or ecological disturbance? // *Estuaries*. 2003. Vol. 26. Is. 6. P. 1505–1516.

186. Kelessidis A., Stasinakis A. S. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries // *Waste Management*. 2012. Vol. 32. Is. 6. P. 1186–1195.

187. Kelly M. H., Hite R. L. Evaluation of Illinois Stream Sediment Data. 1974–1980. IEPA/WPC/84-004. Springfield. 1984. 87 p.

188. Kerolli-Mustafa M., Fajković H., Rončević S. et al. Assessment of metals risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure // *J. Geochem. Explor.* 2015. Vol. 148. P. 161–168.

189. Kloke A., Sauerbeck D. R., Vetter H. Changing metal cycles and human health. Springer-Verlag, Berlin. 1984.

190. Koniarz T., Tarnawski M., Baran A. et al. Mercury contamination of bottom sediments in water reservoirs of southern Poland // *Geology, Geophysics and Environment*. 2015. Vol. 41. Is. 2. P. 169–175.
191. Kozlovskaya V. I., German A. V. Polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in the ecosystem of the Rybinskoe Reservoir // *Water Resources*. 1997. Vol. 24. Is 5. P. 520–526.
192. Kumar V., Parihar R. D., Sharma A. et al. Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta–analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses // *Chemosphere*. 2019. Vol. 236. P. 124364. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124364.
193. Lambertsson L., Nilsson M. Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. Is. 6. P. 1822–1829.
194. Li S., Zhao B., Jin M. et al. A comprehensive survey on the horizontal and vertical distribution of heavy metals and microorganisms in soils of a Pb/Zn smelter // *Journal of hazardous materials*. 2020. Vol. 400. P. 123255.
195. Liaw A., Wiener M. Classification and regression by randomForest // *R News*. 2002. Vol. 2. Is. 3. P. 18–22. <https://CRAN.R-project.org/doc/Rnews/>
196. Lindqvist O., Johanssen K., Aastrup M. Mercury in the Swedish environment. Recent research on causes, consequences and corrective methods // *Water, Air and Soil Pollut.* 1991. Vol. 55. P. 1–261.
197. Lithner G. Quality criteria for lakes and watercourses. Background report 2. Metals. Stockholm: Swed. EPA Rep. 3628. 1989. 54 p.
198. Liu G., Cai Y., O'Driscoll N. Environmental chemistry and toxicology of mercury. John Wiley & Sons. 2011.
199. Lobus N. V. Elemental composition of zooplankton in the Kara Sea and the bays on the eastern side of Novaya Zemlya // *Oceanology*. 2016. Vol. 56. Is. 6. P. 809–818.

200. Loring D. H. Lithium – a new approach for the granulometric normalization of trace metal data // *Marine Chemistry*. 1990. Vol. 29. P. 155–168.

201. Lu A., Zhong S., Chen J. et al. Removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clino–pyrrhotite // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40. P. 3064–3069.

202. MacDonald D. D., Ingersoll C. G., Berge T. A. Development and Evaluation of Consensus–Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2000. Vol. 39. P. 20–31. DOI:10.1007/s002440010075.

203. Magdaleno A., Cabo L., Arreghini S. et al. Assessment of heavy metal contamination and water quality in an urban river from Argentina // *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. 2014. Vol. 18. Is. 1. P. 113–120.

204. Maher W., Batley G. E., Lawrence I. Assessing the health of sediment ecosystems: use of chemical measurements // *Freshwater Biology*. 1999. Vol. 41. P. 361–372.

205. Maia P. D., Maurice L., Tessier E. et al. Mercury distribution and exchanges between the Amazon River and connected floodplain lakes // *Sci Total Environ.* 2009. Vol. 407: P. 6073–6084.

206. Martinčić D., Kwokal Ž., Branica M. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments I. The Limski Kanal (North Adriatic Sea) // *Science of The Total Environment*. 1990. Vol. 95. P. 201–215.

207. Matschullat J., Ottenstein C., Reimann C. Geochemical background – can we calculate it? // *Environmental geology*. 2000. Vol. 39. Is. 9. P. 990–1000.

208. McConnell J. R., Edwards R. Coal burning leaves toxic heavy metal legacy in the Arctic // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. Vol. 105. Is. 34. P. 12140–12144.

209. McDonald D. G., Wood C. M. Metal bioavailability and mechanism of toxicity // XIV ann. SETAC-meeting. Houston (Tex.), 2001. P. 23–27.

