

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Уральский федеральный аграрный научно-исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи



Нохрин Денис Юрьевич

**ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО И ВЕТЕРИНАРНО-САНИТАРНОГО
СОСТОЯНИЯ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ВОДОЁМОВ НА УРАЛЕ**

4.2.2. Санитария, гигиена, экология, ветеринарно-санитарная экспертиза
и биобезопасность

Диссертация на соискание ученой степени
доктора биологических наук

Научный консультант:
Шкуратова Ирина Алексеевна
доктор ветеринарных наук, профессор
член-корреспондент РАН

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ВОДОЁМЫ И РЫБУ	14
1.1 Химический состава воды: общие показатели, главные ионы, растворённые газы, биогенное и органическое вещество, тяжёлые металлы	14
1.2 Донные отложения как источник информации о водоёме	58
1.3 Методы оценки биокондиции водной среды	62
2 СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	65
2.1 Методология и методы исследований	65
2.2 Результаты собственных исследований	79
2.2.1 Оценка химического состава и качества воды уральских водных объектов	79
2.2.1.1 Химический состав и качество воды озёр	79
2.2.1.2 Химический состав и качество воды рек	86
2.2.1.3 Химический состав и качество воды водохранилищ и прудов	93
2.2.1.4 Сравнительная оценка качества воды в уральских водоёмах и водотоках по гидрохимическим показателям и превышениям ПДК _{ВР}	98
2.2.1.5 Сезонное и пространственное распределение гидрохимических показателей	105
2.2.1.6 Биотестирование водохранилищ Челябинской области	110
2.2.2 Содержание тяжёлых металлов в донных отложениях	114
2.2.2.1 Доля подвижной фракции в валовом содержании как источник информации о загрязнении водоёма	126
2.2.2.2 Выявление ассоциаций металлов с использованием многомерных методов и пространственной интерполяции	134
2.2.2.3 Паттерны микроэлементов в седиментогенезе уральских водоёмов...	152
2.2.3 Комплексная оценка экологического и ветеринарного состояния популяций промысловых рыб	156

2.2.3.1	Анализ заболеваемости рыб	156
2.2.3.2	Цитогенетические и цитотоксические нарушения	160
2.2.3.3	Тяжёлые металлы в тканях рыб	174
2.2.3.4	Техника использования необъяснённой дисперсии для идентификации ксенобиотиков в экологических исследованиях	186
2.2.3.5	Техника использования корреляционной адаптометрии для интегральной оценки качества водной среды для рыбы	196
2.2.4	Методы снижения концентрации токсикантов в рыбе, как объекте питания человека	204
2.2.4.1	Использование кормовых микродобавок в аквакультуре на примере карпов тепловодного садкового хозяйства	208
2.2.4.2	Влияние кулинарной обработки на содержание тяжёлых металлов в рыбе	219
2.2.5	Анализ и обсуждение результатов собственных исследований	225
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	249
	Выводы	249
	Практические предложения	252
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	254
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	255
	ПРИЛОЖЕНИЯ	339
	Приложение А. Нормативы качества воды водоёмов рыбохозяйственного значения	339
	Приложение Б. Программное обеспечение в химико-аналитическом анализе проб	341
	Приложение В. Полный список изученных водоёмов и водотоков Урала ..	344
	Приложение Г. Химический состав воды ряда уральских озёр, рек, водохранилищ и прудов	346
	Приложение Д. Программный код для расчётов по корреляционной адаптометрии в программно-статистической среде R	356
	Приложение Е. Акт внедрения	361

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Природные особенности Урала обусловили высокий уровень промышленного освоения его территории с созданием предприятий горнодобывающей, металлургической, химической промышленности, а также объектов энергетики и транспортной инфраструктуры. Это привело к образованию природно-техногенных биогеохимических провинций с высоким содержанием тяжёлых металлов и других токсикантов в окружающей среде (Грибовский Г. П., 2003; Ермаков В. В., 2003) [73, 100]. Сложившаяся сложная экологическая ситуация требует оценки в изменяющихся технологических, экономических и климатических условиях, а также нуждается в коррекции – для осуществления эффективного развития аграрного сектора и получения качественной продукции (Грибовский Г. П., 1996; Донник И. М., 2010, Шкуратова И. М., 2015) [74, 94, 389]. Эти задачи актуальны не только для растениеводства и животноводства, но и для осуществления рыбохозяйственной деятельности на многочисленных и разнообразных водоёмах Урала. Здесь насчитывается более 6 тыс. озёр, а сток рек, принадлежащих бассейнам Печоры, Волги, Урала и Оби, зарегулирован несколькими тысячами прудов и водохранилищ. Многие из них имеют рыбохозяйственное значение и нуждаются в пристальном экологическом и ветеринарно-санитарном контроле, поскольку естественные и техногенные токсиканты, накапливаясь в цепях питания гидробионтов, а далее – в органах и тканях промысловых видов рыб, оказывают негативное воздействие на их популяции и ухудшают качество рыбопродукции (Моисеенко Т. И., 2006, 2019; Jezierska В., 2006; Wood С. М., 2012 и др.) [203-204, 550, 716-717].

Согласно Стратегии научно-технологического развития РФ от 01.12.2016 ухудшение экологической ситуации и вопросы продовольственной безопасности относятся к большим вызовам современности и определяют приоритетность таких направлений развития, которые обеспечивают эффективное взаимодействие природы, человека и технологий (п. 20 ж), а также переход к

высокопродуктивному аквахозяйству и созданию безопасных и качественных продуктов питания (п. 20 г) [357].

Степень научной разработанности проблемы. История изучения водных объектов Урала насчитывает более 100 лет: она берёт начало от химических анализов соляных и лечебных озёр и трудов натуралиста Л. П. Сабанеева (1875) [304]. На протяжении XX века шли активные исследования по всему спектру рассматриваемых в настоящей работе вопросов, и к 1980-90-м гг. была хорошо изучена геология Урала, включая коры выветривания и определяемый ими высокий микроэлементный фон [23, 213, 280]. Были исследованы процессы формирования гидросферы Урала, химического состава уральских рек и озёр, включая рассеянные элементы (Андреева М.А., 1973; Черняев А.М. 1975; Черняева Л.Е. с соавт., 1977; Андреева М.А., Калишев В.Б., 1991) [14-15, 378-379]. Вопросы болезней рыб в уральских водоёмах изучали Кашковский В.В. (1974) и Сединкин А.Н. (1987) [129, 312].

В настоящее время исследования по лимнологии, гидрологии, гидрохимии, экологии и палеоэкологии водоёмов Урала продолжают коллективы из Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (Удачин В. Н., Масленникова А. В., Гаврилкина С. В.) [52-53, 182-183], Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета (Захаров С. Г., Дерягин В. В.) [86, 110-111], Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (Мирошниченко С. А., Лепихин А. П.) [168, 196-197], Пермского государственного национального исследовательского университета (Китаев А. Б.) [133-134], Российского научно-исследовательского института комплексного использования и охраны водных ресурсов (Хафизов А. Р., Хазипова А. Ф., Камалетдинова Л. А.) [370-371], Челябинского государственного университета (Корляков К.А., Ходоровская Н. И., Кравцова В. А. [145-147, 156]. Вопросы гидрохимии и рыбоводства исследуют сотрудники Всероссийского научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии (Силивров С. П., Еремкина Т. В.) [317-318], радиобиологии и радиоэкологии водоёмов – сотрудники Института экологии растений и животных УрО РАН (Трапезников А. В., Трапезникова В. Н.) [353] и Уральского научно-

практического центра радиационной медицины ФМБА (Пряхин Е. А., Тряпицына Г. А.) [354], Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета (Левина С. Г., Дерягин В.В.) [87, 166]. Ветеринарно-санитарное и экологическое состояние уральских рек и водохранилищ изучают в Южно-Уральском государственном аграрном университете (Дерхо М. А., Красноперова Е. А.) [85, 157]. В Институте экологии растений и животных УрО РАН накоплены и обобщены обширные данные об ихтиофауне и гидробиологии водоёмов Урала (Богданов В. Д.) [30-31].

Помимо этих исследований к настоящему времени в научной литературе широко представлены исследования по влиянию техносферы на водный мир и ихтиофауну [459, 575, 633, 665, 716-717], изучены процессы транспорта поллютантов в системе «вода – донные отложения – рыба» [82, 170, 424, 597, 603], особенности накопления токсикантов в рыбе и вызываемые ими нарушения [550, 578, 601, 610, 622, 662, 691], разработаны ПДК и периодически дополняются списки наиболее опасных для рыбохозяйственных водоёмов веществ [273]. Вместе с тем существует ряд направлений исследований и вопросов, ответы на которые невозможно дать на основе прошлого опыта и вскрытых общих закономерностей. К ним относятся вопросы комплексной оценки биокондиции водной среды в условиях сложного взаимодействия поллютантов между собой и с естественными факторами среды, вопросы химического загрязнения водоёмов конкретными промышленными предприятиями, вопросы управления качеством воды в крупных водных системах, проблемы использования тёплых вод промпредприятий и ГРЭС в аквакультуре, а также совершенствование нормативно-правовой базы экологического и ветеринарно-санитарного контроля рыбохозяйственных водоёмов и качества рыбной продукции. Все они требуют продолжения исследований на современном научном уровне, в меняющихся условиях и с учётом особенностей природно-техногенного комплекса акваторий и прилегающих территорий. Данная ситуация и определила цель и задачи настоящего исследования.

Цель и задачи. Цель исследования – оценить экологическое и ветеринарно-санитарное состояние рыбохозяйственных водоёмов Урала.

Для её достижения были поставлены следующие задачи:

1. Изучить особенности химического состава воды рек, озёр и водохранилищ Урала и дать сравнительную оценку её качества.
2. Изучить содержание и распределение тяжёлых металлов по акватории водоёмов в составе воды и донных отложений, идентифицировать парагенетические ассоциации элементов и предложить подходы к использованию этой информации в экологическом мониторинге техногенно нагруженных водных систем.
3. Изучить содержание тяжёлых металлов в тканях, оценить токсические и генотоксические эффекты в эритроцитах периферической крови промысловых рыб из водоёмов Челябинской области и предложить подходы к комплексной оценке экологического состояния водоёмов.
4. Разработать способы снижения содержания тяжёлых металлов в рыбе.

Научная новизна. Впервые проведён анализ содержания тяжёлых металлов в донных отложениях озёр Маян и Куракли-Маян, Сугояк и Чебакуль, Верхнеуральского, Магнитогорского и Южноуральского водохранилищ; проведена оценка качества воды водохранилищ Челябинской области методом приборного биотестирования на простейших. Впервые установлены уровни накопления токсичных элементов в рыбе из озёр Маян и Куракли-Маян, Сугояк, Чебаркуль, Чебакуль, из реки Миасс, из Аргазинского, Верхнеуральского, Магнитогорского, Шершнёвского и Южноуральского водохранилищ, а также из Пруда на Безымянной балке. Определены уровни цитогенетических и цитологических нарушений в эритроцитах периферической крови рыб из озёр и крупных водохранилищ Челябинской области. Впервые проведён многомерный статистический анализ содержания и распределения тяжёлых металлов в донных отложениях уральских водоёмов, выявлены и интерпретированы устойчивые ассоциации элементов. Впервые разработано статистическое сопровождение методологии корреляционной адаптометрии и проведена оценка уровня адаптационных трат на поддержание микроэлементного гомеостаза в популяциях рыб из водоёмов с разной степенью антропогенной нагрузки. Впервые

разработана методология использования необъяснённой дисперсии содержания металлов в рыбе для выявления элементов-ксенобиотиков.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в углублении понимания влияния природных и техногенных факторов на состояние популяций промысловых видов рыб. Предложены подходы к выявлению паттернов загрязнения в водоёмах Урала. Определена частота цитогенетических и цитотоксических нарушений в клетках крови рыб. Установлены уровни содержания тяжёлых металлов в мышечной и костной тканях рыб из уральских водоёмов. Внесён вклад в разработку методологии корреляционной адаптометрии для интегральной количественной оценки влияния средовых факторов на популяции организмов, в том числе – популяции рыбы.

