

ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ШЕКСНИНСКОГО ПЛЕСА РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА ПО ХИМИЧЕСКИМ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ ЗА ПЕРИОД 1961–2017 ГГ.

И. И. Томилина, М. В. Гапеева, Р. А. Ложкина

Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН

152742 Ярославская область, Некоузский район, пос. Борок

e-mail: i_tomilina@mail.ru

Проведен анализ собственных многолетних исследований и литературных данных по химическим и токсикологическим показателям качества воды и донных отложениях Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища. Определены уровни содержания тяжелых металлов и редкоземельных элементов. Проведена оценка токсичности воды и донных отложений методами биотестирования. Рассчитаны зависимости между параметрами токсичности и показателями химического состава.

Ключевые слова: г. Череповец, вода, донные отложения, биотестирование, загрязнение, тяжелые металлы, редкоземельные элементы.

DOI: 10.24411/0320-3557-2018-10028

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на наметившуюся в последние годы положительную тенденцию уменьшения антропогенной нагрузки на отдельные водные объекты, заметного улучшения качества поверхностных вод не происходит. По данным государственного доклада «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2016 году» максимальную нагрузку от загрязнения испытывают бассейны рек Волги, Оби и Амура, при этом вода Рыбинского водохранилища в Вологодской области (ниже г. Череповец) оценивается как стабильно «грязная» [Государственный доклад..., 2017 (Gosudarstvennyj doklad..., 2017)].

Рыбинское водохранилище – один из крупнейших пресноводных искусственных водоемов России, образованный в Молого-Шекснинской низине после строительства гидроузла выше г. Рыбинска на реках Шексна и Волга [Буторин и др., 1975 (Butorin et al., 1975)]. Шекснинский плес располагается по долине р. Шексна и является одним из 4 плесов Рыбинского водохранилища, выделяемых по распределению глубин и морфологическим особенностям ложа [Рыбинское водохранилище и его жизнь, 1972 (Rybinkskoe vodohranilishche i ego zhizn', 1972)]. Одним из крупнейших источников загрязнения Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища является Череповецкий промышленный узел, в котором сосредоточены предприятия металлургической (АО «Северсталь») и химической (АО «ФосАгро-Череповец») промышленности. Ежегодно в Шекснинский плес сбрасывается до 200 млн. м³ загрязненных сточных вод, содержащих высокотоксичные загрязняющие вещества (тяжелые металлы, ПАУ, ПХБ, со-

единения азота, нефтепродукты и др.) [Stepanova, 2016].

Значительная часть растворенных в воде загрязняющих веществ адсорбируется взвешенными веществами и оседает на дно, где накапливается в донных отложениях (ДО). Аккумулируя загрязнения, которые поступают в водоем на протяжении продолжительного периода, ДО являются индикатором экологического состояния территории, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности [Степанова и др., 2004 (Stepanova et al., 2004)].

Источники загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) являются в основном, антропогенными и занимают второе место по степени опасности, уступая пестицидам и значительно опережая такие загрязнители, как двуокись углерода и серы [Романова, 1987 (Romanova, 1987)]. В перспективе они могут стать более опасными, чем отходы атомных электростанций и твердые отходы в связи с их широким использованием в промышленном производстве. Концентрации ТМ в окружающей среде отображают уровень техногенного загрязнения. Таким образом, ТМ относятся к особым загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. Детальные исследования содержания ТМ в воде и донных отложениях Шекснинского плеса ведутся с 1975 г. [Гапеева, 1993 (Gapeeva, 1993)].

Коммунально-промышленный центр г. Череповца является источником загрязнения водохранилища полихлорированными бифенилами (ПХБ) и полиароматическими углеводородами (ПАУ). Кроме того, существенным источником загрязнения водных объектов ПАУ является нефть и нефтепродукты, попа-

дающие туда в результате эксплуатации водного транспорта. Несмотря на постоянную интенсивную антропогенную нагрузку на водохранилище, регулярного организованного мониторинга уровня содержания стойких органических загрязнителей (СО₃) в его экосистеме до сих пор не ведется [Chuyko et al., 2010]. Имеются лишь разрозненные исследования, выполненные в разные годы разными авторами [Козловская, Герман, 1997 (Kozlovskaya, German, 1997); Флеров и др., 2000 (Flerov et al., 2000); Чуйко и др., 2011 (Chuyko et al., 2011); Siddall et al., 1994].

Формирование качества воды зависит от множества факторов, среди которых загрязнение не всегда является главным. Неотъемлемой частью оценки состояния природных и антропогенно трансформированных систем является определение интегральной токсичности компонентов окружающей среды методами биотестирования [Гуревич, 2002 (Gurevich, 2002)]. Сочетание данных химического анализа и исследования ответных реакций живых организмов позволяет глубже охарактеризовать территорию: установить причинно-следственные связи между антропогенным

воздействием и наблюдаемыми откликами, определить устойчивость экосистемы, прогнозировать дальнейшее развитие и состояние района исследования [Олькова, 2014 (Ol'kova, 2014)].

Следует отметить, что не всегда наблюдается корреляция между уровнем химического загрязнения и результатами биотестирования. Ранее статистическими методами неоднократно была установлена зависимость изменения биологических параметров тест-организмов от содержания ТМ редкоземельных элементов в воде и донных отложениях волжских водохранилищ, поэтому основное внимание уделено загрязнению этими веществами.

Цель настоящей работы – по собственным и литературным данным определить в ретроспективе уровни содержания загрязняющих веществ в воде и донных отложениях Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища, оценить токсичность воды и донных отложений методами биотестирования и выявить зависимости между токсикологическими и химическими показателями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы воды и ДО отбирали на различных участках Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища (рис. 1), которые делили согласно работе [Литвинов и др., 2010 (Litvinov et al., 2010)].

Интегральную пробу воды отбирали метровым батометром системы Элморгка последовательно с каждого метрового горизонта от поверхности до дна. Воду фильтровали через обеззоленные фильтры белая лента. Для определения концентраций ТМ 50 мл отфильтрованной воды помещали в центрифужные пробирки и подкисляли до рН 2.0 HNO₃ осч. Для проведения биотестирования отфильтрованную воду наливали в бутылки из пищевого пластика объемом 0.5 л под плотно завинчивающуюся крышку для исключения попадания кислорода и до начала биотестирования хранили в холодильнике при температуре +2–+4°C не более 14 дней.

Для отбора проб ДО использовали модифицированный дночерпатель Экмана-Берджи (ДАК-250) с площадью захвата 1/40 м². Поверхностный слой ДО отбирали в 3-х повторностях. Высота колонки составляла 7–10 см. Затем интегральную пробу тщательно перемешивали, убирали крупную гальку, растительные остатки, живых и мертвых моллюсков и хранили в холодильнике в герметичных

пластиковых пакетах при температуре +2–+4°C.

Подготовку проб и определение общих форм ТМ в ДО проводили по стандартной методике [Гапеева, 2013 (Gapeeva, 2013)]. До 2000 года анализ химических элементов проводился атомно-абсорбционным методом на приборе ААС-3 [Хавезов, Цалев, 1983 (Havezov, Calev, 1983)], позднее – на масспектрофотометре ICP MS DRC-e с индуктивно связанной плазмой (Perkin Elmer, USA) с использованием внешней калибровки [Taylor, 2001]. За содержание органического вещества (ОВ) принималась потеря при прокаливании [Аринушкина, 1961 (Arinushkina, 1961)]. Показатель суммы поглощенных оснований (ионно-обменную емкость) рассчитывали по методу Каппена-Гильковица [Прияткин, 2004 (Priyatkin, 2004)].

В связи с отсутствием национальных нормативов на содержание загрязняющих веществ в донных отложениях, для сравнения установленных концентраций применяли нормативы, принятые в некоторых странах [MacDonald et al., 2000], фоновые концентрации [Тихомиров, Марков, 2009 (Tikhomirov, Markov, 2009)] и региональный норматив для водных объектов г. Санкт-Петербург [Норма-

тивы и критерии оценки..., 1996 (Normativy i kriterii ocenki..., 1996)].

Для приготовления водной вытяжки донных отложений (ВВДО) 100 г ДО заливали 400 мл отстоянной водопроводной водой, и полученный раствор активно аэрировали в течение 3 ч. Затем его отстаивали, центрифугировали при 2000 об/мин и фильтровали через обеззоленные фильтры белая лента для проведения биотестирования [Щербань, 1994 (Shcherban', 1994)].

Данные по биотестированию представлены за период с 1994–2017 год. Биотестирование проб воды и ВВДО проводили на лабораторной культуре *Ceriodaphnia affinis*, Lillijeborg, 1862 в соответствии со стандартной методикой [Mount, Norberg, 1984; Методика определения токсичности..., 2007 (Metodika opredeleniya toksichnosti..., 2007)]. Генетически однородных рачков в первые сутки от рождения рассаживали в стаканчики с 15 мл исследуемой среды по 1 экз. в каждый и наблюдали до вымета 3-х пометов на одну самку. В ходе эксперимента животных кормили раз в два дня зелеными водорослями *Chlorella vulgaris* Beij., 1890 в концентрации 250–300 тыс. кл/мл в момент смены среды [Методика определения токсичности..., 2007 (Metodika opredeleniya toksichnosti..., 2007)].

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-животных содержали в аналогичных условиях в отстоянной водопроводной воде. Учитывали гибель в течение 48 ч. и на момент завершения эксперимен-

та, 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.

В качестве тест-организма при биотестировании цельных ДО использовали лабораторную культуру комара-звонца *Chironomus riparius* Meigen, 1804 [Ingersoll, Nelson, 1990]. Опыты проводили в двух повторностях в чашках Петри без смены среды. В каждую чашку помещали 30 г ДО и 30 личинок длиной 3–5 мм из одновозрастной популяции. Токсичность ДО оценивали по изменению смертности, линейных размеров личинок *Ch. riparius* после 20-суточной экспозиции. Величина 20% была принята за естественный отход животных, гибель более 20% считали проявлением токсического эффекта [Константинов, 1958 (Konstantinov, 1958)]. В ходе опытов поддерживали оптимальные условия среды: температуру $20 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 7.8–8.0, содержание кислорода 6.0–7.5 мг/л. Животных кормили суспензией кормовых дрожжей. Фоновым контролем служили ДО устья р. Сутки, притока Рыбинского водохранилища.

