

*На правах рукописи*



ЛОЖКИНА  
РОЗА АНДРЕЕВНА

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

Специальность 1.5.16 – Гидробиология

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

БОРОК, 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

**Научный руководитель:** **Томилина Ирина Ивановна**  
кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физиологии и токсикологии водных животных Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук (ИБВВ РАН)

**Официальные оппоненты:** **Калинкина Наталия Михайловна**  
доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидробиологии Института водных проблем Севера – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук» (ИВПС КарНЦ РАН)

**Иванова Елена Сергеевна**  
кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник факультета биологии и здоровья человека Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Череповецкий государственный университет» (ЧГУ)

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ)

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_ г. в \_\_ час. на заседании диссертационного совета Д 24.1.034.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН по адресу: 152742, Ярославская обл., Некоузский район, п. Борок. Тел./факс: (48547) 24042, e-mail: [dissovet@ibiw.ru](mailto:dissovet@ibiw.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН и на сайте ИБВВ РАН (<http://www.ibiw.ru>), с авторефератом – в сети Интернет на сайтах ВАК РФ (<https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>) и ИБВВ РАН (<http://www.ibiw.ru>).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_ г.

Учёный секретарь

диссертационного совета, доктор биологических наук



Л.Г. Корнева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 фонового состояния поверхностных вод и донных отложений Рыбинского водохранилища» по проекту «Строительство комбината по производству беленой 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. 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. 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Обзор литературы

В последние годы все большее внимание уделяется определению или мониторингу содержания металлов и металлоидов в водной среде в связи с повышением их концентраций, потенциальным токсическим воздействием, высокой стойкостью и биоаккумуляцией, в том числе в местах, удаленных от источника загрязнения (Моисеенко, 2009; Liu et al., 2011; Zhou et al., 2020). При концентрациях ТМ, превышающих уровни толерантности к ним водных организмов, они могут наносить серьезный вред жизнедеятельности организма. Такие ТМ 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 и даже в низких концентрациях вызывающие множественные повреждения органов. Заметное увеличение загрязнения водных объектов мира металлами и металлоидами связано как с антропогенными, так и естественными источниками их поступления. Наибольшие концентрации загрязняющих веществ регистрируются в ДО, являющихся активными накопителями металлов и металлоидов, а также потенциальными источниками их вторичного поступления в водную толщу. Известно, что металлы-микроэлементы аккумулируются водной биотой в значительно больших концентрациях, чем они присутствуют в окружающей среде. Несмотря на более низкие концентрации Hg в воде и ДО, в отличие от большинства других ТМ, ее содержание, особенно в метилированной форме, увеличивается в биоте с повышением трофического уровня.

### Глава 2. Район, объекты и методы исследования

**2.1. Район исследования.** В работе представлено обобщение собственных, архивных и литературных результатов полевых и экспериментальных исследований, проводившихся на Рыбинском водохранилище в период с 1993 по 2020 гг. Станции наблюдений были приурочены к затопленному руслу рр. Волги; Мологи и Шексны, устьям рек, впадающих в водохранилище и участкам с различным содержанием загрязняющих веществ. Для решения задачи № 4 использовали данные исследования, проводившегося на водохранилищах Волжского каскада в 2015 г. (Томилина и др., 2018а).

**2.2. Объекты и материал исследования.** Объектами исследования служили тест-организмы – ветвистоусый рачок *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg, 1900, личинки комара-звонца *Chironomus riparius* Meigen, 1804; личинки хирономид, выловленные из природной популяции, представитель ихтиофауны - лещ *Abramis brama* Linnaeus, 1758, а также вода и донные отложения.

Интегральные пробы воды отбирали метровым батометром системы Элгморка. Воду пропускали через обеззоленные фильтры (белая лента). Для определения концентраций

металлов 50 мл отфильтрованной воды помещали в центрифужные пробирки и подкисляли до 0.1 н по азотной кислоте. Отфильтрованную воду для последующего проведения биотестирования наливали в пищевые пластиковые бутылки объемом 0.5 л под плотно закручивающуюся крышку для исключения попадания кислорода.



Рис. 1. Карта-схема Рыбинского водохранилища.

Для оценки содержания металлов и металлоидов в воде и ДО использовали литературные данные, а также архивные материалы и результаты, полученные при совместной работе с к.х.н. М. В. Гапеевой (ИБВВ РАН). Оценка токсичности воды и ДО на станциях Рыбинского водохранилища, с различным уровнем содержания загрязняющих веществ проведена в период с 1993 по 2020 г. Всего проанализировано 394 пробы воды и 419 проб ДО. С 2014 года сбор, обработка и анализ выполнялись при непосредственном участии автора (проанализировано 175 проб воды и 277 проб ДО). Архивные данные предыдущих лет предоставлены к.б.н. И.И. Томилиной (ИБВВ РАН). Дополнительно в 2015 г. выполнен одновременный химический анализ и биотестирование 79 интегральных проб воды, отобранных на каждом водохранилище Волжского каскада (Иваньковское, Угличское, Рыбинское, Горьковское, Чебоксарское, Куйбышевское, Саратовское).

Отлов леща *A. brama* произведен в 2016 и 2019 г. донным тралом по русловому ходу на участках с различным содержанием загрязняющих веществ. Одновременно по завершении траления проводили отбор проб ДО и личинок хирономид. После отлова, выполняли биоанализ выловленной рыбы и отбирали чешую для определения возраста (Правдин, 1966). Для анализа содержания ртути (Hg) отбирали образцы дорсальных мышц массой 15-20 г. Мышцы помещали в полиэтиленовые пакеты и замораживали при температуре  $-14^{\circ}\text{C}$ . Всего проанализировано 109 образцов мышц леща, 9 навесок личинок хирономид.

**Методы.** Оценку токсичности природных сред (вода, ДО) проводили с использованием тест-организмов: ветвистоусого рачка *C. affinis* и комара-звонца *Ch. riparius*. Биотестирование воды выполняли в соответствии со стандартной методикой (Методика определения токсичности..., 2007; Mount, Norberg, 1984), донных отложений (Ingersoll, Nelson, 1990). В качестве контроля использовали отстаивную водопроводную воду и ДО устья р. Сутка. Для получения сопоставимых результатов биотестирования рассчитывали индекс токсичности (ИТ) и долю станций с хроническим токсическим действием (ХТД) воды и ДО. Расчеты проведены согласно (Томилина и др., 2020).

В качестве дополнительного параметра оценки токсичности ДО оценивали морфологические нарушения в строении ротового аппарата личинок хирономид (Wiederholm, 1984; Warwick, 1985). Исследовали три группы структур ротового аппарата: сильно хитинизированные (ментум, мандибулы), комплекс верхней губы (премандибулы, эпифарингс, верхнегубной гребень) и антенны (Warwick, 1985). Архивные данные предоставлены Л.П. Гребенюк (ИБВВ РАН).

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.

Концентрации общих форм химических элементов в воде и ДО измеряли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP MS ELAN DRC-e Perkin Elmer SCIEX, методом Total Quant Analysis (Гапеева, 2013). Содержание общей Hg в ДО, личинках хирономид, мышцах леща определяли атомно-абсорбционным методом холодного пара на ртутном анализаторе РА-915+ с приставкой ПИРО (Люмэкс), без предварительной подготовки проб (Udodenko et al., 2022).