Научно-практическая значимость работы определяется тем, что в условиях отсутствия нормативов содержания тяжёлых металлов в донных отложениях предложены граничные значения для оценки степени загрязнения водных объектов Урала. Выделение и идентификация паттернов загрязнения в водоёмах позволяет установить источники загрязнения на ранних этапах. Предложено использовать методологию корреляционной адаптометрии по комплексу биологических признаков рыб для комплексной оценки биокондиции рыбопромысловых водоёмов. Разработаны «Методические рекомендации по оценке экологического состояния водохранилищ тепловых электростанций и ведению в них рыбного хозяйства», одобренные учёным советом ГНУ ВНИИВСГЭ и секцией «Ветеринарная санитария, гигиена и экологии» отделения ветеринарной медицины РАСХН (протокол 8/6 от 24.10.2005 г.).

Методология и методы исследований. Для достижения цели и решения поставленных задач были использованы следующие группы методов: 1) химико-аналитические (титриметрический, гравиметрический, потенциометрический, спектрофотометрический, атомно-абсорбционный спектрофотометрический, рентгенофлуоресцентный анализ на пучках синхротронного излучения, капиллярный электрофорез), 2) морфометрические, 3) паразитологические, 4)

цитологические и цитогенетические (нарушения ядра и цитоплазмы в эритроцитах крови рыб), 5) биотестирования, 6) статистические (планирование эксперимента, описательная статистика, выборочные сравнения, поиск связей и зависимостей, многомерные методы, пространственная интерполяция).

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты оценки химического состава и качества воды уральских водоёмов и водотоков (озёр, рек, водохранилищ) по показателям содержания веществ, превышающих ПДК_{ВР}, и по результатам биотестирования.

2. Химический состав воды водоёмов определяется преимущественно природными факторами, тогда как химический состав донных отложений более зависит от степени техногенных воздействий.

3. Комплекс химико-токсикологических и статистических методов как основа для объективной оценки и нормирования состава природных и техногенных ассоциаций элементов в донных отложениях.

4. Многомерный статистический анализ данных по содержанию тяжёлых металлов в костной и мышечной ткани рыб позволяет выявлять элементы-ксенобиотики в водоёмах по необъяснённой дисперсии химического состава тканей и проводить интегральную оценку состояния популяций рыб по результатам корреляционной адаптометрии.

5. Уровень цитогенетических нарушений в эритроцитах рыбы и степень ее инвазированности как критерий оценки экологического и ветеринарного состояния популяций промысловых рыб.

6. Способы снижения концентрации тяжёлых металлов в рыбе.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов работы, обоснованность основных положений и выводов подтверждается использованием достаточных по объёмам выборок объектов исследования (рыбохозяйственные водоёмы) и предметов исследования внутри объекта (пробы воды, донных отложений и рыбы), использованием современных аналитических методов (атомно-абсорбционный анализ, капиллярный электрофорез) и современных методов статистической обработки данных

(ординационные техники, ресэмплинг-техники бутстрэпа и складного ножа), применением специальных пакетов анализа данных и визуализации результатов (программно-статистическая среда R с библиотеками boot, car, vegan и др., KyPlot, PAST, SPSS, GW_Chart, UnCensor, Variowin, 3DField).

Результаты исследований вошли в отчеты о научно-исследовательской работе Уральского филиала ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии» (Уральский филиал ФГБНУ «ВНИИВСГЭ») по государственным отраслевым научно-техническим программам № 05.03.28 и № 0579-2015-0011 (2001 – 2017 гг.), а после присоединения Уральского филиала ФГБНУ «ВНИИВСГЭ» к федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Уральский научно-исследовательский ветеринарный институт» и последующей его реорганизации – в отчеты о научно-исследовательской работе отдела экологии и незаразной патологии животных Уральского научно-исследовательского ветеринарного института – структурного подразделения ФГБНУ «Уральский федеральный аграрный научно-исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук в рамках выполнения государственного задания ФАНО России и Минобрнауки России по темам «Разработать методы и средства снижения негативного воздействия экотоксикантов на организм сельскохозяйственных животных на территориях экологического загрязнения зоны Южного Урала» (№ 0773-2018-0006), «Разработать систему эколого-биологической безопасности производства продукции животноводства», (№ 0773-2019-0003), представленных и одобренных на заседаниях Ученого совета ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН (2018-2020 гг.).

Результаты были представлены на Всероссийских и областных научных, научно-практических и научно-методических конференциях: «Актуальные проблемы ветеринарной медицины» (Троицк, 2001), «Новые энтеросорбенты и фармакологически активные вещества и их применение в ветеринарии и животноводстве» (Троицк, 2002), «Водные ресурсы Южного Урала – 2004. Проблемы водохозяйственного комплекса» (Челябинск, 2004), «Экологические

проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2004), «Экологическая политика в обеспечении устойчивого развития Челябинской области» (Челябинск, 2004), «Охрана водных объектов Челябинской области. Проблемы и пути их решения в условиях современного законодательства» (Челябинск, 2007), «Фармакологические и экотоксикологические аспекты ветеринарной медицины» (Троицк, 2007), «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования» (Челябинск, 2008, 2010), «Экология в высшей школе: синтез науки и образования» (Челябинск, 2009), «Актуальные вопросы современного естествознания Южного Урала» (Челябинск, 2016, 2018), а также на Российской биогеохимической школе «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы» (Москва, 2003), на Международных научных конференциях «Экология, охрана водных ресурсов и водоочистка» (Челябинск, 2011), «Современные направления инновационного развития ветеринарной медицины, зоотехнии и биологии» (Уфа, 2015), «Международная научно-практическая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения Заслуженного деятеля науки РСФСР, доктора ветеринарных наук, профессора Кабыша Андрея Александровича» (Троицк, 2017) и Международном симпозиуме «Экология и эволюция: новые горизонты», посвящённому 100-летию академика С.С. Шварца (Екатеринбург, 2019).

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе на биологическом факультете ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» (Акт внедрения от 12.09.2023, Приложение Е).

Работа соответствует паспорту специальности 4.2.2. Санитария, гигиена, экология, ветеринарно-санитарная экспертиза и биобезопасность по п.п. 2, 8, 10, 12, 20.

Личный вклад автора. Планирование научных исследований, экспедиционные работы и анализ проб на содержание тяжёлых металлов проводились совместно с доктором вет. наук Ю.Г. Грибовским (Уральский филиал ФГБНУ «ВНИИВСГЭ», ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН). В отборе проб, пробоподготовке, биотестировании и паразитологических исследованиях

принимали участие Г.И. Хасанова, А.Н. Торчицкий, П.В. Дергалёв, А.А. Тлеугабилов, доктор биол. наук Е.А. Колесник (Уральский филиал ФГБНУ «ВНИИВСГЭ») и Н.А. Давыдова (ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН). Анализ донных отложений и зольного материала рыбы методом РФА-СИ проведены доктором геолого-минер. наук Э.В. Сокол и кандидатом геолого-минер. наук Е.Н. Нигматулиной (ФГБУН ИГМ СО РАН). Эксперимент по внесению добавок в корм рыбам садкового хозяйства проведён совместно с кандидатом вет. наук М.Г. Жуковой (УГАВМ). Лично автором выполнены: экспедиционные работы на водоёмах с отбором проб, анализ химического состава воды, цитогенетические исследования и статистический анализ всех данных с интерпретацией результатов. Также проведены поиск и обобщение сведений из литературных источников, формулирование выводов и практических предложений, подготовка основных публикаций, написание и оформление рукописи.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 59 печатных работ, из них: 13 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ (Вода: химия и экология – 4, Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии» – 4, Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии – 4, Аграрный вестник Урала – 1), 6 – в изданиях, входящих в международные цитатно-аналитические базы данных Scopus и Web of Science («Water Resources – 2, «Russian Journal of Ecology» – 1, «Contemporary Problems of Ecology» – 1, «E3S Web of Conferences» – 1, «Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries» – 1), 12 – в других научных журналах и изданиях, 10 – в материалах международных и всероссийских научных конференций, 17 – в материалах региональных научных конференций, а также 1 – коллективная монография под редакцией соискателя.

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 362 страницах компьютерного текста и включает: введение, обзор литературы, методологию и методы исследования, результаты и анализ результатов собственных исследований, выводы, практические предложения, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 731 источника (399 отечественных

и 332 зарубежных), 6 приложений. Работа иллюстрирована 46 таблицами и 50 рисунками.

Благодарности. Автор глубоко признателен д.в.н. Ю.Г. Грибовскому за участие в экспедиционных работах, анализы содержания тяжёлых металлов и обсуждение полученных результатов. Ценные советы по работе дали: доктор ветеринарных наук О.В. Соколова, доктор ветеринарных наук Е.В. Печура (ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН) и кандидат биологических наук К.А. Корляков (ФГБОУ ВО ЧелГУ). Автор благодарит всех принимавших участие в исследованиях лиц и соавторов и выражает глубокую признательность научному консультанту – члену-корреспонденту РАН, доктору ветеринарных наук, профессору И.А. Шкуратовой за помощь в работе, ценные советы и замечания.

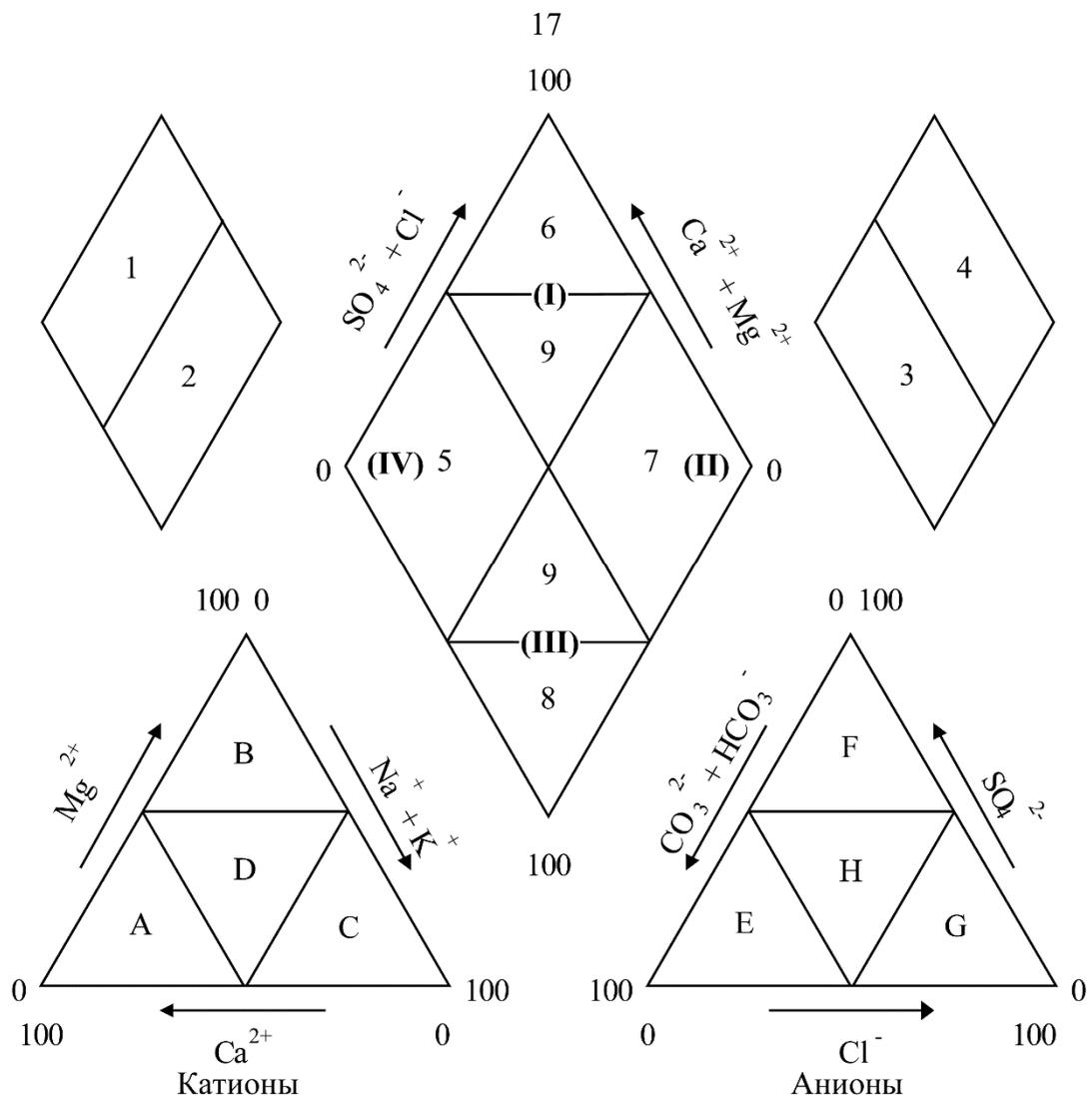
1. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ НА РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ ВОДОЁМЫ И РЫБУ

1.1 Химический состав воды: общие показатели, главные ионы, растворённые газы, биогенное и органическое вещество, тяжёлые металлы

Все химические вещества и элементы в составе природных вод условно делят на 6 групп: 1) главные ионы (макрокомпоненты) – ионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ; 2) растворённые газы – O_2 , CO_2 , N , H_2S ; 3) биогенные вещества – соединения азота и фосфора, железа, кремния; 4) органические вещества (органические кислоты, сложные эфиры, гумусовые вещества, фенолы, азотсодержащие вещества (белки, амины, аминокислоты); 5) микроэлементы (микрокомпоненты) – все металлы, кроме главных ионов, некоторые неметаллы и металлоиды, радиоактивные элементы и др.; 6) загрязняющие вещества – нефтепродукты, фенолы, пестициды, СПАВ и др.) [211]. Классификация вод имеет как общенаучное теоретическое значение, так и практическое, в том числе – для осуществления рыбохозяйственной деятельности и мониторинга экологического состояния водоёмов. Она проводится по главным ионам, а также ряду общих показателей – реакции среды pH, минерализации, жёсткости, щёлочности. В данном разделе рассмотрены использованные классификации вод.