Достоверность различий оценивали методом дисперсионного анализа (ANOVA, LSD-тест) при уровне значимости $p \leq 0.05$ [Sokal, Rohlf, 1995]. При установлении корреляционных зависимостей между исследованными параметрами (значения которых не имели нормального распределения (Shapiro-Wilk test) использовали непараметрический коэффициент Спирмена (r_s , $p < 0.05$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вода. Распределение загрязняющих веществ (ЗВ) в водоеме в значительной степени зависит от гидрологических условий. Так, в работе Литвинова с соавторами [Литвинов и др., 2010 (Litvinov et al., 2010)] показано влияние гидрологической структуры Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища на распределение общей минерализации воды в плесе. В зимнюю межень на всех участках плеса преобладают шекснинские воды. На конец половодья и в летнюю межень многоводных и средних по водности лет объемы вод рек Шексна и Суда одинаковы. В маловодные годы объем сточных вод г. Череповца во всех участках Шекснинского плеса существенно увеличивается, что приводит к повышению общей минерализации и ухудшению качества

воды, особенно в летнюю межень. Впервые распределение ТМ в воде Рыбинского водохранилища исследовали в 1961 г. [Кольцов, 1965 (Kol'cov, 1965)]. Высокое содержание Cu (≤ 15 мкг/л), Ni, Pb, Sn и Zn в заводских стоках г. Череповца не влияли на содержание ТМ в воде нижележащих участков Шекснинского плеса. Так, с помощью спектрального анализа показано, что Cu поступает в водохранилище с водами р. Волги, р. Ягорба и р. Кошта (рис. 2). Распределение меди в воде водохранилища в 1983, 1985, 1988–1989 годы практически не изменилось [Гапеева, Цельмович, 1990 (Gapeeva, Cel'movich, 1990); Гапеева, 1993 (Gapeeva, 1993); Гапеева и др., 1990 (Gapeeva et al., 1990); Гапеева, 2013 (Gapeeva, 2013)].



Рис.1. Карта-схема отбора проб для исследования концентраций тяжелых металлов в воде и донных отложениях, а – Вологодская область, б – Рыбинское водохранилище (I – Волжский, II – Моложский, III – Шекснинский, IV – Центральный плес), с – Шекснинский плес Рыбинского водохранилища (1 – выше г. Череповец, Кабачино, 2 – устье р. Серовка, 3 – устье р. Ягорба, 4 – вблизи выпуска городских очистных сооружений, 5 – устье р. Кошта, 6 – Торово, 7 – Ваганиха, 8 – Любеч, 9 – Мякса, 10 – Ягорба).

Fig.1. Map of sampling for the study of concentrations of heavy metals in water and bottom sediments, а – Vologda Region, б – Rybinsk Reservoir (I – Volzhsky, II – Molozhsky, III – Sheksna, IV – Central Reach), с – Sheksna Reach of the Rybinsk Reservoir (1 – higher Cherepovets, Kabachino, 2 – estuary of the Serovka River, 3 – estuary of the Yagorba River, 4 – near release the municipal wastewater treatment plant, 5 – estuary of Koshta River, 6 – Torovo, 7 – Vaganikha, 8 – Lyubets, 9 – Myaksa, 10 – Yagorba).

Диапазон колебаний и средние арифметические значения содержания некоторых ТМ в воде Рыбинского водохранилища в сравнении с предельно-допустимыми концентрациями для рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{р/х}) за период с 1988 по 2010 гг. приведены в табл. 2. Отмечены превышение ПДК_{р/х} средних кон-

центраций меди за весь период наблюдений и тенденция к росту этих концентраций. Для Zn наибольшие концентрации зафиксированы в 1988–1989 гг., что может быть связано с аварией на Череповецком металлургическом комбинате в 1986–1987 гг. [Флеров, 1990 (Flerov, 1990)].

Максимальные уровни содержания Pb, Cu и Zn (за весь период) наблюдали в разных участках водохранилища, в том числе в Шекнинском плесе. Содержание ТМ в воде Шекнинского плеса испытывает значительные пространственные и временные изменения. Исследования последних лет выявили высокое содержание в воде водохранилища Cu и Zn. По данным 2014 г. концентрации Cu и Zn на всех исследованных станциях плеса были выше значений ПДК_{р/х} (рис. 3). При этом на станциях, расположенных вне г. Череповца, среднее превышение нормативных значений составило для Zn – 2.2, Cu – 40.6 раза, в черте города – 3.5 и 49.6 соответственно. Наивысшие значения показателей этих элементов установлены в устье р. Кошта. Известно, что уровень содержания меди 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 Рыбинского водохранилища обусловлено, в том числе и природными геохимическими особенностями данного региона. Существует много оценок того, что природные концентрации Cu и Zn повсеместно намного выше установленных ПДК, следовательно, официальные оценки загрязненности воды могут быть завышены [Болгов и др., 2008 (Bolgov et al., 2008)]. Необходимо отметить, что в России по сравнению с другими странами (Канада, США, страны ЕС) низкие нормативы для Cu, V, Mn и других элементов, тогда как для Cd, As, Pb и Al они завышены [Моисеенко и др., 2006 (Moiseenko et al., 2006)].

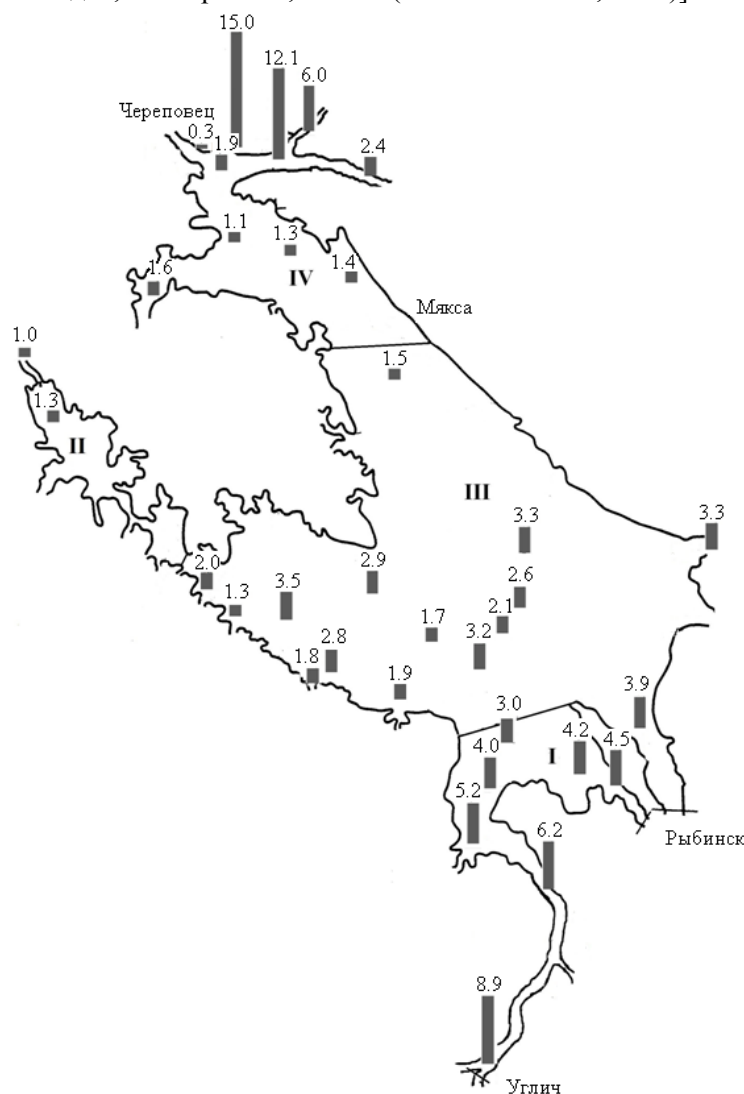


Рис.2. Распределение общих форм меди (мкг/л) в воде Рыбинского водохранилища в 1961 г. [Кольцов, 1965 (Kol'cov, 1965)].

Fig.2. Distribution of common forms of copper ($\mu\text{g} / \text{l}$) in water of the Rybinsk Reservoir in 1961 year [Koltsov, 1965 (Kol'cov, 1965)].

Таблица 2. Средние концентрации тяжелых металлов в воде Рыбинского водохранилища

Table 2. Average concentrations of heavy metals in water of the Rybinsk Reservoir

Металл Metal	ПДК _{р.х.} , мкг/л* Maximum permissible concentrations, µg / l	1988 г.	1989 г.	2009 г.	2010 г.
Pb	6	0.9–3.5 1.4	0.6–8.7 1.8	0.0–17.8 3.2	0.0–0.17 0.039
Cu	1	0.5–6.2 1.4	0.4–17.7 2.0	0.0–16.6 4.9	3.5–15.1 7.9
Zn	10	4.0–800 12.2	6.0–460 18.4	0.0–75.0 7.0	3.5–52.7 9.7
Ni	10	0.6–95 1.0	0.6–95.0 1.8	0.0–2.6 0.7	0.8–2.3 1.3
Cd	5	0.0–0.3 0.1	0.0–0.5 0.2	0.0–0.5 0.1	0.0–0.3 0.04

Примечание. Над чертой – пределы колебаний, под чертой – среднее, прочерк – отсутствие данных, здесь и в табл. 3 жирным шрифтом выделены показатели, превышающие ПДК_{р/х}; * – ПДК_{р/х} приведены по: [Перечень рыбохозяйственных..., 1999 (Perechen' rybohozyajstvennyh..., 1999)].

Note. Above the line – the limits of fluctuations, below the line – an average, a dash – the absence of data, here and in the table 3 indicators exceeding MPC_f (maximum permissible concentration fishery) are marked bold type; “*” – MPC_f are given by: [List of fishery ..., 1999 (Perechen' rybohozyajstvennyh ..., 1999)].