**2.3. Статистический анализ данных.** Анализ и графическое представление данных проводили с использованием программ Microsoft Office Excel, STATISTICA, а также в среде статистического анализа R 3.6 (RCoreTeam, 2020). Результаты обрабатывали статистически и представляли в виде средних значений и их стандартных ошибок ( $M \pm m$ ). Значимость различий оценивали, используя метод дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест) при уровне значимости  $p = 0.05$  (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 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 (RCoreTeam, 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 (Perm ANOVA) 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), pvclust (Suzuki et al., 2019) и random Forest (Liaw, Wiener, 2002).

### **Глава 3. Содержание и распределение металлов и металлоидов в экосистеме водохранилища**

#### **3.1. Вода**

Распределение ТМ в воде Рыбинского водохранилища впервые исследовано в 1961 г. (Кольцов, 1965) (табл. 1). Среднее содержание большинства ТМ в воде водохранилища в многолетней перспективе (1961–2015 гг.) значительно не изменилось, за исключением Cu, для которой отмечено увеличение ее содержания по сравнению с предыдущими годами (Томилина и др., 2018).

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 Cu – превышали их не более чем в 2 и 4 раза, соответственно (табл. 1). Для большинства дат наблюдения содержание Cu, Pb и Zn было выше их кларка для речных вод, также повышенное содержание в сравнении с кларком в 2013 г. зарегистрировано для Ni (табл. 1). Концентрации большинства измеренных химических элементов в воде Рыбинского водохранилища соответствовали их среднему содержанию в водах р. Волга (Иваньковское,



Таблица 1. Средние (числитель) и максимальные (знаменатель) концентрации ТМ (мкг/л) в воде Рыбинского водохранилища

Показатели	Концентрации, мкг/л										Источник
	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Mo	Pb	Sr	Zn	V	
1961 (21)	н.д.	3.1	<b>3.05</b>	н.д.	26.75	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	Кольцов, 1965
1986	1.6	н.д.	<b>13</b>	15	н.д.	н.д.	16	н.д.	<b>136</b>	н.д.	Гапеева, 2013
1988 (30)	<u>0.10</u> 0.30	н.д.	<u>1.40</u> 6.20	<u>1.00</u> 95.00	н.д.	н.д.	<u>1.40</u> 3.50	н.д.	<u>12.20</u> 800.00	н.д.	Гапеева, 1993
1989 (30)	<u>0.20</u> 4.6	н.д.	<u>2.00</u> 177	<u>1.80</u> 95.00	н.д.	н.д.	<u>1.80</u> 87	н.д.	<u>18.40</u> 460.00	н.д.	Гапеева, 1993
2009 (22)	<u>0.10</u> 0.50	<u>0.70</u> 5.30	<u>4.90</u> 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	<u>7.90</u> 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.	<u>24.30</u> 43.80	<u>9.60</u> 47.40	<u>15.00</u> 43.30	<u>0.50</u> 0.90	<u>2.40</u> 48.40	<u>111.00</u> 143.00	<u>26.50</u> 73.20	<u>0.52</u> 0.90	Томилина и др., 2018а
2014 (11)	н.д.	<u>4.03</u> 5.05	<u>44.57</u> 67.37	<u>1.46</u> 4.74	<u>19.14</u> 30.9	н.д.	<u>1.08</u> 1.65	<u>166.81</u> 652.95	<u>25.66</u> 40.52	<u>0.83</u> 1.82	Данные автора
2015 (14)	н.д.	<u>0.84</u> 2.09	<u>30.20</u> 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	<u>17.85</u> 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., 2018b
Угличское вдхр	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
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 <sub>р/х</sub>	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, 2003

*Примечание:* «н.д.» – нет данных; в скобках указано количество проанализированных образцов; числитель – среднее значение, знаменатель – максимальное значение; полужирным шрифтом выделены средние значения, превышающие ПДК<sub>р/х</sub>.

Угличское водохранилища), подверженных техногенной нагрузке, за исключением Ni, Mn, Pb, V, когда наблюдали их более низкие значения. При этом концентрации Cu и Zn заметно превосходили эти значения в 5.3 и 3.8 раза соответственно. Для водохранилищ Верхней Волги отмечено заметное увеличение концентрации Cu, Ni, Sr и Zn в Рыбинском и Горьковском водохранилищах, по сравнению с расположенными выше по течению Ивановским и Угличским водохранилищами (табл. 1).

Содержание ТМ в воде Рыбинского водохранилища значительно 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. В Волжском плесе обнаружены высокие концентрации большинства исследованных элементов на ст. Коприно и Каменники, характеризующихся замедленными скоростями течения. В Главном плесе максимальные концентрации исследованных элементов зарегистрированы на станциях: Брейтово, Молога, Измайлово, Волково, Средний Двор. Статистически значимые высокие концентрации исследованных элементов зафиксированы в Шекснинском плесе водохранилища. Минимальные концентрации As зарегистрированы в центральной части Главного плеса ( $0.53 \pm 0.03$  мкг/л), максимальные – в Волжском плесе ( $0.92 \pm 0.20$  мкг/л). 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. 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 значимое влияние оказывает антропогенная нагрузка.

### 3.2. Донные отложения

Содержание и распределение ТМ в ДО Рыбинского водохранилища впервые исследовано в 1986 г. в ИБВВ РАН (табл. 2). За весь период наблюдения содержание Cr, Cu, Mn, Ni в ДО соизмеримо или несколько ниже их кларкового числа в земной коре (табл. 2). Для Cd зафиксировано превышение от 1 до 16.9 раза во все даты наблюдений, за исключением 2015 г. Установлены более высокие концентрации Pb и Zn в ДО по сравнению с кларковым числом в 1986, 2009 и 2014 гг., в остальные даты наблюдений их содержание соответствовало, либо было ниже. Содержание Cd находилось в одном диапазоне, а Cr, Cu, Ni было ниже их содержания в ДО Верхневолжских водохранилищ (табл. 2). 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. В Российской Федерации федеральные нормативы содержания ТМ в ДО на сегодняшний момент не установлены, поэтому для сравнения были использованы региональные нормативы Республики Татарстан (РТ) и зарубежных стран. Так, содержание Cd и Ni в ДО Рыбинского водохранилища в период с 1986 по 2014 гг. было значимо выше, а в 2015–2016 г. было близко либо соответствовало региональному нормативу РТ их концентраций в ДО водных объектов. Во все даты наблюдения для остальных ТМ отмечено превышение по данному нормативу (табл. 2). Содержание ТМ в ДО водохранилища во все годы наблюдений не отвечало стандартам, принятым в Бельгии (Deckere et al., 2000). Максимальная кратность превышения составила для Cd – 4.2, Cr – 1.9, Cu – 1.8, Ni – 1.8, Pb – 2.6 и Zn – 2 раза (табл. 2). При сравнении измеренных концентраций ТМ с менее строгими нормативами и фоновыми концентрациями водоемов, принятыми в США, установлено превышение для Cd, Pb и Zn (табл. 2). 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. 2).

Анализ пространственного распределения ТМ в ДО плесов Рыбинского водохранилища в 2016 г. выявил их неоднородность. Высокие концентрации Cu зафиксированы в Шекснинском ( $17.47 \pm 2.09$  мкг/г сухой массы) и Волжском ( $10.36 \pm 2.67$ ) плесах водохранилища, Cr, Ni, Co и Mn – в Шекснинском, Волжском, а также в глубоководных участках Главного плеса. Максимальные концентрации Zn ( $234.60 \pm 42.74$ ), Cd ( $0.63 \pm 0.11$ ) и Pb ( $24.54 \pm 3.00$ ) зарегистрированы для ДО Шекснинского плеса водохранилища, для остальных плесов водохранилища они были значимо ниже. В Главном 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 его увеличением вниз по течению р. Волги к приплотинному участку. Высокие концентрации As зарегистрированы в ДО Волжского ( $3.50 \pm 0.66$  мкг/г) и центральной глубоководной части Главного плеса водохранилища ( $4.44 \pm 1.10$ ).