210. McGreer J. C., Szebedinszky C., McDonald D. G. et al. The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterborne exposure // *Comp. Biochem. And Physiol.* 2002. P. 147–160.
211. Michael J. B., Barry J. M. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata* // *Chemosphere.* 2000. Vol. 41. P. 1669-1674.
212. Moiseenko T. I. The fate of metals in Arctic surface waters: Method for defining critical levels // *Sci. Total. Environ.* 1999. Vol. 236. P. 19–39.
213. Moiseenko T. I., Gashkina N. A Bioaccumulation of mercury in fish as indicator of water pollution // *Geochemistry International.* 2016. Vol. 54. Is. 6. P. 485–493.
214. Mora S., Fowler S. W., Wyse E. et al. Distribution of heavy metals in marine bivalves, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman // *Marine Pollution Bulletin.* 2004. Vol. 49. Is. 5. P. 410–424.
215. Morozov A.A., Chuiko G.M., Brodskii E.S. Functional state of the liver antioxidant system of the bream *Abramis brama* (L.) from Rybinsk Reservoir regions with different anthropogenic loads // *Inland Water Biology.* 2012. Vol. 5, No. 1. P. 147–152. DOI: 10.1134/S1995082911040134
216. Moore J. W. Diversity indices and indicator species as measurements of water pollution in a subarctic lake // *Hydrobiol.* 1979. Vol. 66. P. 73–80.
217. Morteza S., Mahvi A. H., Hashemi S. Y. et al. Spatial distribution, enrichment and geo-accumulation of heavy metals in surface sediments near urban and industrial areas in the Persian Gulf // *Desalination and Water Treatment.* 2019. Vol. 158. P. 130–139. DOI: 10.5004/dwt.2019.24238.
218. Morozov A. A., Chuiko G. M., Brodskii E. S. Functional state of the liver antioxidant system of the bream *Abramis brama* (L.) from Rybinsk reservoir regions with different anthropogenic loads // *Inland Water Biology.* 2012. Vol. 5. Is. 1. P. 147–152. DOI: 10.1134/S1995082911040134.

219. Mount D. I., Norberg T. J. A seven-day life-cycle cladoceran toxicity test // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1984. Vol. 3. P. 425–434.
220. Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River // *Geology Journal*. 1969. Vol. 2. P. 108–118.
221. Müller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins Veränderungen seit 1971 // *Umschau*. 1979. Vol. 79. P. 778–783.
222. Mwamburi J. Variations in trace elements in bottom sediments of major rivers in Lake Victoria's basin, Kenya // *Lakes & Reservoirs: Research and Management*. 2003. Vol. 8. P. 5–13. DOI: 10.1046/j.1440-1770.2003.00212.x.
223. Nam S.-H., Yang C.-Y., An Y.-J. Effects of antimony on aquatic organisms (Larva and embryo of *Oryzias latipes*, *Moina macrocopa*, *Simocephalus mixtus* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) // *Chemosphere*. 2009. Vol. 75. Is. 7. P. 889–893.
224. Nobi E. P., Dilipan E., Thangaradjou T. et al. Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2010. Vol. 87. Is. 2. P. 253–264.
225. Nolan C. V., Fowler S. W., Teyssie J. L. Cobalt speciation and bioavailability in marine organisms // *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 1991. Vol. 88. P. 105–116.
226. Ochieng H., de Ruyter van Steveninck E. D., Wanda F. M. Mouthpart deformities in *Chironomidae* (Diptera) as indicators of heavy metal pollution in northern Lake Victoria, Uganda // *Afr. J. Aquat. Sci.* 2008. Vol. 33. Is. 2. P. 135–142. DOI: 10.2989/AJAS.2008.33.2.4.501.
227. Oksanen J., Blanchet F. G., Friendly M. et al. Vegan: community ecology package (version 2.5–6) // The Comprehensive R Archive Network. 2019. <https://CRAN.R-project.org/package=vegan>.

228. Olkova A. S. Chronic toxicity testing with *Daphnia magna* in three generations // Environmental Research, Engineering and Management. 2022. Vol. 78. Is. 1. P. 31–37.
229. Osman A. G. M., Kloas W. Water quality and heavy metal monitoring in water, sediments and tissues of the African catfish *clarias gariepinus* (Burchell, 1822) from the River Nile, Egypt // Journal of Environmental Protection. 2010. Vol. 1. P. 389–400. DOI:10.4236/jep.2010.14045.
230. Pacyna J. M., Pacyna E. G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide // Environ. Rev. 2001. Vol. 9. Is. 4. P. 269–298.
231. Paul D. Research on heavy metal pollution of river Ganga: a review // Ann. Agrar. Sci. 2017. Vol. 15. P. 278–286. DOI:10.1016/j.aasci.2017.04.001.
232. Peng J. F., Song Y. H., Yuan P. et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 161. Is. 2–3. P. 633–640. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.04.061.
233. Qu L., Xia F., Liu Y. et al. Risk analysis of heavy metal concentration in surface waters across the rural–urban interface of the Wen–Rui Tang River, China // Environmental Pollution. 2018. Vol. 237. P. 639–649.
234. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing // R Foundation for Statistical Computing. 2020. 201 p. <https://www.R-project.org/>.
235. Rainbow P. S., Hildrew A. G., Smith B. D. et al. Caddisflies as biomonitors identifying thresholds of toxic metal bioavailability that affect the stream benthos // Environmental Pollution. 2012. Vol. 166. P. 196–207.
236. Raulinaitis M., Ignatavičius G., Sinkevičius et al. Assessment of heavy metal contamination and spatial distribution in surface and subsurface sediment layers in the northern part of Lake Babrukas // Ekologija. 2012. Vol. 58. Is. 1. P. 33–43.
237. Rivers of Europe. Second Edition. Elsevier. 2022 P. 27–57.