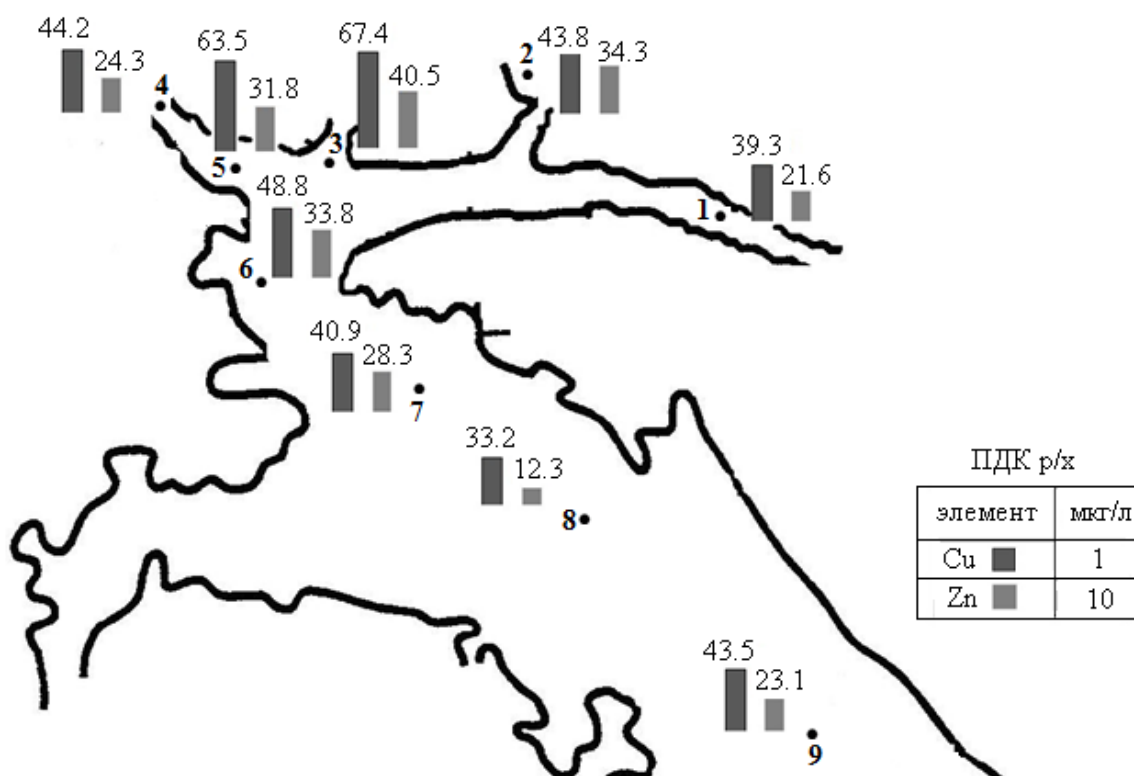


Рис.3. Распределение концентраций Cu и Zn (мкг/л) в воде Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища в 2014 г. (1 – выше г. Череповец, Кабачино, 2 – устье р. Серовка, 3 – устье р. Кошта, 4 – устье р. Суда, 5 – Торово, 6 – Ваганиха, 7 – Любец, 8 – Мякса, 9 – Ягорба).

Fig.3. Distribution of Cu and Zn concentrations (µg/l) in water of the Sheksna Reach of the Rybinsk Reservoir in 2014 year (1 – higher Cherepovets, Kabachino, 2 – estuary of the Serovka River, 3 – estuary of Koshta River, 4 – estuary of Suda River, 5 – Torovo, 6 – Vaganikha, 7 – Lyubets, 8 – Myaksa, 9 – Yagorba).

Донные отложения. Донные отложения любого водного объекта представляют большой интерес для оценки уровня загрязнения водных экосистем. По сравнению с водными массами ДО – более информативный объект наблюдения, т.к. они перемещаются с гораздо меньшей скоростью, сохраняют память о внешнем воздействии, накапливают загрязняющие вещества в значительно большем количестве. Это связано с высокой сорбционной способностью грунтов и более низкой (по сравнению с водой) скоростью деградации в них токсикантов [Бакаева и др., 2009 (Bakaeva et al., 2009)].

Содержание и распределение ТМ в донных отложениях исследуемого региона впервые исчерпывающе изучены в ИБВВ РАН, а в

последнее время – сотрудниками Череповецкого государственного университета [Петров и др., 2018 (Petrov et al., 2018)]. Основная часть ТМ от их общего поступления в водоем попадает в илы в составе глинистых минералов и автохтонного и аллохтонного органического вещества [Романова, 1987 (Romanova, 1987)]. 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%) (табл. 3) [Гапеева, Цельмович, 1989 (Gapeeva, Cel'movich, 1989), Законнов, 2007 (Zakonnov, 2007)]. Емкость поглощения грунтов определяется, по-видимому, количеством карбоксильных групп – слабых катионнообменников.

Таблица 3. Емкость поглощения разных типов донных отложений Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища [Гапеева, Цельмович, 1989 (Gapeeva, Cel'movich, 1989)]

Table 3. The capacity of absorption of different types of bottom sediments of the Sheksna Reach of the Rybinsk Reservoir (Gapeeva, Cel'movich, 1989)

Параметр Parameter	Илистый песок Silty sand	Серый песчанистый ил Gray sandy silt	Серый ил Gray sludge	Переходный ил Transitional sludge	Торфянистый ил Peaty sludge
Емкость поглощения, мг-экв/100 The capacity of absorption, mg-eq/100	6.1	9.8	27.8	48.7	67.5
Органический углерод, % Organic carbon,%	1.1	3.1	5.8	14.2	15.2

Среднее содержание общих форм ТМ в ДО Шекснинского плеса водохранилища за период 1985–2014 гг. приведены в табл. 4. Анализ межгодовых изменений концентраций металлов показывает, что максимальное загрязнение ДО наблюдалось в 1985–1989 гг. Высокие концентрации ТМ в 1987–89 гг. связаны с аварией на очистных сооружениях г. Череповца зимой 1986 г. После аварийного сброса производственным объединением “Аммофос” концентрированной серной кислоты в р. Кошту произошло высвобождение ТМ, накопленных в ДО за время существования Череповецкого металлургического комбината [Флеров, 1990 (Flerov, 1990)]. Поэтому и максимальные концентрации металлов наблюдали в ДО рек Кошта и Ягорба, принимающих промышленные стоки г. Череповец. С 1997 г. регистрировалось снижение загрязнения ДО тяжелыми металлами. В 1997 г. концентрации металлов не превышали допустимых уровней содержания, за исключением Cd, Zn и Ni на отдельных станциях, что может быть связано и с общим экономическим спадом в Российской Федерации, коснувшимся непосредственно

промышленности исследованного региона, когда наблюдалась тенденция к снижению объемов контролируемого сброса загрязняющих веществ в Рыбинское водохранилище.

В течение всего периода наблюдений отмечена тенденция к снижению загрязнения ДО Шекснинского плеса ТМ. По сравнению с 1985 г. концентрации Cu, Cd и Ni в ДО к 2014 г. уменьшились в 2.4–3.1, 3 и 2–10 раза соответственно, Cr – практически не изменились.

По результатам исследования содержания ТМ в ДО Шекснинского плеса в 2014 г. построены графики распределения ТМ в грунтах в зависимости от расстояния от начальной точки отсчета, которой служил водозабор, расположенный выше г. Череповец (станция Кабачино). 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 (рис. 4).

Таблица 4. Хронологический ход концентраций некоторых ТМ в ДО Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища

Table 4. Chronological changes of the concentrations of some HM in the Sheksna Reach of the Rybinsk Reservoir

Место отбора проб Station	Металл, мкг/г сухой массы Metal, µg/g dry weight					
	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Cr
1985						
Устье р. Ягорба	210	7.5	250	1345	104	22
Устье р. Кошта	38	2.4	60	135	25	6
Торово	24	3.0	16	200	22	н.д.
1987						
Устье р. Ягорба	148	6.5	209	495	70	50
Устье р. Кошта	24	3.7	32	220	36	32
Торово	38	4.6	46	338	34	25
1989 (май)						
Устье р. Ягорба	165	9	36	529	41	н.д.
Устье р. Кошта	35	2	36	1977	63	н.д.
Торово	27	1.1	90	316	35	н.д.
1989 (октябрь)						
Устье р. Ягорба	340	6.1	290	1130	203	105
Устье р. Кошта	52	2	58	650	35	49
Торово	45	1.9	41	475	40	41
1997						
Выше г. Череповец	17	1.1	11	65.7	25.9	33
Торово	6.2	0.8	4.6	55	8.5	11.4
Любец	23	1.4	24.3	206	24.9	31.1
Мякса	9.2	0.8	7.5	57.1	11.3	14.0
2014						
Выше г. Череповец	7.4	0.2	10	32.8	14.2	29.9
Устье р. Ягорба	88.4	1.9	240.2	227.3	10.4	н.д.
Устье р. Кошта	12.2	0.7	60.3	183.2	11.8	н.д.
Торово	8.5	0.9	11.8	307.3	9.3	22.4
Любец	10	0.6	44.1	162.5	13.6	30.1
Мякса	11	0.5	17.6	122.4	14.7	32.3
Нормативы ТЕС. США ¹	31.6	1	35.8	121	22.7	43.4
ТЕС						
Региональный норматив для водных объектов г. Санкт-Петербурга ²	35	0.8	85	140	35	35
Regional standard for water bodies of St. Petersburg ²						
Фоновые концентрации в ДО бассейна Верхней Волги ³	31.5	0.1	15	27	31.5	15.3
Background concentrations in the Upper Volga basin ³						

Примечание. Жирным шрифтом выделены показатели, превышающие хотя бы один норматив, принятый в разных странах. ¹ – MacDonald et al., 2000, ² – Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. 1996 (Normativy i kriterii ocenki..., 1996); ³ – Тихомиров, Марков, 2009 (Tichomirov, Markov, 2009), н.д. – нет данных.

Note. Parameters that exceed at least one standard adopted in different countries are indicated in bold type. ¹ – MacDonald et al., 2000, ² – Norms and criteria for assessing the contamination of bottom sediments in water bodies of St. Petersburg. Regional standard. 1996 (Normativy i kriterii ocenki ..., 1996); ³ – Tichomirov, Markov, 2009 (Tichomirov, Markov, 2009), n / d — no data.