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. Известно, что в Рыбинском водохранилище вариации концентраций ТМ в ДО в значительной степени связаны с распределением торфянистых частиц (Законнов, 2007). Для приплотинного участка Рыбинского водохранилища, как и некоторых русловых водохранилищ, отмечено повышенное содержание взвесей (в 2–5 раз), поступающих со сбросом в осенний период из верховьев водохранилища (Законнов, 2007).

Хозяйственный комплекс г. Череповца, крупного промышленного центра северо-запада России, существенно снижает качество окружающей среды (Labunska et al., 2011). Анализ распределения ТМ 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. Содержание меди в ДО даже на таком расстоянии не достигает первоначальных величин. Таким образом, содержание ТМ в ДО Шекснинского плеса в последнее десятилетие уменьшилось, хотя высокие концентрации Cu, Cd и Zn регистрируются и в настоящее время.

**Ртуть.** Донные отложения Рыбинского водохранилища характеризуются повсеместным стабильным загрязнением Hg независимо от года наблюдения (табл. 3). Участки с повышенными концентрациями Hg чередуются с участками с содержанием равным ее кларковому числу 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. 3).

В сравнении с данными 2008–2009 г. отмечено снижение в 1.7 раза концентрации Hg в ДО Волжского плеса и ее увеличение в 1.25 раз – Шекснинского плеса водохранилища (табл. 3). Содержание Hg в ДО Рыбинского водохранилища заметно превосходило ее содержание в ДО озер Дарвиновского заповедника, имеющее исключительно атмосферное происхождение (Степанова, Комов, 1996) (табл. 3). Для ДО Рыбинского водохранилища содержание общей Hg практически совпадало с ее содержанием в ДО Горьковского водохранилища, но было существенно ниже ее содержания в ДО расположенного выше по течению Угличского водохранилища (табл. 3).

В Российской Федерации отсутствуют нормативы, регламентирующие содержание Hg в ДО водоемов, в то время как 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 его повсеместное

Таблица 2. Среднее содержание общих форм ТМ в ДО водохранилища, мкг/г сухой массы

Показатели	Концентрации. мкг/г сухой массы							Источник
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	
1986	<b>1.6±1.0</b>	н.д.	<b>13.0±9.0</b>	н.д.	<b>15.0±8.0</b>	<b>16.0±12.0</b>	<b>136.0±111.0</b>	Гапеева. Цельмович. 1989
1996	<b>2.2±1.0</b>	н.д.	<b>17.8±13.1</b>	н.д.	н.д.	<b>19.9±11.4</b>	<b>239.0±203.0</b>	Томилина и др., 2018
1997	<b>1.41±1.80</b>	<b>21.1±11.3</b>	<b>12.0±11.3</b>	н.д.	<b>20.0±10.7</b>	<b>10.1±6.8</b>	<b>82.2±41.8</b>	
2009	<b>0.34±0.26</b>	<b>33.0±11.0</b>	<b>14.0±5.0</b>	<b>499.0±322.0</b>	<b>19.0±6.0</b>	<b>13.0±8.0</b>	<b>55.0±43.0</b>	Гапеева, 2013
2010	<b>0.30±0.27</b>	0.45±0.16	<b>10.0±6.0</b>	<b>362.0±227.0</b>	<b>15.0±7.0</b>	<b>8.0±5.0</b>	<b>67.0±54.0</b>	
2014	<b>0.51±0.13</b>	<b>30.99±5.91</b>	<b>14.29±5.76</b>	<b>627.27±122.06</b>	<b>11.52±0.95</b>	<b>35.80±16.60</b>	<b>121.29±26.67</b>	Данные автора
2015	0.13±0.06	<b>31.80±16.50</b>	<b>10.40±4.70</b>	<b>929.00±483.00</b>	<b>16.10±7.70</b>	<b>7.60±3.20</b>	<b>36.70±17.80</b>	
2016	0.20±0.05	<b>24.61±3.55</b>	<b>9.16±1.27</b>	<b>764.38±102.31</b>	<b>12.44±2.07</b>	<b>10.02±1.71</b>	<b>59.83±18.17</b>	
Иваньковское	0.34	32.61	24.75	910.81	13.50	9.0	117.25	Томилина и др., 2018
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., 2018
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	12.0–51.0	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.* «н.д.» – нет данных; полужирным шрифтом выделены значения, превышающие хотя бы один из принятых нормативов.

превышение, в особенности для ДО Шекснинского плеса, которое составило в 7–13 раз. Дополнительными источниками поступления Hg помимо атмосферного переноса, могут служить выбросы Череповецкого промышленного комплекса, а также населенные пункты, расположенные в верхнем течении р. Волги.

Таблица 3. Содержание ртути (мкг/г сухой массы) в ДО Рыбинского водохранилища

Плес	Станция	1998–2001 <sup>1</sup>	2008 <sup>2</sup>	2009 <sup>2</sup>	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.
	Милушино	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
	<i>среднее</i>	<i>0.04±0.02</i>	<i>0.07±0.01</i>	<i>0.06±0.01</i>	<i>0.05±0.01</i>
	Волжский	Мышкин	н.д.	н.д.	н.д.
Коприно		0.160	0.175	0.163	0.157
Каменники		0.420	н.д.	0.100	0.104
<i>среднее</i>		<i>0.29±0.13</i>	<i>0.18±0.00</i>	<i>0.13±0.03</i>	<i>0.09±0.04</i>
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
	<i>среднее</i>	<i>0.08±0.01</i>	<i>0.15±0.04</i>	<i>0.17±0.03</i>	<i>0.20±0.04</i>
Рыбинское водохранилище		0.14±0.06	0.10±0.02	0.10±0.02	0.08±0.02
Угличское водохранилище <sup>3</sup>		0.01–0.76			
Горьковское водохранилище <sup>4</sup>		0.01–0.19			
озера Дарвинского заповедника <sup>5</sup>		0.01–0.07			

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

Отсутствие четких критериев алгоритма оценок качества ДО, формализующих в единый показатель весь спектр содержащихся в них загрязняющих веществ, осложняется разнообразием состава и особенностями структуры ДО, которые тем не менее детерминированы двумя главными факторами: гранулометрическим составом и

содержанием органического вещества (ОВ) (Томилина, Комов, 2002; Законнов, 2007; Forstner, Wittmann, 1983). Значимость этих двух факторов в распределении ТМ в ДО отмечается многими авторами (Мур, Рамамурти, 1987; Бреховских, 2006).

Значимые сильные связи отмечены для всех исследованных элементов с такими характеристиками ДО как: сухая и влажная объемная масса ДО и их естественная влажность (табл. 4). В Верхневолжских водохранилищах, особенно в Рыбинском, тонкодисперсные отложения характеризуются высоким содержанием ОВ, поэтому имеют гораздо меньший объемный вес и увеличенную гигроскопическую влажность (Законнов, 2007). Содержание ОВ является определяющим фактором, снижающим подвижность ряда металлов в ДО. Об этом свидетельствуют статистически значимые корреляционные связи между его содержанием и концентрацией общих форм ТМ в ДО (табл. 4). Значительное связывание Cu органическим веществом также происходит в ДО канадских рек (Tessier et al., 1979).