238. Reviews of environmental contamination and toxicology Vol. 257 / Cham: Springer International Publishing, 2021.
239. Reviews of environmental contamination and toxicology Vol. 251 / Cham: Springer International Publishing, 2020.
240. Rodushkin I. V., Moiseenko T. I., Kudryavtseva L. P. Changes in trace element speciation in Kola North Surface waters during snow melt. // *Water, Air and Soil Pollution*. 1995. Vol. 85. P. 731–736.
241. Rogival D., Scheirs J., Blust R. Transfer and accumulation of metals in a soil–diet–wood mouse food chain along a metal pollution gradient // *Environmental Pollution*. 2007. Vol. 145. Is. 2. P. 516–528.
242. Sager M. Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils. Hazardous metals in the environment. Elsevier Science Publishers: Amsterdam. 1992. P. 133–175.
243. Savenko A. V., Ivanov A. N., Savenko V. S. et al. Chemical composition of the surface and ground waters of Matua island, the Kurile island arc // *Geochemistry International*. 2020. Vol. 58. Is. 5. P. 549–561.
244. Shcherbina G. K. Comparative analysis of the feeding spectrum of bream *Abramis brama* L. (Cyprinidae, Pisces) in different areas of the Rybinsk reservoir // *Inland Water Biology*. 2021. Vol. 14. Is. 5. P. 590–596.
245. Scheuhammer A. M., Meyer M. W., Sandheinrich M. B. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals and fish // *AMBIO*. 2007. Vol. 36. Is. 1. P. 12–18.
246. Schiewer S., Wong M. H. Ionic strength effects in biosorption of metals by marine algae // *Chemosphere*. 2000. Vol. 41. Is. 1. P. 271–282.
247. Shobanov N. A. Calcium and magnesium exchange in larvae of *Chironomus* (Diptera, Chironomidae) // *Journal of evolutionary biochemistry and physiology*. 2001. Vol. 37. Is. 5. P. 587–588.

248. Singh M., Ansari A. A., Muller G. et al. Heavy metals in freshly deposited sediments of the Gomati river a tributary of the Ganga River: Effects of human activities // *Environmental Geology*. 1997. Vol. 29. P. 246–252.

249. Slooff W., Van Oers J. A. M., Zwart D., Margins of uncertainty in ecological hazard assessment // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1986. Vol. 5. P. 841–852.

250. Slukovskii Z. Geochemical indicators for paleolimnological studies of the anthropogenic influence on the environment of the Russian Federation: A review // *Water*. 2023. Vol. 15. Is. 3. P. 420.

251. Slukovskii Z., Medvedev M., Siroezhko E. Long–range transport of heavy metals as a factor of the formation of the geochemistry of sediments in the southwest of the Republic of Karelia, Russia // *Journal of Elementology*. 2020. Vol. 25. Is. 1. P. 125–137. DOI: 10.5601/jelem.2019.24.1.1816.

252. Sokal R. R., Rohlf F. J. *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research.* / N.Y.: W.H. Freeman and Comp. 1995. 887 p.

253. Suzuki R., Terada Y., Shimodaira H. pvclust: Hierarchical Clustering with P–Values via Multiscale Bootstrap Resampling. R package version 2.2–0. 2019. <https://CRAN.R-project.org/package=pvclust/>.

254. Taylor H. E. *Inductively coupled plasma–mass spectrometry. Practices and techniques.* San Diego: Academic Press. 2001. 294 p.

255. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51. P. 844–851.

256. Tomilina I. I., Grebenyuk L. P., Chuiko G. M. Toxicological and teratogenic assessment of bottom sediments from the Rybinsk Reservoir // *Inland Water Biology*. 2011. Vol. 4. Is. 3. P. 373–382. DOI:10.1134/S1995082911030187

257. Tomilina I. I., Grebenyuk L. P., Lozhkina R. A. Toxicity of Bottom Sediments of the Rybinsk Reservoir According to Long–Term Biotesting Data. Part 2. Teratological Studies // *Inland Water Biology*. 2022. Vol. 15. Is. 1. P. 68–79.