Классификации вод по химическому составу. Несмотря на то, что ведущие факторы, процессы и обстановки формирования состава природных вод достаточно хорошо изучены [244, 245], в отечественной гидрогеохимии не существует единой классификации вод по химическому составу. При рассмотрении различных аспектов их происхождения и состава могут использоваться разные классификации, авторами которых являются такие крупные учёные как В. И. Вернадский, О. А. Алёкин и Г. А. Максимович (поверхностные воды), В. В. Иванов и Г. А. Невраев (минеральные воды), М. Г. Валяшко (рассолы), М. С. Гуревич, А. М. Овчинников, А. И. Перельман, К. Е. Питьева, Е. В. Посохов, В. С. Самарина, В. А. Сулин, Н. И. Толстихин и др. [10,

211, 387]. Напротив, в зарубежных исследованиях обычно используются более формальные, но менее разнообразные классификации, в основе которых лежат графические отображения главных ионов в процентах эквивалентных концентраций (%-экв.). Преимуществами графического выражения состава вод являются: во-первых – точная характеристика химического состава, не требующая часто условного и громоздкого словесного описания, а во-вторых – возможность обнаружения трендов изменения состава, позволяющих интерпретировать данные с точки зрения гидрогеохимических процессов, сезонной или многолетней динамики [536]. Из них наиболее часто используются классификации на основе диаграмм Артура Пайпера [637] и Святослава Алексеевича Дурова [97-98]. Они были предложены ещё в 40-х годах прошлого века, но сравнение их информативности продолжается и в настоящее время, особенно при анализе состава подземных вод в странах с засушливым климатом [619, 621, 647, 729 и др.]. В основе обеих диаграмм лежит одинаковый принцип – изображение пробы двумя точками на двух треугольниках Ферре: в пространствах трёх главных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) и трёх главных анионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), которые проецируются одной точкой на общее результирующее поле. При этом треугольники используются для выявления доминирующих катионов и анионов, а поле – для классификации пробы. Различия двух диаграмм касаются лишь взаимного расположения треугольников и формы результирующего поля. На диаграмме Пайпера треугольники расположены внизу, а имеющее ромбическую форму поле – вверху (Рисунок 1). Также для контрастных по минерализации вод могут использоваться пропорциональные ей размеры значков. При наличии географических или временных серий проб такие диаграммы позволяют обнаруживать тренды изменения химического состава вод и давать им геохимическую интерпретацию. Например, могут быть установлены процессы растворения различных минералов, процессы осаждения и ионного обмена [536].



Гидрохимические фации: (I) $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}$
 (II) $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}$
 (III) $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-HCO}_3^-$
 (IV) $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$

Тип по катионному составу: A) Кальциевая
 B) Магниева
 C) Натриевая
 D) Смешанный тип

Тип по анионному составу: E) Гидрокарбонатная
 F) Сульфатная
 G) Хлоридная
 H) Смешанный тип

Типы воды:

- 1 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) > (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$
- 2 $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$
- 3 $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}) > (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$
- 4 $(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}) > (\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$
- 5 $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ и $\text{HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ (Временная жёсткость)
- 6 $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ и $\text{Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}$ (Постоянная жёсткость)
- 7 $\text{Na}^+\text{-K}^+$ и $\text{Cl}^-\text{-SO}_4^{2-}$ (Солёные)
- 8 $\text{Na}^+\text{-K}^+$ и $\text{HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ (Карбонаты щелочных металлов)
- 9 Зона смешанных типов

Рисунок 2 – Классификация химического состава вод по Вак (1961) [419]

Вторая классификация – иерархическая классификация О. А. Алёкина (1946), которая наиболее часто используется в отечественной гидрохимии для характеристики поверхностных вод суши [83, 211, 388] (Рисунок 3).

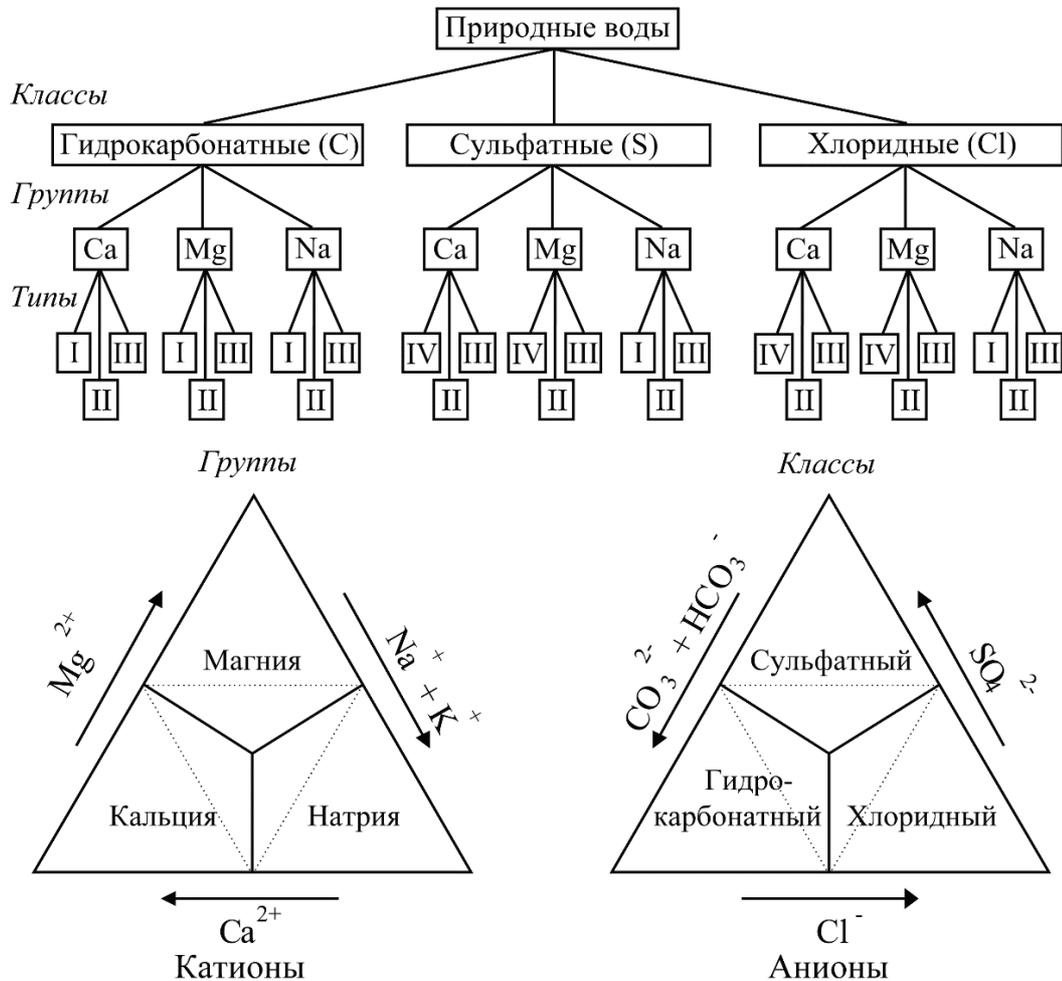


Рисунок 3 – Классификация природных вод по О. А. Алёкину (1948) [10]:
вверху – иерархическая классификация, внизу – границы классов и групп на
треугольниках Ферре

Как видно из Рисунка 3, классы и группы вод классификации Алёкина легко устанавливаются по треугольникам диаграммы Пайпера, и только деление на типы вод внутри групп требует расчётов с использованием эквивалентных концентраций ионов:

I – $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Воды этого типа образуются при значительном участии изверженных пород, содержащих большие количества Na^+ и K^+ – в результате чего в воде появляются ионы Na^+ и HCO_3^- . Также они могут образовываться при обмене Ca^{2+} на Na^+ , содержащийся в почвах или породах (например, глауконитах, щелочных глинах). Чаще всего имеют малую

минерализацию, но питаемые этими водами бессточные озера накапливают HCO_3^- и CO_3^{2-} в очень больших количествах.

II – $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Воды типа II генетически связаны с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород, являясь преимущественно смешанными водами. К этому типу относится большинство рек, озёр и подземных вод малой и умеренной минерализации.

III – $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (равносильно $\text{Cl} > \text{Na}^+$); Воды типа III генетически являются смешанными и подвергнувшимися значительным изменениям в результате катионного обмена: обычно Na^+ из раствора на Ca^{2+} или Mg^{2+} из почв и пород. К этому типу принадлежат воды океана, морей, лиманов, реликтовых водоёмов, а также подземные воды с высокой минерализацией.

IV – $\text{HCO}_3^- = 0$. Воды типа IV – кислые. Поэтому в класс карбонатных вод этот тип не входит, а его воды находятся только в сульфатном и хлоридном классах, в группах Ca^{2+} и Mg^{2+} , где нет первого типа.

Для обозначения в данной классификации существуют символы. Класс обозначается символом, выводимым из названия соответствующего аниона (C, S, Cl), а группа – своим химическим символом, который пишется в виде степени к символу класса. Принадлежность к типу обозначается римской цифрой внизу символа класса. Таким образом краткая символьная характеристика будет, например: $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$ – гидрокарбонатный класс, группа кальция, тип II.

Общие показатели, главные ионы и минерализация. Химический состав и качество воды являются определяющими для осуществления любой рыбохозяйственной деятельности [9, 270, 343, 415]. Для успешного рыбоводства необходимо учитывать как физические, так и химические характеристики воды в условиях, когда они взаимно влияют друг на друга, иногда сложным образом [554, 556]. Основой выживания и нормального развития рыбы считается оптимальное качество воды, влияющее на все их жизненные процессы [437, 439]. Среди большого числа экологических факторов самыми важными считаются pH, жесткость, температура и минерализация (солёность), которые воспринимаются рыбой через рецепторы, и которые могут напрямую влиять на её рост и развитие

[585]. Наиболее отчётливо главенство данных факторов проявляется в аквариумном рыбоводстве, где необходимо создание и строгое поддержание необходимых для экзотических видов рыб условий, отсутствующих в нашем климате, включая физико-химические характеристики воды [119, 144]. Все эти факторы, а также ряд других (концентрация кислорода, сероводорода, аммония и др.) являются лимитирующими, причём нарушения развития происходят при отклонении от оптимума как в меньшую, так и в большую сторону [437, 571, 591, 594]. Рассмотрим подробнее те показатели состава и качества воды, на которые были изучены рассматриваемые нами в работе водоёмы.