Низкие концентрации марганца, ванадия, редкоземельных элементов в воде плеса, не превышающие ПДК, в донных отложениях

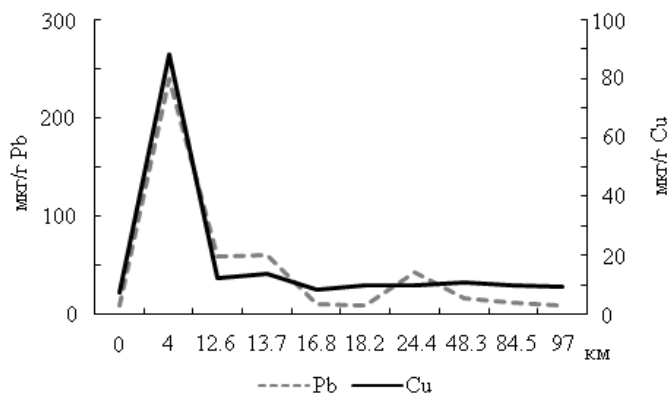
Шекснинского плеса наоборот, увеличиваются с расстоянием от города:

$$Mn=328.4+12.43*км (r=0.9379),$$

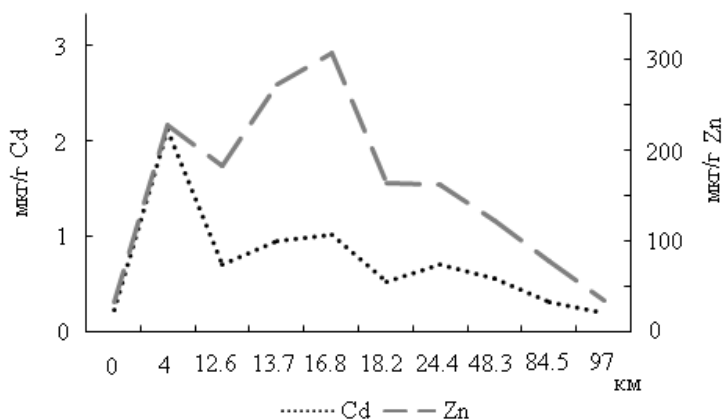
$$La= 9.94+0.069*км (r=0.7860).$$

Вероятно, эти элементы поступают в водоем либо в высокодисперсной форме, либо в растворенном состоянии, и в конце плеса (по

мере их продвижения) адсорбируются торфянистыми илами, обладающими более высокой сорбционной емкостью.



a



б

Рис.4. Распределение ТМ в ДО Шекснинского плеса вниз по течению от водозабора г. Череповец (станция Кабачино). Ось абсцисс – расстояние от ст. Кабачино, км, ось ординат – концентрации ТМ, мкг/г сухой массы.

Fig.4. Distribution of heavy metals in the bottom sediments of Sheksna Reach of the Rybinsk Reservoir downstream of the water intake in Cherepovets (Kabachino station). X axis – the distance from the Kabachino station, km, Y axis – the heavy metals concentration, $\mu\text{g/g}$ dry weight.

Таким образом, загрязнение донных отложений Шекснинского плеса тяжелыми металлами за период наблюдений уменьшилось, хотя высокие концентрации Cu, Cd и Zn регистрируются и в настоящее время. По степени загрязнения Cu Шекснинский плес можно отнести к “очень сильно загрязненному”, Zn – “умеренно загрязненному” и “заметно загрязненному”. Максимальные концентрации металлов наблюдали в ДО рек Кошта и Ягорба, принимающих промышленные стоки г. Череповец.

Существующая в настоящее время система контроля загрязнения водных объектов, основанная на определении химическими аналитическими методами отдельных токсиче-

ских веществ, не обеспечивает сохранения экологического благополучия водных объектов. Это обусловлено рядом причин: отсутствием количественных аналитических методов определения всех токсических соединений, входящих в состав природных и сточных вод, разнородным характером взаимодействия отдельных компонентов в смеси, вторично образующимися соединениями, которые могут быть более токсичными, чем первоначальные [Загребин и др., 2014 (Zagrebina et al., 2014)]. В этих условиях особое значение приобретает применение биологических методов оценки качества воды, включающих два направления: биоиндикацию и биотестирование. Традиционно изменения в состоянии водоемов оцени-

вают методом биоиндикации, изучая изменение видового состава, численности, биомассы планктонных и бентосных организмов, накопление загрязняющих веществ индикаторными видами. Эти важные показатели любого биоценоза являются итоговой характеристикой всей суммы воздействий на сообщество за некоторый промежуток времени и не дают ее оценки на момент исследования. Биотестирование же позволяет определить реальную токсичность, обусловленную совокупностью всех присутствующих в пробе токсических химических веществ и метаболитов, с учетом их антагонистического и синергетического влияния именно на момент воздействия [Бакаева и др., 2009 (Bakaeva et al., 2009)].

Биотестирование воды и донных отложений. За период наблюдений с 1994 по 2017 гг. по результатам биотестирования воды по показателю выживаемости цериодафний не зарегистрировано острого токсического действия для всех исследуемых проб. В отдельные периоды в пробах, отобранных на станциях Мякса, Любец и устье рр. Серовка, Ягорба зафиксирована гибель рачков, превышающая допустимый 20 % уровень за период экспозиции 7 суток, т.е. вода обладала хроническим токсическим действием. Как известно, для прогноза развития популяции в условиях загрязнения более важным показателем является плодовитость. Значения репродуктивных показателей (среднее число пометов и среднее количество молодежи на 1 самку) позволяет оценить воду, отобранную на отдельных станциях, как оказывающее хроническое токсическое действие. К ним относятся следующие станции – Мякса, Торово, Любец, Ваганиха, устье рек Кошта, Ягорба, Серовка, Суда.

При анализе усредненных репродуктивных показателей цериодафний по участкам Шекснинского плеса при биотестировании воды можно заключить, что значение среднего количества молодежи на 1 самку, как правило, не достигало контрольных значений (рис. 5). Исключение составляли 2011 и 2016 гг., когда показатели плодовитости были выше контрольных. Возможно, это зависит от набора станций, входящих в усредненные показатели, времени отбора проб, развития фитопланктона и наличия органического загрязнения неантропогенного происхождения. Увеличение плодовитости более чем на 20 % также может свидетельствовать о проявлении токсического эффекта. Следует отметить, что 2011 и 2016 гг. были многоводными.

Интерпретация результатов токсикологических опытов довольно сложна, т.к. стан-

дартными методами химического анализа не учитывается характер комбинированного взаимодействия веществ в пробах, определяются не все химические вещества. Биотестирование проходит в лабораторных “идеальных” условиях, которые не соответствуют природным условиям существования популяций, не учитывается температурный фактор, сезонная динамика, результаты оцениваются относительно лабораторной популяции организмов. В природных условиях сезонные изменения численности планктонных ракообразных обусловлены как изменениями факторов среды (температура, свет, обеспеченность пищей) в течение года, так и внутривидовыми взаимодействиями. Исследования на лабораторной культуре в разные сезоны года дают основание утверждать, что такой показатель, как плодовитость, находится в зависимости от времени года и степени токсичности воды, выживаемость же от времени года не зависит, а имеет прямую связь с качеством воды [Filenko et al., 2013].

Установить прямую зависимость между содержанием ЗВ в среде и ее пригодностью для обитания живых организмов удастся не всегда. Среда может быть сильнозагрязненной, но нетоксичной или слаботоксичной и, наоборот, слабозагрязненной, но сильнотоксичной. Токсическое действие одних компонентов может быть нейтрализовано или усилено присутствием других, поэтому необходимо оценивать интегральную токсичность всего комплекса загрязняющих веществ, содержащегося в исследуемой среде. Наиболее полный анализ интегральной токсичности достигается при использовании тест-организмов различной систематической принадлежности. Ракообразные – одни из самых чувствительных видов для биотестирования, представляющее важное звено в пищевой цепи водной экосистемы. Они относятся к планктонным видам, их используют для биотестирования воды и водной вытяжки донных отложений. Личинки хирономид подходят для биотестирования цельного грунта, они чувствительны к ЗВ, ассоциированным с ДО, легко культивируются в лабораторных условиях, основная часть короткого жизненного цикла связана с прямым контактом с грунтом.

При биотестировании водной вытяжки донных отложений Шекснинского плеса не зарегистрировано острой токсичности ни на одной из станций за весь период наблюдений 1994–2017 гг., т.е. в течение 48 ч не отмечено 50 % и выше гибели цериодафний. Усредненные значения плодовитости рачков на участ-

как «р. Кошта-Ваганиха» и «Ваганиха-Любец» были достоверно ниже контрольных показателей для всего периода наблюдений (рис. 6). Исключение составили, 2007, 2008 и, как и для воды, 2011 г. Самые минимальные показатели плодovitости цериодафний наблюдали в 2009 году.

Не всегда наблюдается корреляция между уровнем химического загрязнения и резуль-

татами биотестирования водной вытяжки, что может свидетельствовать как об отсутствии токсического эффекта некоторых веществ, так и о нерастворимости ряда токсических компонентов. Вместе с тем, в большинстве случаев водные вытяжки загрязненных грунтов оказывали хроническое токсическое действие на *C. affinis*, что указывает на потенциальную возможность вторичного загрязнения водоема.

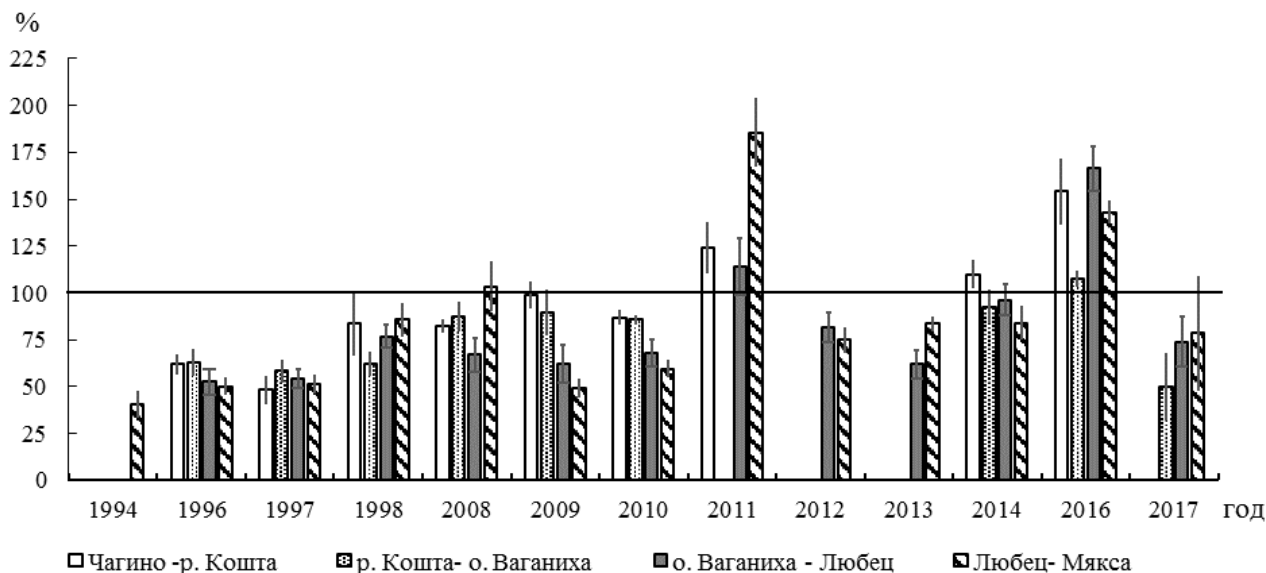


Рис. 5. Динамика хронической токсичности воды на различных участках Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища по показателю плодovitости *Ceriodaphnia affinis* (среднее количество молодежи на 1 самку за 7 сут, % контроля). Примечание: здесь и далее 100% взято за контроль.