258. Tomilina I. I., Lozhkina R. A., Gapeeva M. V. Toxicity of Bottom Sediments of the Rybinsk Reservoir According to Long-term Biotesting Data: Report 1. Toxicological Studies // *Inland Water Biology*. 2021. Vol. 14. Is. 6. P. 777–787.

259. Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // *Geological society of America bulletin*. 1961. Vol. 72. P. 175–192.

260. Udodenko Y. G., Komov V. T., Zakonnov V. V. Long-term dynamics of total mercury in surficial bottom sediments of the Volga rivers reservoir in Central Russia // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2018a. Vol. 190. Is.4. C. 198.

261. Udodenko Y. G., Komov V. T., Zakonnov V. V. Total mercury in surficial bottom sediments of the Volga rivers reservoir in Central Russia // *Environmental Earth Sciences*. 2018b. Vol. 77. Is.19. C. 692.

262. Udodenko Y. G., Robinson C. T., Choijil J. et al. Mercury levels in sediment, fish and macroinvertebrates of the Boroo River, northern Mongolia, under the legacy of gold mining // *Ecotoxicology*. 2022. Vol. 31. P. 312–323. DOI: 10.1007/s10646-021-02502-6.

263. Ullrich S. M., Ilyushchenko M. A., Uskov G. A. et al. Mercury distribution and transport in a contaminated river system in Kazakhstan and associated impacts on aquatic biota // *Applied Geochemistry*. 2007. Vol. 22. P. 2706–2734.

264. UNEP. *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. 2013.

265. Valenti T. W., Cherry D. S., Neves R. J. Acute and chronic toxicity of mercury to early life stages of the rainbow mussel, *Villosa iris* (Bivalvia: Unionidae) // *Environ. Toxicol. and Chem.* 2005. Vol. 5. P. 1242–1246.

266. Varol M. Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 195. P. 355–364.

267. Verboost P. M., Berntssen M. H. G., Krouglung F. et al. The toxic mixing zone of neutral and acidic river water: acute aluminium toxicity in Brown trout (*Salma trutta* L.) // Water, Air and Soil Pollution. 1995. Vol. 85. P. 341–346.
268. Verta M., Rekolainen S., Kinnunen K. Causes of increased fish mercury levels in Finnish reservoirs // Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland. 1986. Vol. 65. P. 44–58.
269. Wang N.-X., Liu Y.-Y., Wei Z.-B. et al. Waterborne and dietborne toxicity of inorganic arsenic to the freshwater zooplankton *Daphnia magna* // Environ Sci Technol. 2018. Vol. 52. Is. 15. P. 8912–8919.
270. Wang H.-S., Qin Y., Chen Y.-K. Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning // Environmental Geology. 2006. Vol. 50. P. 1061–1066.
271. Warwick W. F. Morphological abnormalities in Chironomidae (Diptera) larvae as measures of toxic stress in freshwater ecosystems: indexing antennal deformities in *Chironomus meigen* // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1985. Vol. 42. Is. 12. P. 1881–1914. DOI:10.1139/f85-236.
272. Warwick W. F. Indexing deformities in ligula and antennae of *Procladius* larvae (Diptera: Chironomidae): application to contaminant stressed environments // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1991. Vol. 48. Is. 7. P. 1151–1166. DOI: 10.1139/f91-139.
273. . Weber P., Behr E. R., Knorr C. D-L. et al. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river // Microchemical Journal. 2013. Vol. 106. P. 61–66.
274. Wentsel R., McIntosh A., McCaferty W. P. et al. Avoidance response of midge larvae (*Chironomus tentans*) to sediments containing heavy metals // Hydrobiologia. 1977. Vol. 55. P. 171–175.
275. Wentsel R., McIntosh A., McCaferty W. P. et al. Emergence of the midge *Chironomus tentans* when exposed to heavy metal contaminated sediment // Hydrobiologia. 1978. Vol. 57. P. 195–196.

276. Wiederholm T. Incidence of deformed chironomid larvae (Diptera: Chironomidae) in Swedish lakes // *Hydrobiologia*. 1984. Vol. 109. P. 243–249. DOI:10.1007/BF00007742.

277. Wiener J. G., Krabbenhoft D. P., Heinz G. H. et al. Ecotoxicology of Mercury / Chapter 16 to appear in *Handbook of Ecotoxicology*, 2nd. Cairns J. C.R.C. Press 2002. P. 1–32.

278. Wong A. H. K., McQueen D. J., Williams D. D. Transfer of mercury from benthic invertebrates to fish in lakes with contrasting fish community structures // *Canad. J. Fish. and Aquat. Sci.* 1997. Vol. 54. P. 1320–1330.

279. Wong K. W., Yap C. K., Nulit R. et al. Effects of anthropogenic activities on the heavy metal levels in the clams and sediments in a tropical river // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. Vol. 24. Is 1. P. 116–134.