Водородный показатель рН. Значение рН отражает степень проявления водным раствором кислых (преобладание ионов H^+) или щелочных (преобладание ионов OH^-) свойств. рН определяется как отрицательный логарифм концентрации (активности) ионов водорода $pH = -\lg [H^+]$ и выражается по шкале от 0 (кислота) до 14 (щёлочь). Величина рН в природных водах зависит от содержания в них различных форм угольной кислоты, от присутствия органических кислот, газов, микроорганизмов, от гидролиза солей и т. д. В речных водах значение рН обычно 6,5-8,5, в болотных водах – 5,5-6,0, в атмосферных осадках – 4,6-6,1, в океане – 7,9-8,3, в шахтных и рудных водах иногда 1,0, а в озерах – от 3,0 в вулканических до 9,0-9,5 в эвтрофных и до 10,0 в содовых озерах и термальных источниках [83]. Когда вода находится в равновесии с атмосферным углекислым газом, значение рН составляет около 5,6 (дистиллированная вода, атмосферные осадки) [211]. Однако часто имеет место антропогенное закисление озёр и рек, которое может иметь тяжёлые и далеко идущие последствия для структуры и функционирования водных экосистем [541, 554, 577, 635]. Подкисление водоёмов происходит в основном в результате выпадения подкисленных дождевых или снежных осадков, а выбросы в атмосферу промышленных диоксида серы и оксидов азота образуют высококислотные осадки, которые могут иметь длительное воздействие на рН пресной воды [516, 608]. Гуминовая кислота, образующаяся в результате разложения органических веществ, может быть еще одной причиной подкисления пресной воды [675]. Даже связанное с изменением климата подкисление, также

может повлиять на водные экосистемы из-за повышенного поглощения CO_2 из атмосферы [452, 706]. И хотя механизмы, лежащие в основе подкисления, могут различаться, связанные с ним химические изменения способны привести к фундаментальным изменениям, как на уровне отдельных организмов, так и целых сообществ [577].

Оптимальное значение рН для роста и благополучия большинства пресноводных рыб находится в диапазоне от 6,5 до 9,0 [726]; диапазон 6,5-8,5 указан отечественных нормативах [274]. Воздействие на гидробионтов выходящих за этот диапазон экстремальных значений рН является стрессовым или смертельным. Ряд исследований продемонстрировали особую важность рН воды на ранних этапах жизни рыб, когда неблагоприятные его значения сказываются на устойчивости мальков к болезням, влияют на рост и могут привести к массовой смертности [491, 549, 570, 613, 658, 726]. Однако уже давно известно, что косвенные эффекты рН и его взаимодействия с другими показателями более важны в рыбохозяйственной деятельности, чем прямые токсические эффекты [491].

Важным из таких эффектов является взаимодействие с донными отложениями. Поскольку рН является определяющим для многих химических равновесий, оно сильно влияет на биодоступность, подвижность и токсичность опасных соединений, включая ТМ [203, 446, 598]. При изменении рН воды накопленные в донных отложениях ТМ могут высвободиться в воду (см. раздел 1.2). Другим косвенным, однако неожиданно многогранным оказалось влияние рН на хемосенсорное восприятие и поведение рыб [561]. Сюда относится взаимодействие с особями внутри популяции (выбор партнера [643], распознавание родства [593], отношения доминирования [425]), ориентация в пространстве [431], обнаружение добычи [417; 484], избегание хищников [460, 714] и многое другое. Поэтому любое вмешательство в химиосенсорные способности рыб через изменение рН водной среды может коренным образом изменить их реакцию на воспринимаемую экологическую и социальную информацию и, следовательно, повлиять на выживание и приспособленность.

В заключение отметим такое важное для рыбоводства следствие рН как влияние на паразитологическую ситуацию на водоёме, а следовательно – и на весь комплекс проводимых ветеринарно-санитарных, рыбоводномелиоративных и противоэпизоотических мероприятий [162].

Общая щёлочность, гидрокарбонат-ион, карбонат-ион. Щёлочность – способность воды связывать эквивалентное количество сильной кислоты и таким образом противостоять изменению рН. В природных водах содержится много анионов, способных нейтрализовать протон водорода H^+ кислоты: гидроксид-ион ($OH^- + H^+ = H_2O$), карбонат-ион ($CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$), гидрокарбонат-ион ($HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$), аммиак ($NH_3 + H^+ = NH_4^+$), фосфат-ион ($PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$; $HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$), борат-ион ($H_2BO_4^- + H^+ = H_3BO_4$), силикат-ион ($H_3SiO_4^- + H^+ = H_4SiO_4$), органические кислоты ($RCOO^- + H^+ = RCOOH$) [442]. Поэтому если оценивается не какой-либо конкретный компонент щёлочности, то говорят об общей щёлочности. В большинстве природных вод подавляющая часть анионов слабых кислот приходится на гидрокарбонат- и карбонат-ионы, поэтому часто за щёлочность принимается величина $[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$; на этом допущении основано несколько расчётных методов для показателей карбонатной системы воды и рН [11]. В отечественной гидрохимии щёлочность выражают в ммоль/дм³ = мг-экв./л, что соответствует количеству монопротоновой кислоты, добавленной в качестве титранта в миллимолях на литр воды, за рубежом – чаще в пересчёте на мг CaCO₃ (мел), необходимого для нейтрализации кислоты в 1 л воды (см. Рисунок Б.2 в Приложении Б).

В настоящее время многие водные объекты испытывают техногенное воздействие и могут подвергаться внезапному поступлению химических веществ, например в составе в кислотных дождей или сточных вод, что может вызвать быстрые изменения кислотно-щелочного баланса водоёма с отрицательными последствиями для его обитателей. Поэтому водоёмы с высокой щёлочностью и, следовательно, с высокой буферной способностью будут в меньшей степени подвержены таким резким колебаниям и будут сохранять более стабильный химический состав.

Поскольку щёлочность сложным образом взаимосвязана с температурой, рН, и жёсткостью воды (см. ниже), сложно выделить влияние на рыб именно щёлочности. Тем не менее её регулирование считается особенно важным в интенсивной аквакультуре, где для поддержания нужных значений в воду могут вводиться специальные компоненты. В качестве примера можно привести системы рециркуляции воды для выращивания атлантического лосося, работающие с низкой скоростью, высокой плотностью посадки, добавлением чистого кислорода, биофильтрацией для удаления аммиака и различными формами аэрации для удаления растворенного углекислого газа (CO_2) [475, 563]. Свободная кислота, образующаяся во время нитрификации, связывается гидрокарбонатным компонентом щёлочности; при этом CO_2 выделяется больше, чем могут потребить автотрофные нитрифицирующие бактерии. На преобразование общего аммиачного азота в нитратный азот нитрифицирующими бактериями требуется примерно 0,15–0,19 кг гидрокарбоната натрия (NaHCO_3) на каждый 1 кг корма, потребляемого рыбой, и если эта потеря щёлочности не компенсируется добавлением основания (например, NaOH или NaHCO_3), щёлочность и рН системы уменьшатся [478, 584]. А как указывалось выше, при низких значениях рН происходит высвобождение в воду токсичных для рыб ТМ, в рассматриваемых системах – преимущественно алюминия [508]. Поскольку в последние годы плотность посадки и время удерживания воды в системах интенсивной аквакультуры увеличились, применение технологий для контроля щелочности, рН и растворенного CO_2 приобрело особое значение [680]. Важность контроля щёлочности в аквакультуре связана ещё и с тем, что в зависимости от буферных свойств воды в неё можно добавлять разное количество химических реагентов (сульфат меди и др.) для угнетения развития нежелательной альгофлоры, что детально рассматривается, например, в материалах на сайте ФАО [640]. В настоящее время щёлочность, а также концентрация гидрокарбонат- и карбонат-анионов не нормируется в водоёмах рыбохозяйственного значения [273].

Общая жёсткость воды, катионы кальция и магния. Жёсткость воды – совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щелочноземельных металлов, главным образом кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}). Наряду с рН и минерализацией, жёсткость относится к главным абиотическим факторам, влияющим на рыбохозяйственную деятельность. В отечественной гидрохимии жёсткость выражают в мг-экв./дм³ или в градусах жёсткости (°Ж), за рубежом – в пересчёте на мг/л CaCO_3 .

Жёсткость воды увеличивается в результате выщелачивания осадочных пород, содержащей источники двухвалентных катионов, такие как известняк (преимущественно CaCO_3) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [443]. В естественных водоёмах она колеблется в очень широких пределах. Мягкой обычно бывает вода в водоёмах, питаемых атмосферными осадками, в тех случаях, когда грунт в них обеднён Са, а высокая жёсткость воды характерна для большинства грунтовых вод, а также для водоёмов, подстилаемых содержащими Са породами. В большинстве водоёмов наблюдаются резкие сезонные изменения жёсткости. Так, в средней полосе России к концу зимы она обычно повышается, а после таяния снега резко снижается; летом во время «цветения» водоёмов жёсткость также значительно снижается [119]. Часто жёсткость воды разделяют на две категории: постоянную и временную. Временная (устраняемая) жёсткость – это часть, которая химически связана с карбонатом и гидрокарбонатом кальция и магния, а постоянная (некарбонатная) жёсткость связана с сульфатами и хлоридами кальция и магния [443]. Некоторые закономерности выщелачивания Ca^{2+} и Mg^{2+} из различных свойственных уральскому региону горных пород можно найти в работе Л. Е. Черняевой с соавт. [379].

Известно, что из главных показателей жёсткости Са имеет большее значение, чем Mg, поскольку он необходим для нормального оплодотворения икры пресноводных рыб, набухания и так называемого «водного закаливания» («water hardening») только что оплодотворённой икры, а также для кальцификации скелета личинок [671, 708]. Кальций также влияет на проницаемость мембран, что важно для успешного эмбрионального развития,

особенно в воде с низким рН или низкой ионной силой [405, 708]. Развитие икры и личинок большинства пресноводных рыб протекает лучше всего, если концентрация кальция превышает примерно 5-10 мг/л. Успешное вылупление икры кумжи, инкубированной при рН 4,5, отмечалось, когда вода содержала не менее 10 мг/л кальция. Напротив, мягкая вода, вызывает преждевременное вылупление и плохую выживаемость мальков толстолобика [462].

В постэмбриональном развитии жёсткость воды также влияет на здоровье рыб. Известно, что молодь и взрослые рыбы поглощают Ca^{2+} из воды преимущественно через жабры и совсем немного алиментарным путём [539-540]. Существуют видовые различия в отношении оптимумов жёсткости, которые колеблются от 1 до 3 °Ж, но для большинства пресноводных видов наиболее предпочтительной является жёсткость более 2 °Ж. [600, 678, 682]. Аналогичные наблюдения были сделаны индийскими исследователями [432], которые установили, что жесткость 1,5-2 °Ж является оптимальной для рыбоводства, тогда как значения менее 0,4 и более 6 °Ж являются смертельными для рыб. Сходные значения и диапазоны приводятся в обзоре [681].

Традиционно контроль гидрохимических показателей, включая жёсткость воды, наиболее полно ведётся в прудовых хозяйствах. Для них ещё более 30 лет назад был разработан отраслевой стандарт [246], не утративший своей актуальности. В нём для карповых прудов рекомендуется жёсткость воды не менее 2,5 °Ж, особенно в весенний период, критичный для рыб частым поражением незаразной формой жаберного некроза. В исследовании В. В. Зотова [113] наибольшие приросты массы тела карпа отмечались в прудах с жёсткостью воды 3,0 °Ж и выше. Для холодноводных форелевых хозяйств оптимальной считается жёсткость 3,1-4,3°Ж [351].

Как и в случае рН, жёсткость воды может влиять на рыбу не только прямо, но и опосредованно – путём изменения токсичности вредных веществ [550]. Так, обогащение воды кальцием уменьшало накопление жабрами рыб Cu [638], а также защищало организм от поглощения Cd как с пищей, так и с водой [420]. Также Ca снижал поглощение живущими в загрязнённых водах рыбами Zn [428].

Вероятно, все эти эффекты имеют один механизм – конкуренцию кальция с другими металлами за сайты связывания на поверхности жабр [625].

Таким образом, жесткость воды, и концентрация определяющих её катионов Mg^{2+} и, особенно, Ca^{2+} является лимитирующим абиотическим фактором для рыб с вероятным оптимумом около 2-3 °Ж. Согласно отечественным нормативам конкретно жёсткость в воде не нормируется, однако нормируется концентрация определяющих её Ca и Mg (см. Приложение А).