Таблица 4. 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	<b>-0.836</b>	<b>-0.852</b>	<b>0.863</b>	<b>0.826</b>	<b>-0.546</b>	<b>0.517</b>
Mn	<b>-0.845</b>	<b>-0.859</b>	<b>0.839</b>	<b>0.839</b>	<b>-0.589</b>	<b>0.561</b>
Co	<b>-0.788</b>	<b>-0.803</b>	<b>0.821</b>	<b>0.791</b>	<b>-0.609</b>	<b>0.577</b>
Ni	<b>-0.680</b>	<b>-0.667</b>	<b>0.678</b>	<b>0.666</b>	<b>-0.673</b>	<b>0.660</b>
Cu	<b>-0.771</b>	<b>-0.792</b>	<b>0.817</b>	<b>0.826</b>	<b>-0.600</b>	<b>0.568</b>
Zn	<b>-0.789</b>	<b>-0.806</b>	<b>0.823</b>	<b>0.874</b>	-0.444	0.414
Cd	<b>-0.703</b>	<b>-0.733</b>	<b>0.755</b>	<b>0.815</b>	<b>-0.471</b>	<b>0.448</b>
Pb	<b>-0.800</b>	<b>-0.812</b>	<b>0.827</b>	<b>0.845</b>	<b>-0.505</b>	<b>0.477</b>
Hg	<b>-0.714</b>	<b>-0.754</b>	<b>0.779</b>	<b>0.749</b>	<b>-0.574</b>	<b>0.531</b>

*Примечание:* полужирным шрифтом выделены статистически значимые различия.

\*Данные предоставлены Законновым В.В.

Основным концентратом ЗВ в исследованных образцах является фракция с размером частиц <0.01 мм, за исключением Zn, его содержание не зависело от доли разноразмерных частиц ДО (табл. 4). Донные отложения по сравнению с почвами обогащены Pb и Cu и обеднены Zn. Повышенное содержание Pb и Cu, вероятно, связано с более тяжелым гранулометрическим составом ДО и накоплением этих металлов в тонкодисперсных фракциях малоподвижных форм. Цинк, как биофильный элемент, довольно подвижен в ДО и, очевидно, выносится из них поверхностными водами.

Значимые корреляционные связи элементов выявлены с содержанием осадочных пигментов в ДО для всех исследованных элементов, а по процентному содержанию феопигментов лишь с Co ( $r_s=0.455$ ), Cu ( $r_s=0.478$ ), Zn ( $r_s=0.449$ ) и Hg ( $r_s=0.500$ ). Известно, что фитопланктон способен активно накапливать и адсорбировать на поверхности клеток и в колониальной слизи широкий спектр микроэлементов, переводя их растворимые формы в труднорастворимые, выпадающие в дальнейшем на дно водоемов (Мукашева, Лопарева, 2013).

Функция геохимического фона в науках об окружающей среде заключена в выявлении уровня антропогенного воздействия путем установления различий между природными и антропогенными источниками загрязняющих веществ. Большинство исследователей сходятся во мнении, что геохимический фон является той реперной характеристикой, которая должна обеспечить достоверную оценку интенсивности техногенного воздействия на почвы и ДО как депонирующей среды, а также выявление природных аномалий, не связанных с деятельностью человека (Иванов, 2023).

Индекс геоаккумуляции ( $I_{geo}$ ) – распространенный критерий, используемый для количественной оценки интенсивности загрязнения ТМ наземных, водных и морских сред (Muller, 1969). Индекс основан на сравнении измеренных концентраций с их фоновым

содержанием для региона. Максимальные значения индекса  $I_{geo}$  для Cr ( $2.37 \pm 0.05$ ), Mn ( $1.28 \pm 0.35$ ), Co ( $0.32 \pm 0.06$ ), Cu ( $0.50 \pm 0.17$ ), Zn ( $0.92 \pm 0.28$ ), Cd ( $0.67 \pm 0.20$ ), Pb ( $1.33 \pm 0.18$ ) и Hg ( $0.87 \pm 0.23$ ) получены для ДО Шекснинского плеса водохранилища. Далее по степени снижения  $I_{geo}$  располагается Волжский плес, ДО которого содержат повышенные концентрации Cr ( $1.37 \pm 0.53$ ), Mn ( $1.53 \pm 0.24$ ) и Zn ( $0.19 \pm 0.42$ ). В ДО Главного и Моложского плесов водохранилища максимальные значения  $I_{geo}$  среди исследованных элементов рассчитаны для Cr и Mn.

Дополнительно для оценки степени загрязнения ДО был рассчитан коэффициент накопления (CF), основанный на сравнении концентрации химического элемента с его базовой концентрацией в земной коре. Среди исследованных ТМ донные отложения водохранилища наиболее загрязнены Mn, Cd, Pb и Hg, а по остальным элементам они характеризуются низкой степенью загрязнения. Распространённым и токсическим компонентом антропогенного загрязнения водоёмов является Cd. Для станций Средний Двор, Всехсвятское, Ягорба, Глебово, Коприно, Каменики было отмечено умеренное содержание Cd, коэффициент загрязнения составил 1.54. В то время как в ДО Шекснинского плеса зафиксировано значительное антропогенное загрязнение данным элементом, с его максимальным коэффициентом загрязнения на ст. Ваганиха (CF=6.15). Для 55% исследованных станций отмечено умеренное антропогенное загрязнение ДО Hg, а для ст. Ваганиха загрязнение оказалось значительным (CF=3.71).

#### Глава 4. Биологические эффекты влияния металлов и металлоидов на гидробионтов

##### 4.1. Оценка токсичности воды

При биотестировании воды Рыбинского водохранилища с использованием ветвистоусого рачка *C. affinis* за период наблюдений с 1993 по 2020 гг. для большинства станций не зарегистрировано острой токсичности (гибель рачков при экспозиции 48 часов не превышала 50%). Исключением в 2019 г. были станции Весьегонск и устье р. Себла, где гибель рачков достигала 50 и 60% соответственно.

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. 2).

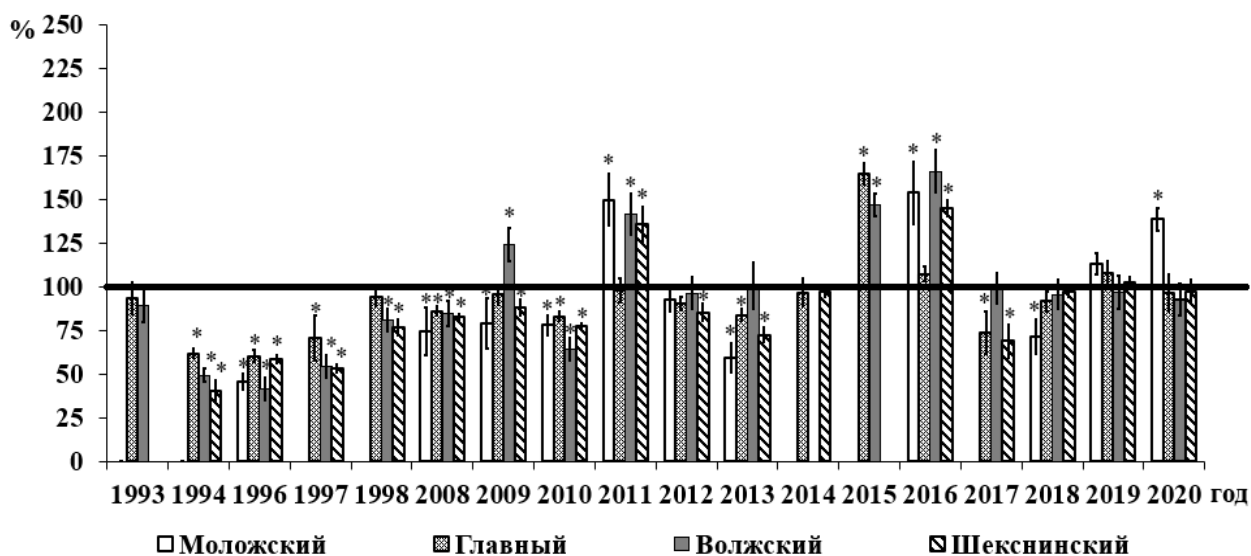


Рис. 2. Относительное количество молоди на 1 самку (% от контроля) при биотестировании воды плесов Рыбинского водохранилища.