280. Zhao L., Quan Z. Z., Yin P. H et al. Distributional characteristics of heavy metals in water of surface and subsurface microlayers from Guangzhou section of Pearl River // *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*. 2011. Vol. 3. P. 1182–1186.

281. Zhou Q., Yang N., Li Y. et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017 // *Global Ecology and Conservation*. 2020. Vol. 22. 11 p. DOI:10.1016/j.gecco.2020.e00925.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕСТ-ОРГАНИЗМОВ И ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Ветвистоусый рачок *Ceriodaphnia affinis*

Царство Animal – Животные

Класс Branchiopoda – Жаброногие

Отряд Diplostraca – Диплостраки

Семейство Daphniidae – Дафнии

Род *Ceriodaphnia* Dana, 1853 – Цериодафнии

Вид *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg, 1900

Рачки вида *C. affinis* обитают в пресноводных водоемах Европы, Северной Америки, Азии, Северной Африки. Основные сведения о морфологии и физиологии рачка *C. affinis* описаны в определителях водных беспозвоночных.

Цериодафнии имеют сравнительно мелкие размеры (половозрелые самки – 1,5 мм, самцы – 0,8 мм), что позволяет в токсикологических экспериментах оперировать относительно небольшими объемами воды и более компактными емкостями для культивирования.

В лабораторной культуре при содержании в оптимальных условиях (без перепада температурных условий, с регулированием плотности культуры) *C. affinis* размножаются партеногенетическим путем. Эта особенность, как и в случае с *D. magna*, позволяет получать синхронизированные линии с высокой степенью генетической однородности, и, следовательно, – достигать высокой повторяемости результатов параллельных исследований.

Биологический цикл развития от рождения до появления первого потомства у цериодафний составляет 3-4 дня. За срок 7-8 суток у рачков получают 3 помета, что позволяет за относительно короткий период времени установить наличие или отсутствие хронической токсичности по показателю изменения плодовитости.

Численность молоди у рачков в первом помете невелика – по 2-6 особей, а начиная со второго помета – от 6 до 20 особей на самку. В

лабораторной культуре у *C. affinis* сохраняются естественные сезонные биоритмы, максимум размножения приходится на август-сентябрь. В осенне-зимний период можно наблюдать снижение удельной плодовитости, что нужно учитывать при планировании опытов.

По отношению к уровню растворенного кислорода *C. affinis* довольно чувствительны, их нормальное развитие протекает при концентрации растворенного кислорода в воде не ниже 5 мг O₂/л. Цериодафнии относятся к олиго- и бетамезосапробам, то есть гидробионтам, предпочитающим воды с невысоким содержанием органических веществ. Такая экологическая особенность объясняет их высокую чувствительность к загрязнению вод органическими веществами, снижающими концентрацию растворенного кислорода в среде. Этот вид населяет водотоки (реки), а также водоемы с замедленным течением (мелководные озера, водохранилища).

Цериодафния в качестве тест-объекта впервые предложена американскими специалистами как вид *Ceriodaphnia dubia* Richard, 1894 (Mount, Norberg, 1984). В отечественных методических руководствах в качестве тест-объекта рекомендовано использовать вид *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg, 1900 (Жмур, 1997; Методика определения токсичности..., 2007).

В природоохранной практике *C. affinis* является востребованным и распространенным тест-организмом. Многие исследователи отмечают высокие корреляционные связи между концентрациями загрязняющих веществ и такими тест-функциями рачков как гибель и плодовитость. Например, в работе В. В. Александровой отмечен достоверный показатель множественной корреляции между снижением плодовитости *C. affinis* и возрастанием концентрации солей марганца и цинка (Александрова, 2013). Цериодафнии используют для оценки безопасности веществ с содержанием наночастиц. Показана их чувствительность к наночастицам диоксида титана (Гремячих, Томилина, 2015).

Непродолжительный жизненный цикл *C. affinis* позволяет оценивать токсические эффекты загрязняющих веществ в ряду поколений. Такие исследования особенно важны для выяснения последствий современных фармакологических препаратов, моющих средств, пестицидов, новых веществ.

Таким образом, *C. affinis* – тест-организм, близкий по эколого-биологическим особенностям низшим ракообразным *D. magna*. Основным преимуществом цериодафний в качестве тест-культуры является относительно короткий период времени установки наличия или отсутствия хронической токсичности. В ряде случаев *C. affinis* оказываются чувствительнее *D. magna* к загрязняющим веществам, в особенности органическим.

Маточная культура *C. affinis* была получена из Колумбийского научного центра The Columbia Environmental Research Center is a U.S. Geological Survey.