Солевой состав, минерализация и электропроводность. Помимо рассмотренных гидрокарбонат-аниона и катионов кальция и магния, к главным ионам, или макрокомпонентам состава вод, относятся также хлорид- и сульфат-анионы, а также катионы калия и натрия. Они также в значительной степени определяют минерализацию воды и её пригодность для осуществления рыбоводной деятельности. Электропроводность (удельная электрическая проводимость, ЕС) воды – способность водного раствора проводить электрический ток, выраженная в численном значении. В целом электропроводность воды увеличивается с ростом минерализации, однако эта зависимость обуславливается и химическим составом воды. Поэтому её можно использовать только в качестве приблизительной характеристики минерализации. Для грунтовых вод количество растворённых солей минерализация $TDS = k \times EC$, где коэффициент k варьирует от 0,55 до 0,8 в зависимости от солевого состава [416]. В распределении минерализации озёр Урала хорошо выражена зональность, обусловленная геологическими факторами, а также высокая неоднородность зон [379].

Хлорид-ион (Cl^-) в большом количестве присутствуют не только в океане, но и в водах суши, где он может являться главным анионом (см. классификацию вод выше). Благодаря хорошей растворимости хлориды обладают высокой миграционной способностью; они не образуют труднорастворимых минералов, за редким исключением не адсорбируются коллоидными системами и не накапливаются биогенным путем [83]. Высокие естественные концентрации Cl^- наблюдаются в эстуариях рек, в озёрах, расположенных в областях с

месторождениями соли и/или питающихся минерализованными подземными водами, а также в искусственных водоёмах, образованных на почвах с повышенным содержанием соли.

В поверхностных водах Урала содержание хлорид-ионов варьирует от 0,0 до 4,0 мг/л в ультрапресных гидрокарбонатных озёрах до 101,0 г/л в рассольных озёрах. Доля Cl^- в ионном составе воды увеличивается постепенно примерно до минерализации в 1 г/л; далее он занимает главенствующее положение и с дальнейшим с ростом минерализации главным образом и определяет её величину. В пресные водоёмы хлориды могут поступать дополнительно в составе промышленных и бытовых стоков [379].

Влияние Cl^- на рыб изучено достаточно полно. За исключением высоких лимитирующих концентраций эффект хлоридов, которые обычно находятся в равновесии с катионом натрия Na^+ , скорее положительный, контролируемый. Так, поваренная соль NaCl используется для уменьшения стресса пресноводных рыб (в частности при транспортировке), служит осморегулятором, помогает справиться с различными эктопаразитарными, бактериальными и грибковыми заболеваниями [448, 526, 528, 572, 579, 650, 655, 676]. Существует множество коммерческих солей, которые можно использовать для лечения рыб, включая соли, используемые для умягчителей воды, искусственные морские соли, аквариумные соли и др. Имеются рекомендации и дозировки применения солей в разных случаях и для разных видов рыб, которые находятся обычно в диапазоне 0,015–35,0 г/л. При более высоких концентрациях и продолжительности воздействия свыше 3 мин побочные эффекты могут включать возбуждение, усиление движений глазных яблок, потерю равновесия и смерть [450]. Концентрация хлорид-ионов в рыбохозяйственных водоёмах нормируется (см. Приложение А).

Сульфат-ионы (SO_4^{2-}) – постоянный компонент природных вод. Из естественных источников поступления сульфатов в воды наиболее значимым является растворение и эрозия эвапоритов – минералов и химических осадков, выпавших из пересыщенных растворов в различное геологическое время, преимущественно гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и его безводной формы – ангидрита [57,

330]. Соответственно, естественные концентрации сульфатов в водных системах значительно изменяются в зависимости от преобладающей геологии и гидрологии водосбора. Менее значимым, но глобальным природным источником является деятельность вулканов: сера в виде диоксида серы SO_2 является третьим по доле присутствия компонентом в составе вулканических газов (после водяных паров и углекислого газа). Причём вклад незаметной пассивной дегазации приблизительно на порядок более существенен по сравнению со вкладом извержений: соответственно 23,2 и 2,6 млн. тонн в год [504]. Химическая активность диоксида серы очень велика, и он очень быстро окисляется до сульфатов. Совсем в незначительных концентрациях сульфаты накапливаются в водоёмах в процессе отмирания организмов и окисления наземных и водных веществ растительного и животного происхождения. С момента начала индустриализации антропогенное поступление сульфатов в результате сжигания ископаемого топлива привело к окислению и выбросу огромного количества геологически связанной серы в атмосферу [677]. В 1970-х годах повсеместное закисление почвы и озёр, а также «Waldsterben» («усыхание лесов») стали первыми крупномасштабными экологическими проблемами, которые вызвали широкую озабоченность общественности и привели к введению более строгих экологических нормативов [400, 533]. Однако несмотря на то, что за последние десятилетия выбросы в атмосферу серы промышленными предприятиями были существенно сокращены, концентрации сульфатов остаются выше естественных фоновых уровней в грунтовых и поверхностных водах и даже увеличиваются с середины XX века. На Урале (в Дегтярске, Полевском, Берёзовском) разрабатываются крупнейшие месторождения пирита, или серного (железного) колчедана – минерала состава FeS [187]. В целом, растущие уровни SO_4^{2-} в пресноводных экосистемах являются результатом самой разнообразной деятельности человека, которая угрожает как функционированию экосистем, так и качеству питьевой воды [724].

Считается, что для рыб сульфат-ион является одним из наименее токсичных [606], а его токсическое действие связано с вызываемым осмотическим стрессом,

а не с токсичностью SO_4^{2-} как таковой [513, 690]. Концентрация, при которой ещё не наблюдаются отрицательные эффекты в критичные для всех рыб периоды вылупления из икры и раннего развития составляла в экспериментах на сиговых и лососевых около 1200 мг/л [558]. При отсутствии кислорода (в анаэробной среде) ионы SO_4^{2-} под действием сульфатредуцирующих бактерий преобразуются в чрезвычайно токсичный для гидробионтов сероводород (см. далее). Концентрация сульфат-ионов в рыбохозяйственных водоёмах нормируется (см. Приложение А).

Натрий (Na) и калий (K) – самые распространённые в природе щелочные металлы. Доля Na в литосфере Земли оценивается в 2,36%, K – в 2,09%, что ставит их на, соответственно, 6-е и 8-е места в шкале распространённости элементов [402]. На континентах они находятся преимущественно в составе различных алюмосиликатов. Калиевый полевой шпат $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и калиевая слюда $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ входят в состав многих распространённых пород, в частности – гранитов. Наиболее распространённые минералы натрия – олигоклаз (известково-натриевый полевой шпат) и альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (натриевый полевой шпат). В форме хлорида Na встречается в виде каменной соли – отложений, образовавшихся в древности при испарении воды в прибрежно-морских лагунах и в континентальных озёрах степей и пустынь. В морях и океанах натрий находится в форме иона Na^+ в приблизительно в 25-40 раз большей концентрации по сравнению с K^+ , который активнее поглощается гидробионтами и ДО [265]. Отметим, что отнесение K^+ к числу главных ионов является спорным: в подземных и поверхностных водах эти ионы, как правило, занимают второстепенное положение, и только в атмосферных осадках ионы K^+ могут играть главную роль [83].

На Урале наибольшие концентрации Na и K отмечаются в щелочных породах – нефелиновых сиенитах и щелочных гранитах – преимущественно в составе полевых шпатов. Содержание ионов Na^+ в уральских озёрах колеблется в широких пределах: от 0,3 мг/л до 54 г/л. Его увеличение происходит параллельно росту общей минерализации воды и уравнивается преимущественно хлорид-ионами. Натриевый тип воды в целом характерен для Южного Урала [379].

Na и K – важнейшие биогенные элементы с изученными функциями. Они участвуют в создании мембранного потенциала и мембранного транспорта (Na/K-насос) [33], поддержании осмотической концентрации плазмы крови, электролитного и кислотно-щелочного баланса [497], в углеводном обмене, синтезе белка и множестве других процессов [687]. У рыб изменения концентраций ионов Na^+ и K^+ в воде способствуют изменению активности сорбции этих элементов, которая определяется специфическими свойствами кожи рыб, её асимметричностью по отношению к различным веществам [340]. Основными каналами проникновения веществ через кожу рыб является межклеточные пространства и неклеточные образования кожи, однако в отношении Na^+ и K^+ проницаемость последней мала. Поступление Na^+ (без учета пищи) осуществляется преимущественно через жабры, в то время как K^+ – больше алиментарным путём. Экскреция элементов также различна: Na^+ – жабрами и почками, K^+ – почками и кишечником [13]. В условиях повышенной солёности воды, одновременно с проникновением солей в организм рыб, интенсивно протекает и водный обмен, обеспечивающий нормальную осморегуляцию в организме [271, 331].

Стеногалинные пресноводные и эвригалинные проходные рыбы имеют гомеостатические механизмы, позволяющие им адаптироваться к изменениям солёности среды [181]. Так, например, и плотва, и окунь – типичные обитатели пресноводных водоёмов – могут выдерживать высокие концентрации солей и имеют формы или подвиды, обитающие в солоноватых водоёмах. Вредные вещества, физические стрессоры и различные заболевания повреждают водный гомеостаз на определенное время, а затем за счет усиления защитных функций организма происходит восстановление и стабилизация параметра на исходном или новом уровне [181], что больше согласуется с теорией аллостаза [645]. Так при летальных формах подострого и хронического стресса выделяют 4 наиболее значимых отклонения в системе водно-солевого равновесия: 1) гипонатриемия до 20% при подостром стрессе и до 10% при хроническом; 2) снижение содержания калия в мышцах на 30-40% и более; 3) усиление абсорбции ионов Na^+ из воды; 4)

осморегуляторный коллапс, приводящий к гибели рыбы [108]. Содержание Na и K в рыбохозяйственных водоёмах нормируется (см. Приложение А).

Цветность воды – показатель обусловленный главным образом присутствием в воде гумуса (гуминовых и фульвовых кислот), а также природных ионов Fe и Mn. Связь цветности с содержанием органического вещества аллохтонного происхождения была установлена ещё основоположником органической гидрохимии Б. А. Скопинцевым [320]. Гуминовые вещества и кислоты имеют сложное строение, большую молекулярную массу и включают природные полисахариды, жирные кислоты, полифенолы и кетоны, катехины, дубильные вещества, изофлавиноиды и хиноны. Различие между гуминовыми и фульвовыми органическими соединениями основано на их растворимости в кислотных и щелочных условиях [620]. Фульвокислоты представляют собой продукты окислительного разложения органических остатков почвенного происхождения [440], тогда как гуминовые кислоты имеют более высокую молекулярную массу, более низкие коэффициенты поглощения ультрафиолета [620]. Таким образом, хотя профили поглощения природных вод кажутся схожими, имеются различия в поглощающей способности, и особенно – по отношению к УФ-излучению. Известно наличие корреляции между цветностью и концентраций Fe и Mn в водоёмах, которая может быть весьма сильной: коэффициент корреляции Пирсона $r=0,87$ и $r=0,68$ [407]. Эта связь может быть как прямой – обусловленной цветностью соединений Fe и Mn в воде, так и опосредованной – через органическое вещество, имеющее высокие концентрации биогенных Fe и Mn, что в точности неизвестно и не дифференцируется чётко в руководствах по качеству воды и публикациях [466, 674]. Обычно цветность рассматривается как показатель снижения эстетических качеств воды, а также как проблема для водоподготовки. Однако окрашенная вода пропускает в водоём меньше света, при этом происходит разогрев её верхних слоёв, что в сочетании представляет собой влияющий на гидробионтов экологический фактор [466]. Важность контроля цветности известна ещё с 1890-х гг., когда была разработана платиново-кобальтовая шкала «АРНА / Pt-Co / Hazen» как визуальный индикатор

чистоты систем водоснабжения общего пользования. В настоящее время цветность определяется фотометрически и не контролируется в рыбохозяйственных водоёмах, что, вероятно, является упущением, ввиду простоты определения и имеющихся сведений о возможности использования этого показателя в качестве дополнительной меры характеристики самоочищающей способности водоёмов [328].