Здесь и на рис. 6 прямая линия – контроль (100%), \* – статистически значимо ниже (выше) значений в контроле.

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. (рис. 2). 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).

Максимальные значения индекса токсичности (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 Шекснинского (0.89) и Главного (0.95) плесов водохранилищ, максимальные – Моложского (1.11). Временная динамика усредненных значений ИТ ( $y = 0.0302x + 0.6398$  при  $R^2 = 0.3518$ ) указывает на увеличение плодовитости рачков при биотестировании, что свидетельствует о незначительном снижении токсичности воды Рыбинского водохранилища.

Средняя доля станций с хроническим токсическим действием (ХТД) воды с 1993 по 2020 гг. составила 61%. В период 1993, 1994, 1996, 1997, 2015 и 2017 гг. на всех исследованных станциях наблюдали ХТД воды. Минимальное значение данного показателя 17% зарегистрировано в 2018 г. За весь период исследования для Моложского плеса отмечено минимальное число станции с ХТД (5%), высокие значения зафиксированы для Главного (26%) и Шекснинского плесов (20%).

Как правило, высокие корреляционные связи обнаруживаются лишь в экспериментальных условиях, где на показатели биотестирования действуют заданные концентрации конкретных веществ в контролируемых условиях. Природные среды относятся к многокомпонентным системам, для которых не всегда удается вычленишь и идентифицировать весь комплекс загрязняющих веществ.

Результаты корреляционного анализа содержания химических элементов, гидрологических показателей и биологических параметров *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. Смертность рачков значимо слабо или умеренно зависела от содержания в воде Cr ( $r_s=0.26$ ), Ni ( $r_s=0.310$ ), Cu ( $r_s=0.348$ ) и Pb ( $r_s=0.443$ ). Высокие концентрации Cr ( $r_s=-0.613$ ), Ni ( $r_s=-0.354$ ), Cd ( $r_s=-0.400$ ) и Pb ( $r_s=-0.493$ ) значимо снижали плодовитость ветвистоусого рачка. Присутствие редкоземельных элементов в воде усиливает гибель рачков ( $r_s=0.534$ ) и снижает их плодовитость ( $r_s=-0.696$ ), что было показано как в данном исследовании, так и в более ранних работах (Ложкина, Томилина, 2016; Michael, Barry, 2000).

Результаты проведенного корреляционного анализа содержания химических элементов в воде каскада Волжских водохранилищ и результатов биотестирования, как и для Рыбинского водохранилища, не выявили сильных значимых корреляционных связей показателей биотестирования с концентрациями металлов и металлоидов, коэффициент корреляции по модулю не превышал 0.34.

Анализ ординационной диаграммы показал, 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. 3).

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. Из диаграммы видно, что среднее число пометов на 1 самку (brood) не зависит от концентрации химических элементов, а среднее количество молоди на самку (juv) не вносит значимого вклада в распределение обозначенных выше групп проб и векторов металлов. Нетоксичные по



результатам биотестирования пробы расположены как в главной оси, так и ортогонально ей. Две первые размерности объясняют 93.5% дисперсии зависимых переменных.

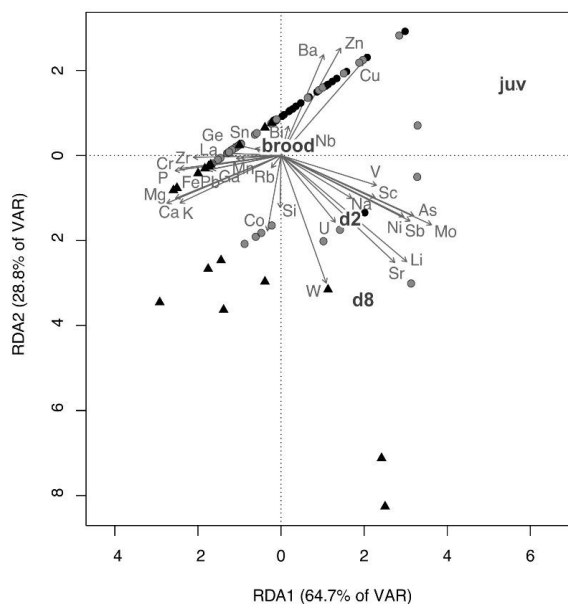


Рис. 3. Ординационная диаграмма анализа избыточности (RDA) показателей биотестирования и данных химического анализа.

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 – пробы, не оказывающие токсического действия.

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. 4а).

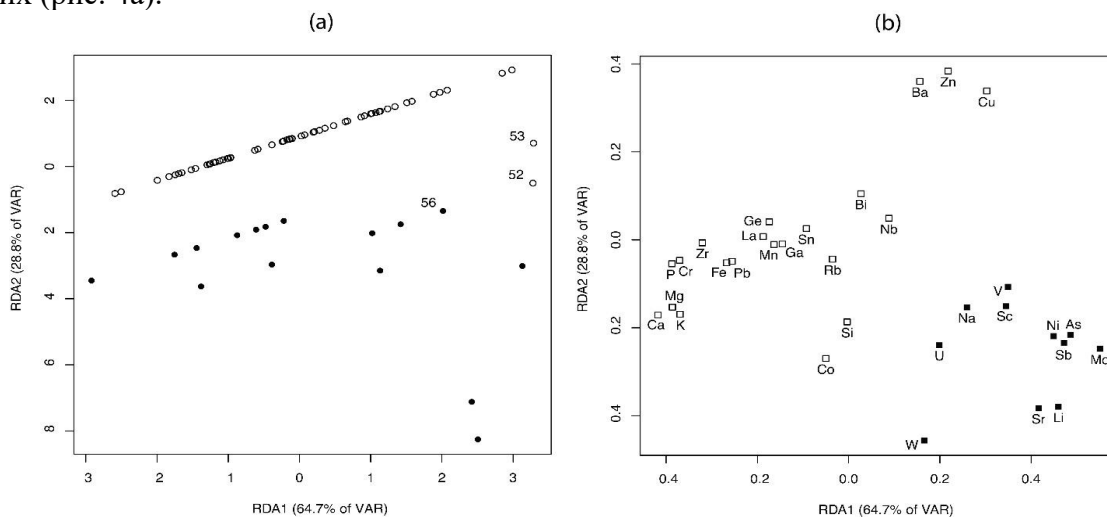


Рис. 4. Кластерный анализ k-средних распределения проб и металлов.

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. 4б) 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. 5). Среднее число пометов было статистически значимо 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.

Таблица 5. 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
значение p		<0.001	<0.001	<0.001	0.07

*Примечание:* данные представлены в виде средних значений и их ошибок; I -токсичная группа, II – группа, не оказывающая токсического действия.

Наибольший вклад в токсичность среды вносят стронций, литий и мышьяк. Заметный вклад в токсичность привносят сурьма, молибден и ванадий. Концентрации перечисленных элементов связаны между собой сильными положительными корреляционными связями, коэффициент корреляции  $> 0.6$ . Меньший вклад в токсичность среды дают вольфрам, скандий, уран и никель. По результатам иерархического кластерного анализа (рис. 5) выделенные нами металлы, оказывающие токсическое действие, преимущественно входят в отдельный кластер, (уровень значимости несмещенной бутстреп-оценки кластера токсичных металлов  $p=0.02$ ).