Комар звонец *Chironomus riparius*

Царство Animal – Животные

Класс Insecta - Насекомые

Отряд Diptera - Двукрылые

Семейство Chironomidae – Хирономиды

Род *Chironomus* – Хирономус

Вид *Chironomus riparius* Meigen, 1804 – комар звонец

Комар-звонец *Chironomus riparius* – эвритопный амфибиотический вид, распространённый во всех типах пресноводных водоемов Северной Америки и Европы. Вид экологически связан преимущественно со стоячими мезо- и эфтрофными водоемами. Жизненный цикл комаров включает 3 стадии: личинка, куколка и имаго (взрослый комар).

Самка комара откладывает яйца, заключенные в студенистую прозрачную оболочку. Из яйца вылупляется бесцветная или сероватая личинка несколько дней, плавающая в толще воды, а затем оседающая на дно. Личинки

способны жить на глубине до 300 метров. Личинки живут в придонном иле на участках с тихим течением или там, где оно отсутствует - в заливах, прудах, ручьях на небольшой глубине (литорали). После первой линьки личинка приобретает красный цвет, обусловленный значительным содержанием гемоглобина в крови насекомого.

Веществом, выделяемым из слюнных желез личинки, склеивает вокруг нее частицы ила, превращая их в илестые «трубки-домики». Живя в этих домиках, личинки высовывают наружу только головной конец туловища, которым они роются в иле, добывая пищу - бактерий, животные и детрит (растительные остатки). Они пропускают донные осадки через кишечник, ассимилируя содержащиеся в них органические вещества. Личинки обычно находятся в поверхностном слое донных отложений на глубине 10-20 см, но при неблагоприятных условиях выползают на поверхность. Зрелые личинки интенсивно растут и окукливаются. Окукливание в оптимальных условиях наступает на 20-22 сут. Стадия куколки длится 2-3 суток. Перед вылетом имаго (взрослого комара) куколка поднимается к поверхности воды, ее покровы лопаются, и взрослый комар покидает водную среду обитания. Общая продолжительность жизни комаров 3-5 сут. В период размножения комары не питаются их ротовые органы недоразвиты. Кладки яиц откладываются на водную растительность. Рост и развитие *Ch. riparius* определяются условиями питания, дыхания, качеством грунта, температурным режимом, плотностью популяции и др. Особенности развития комаров следует учитывать при содержании культуры и выполнении экспериментов.

Личинки хирономид не только служат кормом для многих видов рыб, водоплавающей птицы, хищных насекомых и других беспозвоночных, но и принимают самое активное участие в процессах трансформации органического вещества и могут быть использованы как индикаторы качества водной среды. *Ch. riparius* широко используется в качестве модели для анализа структуры генома, генетических исследованиях развития, в

экотоксикологических исследованиях (Di Veroli et al., 2014; Опубликовано большое количество работ по исследованию тератогенного эффекта при воздействии различных токсикантов на хирономид в полевых и лабораторных условиях (Tomilina et al., 2011; Di Veroli et al., 2014).

Таким образом, *Ch. riparius* – наиболее удачный тест организм, контактирующий непосредственно с донными отложениями и дающий адекватную оценку их токсичности.

Маточная культура *Ch. riparius* была получена из Колумбийского научного центра The Columbia Environmental Research Center is a U.S. Geological Survey.

Лещ *Abramis brama*

Данный вид широко распространён по всему бассейну Волги, является многочисленным и составляет основу промысла (Яковлев и др., 2001; Рыбы Рыбинского ..., 2015).

Царство Animal – Животные

Тип Chordata – Хордовые

Класс Teleostei – Костистые рыбы

Отряд Cypriniformes – Карпообразные

Семейство Cyprinidae – Карповые

Род *Abramis* Cuvier, 1816 – лещи

Abramis brama (Linnaeus, 1758) – лещ

Лещ обитает в Европе к востоку от Пиренеев и к северу от Альп – в реках, озёрах и опреснённых участках Северного, Балтийского, Белого (до Печоры), Эгейского, Черного, Азовского, Каспийского и Аральского морей. В бассейнах южных морей, кроме пресноводной жилой формы, образует полупроходную форму. Рыбы полупроходной формы кормятся в солоноватой воде, а для икрометания подходят к низовьям рек. Лещ является доминирующим по численности видом в водохранилищах Верхней и Средней Волги (Рыбы Рыбинского..., 2015). Лещ предпочитает участки с медленным течением и не заросшим дном, ведёт стайный образ жизни. В качестве

нерестилищ активно использует притоки водохранилищ. Нерест, обычно кратковременный, происходит весной при прогреве воды до $+12\dots+16^{\circ}\text{C}$, обычно кратковременный. Личинки после всасывания желточного мешка начинают интенсивно питаться зоопланктоном и обитают преимущественно в литорали (Житенева, 1980). В возрасте 2–3 лет молодь начинает перемещаться в открытые участки водохранилищ и переходит на питание бентосными организмами, обитающими в поверхностном слое донных отложений: олигохетами, личинками хирономид, дрейссеной. (Житенева, 1980; Shcherbina, 2021). Выдвижной рот позволяет лещу перекапывать грунт и добывать пищу с глубины до 10 см. Изредка во время массового вылета водных насекомых может кормиться ими у поверхности воды. Крупный лещ способен поедать рыбную молодь. Наиболее интенсивно лещ питается в летние месяцы (Яковлев и др., 2001).