Fig. 5. Dynamics of chronic water toxicity in various parts of the Sheksna Reach of the Rybinsk Reservoir in terms of the fertility of *Ceriodaphnia affinis* (the average number of juveniles per female for 7 days, % of control). Comment: 100% is taken for control.

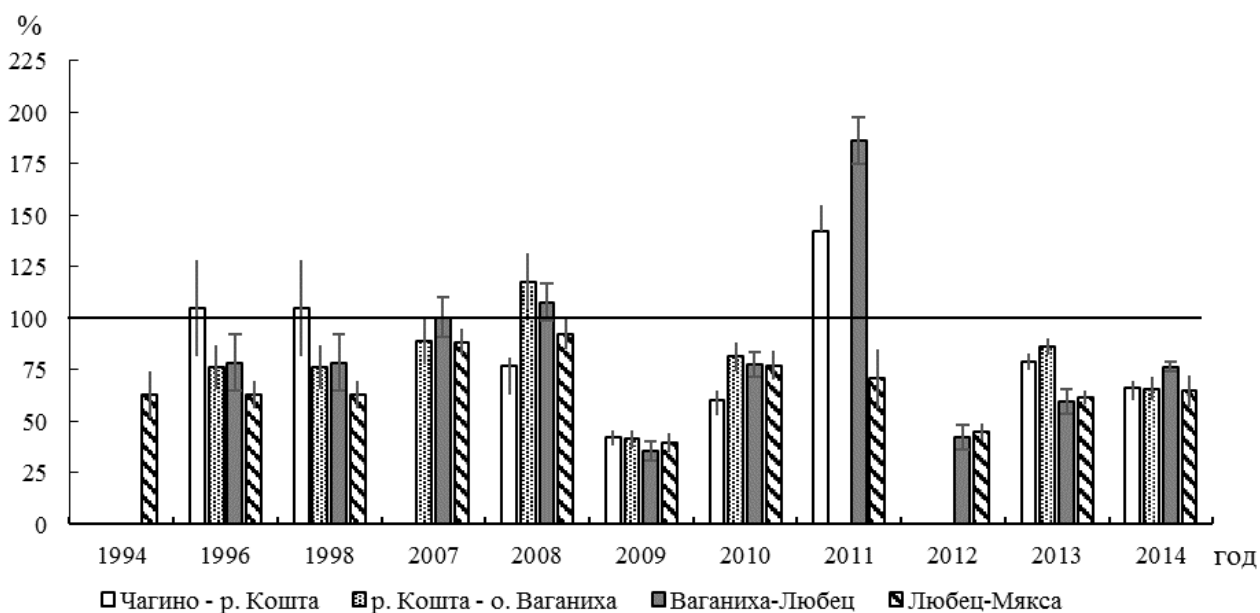


Рис. 6. Среднее количество молодежи на 1 самку *Ceriodaphnia affinis* при биотестировании водной вытяжки донных отложений (% от контроля).

Fig. 6. The average number of young for one female *Ceriodaphnia affinis* in biotesting the aqueous extract of bottom sediments (% of control).

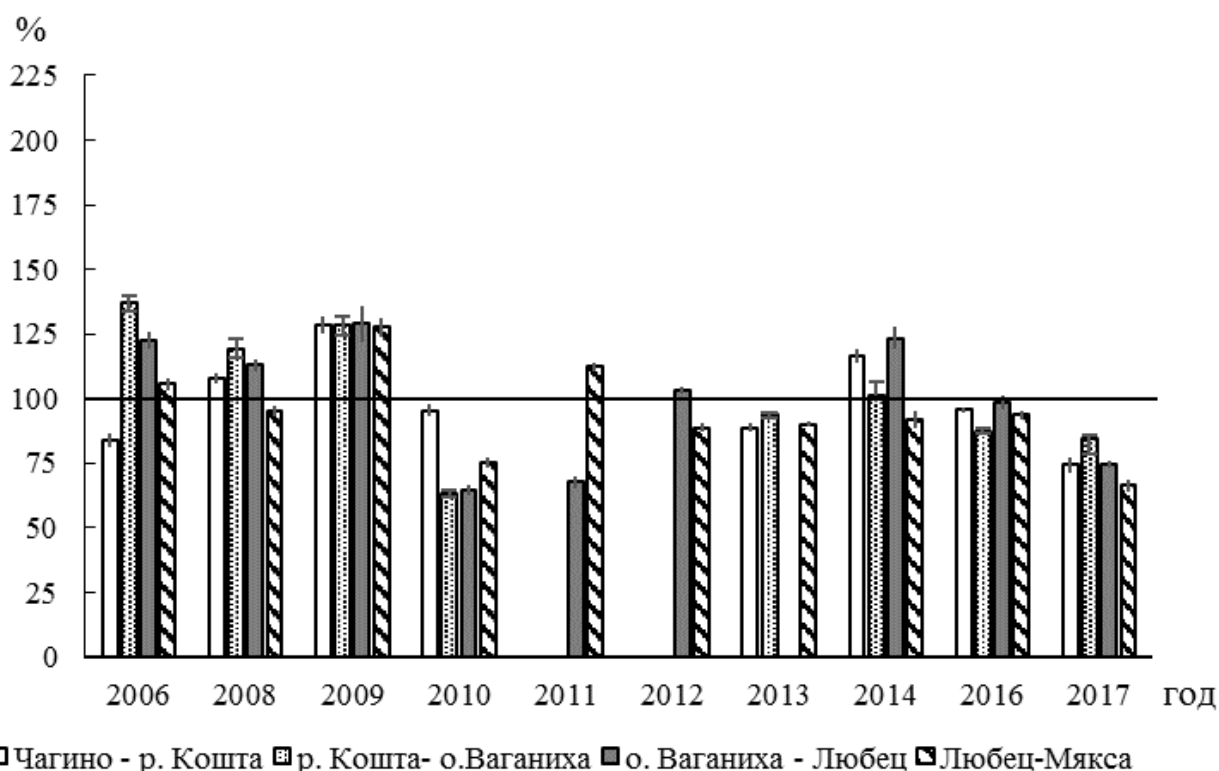


Рис. 7. Средняя длина личинок *Chironomus riparius* при биотестировании нативных донных отложений (% от контроля).

Fig. 7. Average length of *Chironomus riparius* larvae in biotesting whole sediment (% of control).

Линейные размеры личинок *Chironomus riparius* при биотестировании ДО практически не отличались от контрольных значений, варьировали из года в год (рис. 7). Статистически достоверные минимальные значения данного показателя на всех участках наблюдали в 2010, 2013 и 2017 годах. Достоверное увеличение данного показателя зарегистрировано в 2009 г. для всех анализируемых участков. 100 % гибель хирономид при биотестировании ДО из года в год наблюдали лишь на грунтах, отобранных в устье р. Серовки. Гибель 40% и более особей регистрировали на станциях – Любец, Мякса, Кабачино, Ваганиха, Торово, о. Карагач, устье рек Суда, Ягорба и Кошта.

Одновременное проведение биотестирования на ВВДО и цельных грунтах позволяет оценить вклад в общую токсичность водорастворимых и нерастворимых соединений. Отсутствие острой и хронической токсичности ВВДО для цериодафний свидетельствует о том, что водорастворимые вещества присутствуют в грунтах в количествах ниже уровней, способных оказать токсическое действие на водные организмы. В отличие от ВВДО, токсичность цельного грунта для бентосных организмов определяется наличием в нем всего комплекса ЗВ. Отсутствие токсичности ВВДО и ее наличие для цельного грунта свидетельст-

вует о наличии в ДО водонерастворимых соединений в количествах, вызывающих токсические эффекты у бентосных организмов [Томила и др., 2011 (Tomilina et al., 2011)]. Токсичность проб из заведомо загрязненных мест может не проявляться, поскольку имеет значение не только объем загрязнения, но и физико-химические свойства ДО [Di Toro et al., 1991]. Повышенный уровень органики и неорганических взвесей обычно ослабляет действие ЗВ за счет их связывания и адсорбции. Возможны также антагонистические проявления в действии токсикантов различной природы. В результате может сформироваться такая ситуация, когда при относительно высоком уровне содержания некоторых ЗВ их токсичность не проявляется. Возможно, что при комбинации малых концентраций веществ различной природы создаются условия для проявления аддитивного эффекта. В этом случае токсичность пробы будет проявляться даже при низких концентрациях ЗВ, не превышающих величин ПДК [Латыпова и др., 2002 (Latypova et al., 2002)].

Полученные результаты биотестирования трудно соотнести с силой воздействия какого-либо конкретного фактора. Данный вопрос возможно разрешить методами корреляционного анализа. Результаты анализа корреля-

ляционной зависимости дают основания утверждать, что концентрации ЗВ в ДО в большей степени влияют как на выживаемость личинок, так и на изменение их размеров (табл. 5). Отмечены достоверные корреляции

гибели и изменения длины личинок хирономид в зависимости от содержания некоторых редкоземельных элементов в ДО. Причем для суммы РЗЭ и их делении на легкие и тяжелые корреляций не установлено.