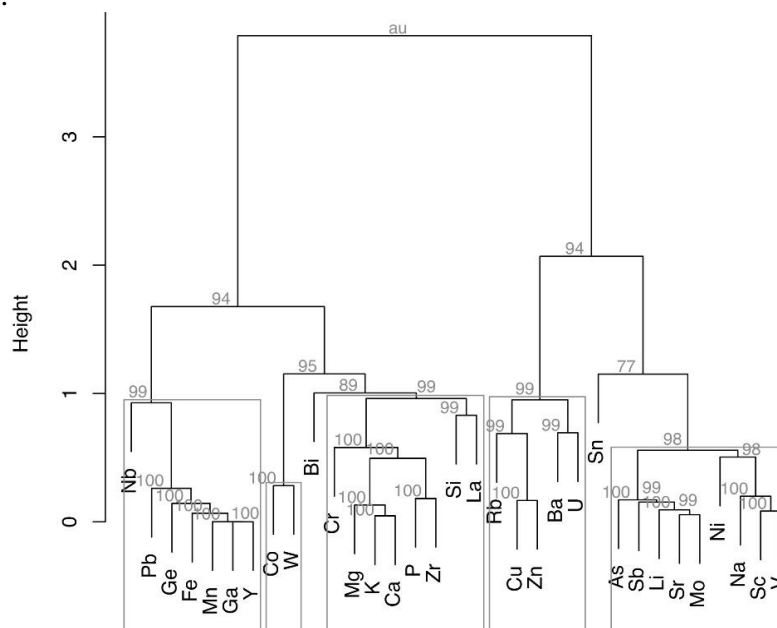


Рис. 5. Иерархическая кластеризация содержания химических элементов в пробах.

#### 4.2. Оценка токсичности донных отложений

При биотестировании ДО за период наблюдений с 2006 по 2020 гг. ежегодно 100% гибель личинок хирономид наблюдали для ДО, отобранных в устье р. Серовки.

Линейные размеры личинок *Ch. riparius* при биотестировании ДО варьировали из года в год (рис. б). 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.

Средние значения ИТ по изменению линейных размеров тела личинок хирономид по годам менялись незначительно: минимальное значение 0.79 зарегистрировано в 2017 г., максимальное – 1.13 в 2009 г. В 2006 и 2009 гг. отмечено незначительное стимулирующее

действие ДО на рост личинок хирономид для всех плесов. Превышение составило 1.12–1.35 раз. Значимые различия значений ИТ между плесами водохранилища зарегистрированы в 2008, 2013 и 2020 гг. Средняя величина ИТ ДО Шекснинского плеса (0.89) без учета года наблюдений была значимо ниже таковых для остальных плесов водохранилища. Временная динамика усредненных значений ИТ ( $y = -0.0088x + 1.0077$  при  $R^2 = 0.0944$ ) указывает на небольшое увеличение линейных размеров личинок хирономид при биотестировании, что свидетельствует о стабильном загрязнении ДО Рыбинского водохранилища.

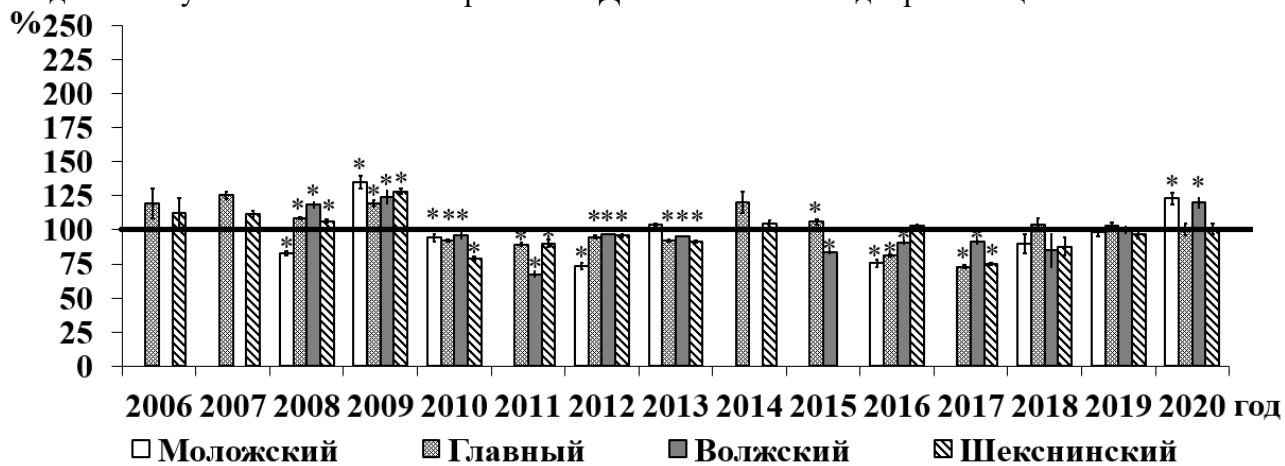


Рис. 6. Относительная длина личинок *Chironomus riparius* (% от контроля) при биотестировании донных отложений плесов Рыбинского водохранилища.

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 ХТД ДО. В 2019 году отмечено минимальное количество проб ДО, обладающих ХТД, которое составило 49%. За весь период исследования низкие значения доли станции с ХТД зафиксированы для Моложского (7%) и Волжского плеса (9%), высокие для Главного (31%) и Шекснинского плеса (29%).

Возникновение и тяжесть мальформаций структур ротового аппарата личинок хирономид можно использовать для оценки воздействия загрязняющих веществ 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 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. –  $52.5 \pm 9.6$ , в остальные годы – 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%).

Изменения регистрировали для всех структур ротового аппарата личинок хирономид. Большая часть деформаций приходилась на антенны (29.6–71.1%). Аномальные отклонения в строении жестких структур, мандибул и ментума, встречались постоянно на протяжении всего периода наблюдений, хотя и не достигали высокого уровня (3.2–14.9%). Значения ISAD (Index of Severity of Antennal Deformation) для всех плесов в 2008 и 2010 гг. достоверно превышали в 3–8 раз таковые в контроле, значимо не различаясь между собой.

Максимальное значение  $4.8 \pm 0.1$  зафиксировано для Моложского плеса в 2008 г., в контроле –  $0.6 \pm 0.1$ . Начиная с 2008 г., наблюдается тенденция снижения ISAD для всех плесов, за исключением Шекснинского. Величины ISMMD (Index of Severity of Mandibular and Mentum Deformations), биологического показателя загрязнения ДО органическими веществами, для Шекснинского плеса в 2006 и 2010 гг., Моложского в 2008 и Главного в 2013 гг. достоверно превышали в 6.5–8 раз таковые контрольных значений. Преобладание деформированных антенн в общем количестве аномальных структур ротового аппарата личинок и высокие значения ISAD, установленные в данном исследовании, могут служить основанием для предположения, о том, что ТМ влияют на наблюдаемый тератогенный эффект.