Таблица. 1. Список станции отбора проб

Плес	Станция	Координаты
Моложский	Себла	58° 27.189' N 37° 38.030' E
	Противье	58° 31.220' N 37° 32.030' E
	Плосково	N58°36.398' E37°23.578'
	Устье Кесьмы	N58°37.618' E37°22.628'
	Ниже Весьегонска	N58°38.619' E37°17.587'
	Мшиченский залив	N58°31.243' E37°36.689'
	Лошинский залив	N58°34.149' E37°32.779'
	Оз. Демьяновское	N58°34.065' E37°31.399'
Волжский	Алтыново	N57°34.171' E38°18.014'
	Кабаново	N57°39.661' E38°21.732
	Крутец	N57°42.713' E38°24.105'
	Мышкин	57° 47.121' N 38° 27.518' E
	Синицино	N57°54.153' E38°29.275'
	Волга	N57°58.239' E38°25.504'
	Глебово	58° 00.121' N 38° 25.518' E
	Коприно	58° 04.228' N 38° 17.563' E
	о. Шумаровский	N58°08.661' E38°21.772'
	Каменники	58° 10.145' N 38° 38.117' E
Главный	Молога	58° 12.472' N 38° 27.336' E
	Наволок	58° 22.378' N 38° 23.217' E
	Измайлово	58° 27.444' N

	38° 28.473' E
Средний Двор	58° 30.305' N 38° 21.006' E
Брейтово	58° 19.198' N 37° 56.577' E
Сить	58° 23.457' N 37° 44.545' E
Первомайка	58° 17.546' N 37° 52.543' E
Центральный мыс	58° 26.537' N 38° 17.056' E
Всехсвятское	58° 23.061' N 38° 37.583' E
Ухра	58° 22.061' N 38° 52.583' E
Волково	58° 09.401' N 38° 47.476' E
Ягорба	58° 43.487' N 38° 16.057' E
Милюшино	N58°15.802' E38°42.921'
Городок	N58°25.602' E38°31.234'
Гаютино	N58°43.605' E38°16.161'
О.Южок	N59°03.877' E38°09.902'
Прорез Кузова	N59°04.577' E38°06.701'
Мякса	58° 51.370' N 38° 06.514' E
Кондоша	N58°59.550' E37°44.520'
Любец	59° 00.914' N 37° 51.124' E
Роцино	N59°02.198' E37°43.697'
Пача	N59°01.756' E37°42.220'
Ваганиха	59° 05.979' N 37° 43.720' E
Торово	59° 07.564' N 37° 42.133' E

Шекнинский

Кошта	59° 06.330' N 36° 46.470' E
Серовка	59°08.189' N 37°56.865' E
Кабачино	59° 05.962' N 38° 01.986' E
о-в Силин	59° 04.420' N 38° 11.090' E
Чагино	59° 09.917' N 38° 25.178' E