Таблица 5. Корреляционные связи между содержанием химических элементов в природных средах и биологическими параметрами тест-организмов

Table 5. Correlation between the content of chemical elements in natural media and the biological parameters of test organisms

Год исследования Years research	Параметр Parameter	Коэффициент корреляции по Спирмену при $p < 0.05$ Spearman correlation coefficient at $p < 0.05$
<i>Ceriodaphnia affinis</i>		
2009	Гибель, 10 сут	Mn (-0.633)
2010	Среднее количество молодежи	As (0.900)
2014	Среднее число пометов	Ni (0.754), Na (0.703), K(0.703)
	Среднее количество молодежи	$P_{\text{общ}}$ (0.661)
<i>Chironomus riparius</i>		
2008	Гибель, 14 сут	Si (-0.857), P (-0.821), K (-0.857), V (-0.893), Rb (-0.857), Y (-0.857), Rh (0.786), Ba (-0.857), La (-0.857), Pr (-0.857), Nd (-0.857), Sm (-0.857), Eu (-0.857), Gd (-0.857), Tb (-0.857), Dy (-0.857), Ho (-0.857), Er (-0.857), Tm (-0.857), Th (-0.821), U (-0.929)
	Длина тела, % контроля	Nb (-0.821)
2009	Гибель, 14 сут	P (-0.879), Sc (-0.770), Mn (-0.770), Co (-0.803), Ga (-0.753), Zr (-0.720), Nb (-0.703), Ag (-0.753), Th (-0.795)
	Длина тела, мм	Mo (0.849)
2014	Гибель, 14 сут	Fe (0.726), As (0.642), Cd (0.663), органическое вещество (0.661)
	Длина тела, мм	Mn (0.579), Fe (0.758), Ga (0.628), органическое вещество (0.589)

Кроме тяжелых металлов на токсичность ДО для гидробионтов могут оказывать влияние и другие химические соединения, которые могут быть как водорастворимыми, так и прочно связанными с грунтами. К первым относятся водорастворимые пестициды, некоторые полиароматические углеводороды (ПАУ) и др., ко вторым – полихлорированные бифенилы (ПХБ) и хлорорганические пестициды (ХОП), относящиеся к группе CO_3 , а также большая часть ПАУ и некоторые другие. Наиболее высокие уровни загрязнения CO_3 наблюдаются в Шекснинском плесе в черте г. Череповец, а в остальной части водохранилища они находятся в фоновых количествах [Chuiko et al., 2010]. В экосистему водохранилища ПАУ и CO_3 попадают из точечных локальных источников в г. Череповце, являющихся наиболее значимым по количеству поступающих соединений, и диффузным путем за счет трансграничного атмосферного переноса, определенную долю в который вносят городские воздушные выбросы. Среди CO_3 в

течение всего периода наблюдений количественно преобладали ПХБ. Наибольший уровень загрязнения ПАУ и ПХБ всех элементов экосистемы отмечался в 1987–1990 гг. сразу после аварийного сброса промышленно-коммунальных стоков г. Череповец [Козловская и др., 1990 (Kozlovskaya et al., 1990)]. CO_3 обнаружены во всех компонентах экосистемы (вода, ДО, макрозообентос, рыба) [Chuiko et al., 2010]. Статистически значимых корреляционных зависимостей токсикологических показателей от содержания CO_3 в грунте выявить не удалось. Ранее было отмечено, что наиболее высокий процент деформаций ментума личинок хирономид, экспонированных на грунтах Рыбинского водохранилища совпадает с повышенным уровнем общего содержания ПХБ, включая и токсичные конгенеры [Томила и др., 2011 (Tomilina et al., 2011)]. Кроме того установлено, что токсичность цельного грунта для водных беспозвоночных (цериодафний и амфипод) на 78% обусловлена при-

сутствием ПХБ и полиароматических углеводородов (ПАУ) (Флеров и др., 2000).

Условием эффективной охраны пресноводных водоемов и их биологических ресурсов от загрязнения является адекватная информация не только о количественном и качественном составе загрязняющих веществ, поступающих в водоемы, но и о характере и степени их влияния на водные биоценозы.

Сопоставление уровня токсичности грунтов с состоянием, численностью и биомассой зообентоса обнаруживает соответствие между выживаемостью тест-животных и биологическими параметрами бентоса. Минимальная биомасса зарегистрирована в устье рек Серовка и Ягорба и представлена наиболее устойчивым к загрязнению видом олигохет *Limnodrilus hoffmeisteri* [Флеров и др., 2000 (Flerov et al., 2000)]. Кроме того установлено, что биоаккумуляция Zn и Cd в чешуе лещей из Шекснинского плеса выше по сравнению с таковыми, отловленными в других плесах водохранилища. Так, для Zn это превышение составило 1.3 раз, для Cd – 1.5 [Гапеева, 1993 (Gapeeva, 1993)].

В работе [Klimova et al., 2017] показано, что ТМ в Шекснинском плесе оказывают влияние на показатели оксидативного стресса у двусторчатого моллюска *Dreissena polymorpha*. В тканях моллюсков, отобранных в черте г. Череповец, зафиксированы максимальные концентрации ТМ. По сравнению с фоновой станцией (Весьегонск) превышение по Pb составило 6 раз, V – 12.5, Cr – 6.3, Mn – 2.6, Ni – 3.4, Zn и Cu – 2. Установлены корреляции между некоторыми показателями оксидативного стресса и содержанием в мягких тканях моллюсков ТМ. Наиболее высокие

Работа выполнена в рамках государственного задания “Физиолого-биохимические и иммунологические реакции гидробионтов под действием биотических и абиотических факторов окружающей среды” № з/р АААА-А18-118012690123-4, а также приоритетного проекта “Разработка и апробация методики определения загрязнения водохранилищ Верхней и Средней Волги СОЗ (ПХБ, ДДТ и его метаболиты, изомеры ГХЦГ) из организованных локальных и диффузных рассеянных источников, и оценки степени его опасности для гидробионтов” № АААА-А18-118052590015-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1961. 490 с.
- Бакаева Е.Н., Никаноров А.М., Игнатова Н.А. Место биотестовых исследований донных отложений в мониторинге водных объектов // Вестник Южного научного центра. 2009. Т. 5. № 2. С. 84–93.
- Болгов М.В. Кочарян А.Г., Лебедева И.П., Шашков С.Н. Качество природных вод в каскаде Волжских водохранилищ // Аридные экосистемы. 2008. Т. 14. № 35–36. С. 68–81.
- Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Курдин В.П. Донные отложения Верхневолжских водохранилищ // Наука: Л., 1975. 158 с.
- Гапеева М.В. Биогеохимическое распределение тяжелых металлов в экосистеме Рыбинского водохранилища // Современное состояние экосистемы Рыбинского водохранилища. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. С. 42–49.
- Гапеева М.В. Тяжелые металлы в воде и донных отложениях Рыбинского водохранилища // Вода: химия и экология. 2013. № 5(59). С. 3–7.
- Гапеева М.В., Ривьер И.К., Цельмович О.Л., Ершов Ю.В., Столбунова В.Н. Оценка загрязненности Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища по гидрохимическим и гидробиологическим показателям // Сбор-

корреляции ($r > 0.8$) выявлены между глутатионом и Cu, малоновым диальдегидом и Cd, каталазой и Mn.

Для снижения негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду г. Череповец, муниципальной программой «Охрана окружающей среды» определены стратегические цели и задачи до 2022 г., направленные на улучшение качества окружающей среды. В рамках Государственной программы Вологодской области «Охрана окружающей среды, водопроизводство и рациональное использование природных ресурсов на 2013–2020 годы», утвержденной постановлением Правительства области от 22.10.2012г. № 1228, составной частью которой является программа «Вода Вологодчины», запланированы мероприятия, направленные на восстановление и экологическую реабилитацию водных объектов: расчистка русла р. Ягорба в г. Череповец в 2020 г. и расчистка русла р. Кошта в г. Череповец в 2019 году.

Таким образом, по содержанию Cr, Cd, Pb, донные отложения Шекснинского плеса относятся к относительно загрязненным, а по содержанию Cu и Zn – к сильно загрязненным. Загрязнение РЗЭ имеет локальный характер, высокие уровни их содержания регистрируются вниз по течению от р. Кошта. Зоны высокой токсичности воды и донных отложений находятся в непосредственной близости от источника загрязнения. По мере удаления от источника загрязнения степень загрязнения зависит не только от количества поступающих в воду и аккумулирующихся в ДО веществ, но и от гидрологических условий водоема.

- ник научных трудов. Процессы загрязнения и самоочищения водных объектов под воздействием хозяйственной деятельности человека. Гидрохимические материалы. 1990. т. 19. С. 125–134.
- Гапеева М.В., Цельмович О.Л. О распределении тяжелых металлов в донных отложениях Куйбышевского и Рыбинского водохранилищ // Водные ресурсы. 1989. № 1. С. 170–172.
- Гапеева М.В., Цельмович О.Л. Перераспределение тяжелых металлов в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища в связи с аварийными ситуациями // Гидрохимические материалы. 1990. т. 109. С. 132–138.
- Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2016 году». М.: НИИ-Природа, 2017. 300 с.
- Гуревич В.И. Современный седиментогенез и геоэкология Западно-Арктического шельфа Евразии. М.: Научный мир, 2002. 135 с.
- Загребин А.О., Румянцев В.А., Тонкопий В.Д. Использование методов биотестирования и биоиндикации ксенобиотиков для оценки состояния водных экосистем // Tetra Hmana. 2014. № 1. С. 157–160.
- Законнов В.В. Осадкообразование в водохранилищах Волжского каскада. Диссер. на соискание ученой степени доктора географических наук. Москва: Институт географии РАН, 2007. 379 с.
- Козловская В.И., Герман А.В. Полихлорированные бифенилы и полиароматические углеводороды в экосистеме Рыбинского водохранилища // Водные ресурсы. 1997. Т. 24. №5. С. 563–569.
- Козловская В.И., Павлов Д.Ф., Чуйко Г.М., Халько В.В., Винников Ю.Я., Анохин С.В. Влияние загрязняющих веществ на состояние рыбы в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища // Влияние стоков Череповецкого промышленного узла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища. Рыбинск: ИБВВ АН СССР. 1990. С.123–143.
- Кольцов Г.В. Распределение редких и рассеянных элементов в воде Рыбинского водохранилища осенью 1961 г. // Динамика водных масс водохранилищ (в связи с распределением организмов) М., 1965. С. 90–99.
- 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.
- Латыпова В.З., Селивановская С.Ю., Степанова Н.Ю., Винокурова Р.И. Региональное нормирование антропогенных нагрузок на природные среды. Казань: Изд-во Фэн, 2002. 345 с.
- Литвинов А.С., Законнова А.В., Соколова Е.Н. Гидрологическая структура Шекснинского плеса Рыбинского водохранилища и оценка качества воды по биологическим показателям // Метеорология и гидрология. 2010. №1. С. 88–95.
- Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний. Федеральный реестр (ФР). ФР.1.39.2007.03221. М.: АКВА-РОС, 2007. 56 с.
- Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. М.: Наука, 2006. 61 с.
- Нормативы и критерии оценки загрязнения донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. СПб., 1996. 20 с.
- Олькова А.С. Особенности и проблемы биотестирования водных сред по аттестованным методикам // Вода, химия и экология. 2014. №10. С. 87–94.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИИРО, 1999. 304 с.
- 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: Тезисы Всероссийской научной конференции и школы-семинара для молодых ученых, аспирантов и студентов, Череповец, 14-16 мая 2018 г., 2018. 78 с.
- Прияткин Г.М. Экология: метод. указ. к лабор. работам, Иваново: изд-во ИГТА, 2004. 67 с.
- Романова Г.И. Миграция и накопление железа, марганца, меди и цинка в донных отложениях Иваньковского водохранилища. Автореф. дисс. ... канд. геогр. наук. М., 1987. 26 с.
- Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, Ленинградское отд-е, 1972. 364 с.
- Степанова Н.Ю., Латыпова В.З., Яковлев В.А. Экология Куйбышевского водохранилища: донные отложения, бентос и бентососядные рыбы. Казань: Изд-во Академии наук РТ, 2004. 228 с.
- Тихомиров О.А., Марков Н.В. Накопление тяжелых металлов в донных отложениях аквальных комплексов водохранилища сезонного регулирования стока // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки. Книга 3. 2009. Т. 151. С. 143–153.
- Томилина И.И., Гребенюк Л.П., Чуйко Г.М. Токсикологическая и тератогенная оценка донных отложений Рыбинского водохранилища // Биология внутренних вод. 2011. № 3. С. 78–87.
- Флеров Б.А. Экологическая обстановка на Рыбинском водохранилище в результате аварии на очистных сооружениях г. Череповца в 1987 г. // Влияние стоков Череповецкого промышленного узла на экологическое состояние Рыбинского водохранилища. Рыбинск, 1990. С. 3–11.
- 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.