Растворённые газы. Кислород (O_2). Влияние на рыб растворённых в воде газов хорошо изучено. Лимитирующим фактором является концентрация в воде кислорода, особенно в критичные для всех водоёмов периоды: подлёдный период, когда доступ к атмосферному кислороду практически прекращается, а также в жаркие летние месяцы, когда возможна температурная стратификация воды с отсутствием перемешивания и доступа O_2 в толщу воды. При наличии O_2 в воде происходит процесс окисления и минерализации органических веществ, благодаря чему водоём избавляется от их избытка. Оптимальная концентрация O_2 в летних прудах составляет 6-8 мг/л, допустимая днём – 4 мг/л, утром – не менее 2 мг/л. При допустимых концентрациях карпы начинают хуже потреблять корм, темпы роста снижаются. При концентрации 1 мг/л карп перестаёт питаться и происходит его частичная или полная гибель (замор). В форелевых хозяйствах чувствительность рыб к недостатку кислорода выше, поэтому в них концентрация O_2 не должна опускаться менее 8 мг/л [361]. Концентрация растворённого O_2 в воде рыбохозяйственных водоёмов нормируется (см. Приложение А).

Углекислый газ (CO_2). Свободный CO_2 играет большую роль в развитии растений и альгофлоры, переводя нерастворимые соли кальция и магния в растворимое состояние и являясь источником углерода. Для карповых рыб оптимальная концентрация CO_2 – около 10 мг/л, допустимое – 30 мг/л. Более высокие значения CO_2 указывают на высокую интенсивность окислительных процессов в водоёме [361]. Отрицательное действие CO_2 на рыб изучено несколько меньше, поскольку его сложнее измерить количественно, а также отделить его влияние от совокупного эффекта других факторов, связанных с изменением карбонатной системы. Известно, что CO_2 вместе с аммиаком

выделяется через жабры рыбы пропорционально скорости потребления корма и O_2 . Рыбы чувствуют и избегают областей с высоким содержанием растворённого CO_2 , когда это возможно [464]. У лососевых хроническое воздействие повышенных концентраций растворенного CO_2 вызывало замедление роста рыб [477, 507], снижение коэффициента упитанности Фультона [508] и нефрокальциноз [507, 535, 573].

Сероводород (H_2S) и свободный аммиак образуются в результате разложения органических веществ, содержащих белок. Эти процессы протекают в донных отложениях в условиях отсутствия кислорода в результате деятельности бактерий. Ввиду высокой токсичности для всех гидробионтов действующий как дыхательный яд сероводород должен отсутствовать в водоёмах рыбохозяйственного значения [361].

Биогенное и органическое вещество. Соединения азота (аммонийный азот, нитриты, нитраты) и фосфора (ортофосфаты, полифосфаты) играют большую роль в формировании естественной продуктивности водоёма. Это основные биогенные вещества, потребляемые водорослями и высшими водными растениями, которые находятся в начале пищевой цепи всех живых организмов. Оптимальное содержание соединений азота в воде прудовых хозяйств составляет 2 мг/л, фосфора – 0,5 мг/л, допустимые значения – соответственно 5,5 и 2 мг/л [361]. В условиях аквакультуры важно контролировать концентрацию биогенных веществ и не допускать гипернитрификации [355].

Аммония катион (NH_4^+) – растворённый в воде аммиак. Как было указано выше, он образуется в водоёмах в результате бактериального разложения (минерализации) органического вещества автохтонного и аллохтонного происхождения. Поэтому присутствие в воде аммонийного азота рассматривается обычно в качестве маркёра «свежего» органического загрязнения. Летальная концентрация NH_4^+ варьирует для радужной форели от 0,02 до 1,1 мг/л при среднем значении – 0,32 мг/л; для американского канального сомика – от 1,8 до 3,8 мг/л, при среднем 3,1 мг/л. Для арктического гольца средняя летальная концентрация аммония – 0,03, для карпа – 2,2 [599, 679]. Хроническое

воздействие (1-12 недель) повышенных концентраций аммония в концентрации 0,002-0,15 мг/л подавляет аппетит и развитие молоди, снижает иммунитет, у рыб могут появляться рваные края плавников и дефекты жаберных крышек. Механизмы выделения аммиака и аммония изучены и различаются для пресноводных и морских рыб [711]. Концентрация катионов аммония в рыбохозяйственных водоёмах нормируется (Приложение А).

Нитриты (NO_2^-). При достаточной концентрации O_2 под действием бактерий рода *Nitrosomonas* аммонийный азот водоёма окисляется до нитритного. Также возможно поступление NO_2^- с территории водосбора. Основными источниками такого загрязнения водоёмов нитритами являются сельскохозяйственные угодья с внесёнными в почву азотными минеральными удобрениями в завышенных дозах, животноводческие фермы и комплексы, стоки предприятий по производству красителей, целлюлоза и металлообрабатывающих заводов [375]. Высокая токсичность NO_2^- обусловлена их метгемоглобинообразующим действием – это основной механизм токсичности растворённых в воде нитритов для рыб [7, 567]. Также в результате взаимодействия NO_2^- с низкомолекулярными аминами образуются нитрозамины, обладающие высокой токсичностью, тератогенностью, мутагенностью и канцерогенностью [385, 421, 562]. Имеется заметная межвидовая изменчивость по чувствительности рыб к действию нитритов; также их влияние модифицируется химическим составом воды: ионы Cl^- и HCO_3^- снижают токсичность нитритов, дефицит O_2 – увеличивает [580].

В организме рыб нитриты нарушают множество физиологических функций, включая ионно-регулирующие, дыхательные, сердечно-сосудистые, эндокринные и выделительные процессы. Наиболее критичным последствием накопления нитритов является окисление гемоглобина до метгемоглобина, что нарушает транспорт кислорода в крови [567]. Концентрация нитрит-ионов в рыбохозяйственных водоёмах нормируется (см. Приложение А).

Нитраты (NO_3^-) – конечный продукт минерализации органических веществ и продукт окисления аммонийного и нитритного азота, а потому их концентрация в водоёмах всегда выше, чем предшественников [643, 673]. Азот нитритов

окисляется до нитратного преимущественно под действием бактерий рода *Nitrobacter*. Основной механизм токсического действия NO_3^- связан с превращением кислородсодержащих пигментов в формы, не способные переносить кислород. Токсичность нитратов увеличивается с ростом концентрации и продолжительности воздействия и может уменьшаться с увеличением размеров тела, солености воды и в результате экологической адаптации. Пресноводные животные более чувствительны к нитратам, чем морские. Нитрат в концентрации 10 мг $\text{NO}_3\text{-N/л}$ (максимальный федеральный уровень США для питьевой воды) при длительном воздействии может отрицательно влиять на рыб, пресноводных беспозвоночных и земноводных [454]. Это значение практически соответствует отечественной ПДК_{ВР} – 9 мг/л в пересчёте на азот нитратов. Для защиты наиболее уязвимых пресноводных видов рекомендуется значение 2 мг/л нитратного азота (9 мг/л нитратов) [454].

Окисляемость – общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. В качестве последних традиционно используется перманганат калия и бихромат калия. Наиболее полное окисление (95-100% веществ) достигается бихроматом, поэтому бихроматную окисляемость называют также «химическим потреблением кислорода», или ХПК [215]. Для рыбохозяйственных водоёмов важнее не полная окисляемость, а та её часть, которая может характеризовать содержание органических веществ, поэтому используется перманганатный метод окисления, или метод Кубеля [362].

Биохимическое потребление кислорода (БПК) – количество O_2 , расходуемое на аэробное биохимическое окисление нестойких органических соединений под действием микроорганизмов. Это – один из важнейших показателей загрязнения водного объекта, контролируемый не только в рыбохозяйственных водоёмах, но и в водных объектах другого назначения. Считается, что полное окисление достигается за 20 суток, поэтому в особо важных случаях определяют БПК₂₀. Однако, учитывая, что около 70% органических соединений окисляются уже в течение 5 суток, на практике обычно определяют БПК₅ [214].

Микроэлементы и тяжёлые металлы. Сведений о естественных и техногенных источниках поступления химических соединений в водные объекты чрезвычайно много. Существуют обзорные статьи и монографии, посвящённые только одному химическому элементу или их небольшой группе с указанием данных о токсичности, влиянии на эмбриональное развитие рыб, описанием тератогенных и мутагенных эффектов, взаимодействия с другими элементами и факторами среды, а также возможными направлениями решения проблем. Поэтому в данной части обзора мы уделили несколько больше внимания не столько самым опасным элементам с хорошо изученными свойствами, сколько тем, влияние которых на рыб в настоящее время менее изучено или которые более всего отражают уральскую региональную специфику геохимии и техногенного загрязнения по сравнению с другими регионами. Рассмотрим кратко ряд изучавшихся нами элементов в порядке их положения в периодической системе.

Литий (Li) – легкий щелочной металл, обладающий высокой химической активностью. Это типичный элемент литосферы, занимающий 33 место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,002% или 20 мг/кг [402]. Он накапливается в наиболее поздних продуктах дифференциации магмы – пегматитах, где образует 28 самостоятельных минералов (силикаты, фосфаты и др.) [253]. Близость ионных радиусов Li^+ , Fe^{2+} и Mg^{2+} позволяет Li входить в решётки магнезиально-железистых силикатов – пироксенов и амфиболов. В гранитоидах он содержится в виде изоморфной примеси в слюдах. В биосфере литий мигрирует сравнительно слабо, его роль в живом веществе меньше, чем остальных щелочных металлов. Из вод он легко извлекается глинами, его относительно мало в Мировом океане ($1,5 \cdot 10^{-5}\%$).

В подземных водах Урала содержание лития изменяется в широких пределах. Речные воды содержат в среднем 0,0011 мг/л. В водах озёр с минерализацией от 0,15 до 7,20 г/л, Li присутствует в количествах от 0,001 до 0,218 мг/л. А в целом, для Южного Урала и Северного Казахстана региональным фоном (модальным значением) можно считать величину 0,005 мг/л [378]. В расширенном исследовании уральских озёр приводятся следующие значения: в

ультрапресных гидрокарбонатных озёрах 0,01–1,44 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5–1,0 гл – 0,02–10,9 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,05–117,2 мг/л; в рассольных озёрах – 0,1–361,0 мг/л [379]. Вклад техногенного фактора в загрязнение литием на Урале, вероятно, невелик: в исследовании Р. М. Ахметова максимальные его концентрации наблюдались в подотвальных водах ряда различных разрабатываемых Южноуральских месторождений, но составляли всего 0,2–3,14 мг/л [22].

В промышленности Li используется в качестве теплоносителя в ядерных реакторах, в строительстве и фармацевтической промышленности, в металлургии, но главным образом – в компонентах батарей и аккумуляторов [402]. С 1950-х годов Li использовался в качестве эффективного противоманиакального препарата, и поэтому его биологические свойства в отношении нервной системы в целом достаточно изучены [402]. На Урале широкий ассортимент Li-Al и Li-Mg сплавов в виде листов и полуфабрикатов выпускает Каменск-Уральский металлургический завод (КУМЗ) в Свердловской области.

Несмотря на наличие разных антропогенных источников лития в грунтовых и поверхностных водах, информации о его токсикологическом воздействии на водную биоту относительно мало. Известно, что Li оказывает тератогенное действие на земноводных и может отрицательно влиять на эмбриональное развитие рыб [438]. У рыб поглощение Li, происходит через предполагаемый канал натрия Na в жабрах, где за осморегуляцию и ионную регуляцию, отвечают богатые митохондриями клетки (mitochondria-rich cells – MRC), также известные как хлоридные клетки. Tkatcheva с соавт. (2007) установила факт увеличения площади поверхности таких клеток, а также количества и размеров митохондрий в них у окуней из озера с щелочной водой и высоким содержанием K^+ и Li. Отрицательное влияние Li в экспериментах с радужной форелью заключалось в усилении диффузных потерь Na^+ в жабрах в начале воздействия и снижения активности цитратсинтазы в жаберных клетках. Также наблюдалось снижение в жабрах активности Na^+, K^+ -АТФазы, возможно, вследствие уменьшения концентраций свободных жирных кислот и холестерина в тканях жабр. Эти

эффекты появлялись на 6-е сут экспозиции рыбы в воде с концентрацией Li в 0,528 мг/л [689]. Концентрация лития в воде рыбохозяйственных водоёмов нормируется (см. Приложение А).