Выявлена значимая умеренная или заметная корреляционная связь гибели личинок комара-звонца *Ch. riparius* с содержанием в ДО химических элементов: Na ( $r_s = -0.311$ ), Sn ( $r_s = 0.391$ ), W ( $r_s = -0.411$ ), U ( $r_s = -0.528$ ), а также с характеристиками ДО: влажностью ( $r_s = 0.559$ ), содержанием осадочных пигментов хлорофилла а + феопигменты ( $r_s = 0.420$ ) и содержанием ОВ ( $r_s = 0.565$ ). Линейные размеры личинок хирономид значимо умеренно или заметно зависели от содержания в ДО Na ( $-0.325$ ), Mo ( $-0.565$ ), U ( $-0.403$ ). Значимая слабая корреляционная связь установлена между гибелью личинок и содержанием Cd ( $r_s = 0.190$ ) в ДО и с содержащимися в них тонкодисперсных частиц размером  $< 0.01$  ( $r_s = 0.240$ ), а также линейными размерами личинок и цветностью воды ( $r_s = 0.105$ ). Значимых связей гибели и линейных размеров личинок хирономид с содержанием Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и Hg не установлено.

Таким образом, результаты корреляционного анализа показали, что ТМ, за редким исключением не оказывали прямого воздействия на гибель и линейные размеры личинок *Ch. riparius*. 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).

Результаты нашего исследования (Gareeva et al., 2019) подтверждают то, что в изменении роста личинок, как и в экспериментальных условиях (Shobanov, 2001), большую роль играют элементы I и II групп таблицы Д.И. Менделеева. Литературные данные свидетельствуют, что присутствие ТМ в ДО замедляет рост личинок хирономид (Виноградов, Шобанов, 1990; Томилина, Гапеева, 2000). В нашем исследовании показано, что Ba, Tl и некоторые другие металлы в значительной степени замедляют рост личинок хирономид (Gareeva et al., 2019).

Повышение концентрации Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и Hg в ДО Рыбинского водохранилища по данным корреляционного анализа не оказывали значимого влияния на возникновение морфологических деформаций структур ротового аппарата личинок хирономид *Ch. riparius*. В то время как экспериментально установлено, 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», также свидетельствовали о генетически наследуемых нарушениях в развитии особей, вызванных техногенным загрязнением (Ильяшук и др., 2002).

## **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 (Степанова, Комов, 1997; Моисеенко и др., 2005; Горбунов и др., 2018; Тютин и др., 2019). 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 Hg 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.

Длина проанализированных нами особей леща Рыбинского водохранилища варьировала в пределах 205-395 мм, составляя в среднем  $329 \pm 3$  мм; длина до конца чешуйного покрова – 185-365 ( $302 \pm 3$ ) мм; масса тела – 142-1145 ( $623 \pm 18$ ) г. Минимальные значения длины и массы тела за период исследования (2016 и 2019 гг.) зафиксированы для лещей, выловленных на ст. Волково, максимальные – ст. Противье. В анализируемой выборке средний возраст особей составил 7+ и находился в интервале 4+ – 10+ лет.

Содержание Hg в мышцах леща на станциях вылова было не равномерным. В 2016 г. минимальные концентрации металла в мышцах зарегистрированы на ст. Всехсвятское и Любец, максимальные – ст. Противье. В 2019 г. максимальные концентрации Hg 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.

Анализ содержания Hg в мышцах леща Рыбинского водохранилища выявил значимые различия между выборками рыб по плесам (рис. 7).

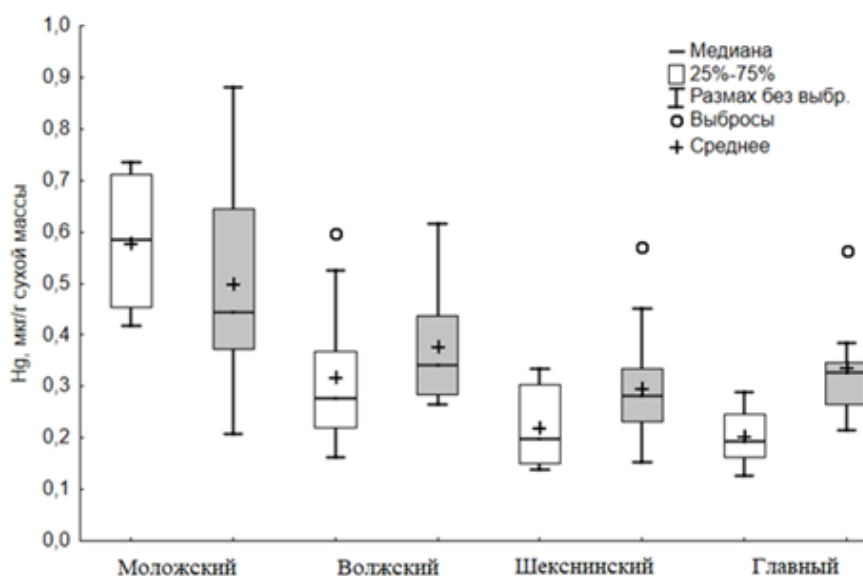


Рис. 7. Содержание Hg в мышцах леща плесов Рыбинского водохранилища в 2016 (светлые блоки) и 2019 (серые блоки) гг.

Независимо от года наблюдения низкие концентрации металла зафиксированы в мышцах рыб, выловленных 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 (Gremyatchikh et al., 2019). Значимые различия между годами исследований отмечены лишь для Главного плеса водохранилища: разница составила 1.7 раза (рис. 7).

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). Однако в нашем исследовании значимых связей содержания металла в мышцах леща Рыбинского водохранилища с его размером, массой и возрастом не обнаружено. Схожие закономерности установлены в исследованиях А.В. Горбунова с соавторами (Горбунов и др., 2018) на том же волжском леще. Для речного окуня Рыбинского водохранилища нами отмечены положительные корреляционные связи содержания Hg с его массой ( $r_s = 0.96$ ,  $p < 0.05$ ) (Gremyatchikh et al., 2019). Значимых различий содержания Hg в мышцах леща по полу не установлено.

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

Содержание металла в рыбе редко статистически значимо коррелирует с ее содержанием в ДО (Сухенко, 1995). У леща Рыбинского водохранилища отмечена значимая отрицательная связь между содержанием Hg в мышцах и ДО мест вылова ( $r_s = -0.293$ ), а для окуня – значимая положительная ( $0.95$  при  $p < 0.047$ ) (Gremyatchikh et al., 2019).

Отрицательные связи обнаружены между содержанием Hg в мышцах леща и долей мелкодисперсных частиц и органического вещества в ДО. Значимые положительные связи отмечены с гидрофизическими параметрами: скоростью течения, цветностью и прозрачностью (табл. 6).

Таблица 6. Статистически значимые величины коэффициента корреляции содержания ртути в донных отложениях, личинках хирономид и мышцах леща Рыбинского водохранилища с некоторыми характеристиками места вылова

Параметр	Коэффициент корреляции, $r_s$		
	донные отложения	хирономиды	мышцы леща
содержание хлорофилла в воде <sup>1</sup> (10.1 – 28.5 мкг/л)	0.768	-0.805	-0.411
частицы ДО размером $> 0.01^2$ (2.1 – 93.7 %)	-0.574	–	–
частицы ДО размером $< 0.01^2$ (0.9 – 41.8 %)	0.531	-0.457	-0.227
органическое вещество <sup>2</sup> (1.9 – 38.9 %)	0.190	-0.349	-0.492
хлорофилл+феопигменты донных отложений <sup>3</sup> (9.2 – 275.6 мкг/г сухого грунта)	0.443	-0.310	-0.430
скорость течения <sup>4</sup> (0.1 – 0.89 м/с)	0.328	0.287	0.260
прозрачность <sup>4</sup> (80 – 170 см)	–	–	0.202
цветность <sup>4</sup> (40 – 240 град.)	-0.251	0.724	0.357

*Примечание:* «–» – различия статистически незначимы. В скобках указан размах параметра. <sup>1</sup> – Минеева, Семадени, 2020; данные предоставлены <sup>2</sup>В.В.Законновым, <sup>2</sup>Л.Е. Сигаревой и Н.А. Тимофеевой; <sup>4</sup> А.И. Цветковым.