- Чуйко Г.М., Юрченко В.В., Бродский Е.С. Пространственное распределение стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) в экосистеме Рыбинского водохранилища // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов: труды III Международной научно-практической конференции в 4 томах, Т.IV. Водная экология. Пермь, 17–21 мая 2011 г. Пермь: ПГУ, 2011. С.130–135.
- Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
- Щербань Э. П., Арсан О. М., Шаповал Т. Н., Цветкова А. М., Пищолка Ю. К., Кукля И. Г. Методика получения водных вытяжек из донных отложений для их биотестирования // Гидробиологический журнал. 1994. Т. 30. № 4. С. 100–104.
- Di Toro, Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Paquin P.R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals by using equilibrium partitioning // Environ. Toxicol. Chem. 1991. V. 10, p.1541-1583.
- Chuiko G.M., Zakonov V.V., Morozov A.A., Brodskii E.S., Shelepchikov A.A., Feshin D.B. 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. T. 3. № 2. С. 193–202.
- 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. V. 13. P. 93–109.
- Fileiko O.F., Isakova E.F., Gershkovich D.M. Stimulation of life processes in *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Crustacea, Anomopoda) at low concentrations of potentially toxic substance // Inland Water Biology. 2013. T. 6. № 4. P. 357-361.
- Klimova Y.S., Chuiko G.M., Gapeeva M.V., Pesnya D.S. The use of biomarkers of oxidative stress in zebra mussel *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771) for chronic antropogenic pollution assessment of the Rybinsk Reservoir // Contemporary Problems of Ecology. 2017. V. 10 (2). P. 178–183.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.O. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2000. V. 39. P. 10–31.
- Mount D.I., Norberg T.J. A seven-day life cycle cladoceran toxicity test // Environmental Toxicology and Chemistry. 1984. V.3. P. 425–434.
- 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.
- Siddall R., Robotham P.W.J., Gill R.A. et al. Relationship between polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in bottom sediments and liver tissue of bream (*Abramis brama*) in Rybinsk reservoir, Russia // Chemosphere. 1994. V. 7. P. 1467–1476.
- Stepanova I.E. Biogenic elements and organic matter in the Sheksna reach of the Rybinsk reservoir // Russian Journal of General Chemistry. 2016. V.86, №13. pp. 2942–2950.
- Taylor H.E. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques. San Diego: Academic Press, 2001. 294 p.

REFERENCES

- Arinushkina E.V. 1961. Rukovodstvo po himicheskomu analizu pochv [Manual on chemical analysis of soil]. M.: MGU, 490 s. [In Russian]
- Bakaeva E. N., Nikanorov A. M., Ignatova N. A. 2009. Mesto biotestovyh issledovaniy donnyh otlozhenij v monitoringe vodnyh ob"ektov [Place for biotest studies of bottom sediments in monitoring water objects] // Vestnik Yuzhnogo nauchnogo centra. T. 5. № 2. S. 84–93. [In Russian].
- Bolgov M.V., Kocharyan A.G., Lebedeva I.P., Shashkov S.N. 2008. Kachestvo prirodnyh vod v kaskade Volzh-skih vodohranilishch [The natural water quality in the cascade of Volga reservoirs] // Aridnye ehkosistemy. T. 14. № 35–36. S. 68–81. [In Russian]
- Butorin N.V., Ziminova N.A., Kurdin V.P. 1975. Donnye otlozheniya Verhnevolzhskih vodohranilishch [Bottom sediments of the Upper Volga reservoirs] // Nauka: L., 158 s. [In Russian]
- Chuiko G.M., Zakonov V.V., Morozov A.A., Brodskii E.S., Shelepchikov A.A., Feshin D.B. 2010. 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. T. 3. № 2. S. 193–202.
- Chujko G.M., Yurchenko V.V., Brodskij E.S. 2011. Prostranstvennoe raspredelenie stojkih organicheskikh zagryaznyayushchih veshchestv (SOZ) v ekosisteme Rybinskogo vodohranilishcha [Spatial distribution of persistent organic pollutants (POPs) in the ecosystem of the Rybinsk reservoir] // Sovremennye problemy vodohranilishch i ih vodosborov: trudy III Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii v 4 tomah, T. IV. Vodnaya ekologiya. Perm', 17–21 maya 2011 g. Perm': PGU. S.130–135. [In Russian].
- Di Toro, Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Paquin P.R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals by using equilibrium partitioning // Environ. Toxicol. Chem. 1991. V. 10, p.1541–1583.
- Fileiko O.F., Isakova E.F., Gershkovich D.M. 2013. Stimulation of life processes in *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Crustacea, Anomopoda) at low concentrations of potentially toxic substance // Inland Water Biology. T. 6. № 4. P. 357–361.

- Flerov B.A. 1990. Ekologicheskaya obstanovka na Rybinskom vodohranilishche v rezul'tate avarii na ochistnyh so-
oruzheniyah g. Cherepovca v 1987 g. [Ecological situation at the Rybinsk Reservoir as a result of the accident at the
Cherepovets sewage treatment plants in 1987] // Vliyanie stokov Cherepoveckogo promyshlennogo uzla na
ekologicheskoe sostoyanie Rybinskogo vodohranilishcha. Rybinsk. S. 3–11. [In Russian]
- Flerov B.A., Tomilina I.I., Cleveland L. et al. 2000. Kompleksnaya ocenka sostoyaniya donnyh otlozhenij Rybinskogo
vodohranilishcha [Complex assessment of bottom sediments in the Rybinsk reservoir] // Biologiya vnutrennih vod.
№ 2. S. 148–155. [In Russian]
- Gapeeva M.V. 1993. Biogeochemicheskoe raspredelenie tyazhyolyh metallov v ekosisteme Rybinskogo
vodohranilishcha [Biogeochemical distribution of heavy metals in the ecosystem of the Rybinsk Reservoir] //
Sovremennoe sostoyanie ekosistemy Rybinskogo vodohranilishcha. SPb.: Gidrometeoizdat. S. 42–49. [In Russian].
- Gapeeva M.V. 2013. Tyazhyolye metally v vode i donnyh otlozheniyah Rybinskogo vodohranilishcha [Heavy metals in
water and bottom sediments of the Rybinsk Reservoir] // Voda: himiya i ekologiya. № 5(59). S. 3–7. [In Russian].
- Gapeeva M.V., Rivier I.K., Tselmovich O.L., Yershov Yu.V., Stolbunova V.N. 1990. Ocenka zagryaznyonosti
Sheksninskogo plyosa Rybinskogo vodohranilishcha po gidrohimiicheskim i gidrobiologicheskim pokazatelyam
[Evaluation of the contamination of the Sheksna Peel of the Rybinsk Reservoir for hydrochemical and
hydrobiological indicators] // Sbornik nauchnyh trudov. Processy zagryazneniya i samoochishcheniya vodnyh
ob'ektov pod vozdejstviem hozyajstvennoj deyatel'nosti cheloveka. Gidrohimiicheskie materialy. T. 19. S. 125–134.
[In Russian].
- Gapeeva M.V., Tselmovich O.L. 1989. O raspredelenii tyazhelyh metallov v donnyh otlozheniyah Kujbyshevskogo i
Rybinskogo vodohranilishch [On the distribution of heavy metals in the bottom sediments of the Kuibyshev and
Rybinsk reservoirs] // Vodnye resursy. № 1. S. 170–172. [In Russian].
- Gapeeva M.V., Tselmovich O.L. 1990. Pereraspredelenie tyazhyolyh metallov v Sheksninskom plyose Rybinskogo
vodohranilishcha v svyazi s avariynymi situatsiyami [Redistribution of heavy metals in the Sheksna reservoir of the
Rybinsk reservoir in connection with emergencies] // Gidrohimiicheskie materialy. T. 109. S. 132–138. [In Russian].
- Gosudarstvennyj doklad «O sostoyanii i ispol'zovanii vodnyh resursov Rossijskoj Federacii v 2016 godu» [State report
"On the state and use of water resources of the Russian Federation in 2016"]. M.: NIA-Priroda, 2017. 300 s. [In
Russian].
- Gurevich V.I. 2002. Sovremennyy sedimentogenez i geoekologiya Zapadno-Arkticheskogo shel'fa Evrazii. [Modern
sedimentogenesis and geocology of the West Arctic shelf of Eurasia] M.: Nauch-nyj mir. 135 s. [In Russian].
- Ingersoll C.G., Nelson M.K. 1990. Testing sediment toxicity with *Hyaella azteca* (Amphipoda) and *Chironomus*
riparius (Diptera) // Aquat. Toxicol. and Risk Assessment. Philadelphia: Amer. Soc. Test. and Mater. V. 13. P. 93–
109.
- Khavezov I., Tsalev D. 1983. Atomno-absorbcionnyj analiz [Atomic absorption analysis]. L.: Himiya. 144 s. [In Rus-
sian].
- Klimova Y.S., Chuiko G.M., Gapeeva M.V., Pesnya D.S. 2017. The use of bbbiomarkers of oxidative stress in zebra
mussel *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771) for chronic antropogenic pollution assessment of the Rybinsk Reser-
voir // Contemporary Problems of Ecology. Vol 10(2). P. 178–183.
- Koltsov G.V. 1965. Raspredelenie redkih i rasseyannyh elementov v vode Rybinskogo vodohranilishcha osen'yu 1961
g. [Distribution of rare and scattered elements in the water of the Rybinsk Reservoir in autumn 1961] // Dinamika
vodnyh mass vodohranilishch (v svyazi s raspredeleniem organizmov) M., S. 90–99. [In Russian].
- Konstantinov A.S. 1958. Biologiya hironomid i ih razvedenie [Biology of chironomids and their breeding]. // Tr. Saratov.
Otd. Vsesoyuz. NII ozer. i rech. ryb. hoz-va. Saratov. T. 5. 362 s. [In Russian].
- Kozlovskaya V.I., German A.V. 1997. Polihlorirovannye bifenily i poliaromaticcheskie uglevodorody v ekosisteme
Rybinskogo vodohranilishcha [Polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in the ecosystem of the
Rybinsk reservoir] // Vodnye resursy. T. 24. № 5. S. 563–569. [In Russian].
- Kozlovskaya V.I., Pavlov D.F., Chujko G.M., Hal'ko V.V., Vinnikov Yu.Ya., Anohin S.V. 1990. Vliyanie zagryaz-
nyayushchih veshchestv na sostoyanie ryby v Sheksninskom plese Rybinskogo vodohranilishcha [Influence of pol-
lutants on the condition of fish in the Sheksninsky reach of the Rybinsk reservoir] // Vliyanie stokov Che-
repoveckogo promyshlennogo uzla na ehkologicheskoe sostoyanie Rybinskogo vodohranilishcha. Rybinsk: IBVV
AN SSSR. S.123–143. [In Russian].
- Latypova V.Z., Selivanovskaya S.Yu., Stepanova N.Yu., Vinokurova R.I. 2002. Regional'noe normirovanie antropo-
genykh nagruzok na prirodnye sredy [Regional rationing of anthropogenic loads on natural environments]. Kazan':
Izd-vo Fen. 345 s. [In Russian].
- Litvinov A.S., Zakonov A.V., Sokolova E.N. 2010. Gidrologicheskaya struktura Sheksninskogo plesa Rybinskogo
vodohranilishcha i ocenka kachestva vody po biologicheskim pokazatelyam [Hydrological structure of the Sheksna
ridge of the Rybinsk reservoir and assessment of water quality by biological indicators] // Meteorologiya i
gidrologiya. №.1. S. 88–95. [In Russian].
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.O. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality
guidelines for freshwater ecosystems // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. V. 39. P. 10–31.
- Metodika opredeleniya toksichnosti vody i vodnyh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, othodov po smertnosti i
izmeneniyu plodovitosti ceriodafnij. [Method of determination of water toxicity and aqueous extracts from soils,
sewage sludge, waste by the death and fertility change of Ceriodaphnia]. 2007. Federal'nyj reestr (FR).
FR.1.39.2007.03221. M.: AKVAROS, 56 s. [In Russian]