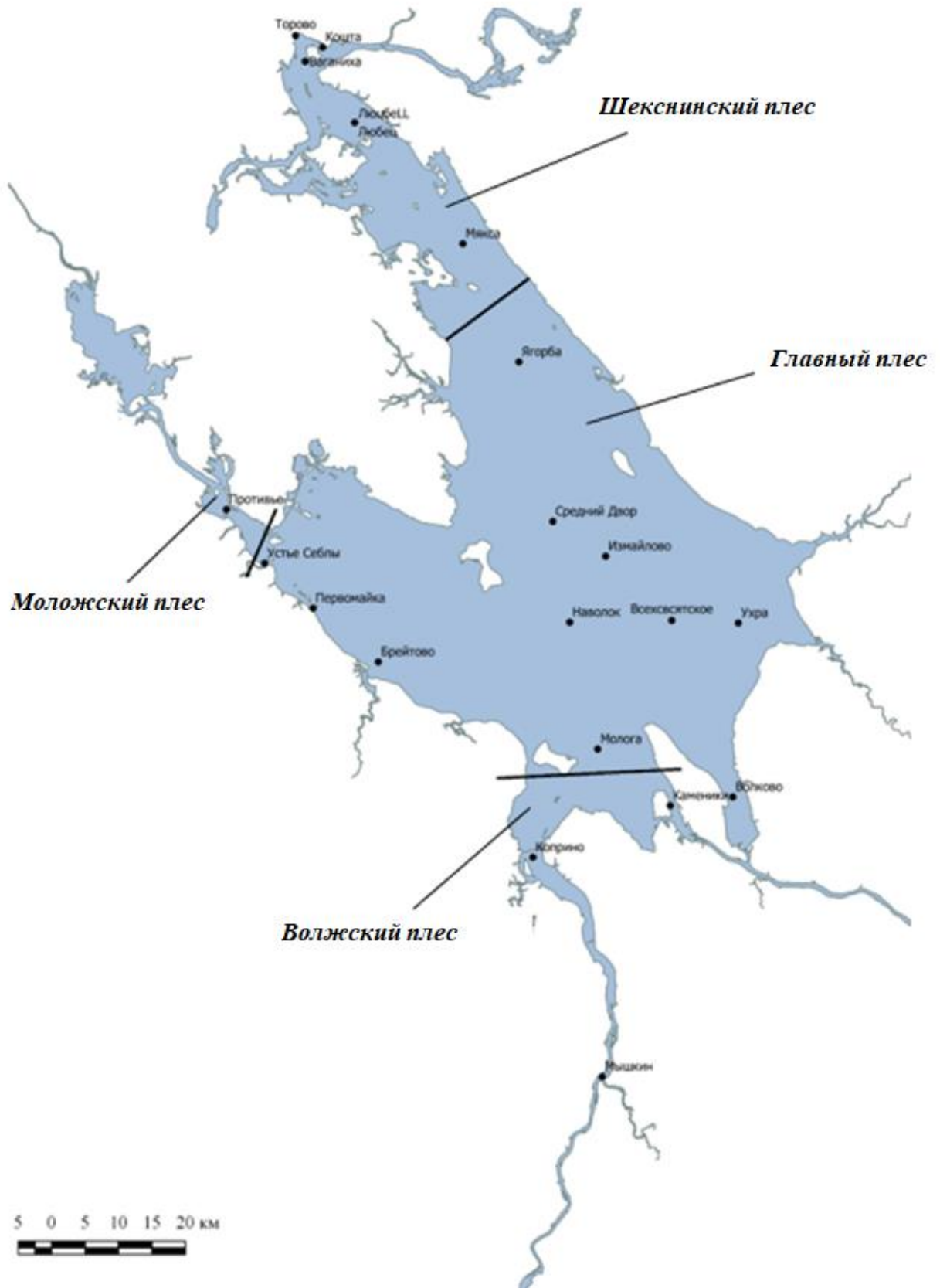


Рис. 1. Карта-схема Рыбинского водохранилища

Таблица. 2. Станции траления и количество проанализированных экземпляров леща

Станция	Координаты	Число образцов	
		2016	2019
<i>Волжский плес</i>			
Коприно	58°05'19.2"N 38°17'14.4"E	10	7
<i>Моложский плес</i>			
Первомайка	58° 23.78' N 37° 44.86' E	–	10
Противье	58°31'12.7"N 37°31'14.4"E	9	10
<i>Шекнинский плес</i>			
Любец	59°00'54.1"N 37°51'00.9"E	10	4
Мякса	58°51'34.8"N 38°06'41.8"E	4	17
<i>Центральный плес</i>			
Всехсвятское	58°22'55.4"N 38°38'14.6"E	10	14
Волково	58°05'37.7"N 38°49'25.6"E	–	4
<i>всего образцов</i>		43	66

Таблица 3. Анализ качества питьевой воды п. Борок*

Показатель	размерность	март 2009	май 2009	август 2009	август 2014
цветность	град	5	10	5	10
мутность		0.12	1.74	0.41	1.11
pH	ед.	7.4±0.42	7.57±0.43	7.35±0.4	7.72±0.20
перманганатная окисляемость	–	2.2±0.2	2.3±0.2	3.1±0.3	2.10±0.21
жесткость (Mg+Ca)	ммоль/дм ³	4.22±0.21	4.79±0.14	4.93±0.25	4.74±0.71
Fe _{общ}	мг/дм ³	0.11±0.04	0.66±0.23	0.09±0.03	0.17±0.06
нефтепродукты	мг/л	–	<0.05	–	<0.005
нитраты	мг/л	–	1.11±0.31	–	0.42±0.12
нитриты	мг/л	–	0.03±0.01	–	0.020±0.005
аммоний (азот)	мг/л	–	0.19±0.07	–	0.10±0.04
хлориды	мг/л	–	7.95±0.80	–	8.67±0.87
сульфаты	мг/л	–	17.92±1.79	–	15.67±1.57
марганец	мг/л	–	0.072±0.014	–	0.065±0.013
свинец	мг/л	–	<0.001	–	<0.001

Примечание: *данные аналитического центра ИБВВ РАН, аттестат аккредитации №РОСС RU.0001.512040)