Содержание Hg в гидробионтах напрямую связано с их пищевой избирательностью, а также с биотопами, в которых они обитают. Анализ содержания Hg в мышцах леща выявил значимые отрицательные связи с численностью зоопланктона, за исключением кладоцер. В то время как корреляционный анализ между содержанием Hg в мышцах леща и структурой макрозообентоса выявил статистически значимую связь лишь с его численностью ( $r_s = 0.778$ ), для остальных характеристик связи оказались не значимыми.

В пищевом спектре леща Рыбинского водохранилища наиболее широко представлены хирономиды, моллюски и олигохеты (Shcherbina, 2021), соответствуя распределению основных групп макрозообентоса в донных сообществах (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 ( $r_s = 0.642$ ). В связи с тем, что в Рыбинском водохранилище на личинок хирономид приходится максимальная доля потребления лещом, в целом значимо возрастал и общий индекс потребления ( $r_s = 0.642$ ).

Анализ содержания Hg в личинках хирономид (как одного из основных кормовых объектов леща) с мест вылова рыб, не выявил статистически значимых различий на станциях отбора, а также для плесов водохранилища, что, скорее всего, связано с малой выборкой.

В нашем исследовании установлена статистически значимая отрицательная связь содержания Hg в личинках хирономид с ее содержанием в ДО ( $r_s = -0.474$ ). Ранее такая же связь была отмечена для зообентоса озер Дарвинского государственного природного биосферного заповедника (Степанова, Комов, 2004). В то время как с содержанием Hg в мышцах леща корреляционная связь оказалась положительной ( $r_s = 0.426$ ).

Содержание Hg в личинках хирономид отрицательно коррелировало с долей мелкодисперсных частиц и содержанием органического вещества в ДО (табл. 6).

Статистически значимые положительные корреляционные связи содержания Hg в личинках хирономид отмечены со скоростью течения и наиболее сильные – с цветностью воды (табл. 6). На примере водохранилищ Финляндии показано, что низкие значения содержания Hg в рыбе связаны с относительно высокими значениями pH, а также с большой мутностью воды (Verta et al., 1986). В то время как наличие заболоченных территорий на водосборе, гумифицированность вод с низкими значениями pH ускоряет процесс накопления Hg в рыбе (Моисеенко, Гашкина, 2016; Greenfield et al., 2001).

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 – для хищных пресноводных рыб (СанПиН 2.3.2.1078-01). Для сравнения содержания Hg в мышцах леща с данным нормативом содержание металла в сухих образцах мышц переводили в ее содержание в сыром образце согласно (Campbell et al., 2008). Так, содержание Hg при пересчете на сырую массу составило для Моложского плеса –  $0.10 \pm 0.01$ , Главного –  $0.06 \pm 0.00$ , Волжского –  $0.07 \pm 0.01$  и Шекснинского –  $0.05 \pm 0.00$  мкг/г. Полученные результаты указывают на безопасность по данному показателю потребления человеком леща из Рыбинского водохранилища.

## 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, в том числе входящих в Web of Science и SCOPUS

1. **Ложкина Р.А., Томила И.И.** 2016. Влияние лантана на биологические параметры ветвистоусого рачка *Ceriodaphnia affinis* в хроническом эксперименте // Токсикологический вестник. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2016-1-42-42>.
2. **Gapeeva M.V., Kuchay L.A., Lozhkina R.A.** 2019. 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. V. 55(1). P. 44. <https://doi.org/10.1615/HydrobJ.v55.i1.40>.
3. **Tomilina I.I., Lozhkina R.A., Gapeeva M.V.** 2021. Toxicity of bottom sediments of the Rybinsk reservoir according to long-term biotesting date. Part 1. Toxicological studies // Inland Water Biology. V. 14(6). P. 777. <https://doi.org/10.1134/S1995082921060134>.
4. **Tomilina I.I., Grebenyuk L.P., Lozhkina R.A.** 2022. Toxicity of bottom sediments of the Rybinsk reservoir according to long-term biotesting date. Part 2. Teratological studies // Inland Water Biology. V. 1(15). P. 68. <https://doi.org/10.1134/S1995082922010126>.

### Публикации в других периодических изданиях

5. **Томила И.И., Гапеева М.В., Ложкина Р.А.** 2018а. 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. № 82 (85). С. 107. <https://doi.org/10.24411/0320-3557-2018-1-0015>.
6. **Томила И.И., Гапеева М.В., Ложкина Р.А.** 2018б. 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. № 83(86). С. 32. <https://doi.org/10.24411/0320-3557-2018-10028>.
7. **Томила И.И., Гапеева М.В., Ложкина Р.А.** 2018с. Экотоксикологическая оценка качества воды и донных отложений // Структура и функционирование экосистемы Рыбинского водохранилища в начале XXI века / ред. В.И. Лазарева; РАН, Ин-т биологии внутр. вод им. И.Д. Папанина. М.: РАН. С. 371.
8. **Gremyachikh V.A., Lozhkina R.A., Komov V.T.** 2019. 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. V. 3(9). P. 48. <https://doi.org/10.23859/estr-180816>.
9. **Lozhkina R.A., Tomilina I.I., Gapeeva M.V.** 2020. Long term dynamics of the water quality in the Rybinsk reservoir according to biotesting // Ecosystem transformation. V. 3(9). P. 48. <https://doi.org/10.23859/estr-200323>.
10. **Гремячих В.А., Ложкина Р.А., Котиков Д.Е. и др.** 2022. Концентрации ртути в мышцах разных видов рыб из водоемов Ярославской области и прилегающих территорий // Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН. № 100(103). С. 35. <https://doi.org/10.47021/0320-3557-2022-34-56>.



**Публикации в сборниках научных мероприятий**

**11.** *Томилина И.И., Ложкина Р.А.* 2016. Биотестирование в оценке эколого-токсикологического состояния Рыбинского водохранилища // Биодиагностика и оценка качества природной среды: подходы, методы, критерии и эталоны сравнения в экотоксикологии: Матер. международного симпозиума и школы. М.: ГЕОС. С. 221.

**12.** *Ложкина Р.А., Томилина И.И., Гапеева М.В. и др.* 2017. Эколого-токсикологическая характеристика Рыбинского водохранилища // Сборник материалов VI Всероссийской конференции по водной экотоксикологии, посвященной 80-летию со дня рождения д.б.н. проф. Б.А. Флерова, с приглашением специалистов из стран ближнего зарубежья. Современные методы исследования поверхностных вод в условиях антропогенной нагрузки: материалы школы-семинара для молодых ученых, аспирантов и студентов. Ярославль: Филигрань. С. 128.

**13.** *Гапеева М.В., Томилина И.И., Ложкина Р.А.* 2018. Влияние г. Череповца на загрязнение Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища за период 1961–2015 гг. // Волга и ее жизнь: Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции /Ин-т биологии внутр. вод им. И.Д. Папанина РАН. Ярославль: Филигрань. С. 23.

**14.** *Ложкина Р.А., Цветков А.И., Удоденко Ю.Г.* 2019. Оценка качества воды и донных отложений системы реки Шексна // В сборнике: Озера Евразии: проблемы и пути их решения: Матер. II Международной конференции. Казань: Академия наук РТ. Ч. 2. С. 116.

**15.** *Ложкина Р.А., Гремячих В.А., Антипов И.А. и др.* 2021. Ртуть в мышцах леща водохранилищ Волжского каскада // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Матер. XIX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет. С. 96.