- Moiseenko T.I., Kudryavceva L.P., Gashkina N.A. 2006. Rasseyannye ehlementy v poverhnostnyh vodah sushi. [Trace elements in surface waters of the land]. M.: Nauka, 61 s. [In Russian]
- Mount D.I., Norberg T.J. 1984. A seven-day life cycle cladoceran toxicity test // *Environmental Toxicology and Chemistry*. V.3. P. 425–434.
- Normativy i kriterii ocenki zagryazneniya donnyh otlozhenij v vodnyh ob"ektah Sankt-Peterburga. Regional'nyj normativ. 1996. [Standards and criteria for the evaluation of pollution of bottom sediments in water bodies of St. Petersburg. Regional standard]. SPb. 20 s. [In Russian]
- Ol'kova A.S. 2014. Osobennosti i problemy biotetstirovaniya vodnyh sred po attestovannym metodikam [Features and problems of biotesting of aquatic environments by a certified method] // *Voda, himiya i ehkologiya*. № 10. S. 87–94. [In Russian]
- Perechen' rybohozyajstvennyh normativov predel'no-dopustimyh koncentracij (PDK) i orientirovochno bezopasnyh urovnej vozdeystviya (OBUV) vrednyh veshchestv dlya vody vodnyh ob"ektov, imeyushchih rybohozyajstvennoe znachenie [The list of fishery standards for maximum permissible concentrations (MPCs) and approximately safe levels of exposure (OBUV) for hazardous substances for water of water bodies that are of fishery importance]. M.: Izd-vo VNIRO, 1999. 304 s. [In Russian].
- Petrov E.L., Neporozhnaya I.A., Kalinina D.N. 2018. Ocenka ekologicheskogo sostoyaniya donnyh otlozhenij vodoyomov g. Cherepovca Vologodskoj oblasti [Assessment of the ecological state of the bottom sediments of reservoirs of the city of Cherepovets, Vologda region] // *Rtut' i drugie tyazhelye metally v ekosistemah. Sovremennye metody issledovaniya soderzhaniya tyazhyolyh metallov v okruzhayushchej srede: Tezisy Vserossijskoj nauchnoj konferencii i shkoly-seminara dlya molodyh uchyonyh, aspirantov i studentov (Cherepovec, 14–16 maya 2018 g.) Cherepovec: Cherepoveckij gos. un-t*. 78 s. [In Russian].
- Priyatkin G.M. 2004. Ehkologiya: metod. ukaz. k labor. rabotam [Ecology: guidelines for the laboratory works]. Ivanovo: izd-vo IGTA. 67 p. [In Russian].
- Romanova G.I. 1987. Migraciya i nakoplenie zheleza, marganca, medi i cinka v donnyh otlozheniyah Ivan'kovskogo vodohranilishcha [Migration and accumulation of iron, manganese, copper and zinc in the bottom sediments of the Ivankovo reservoir]. Avtoref. diss. ... kand. geogr. nauk. M., 26 s. [In Russian].
- Rybinskoe vodohranilishche i ego zhizn' [Rybinsk Reservoir and its life]. L.: Nauka, Leningradskoe otd-e, 1972. 364 s. [In Russian].
- Shcherban' Eh. P., Arsan O. M., Shapoval T. N. et al. 1994. Metodika polucheniya vodnyh vytyazhek iz donnyh otlozhenij dlya ih biotestirovaniya [The method of obtaining water extracts of bottom sediments for bioassay] // *Gidrobiologicheskij zhurnal*. T. 30. № 4. S. 100–104. [In Russian].
- Siddall R., Robotham P.W.J., Gill R.A. et al. Relationship between polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in bottom sediments and liver tissue of bream (*Abramis brama*) in Rybinsk reservoir, Russia // *Chemosphere*. 1994. V. 7. P. 1467–1476.
- Sokal R.R., Rohlf F.J. 1995. *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*. N.Y.: W.H. Freeman and Comp., 887 p.
- Stepanova I.E. 2016. Biogenic elements and organic matter in the Sheksna reach of the Rybinsk reservoir // *Russian Journal of General Chemistry*. V. 86, № 13. pp. 2942–2950.
- Stepanova N.Yu., Latypova V.Z., Yakovlev V.A. 2004. Ekologiya Kujbyshevskogo vodohranilishcha: donnye otlozheniya, bentos i bentosoyadnye ryby [Ecology of the Kuibyshev Reservoir: bottom sediments, benthos and benthic fishes]. Kazan': Izd-vo Akademii nauk RT. 228 s. [In Russian].
- Taylor H.E. 2001. *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques*. San Diego: Academic Press, 294 p.
- Tihomirov O.A., Markov N.V. 2009. Nakoplenie tyazhelyh metallov v donnyh otlozheniyah akval'nyh kompleksov vodohranilishcha sezonnogo regulirovaniya stoka [Accumulation of heavy metals in sediments of aquatic systems reservoir seasonal regulation of flow] // *Uchenye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Estestvennye nauki. Kniga 3*. T. 151. S. 143–153. [In Russian]
- Tomilina I.I., Grebenyuk L.P., Chujko G.M. 2011. Toksikologicheskaya i teratogennaya ocenka donnyh otlozhenij Rybinskogo vodohranilishcha [Toxicological and teratogenic assessment of bottom sediments of the Rybinsk reservoir] // *Biologiya vnutrennih vod*. № 3. S. 78–87. [In Russian]
- Zagrebin A.O., Rumyancev V.A., Tonkopij V.D. 2014. Ispol'zovanie metodov biotestirovaniya i bioindikacii ksenobiotikov dlya ocenki sostoyaniya vodnyh ekosistem [Use of methods of biotesting and bioindication of xenobiotics for assessing the state of aquatic ecosystems] // *Terra Humana*. № 1. S. 157–160. [In Russian].
- Zakonnov V.V. 2007. Osadkoobrazovanie v vodohranilishchah Volzhskogo kaskada [Sediment formation in the reservoirs of the Volga cascade]. Dissert. na soiskanie uchenoj stepeni doktora geograficheskikh nauk. Moskva: Institut geografii RAN, 379 s. [In Russian].

THE CHANGES OF WATER AND BOTTOM SEDIMENTS QUALITY OF THE SHEKNINSKY REACH OF THE RYBINSK RESERVOIR BY CHEMICAL AND TOXICOLOGICAL PARAMETERS DURING THE PERIOD 1961–2017 YEARS.

I. I. Tomilina, M. V. Gapeeva, R. A. Lozhkina

*Papanin Institute for Biology of Inland Waters Russian Academy of Sciences
Borok, Nekouzsky district, Yaroslavl region, 152742 Russia
e-mail: i_tomilina@mail.ru*

The analysis of own long-term studies and literature data on chemical and toxicological indicators of water quality and bottom sediments of the Sheksninsky Reach of the Rybinsk reservoir was carried out. The levels of heavy metals and rare earth elements are determined. The assessment of the toxicity of water and bottom sediments by biotesting methods has been carried out. The dependencies between the parameters of toxicity and indicators of chemical composition are calculated.

Keywords: Cherepovets, water, bottom sediments, biotesting, pollution, heavy metals, rare-earth elements