Фтор (F) – типичный неметалл из группы галогенов, обладающий высокой химической активностью. Это обычный элемент литосферы, занимающий 13-ое место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,0585% или 585 мг/кг [402]. Важнейшие соединения F – флюорит, гриолит и топаз, а всего известно 86 фторсодержащих минералов. Также он содержится в апатитах, фосфоритах и др. [249]. В отличие от большинства ультрабазитовых пород, в ультрабазитах Урала уровни фтора колеблются в пределах 0-1300 мг/кг и составляют, в среднем, достаточно большую концентрацию – 590 мг/кг. В гранитах и гранодиоритах они изменяются от 0,01 до 3,2%. Щелочные породы в среднем характеризуются высокими концентрациями фтора, но при значительной вариации даже в однотипных породах: в миаскитах Урала они изменяются от 50 до 12300 мг/кг [399]. Таким образом, геохимическая ситуация по фтору на Урале является крайне неоднородной, но в целом отличается от большинства регионов России повышенными концентрациями. Это известно специалистам по водоподготовке, поскольку процедура фторирования питьевой воды может привести к ещё большим концентрациям F и превышению гигиенических нормативов – информация об этом содержится на многих сайтах фирм, предлагающих услуги водоподготовки, но без указания источников.

Фтор широко распространён в природных водах Урала и Зауралья: в большинстве (85%) проб его концентрация не превышала 1,5 мг/л, но доходила до 6 мг/л [378]. Для озёр имеются следующие сведения: в ультрапресных гидрокарбонатных озёрах фториды встречаются редко; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5–1,0 гл – 0,1–4,6 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,41–15,1 мг/л; в рассольных озёрах – 0,7–5,8 мг/л [379].

В промышленности фтор используется на предприятиях ядерного цикла, как трёхфтористый хлор ClF_3 – как фторирующий агент, SF_6 – как газообразный изолятор в электротехнической промышленности, фторид алюминия AlF_3 – в

производстве и очистке алюминия, кремнефторид натрия Na_2SiF_6 – в производстве кислотоупорных цементов и эмалей; широко применяется фтористый водород HF (плавиковая кислота) и многочисленные фторорганические соединения [249]. Также фтор широко применяется в медицине: 20% распространённых лекарственных средств содержат фтор [497]. В середине 1990-х гг., согласно Государственному докладу, в России (в Северном, Поволжском, Уральском, Западно-Сибирском и Восточно-Сибирском районах), площади территорий, подверженные техногенному загрязнению фтором, составляли более 2,5 млн. га [399]. О динамике уровня глобального загрязнения F можно судить по кернам из ледников, которые показали, что в период с 1930-х гг. по 1960-е гг. концентрация F увеличилась в 6 раз, а с 1970-х и 1980-х гг. его концентрация стала снижаться и к 1995 г. уменьшилась вдвое. Считается, что 56% аккумулярованного ледниками фтора поступило в результате промышленных выбросов, 26% – в результате сжигания угля, и 18% – с почвенной пылью [399].

О негативном влиянии фторидов на рыб было известно ещё 50 лет назад – см. обзор [662]. К настоящему времени накоплено много сведений о токсичности фторидов и их влиянии на поведение рыб, эмбриональное развитие и рост, на пигментацию, на репродуктивную систему, на компоненты сыворотки крови и гематологические показатели, на цитотоксичность и генотоксичность, а также на обнаруживаемые гистологически тканевые нарушения. Подробная информация об этом есть в современных обзорах, посвящённых именно фторидам [519, 644]. Из относительно новой информации следует выделить данные об изменении при хроническом воздействии повышенных концентраций F размеров и формы расположения хроматофоров – сигнальных клеток в коже рыб, важных для ухаживания, спаривания и защиты. Также имеются сведения об отрицательном действии фторидов на генетический аппарат гидробионтов: он подавляет пролиферацию и рост клеток, вызывает индуцированный апоптоз клеток, а также ряд цитогенетических нарушений [обзор, 551]. Tripathi с соавт. (2009) сообщали об увеличении числа клеток с хромосомными абберациями у лягушкового сома

Clarias batrachus с ростом дозы F [693]. Концентрация фторид-иона в воде нормируется (см. Приложение А).

Кремний (Si) – второй по распространённости в земной коре элемент после кислорода (45,5%), его среднее массовое содержание в литосфере оценивается в 28,2–29,5% [51, 402]. Около 25% литосферы составляют различные силикаты, а более 50% – полевые шпаты, т.е. алюмосиликаты калия (ортоклаз), натрия (альбит) и кальция (анорит). В результате их выветривания образуется кремнезём, или оксид кремния SiO_2 в форме кварца и каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, составляющий основу обычных глин, а в более чистом виде – белой глины – каолина. Ввиду столь широкой распространённости SiO_2 является вторым после воды соединением по изученности [557]; первая стадия его взаимодействия с водой и установление равновесия между минералом и раствором рассматривается в качестве простейшего примера в учебниках по гидрогеохимии [95]. Масштабы миграции кремнезема в природных водах значительны: в речных водах планеты из всех переносимых соединений он является вторым по распространённости после карбоната кальция: CaCO_3 – 56%, SiO_2 – 11,67%. Однако сами формы нахождения Si в воде сложны. Формально кремнезём представляет собой ангидрид кремниевой кислоты – мономерной ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , который растворим в воде и стабилен в сильно разбавленных водных растворах. В зависимости от условий в воде существуют и другие её формы: метакремниевая (H_2SiO_3), дикремниевая ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и трикремниевая ($\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) кислоты и их гидратированные формы – пентагидрокремниевая ($\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$) и пирокремниевая ($\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) кислоты [525]. При высоких концентрациях и в кислой среде они подвергаются конденсации путем дегидратации и сшивания. В результате этого процесса образуются цепи поликремниевых кислот переменного состава $\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ и сложной структуры, выпадающие в желеобразный осадок гидратированного кремнезёма $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – «коллоидной кремниевой кислоты», или «гидратированного силикагеля». Далее следует конденсация с образованием менее гидратированных форм SiO_2 известных как «силикагель» или «аморфный диоксид кремния» [525].

Несмотря на самую широкую распространённость элемента Si, исследований, посвящённых биологической роли кремния очень мало, даже для млекопитающих и человека. Исследования на рыбе, дафниях и водорослях с использованием высоких концентраций аморфного SiO₂ не показали острой токсичности. В ходе экспериментов на рыбке данио-рерио, было установлено, что безвредная нагрузка за 96 ч воздействия составила 10 г/л, медианная эффективная концентрация EL₅₀ для *Daphnia magna* – более 10 г/л, максимальная недействующая концентрация 72 ч NOEL для *Scenedesmus subspicatus* – 10 г/л [683]. Это в 1000 раз больше норматива, установленного в России для воды хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (10 мг/дм³ по ГН 2.1.5.1315-03). Изучение инсектицида, содержащего 90% SiO₂ («диатомовая земля») с растворимостью 120 мг/л не показало биоаккумуляции, токсичность составила: LD₅₀=5,11 г/кг для млекопитающих, LC₅₀=10 г/л для рыб и LC₅₀=1,0 г/л для ракообразных; для птиц, моллюсков и амфибий токсичность не наблюдалась. Также отмечается отсутствие у SiO₂ мутагенных, тератогенных и канцерогенных эффектов при неингаляционном поступлении [51, 683]. Напротив, есть сведения о снижении силикатами токсичного действия алюминия на рыб, причём не в результате прямого взаимодействия, а скорее в результате конкуренции за сайты связывания в жабрах [454]. Таким образом, вероятно, Si безвреден для рыб, а возможно даже обладает слабым протекторным эффектом. Концентрация кремния в воде рыбохозяйственных водоёмов не нормируется.

Хром (Cr) – переходный металл, занимающий 21-ое место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,0102% или 102 мг/кг [402]. Это металл глубинных зон планеты, который более характерен для мантии Земли, поскольку максимальные его концентрации отмечаются в ультраосновных породах, которые, как полагают, ближе всего к мантии по составу. Cr содержится в ряде минералов: уваровите (впервые открыт на Урале), волконскоите, кемерите, фуксите; однако промышленное значение имеют только хромшпинелиды – минералы непостоянного состава с общей формулой (Mg, Fe) (Cr, Al, Fe)₂O₄ – в которых концентрация Cr может достигать 54% [251].

Обычно Cr добывается в виде хромитовой руды FeCr_2O_4 . Впервые в мире хромит был обнаружен на Южном Урале, на р. Вязге П. И. Медером в 1799 г. Самое крупное месторождение хромита на Урале и в России – Сарановское (Горнозаводский район Пермского края), добыча хромита там ведется с XIX века вплоть до настоящего времени. Также месторождения хромита есть на Полярном Урале (17 месторождений массива Рай-Из в Ямало-Ненецком автономном округе), мелкие месторождения – в Свердловской области (6), на Южном Урале (7) [284, 332]. Промышленное использование хрома связано преимущественно с получением нержавеющей стали; также широко распространено хромирование – как декоративное устойчивое к коррозии покрытие.

Хром относится к малоподвижным соединениям. В зонах гипергенных процессов преобладают слаборастворимые трёхвалентные соединения Cr (III); в подземных водах зоны гипергенеза он содержится в концентрациях до 0,1-1,0 мг/л. В щелочной среде Cr переходит в раствор в форме хроматов, где он находится в шестивалентной форме [378]. В поверхностных водах Урала Cr встречается повсеместно. В пресных гидрокарбонатных водах озёр Северного и Среднего Урала его содержания варьируют в пределах 0,0001-0,7 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,0005-0,5 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,003-0,4 мг/л; в рассольных озёрах – 0,06-1,8 мг/л [379].

Токсичность хрома для рыб достаточно хорошо изучена на клеточном, биохимическом, генетическом и экосистемном уровне. Имеется множество обзоров и монографий, посвящённых воздействию данного элемента на водные системы, например [493, 654, 699, 717]. Хорошо известно, что шестивалентный хром (Cr^{+6}) является значительно более биологически активным и опасным по сравнению с Cr^{+3} , а также является мутагеном, канцерогеном и тератогеном. Наиболее высокие уровни хрома отмечаются на низших трофических уровнях, однако аккумуляции металла в цепях питания не происходит. Токсические и сублетальные свойства Cr модифицируются рядом биологических и абиотических факторов. Чувствительность к Cr широко варьирует даже среди

близкородственных видов. Для чувствительных видов рыб неблагоприятные эффекты Cr^{+3} хрома в пресной воде проявляются при концентрациях около 0,030 мг/л, для Cr^{+6} – при 0,010 мг/л. Концентрация хрома в воде нормируется (см. Приложение А).

Марганец (Mn) – переходный металл, занимающий 12-ое место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,095% или 950 мг/кг [402]. Находится в составе марганцевых руд, почти всегда совместно с минералами железа. Важнейшие рудообразующие минералы: пиролюзит, псиломелан, манганит, вернадит, браунит, гаусманит, родохрозит, родонит и др. Марганец используется в производстве резины, стекла, керамики и удобрений, но главным образом – в металлургии: в чёрной, расходуемой в среднем 8-9 кг Mn на 1 тонну стали, и цветной – в составе нержавеющей сталей [344]. Сейчас Mn в России практически не добывают, хотя потребность российских заводов – более 1,06 млн. тонн товарной руды, из них только уральской промышленности требуется 500-600 тыс. тонн в год. Единственный действовавший в России марганцевый рудник в поселке Полуночное (север Свердловской области) был выработан и закрыт еще в 1959 г., а в 2002-м на Среднем Урале прекратилась и разработка месторождений открытым способом. По данным Государственного доклада о минеральных ресурсах РФ, в 2017 году в стране добыли всего 1 тыс. марганцевой руды. Сырье импортируется из Казахстана, ЮАР, Болгарии, Бразилии и Габона. Вместе с тем, только в разведанных 9 месторождениях Свердловской области заключено 18% отечественных запасов Mn – примерно 41 млн. тонн, прогнозный ресурс – 110 млн. И хотя содержание Mn в них невысокое (20-22%), в настоящее время отработаны все технологии по его добыче. Вероятно разработка уральских месторождений Mn – дело ближайшего будущего [96].

В зонах окисления Mn легко переходит в раствор. Его сульфат хорошо растворим (393 г/л при 25 °C) и мигрирует на большие расстояния; миграция возможна и с гидрокарбонатным ионом. Также в миграции Mn большое значение имеют живые организмы. Mn и Fe в составе железо-марганцевых конкреций донных отложениях мирового океана составляют значительный ресурс этих

элементов. В подземных кислых водах зоны гипергенеза медноколчеданных месторождений Урала его концентрация доходит до 22-42 мг/л, реже – до 300 мг/л. В подземных водах вне зоны окисления сульфидных месторождений он обнаруживался к концентрации от следов до 1,0 мг/л [378]. В природных водах Урала и Зауралья Mn встречается повсеместно. В пресных гидрокарбонатных водах озёр Северного и Среднего Урала его содержания варьируют в пределах 0,001-7,6 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,009-4,8 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,03-69,2 мг/л; в рассольных озёрах – 0,45-17,5 мг/л [379].

Марганец необходим для формирования костной ткани, синтеза белков, молекул АТФ и регуляции клеточного метаболизма. В форме Mn^{2+} он входит в состав ряда ферментов и кофакторов, которые имеют определяющее значение для работы и мозга: глутаминсинтетазы, супероксиддисмутазы и др. [722]. Однако он может быть очень токсичным для рыб при концентрациях выше оптимального уровня [700]. Вредные эффекты острого и хронического действия Mn^{2+} зависят от вида рыб и внутривидовых различий, ткани организма и от особенностей химического состава воды [414, 506]. Многочисленные исследования показали, что высокие концентрации Mn вызывают нарушение функций жаберного эпителия, приводящее к нарушению водно-солевого баланса [523], а также повреждения самих жаберных тканей, обнаруживаемые гистологически [476, 488, 530]. Отмечалось негативное влияние Mn на гематологические показатели [403, 660, 707], иммунологические процессы [471, 532] и работу гормональной системы [534]. Наблюдались нарушения метаболизма углеводов [427, 611, 631], работы антиоксидантной системы и окислительный стресс [489, 500, 515, 700]. В исследовании [660] были обнаружены цитотоксические эффекты: нарушения формы эритроцитов и ядра, в работе [694] – генотоксические, регистрируемые микроядерным тестом и методом ДНК-комет. Причём на индукцию микроядер влияла температура: при 27 °С нарушений было больше, чем при 24 °С [694]. Концентрация Mn (ионов Mn^{2+}) в воде нормируется (см. Приложение А).

Железо (Fe) – самый распространённый элемент на Земле, однако бóльшая его часть сосредоточена во внутреннем и внешнем ядрах [605]. Поэтому по распространённости в земной коре он занимает только 4-е место со средним содержанием 5,63% или 56300 мг/кг, а из металлов находится на втором месте после алюминия (соответственно 8,23% и 82300 мг/кг) [402]. Fe активно мигрирует в земной коре, образуя около 300 минералов (оксиды, силикаты, сульфиды, карбонаты, титанаты, фосфаты и др.), а также участвует в магматических, гидротермальных и гипергенных процессах, с которыми связано образование различных типов его месторождений – источников железных руд. Важнейшими рудными минералами являются: магнетит, магномагнетит, титаномагнетит, гематит, гидрогематит, гётит, гидрогётит, сидерит, железистые хлориты [327, 386]. На Урале имеется множество месторождений железных руд; собственно исторически славу Уралу создали прежде всего именно железные руды, которые разрабатываются здесь с XVII века. Главные залежи приурочены к восточному склону Урала, к зоне Тагильско-Магнитогорского (Зеленокаменного) прогиба, где они образуют серию месторождений, особенно в пределах Среднего и Южного Урала: в Челябинской, Оренбургской и, особенно, в Свердловской областях, а также в Башкирии. Одним из основных месторождений железных руд на Урале является Качканарское месторождение титаномагнетитов в Свердловской области. На месторождениях Урала добывается свыше 20% сырой железной руды России. Рудные тела залегают неглубоко, и добыча ведется преимущественно открытым способом [186, 188]. Непосредственно на ГОКах трудится более 25 тыс. работников, а вообще на предприятиях чёрной и цветной металлургии задействована треть всех рабочих региона [186]. Многочисленные природные источники железа, а также металлургические предприятия Урала обуславливают высокий геохимический фон железа практически на всей его территории, а в отдельных зонах – развитие природно-техногенных аномалий [74]. В Пермском крае важным естественным источником поступления в гидросферу Fe являются кислые болотные воды: коэффициент корреляции заболоченности территорий с содержанием Fe в воде составляет здесь 0,8 [197].

Важную роль в геохимии железа играют окислительно-восстановительные реакции – переход Fe^{2+} в Fe^{3+} и обратно. В биосфере при наличии органических веществ Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} и легко мигрирует, а при встрече с кислородом воздуха окисляется, образуя скопления гидроокиси трёхвалентного железа, имеющих характерный бурый цвет. Высокое содержание Fe в подземных и поверхностных водах является проблемой для питьевого водоснабжения во многих районах Свердловской, Челябинской и Оренбургской областей [2, 102, 200, 322].

Железо присутствует в организме всех животных (в среднем около 0,02%) и относится к важнейшим микроэлементам, необходимым, главным образом для кислородного обмена и окислительных процессов. Однако в концентрациях, превышающих оптимальные, Fe проявляет токсичные свойства [479, 596]. Имеются данные, что концентрации Fe более 1,0 мг/л вызывают у мальков рыб длительный стресс, нарушают питание и замедляют рост [482, 668]. В ряде ранних исследований отмечалось накопление Fe в жабрах и повреждение их, что нарушало осморегуляцию и дыхание [445, 476, 560]. В более поздних исследованиях чаще отмечалось накопление железа, но без какого-либо повреждения жаберного эпителия, особенно при низких значениях pH [592, 636, 665, 718]. В специальном исследовании с радиоактивным железом было обнаружено, что оно накапливается преимущественно в печени и селезёнке, причём даже однократная инъекция Fe в повышенной концентрации приводила к недельному снижению уровня гемоглобина в крови у рыб. При этом проявились заметные межвидовые различия в скорости восстановления у атлантического лосося и радужной форели [673]. Таким образом, связь между концентрацией железа в организме рыб и уровнем гемоглобина сложна и может быть отрицательной, а избыточные концентрации Fe в среде негативно влияют на рыб. Концентрация железа (общего) в воде нормируется (см. Приложение А).

Кобальт (Co) – достаточно редкий металл, занимающий 31-е место по распространённости в литосфере со средним содержанием 0,0025% или 25 мг/кг [402]. В земной коре он мигрирует в магмах, горячих и холодных водах. При

магматической дифференциации накапливается главным образом в верхней мантии: его среднее содержание в ультраосновных породах $2 \cdot 10^{-2}$ % [266]. В природе известно более 130 минералов Co, в том числе около 40 собственно кобальтовых, но более распространены: кобальтин CoAsS , шмальтин CoAs_2 , линнеит Co_3S_4 , эритрин $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также скуттерудит, хлоантит, глаукоdot [12, 266, 337]. Особенностью Co является его способность образовывать промышленные концентрации в месторождениях других металлов (Ni, Cu, Fe), где он реже представлен собственно кобальтовыми минералами, а в основном – кобальтсодержащими рудными минералами (пирит, пентландит, асболаны). По минеральному и химическому составу различают 3 типа кобальтовых руд: мышьяковые, сернистые и окисленные [337]. В России запасы Co (в качестве попутного компонента) учтены в рудах сульфидных медно-никелевых (71,3%), силикатных кобальт-никелевых (16,4%), медно-колчеданных (7,6%), магнетитовых (3,9%), арсенидных никель-кобальтовых (0,7%), вольфрамово-оловянных (0,1%) месторождений. В Восточной Сибири сосредоточено 62,7% разведанных запасов, на Урале – 22,5%, в Западной Сибири – 4,8%, в Мурманской области – 8,4%, на Северном Кавказе – 1,6% [12]. Добыча Co на Урале ведётся в Свердловской и Челябинской областях предприятиями Русской медной компании, но в очень малых объёмах. Основное применение Co – в составе сплавов в металлургии; небольшие объёмы идут на производство аккумуляторов, красителей, катализаторов, микроудобрений.

В почвах и породах Урала содержание Co колеблется от следов до 0,004%. В воде Co мигрирует слабо, легко переходит в осадки, сорбируясь гидроксидом марганца, глинами и другими высокодисперсными минералами. В подземных водах сульфидных месторождений его концентрация может достигать 0,1-3,0 мг/л. Наиболее часто Co мигрирует в двухвалентной форме, реже – в виде гидрокарбонатных соединений; при этом в геохимической миграции Co обладает большей активностью по сравнению с Ni [378]. Ещё А. П. Виноградов (1950) [46] отмечал, что трёхвалентные ионы кобальта образуют комплексные соединения с органическим веществом и мигрируют в такой форме. В водах уральских озёр в

заметных концентрациях Co встречается редко. Он обнаружен в ультрапресных водах гидрокарбонатных озёр Северного Урала в количествах 0,001-0,016 мг/л; гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,0015-0,015 мг/л [379].

Кобальт необходим для здоровья рыб как микроэлемент [435, 480] и компонент витамина B12 [404]. Также он является кофактором многих ферментов, таких как дегидразы, дегидрогеназы и трансферазы [422]. Есть сведения, что выращивание карпа без микродобавок Co вызывало снижение темпов роста и массы тела [607]. С другой стороны появляется всё больше данных о токсичности Co для рыб, хотя возможно она ниже токсичности многих других тяжёлых металлов. Есть данные об окислении гема и угнетении кальциевых каналов в жабрах рыб под воздействием Co [426, 720]. В 28-суточном исследовании LD_{50} для радужной форели составила 0,49 мг/л [433]. Нарушения биохимических функций (ALP, AST, ALT и др.) отмечались через 15 суток воздействия Co в концентрации 0,03 мг/л [610]. Высокие концентрации в 0,1-5 г Co /кг массы тела вызывали кровотечение в пищеварительном тракте и изменения лейкоцитов [704]. Концентрация Co в воде нормируется (см. Приложение А).

Никель (Ni) – переходный металл, занимающий 23-е место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,0084% или 84 мг/кг [402]. Как и кобальт, Ni – элемент земных глубин, с максимальным содержанием в ультраосновных породах мантии (0,2% по массе) [42]. Он образует более 50 собственных минералов, важнейшими из которых являются пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, миллерит NiS и гарниерит $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [104]. Используемые в промышленном производстве Ni руды делятся на сульфидные медно-силикатные и силикатные. Последние в значительных количествах имеются на Урале, где ведётся разработка сразу нескольких месторождений в Свердловской, Челябинской и Оренбургской областях. Разведанные запасы силикатно-никелевых руд Урала составляют 350 млн. т., ежегодная добыча – 3,5 млн. т. руды. Из 15 российских месторождений никеля 9 объектов расположены в Челябинской области. В Свердловской области эксплуатируется Серовское

месторождение, запасы которого в состоянии обеспечить Ржевский и Уральский никелевые заводы на 15-20 лет [332]. В Оренбургской области крупнейшее месторождение – Буруктальское, где залегают около 1,377 млн. тонн силикатного никеля. Большую часть производимого Ni используют как компонент легированных сталей и для получения сплавов с особыми физическими свойствами. Также он используется для создания покрытий (никелирование), в химической аппаратуре и ядерных реакторах, в аккумуляторах и др. [104].

Никель имеет широкое распространение в породах и почвах Урала. Особенно высокие его концентрации наблюдаются в основных (0,016%) и ультраосновных (0,12%) породах и развивающихся по ним почвах. В ультраосновных породах он присутствует в виде изоморфных примесей к силикатам и рассеянными сульфидами. В таких районах почва и растения обогащены никелем [42], а у жвачных животных возможно развитие никелевых токсикозов [75]. Все гипогенные минералы Ni в зонах гипергенеза легко окисляются и переходят в раствор; наиболее растворимыми соединениями Ni являются сульфаты и гидрокарбонаты. Дальнейшая миграция Ni происходит в самых разнообразных формах: взвешенной и водорастворимой, причём в последнем случае – в ионной, коллоидной и органо-минеральной форме [378]. В природных водах Урала и Зауралья Ni распространён широко. В ультрапресных гидрокарбонатных озёрах содержание Ni составляет 0,00-0,16 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,002-7,13 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,0243-0,26 мг/л; в рассольных хлоридных озёрах его содержание достигает нескольких мг/л [379].

Отрицательное воздействие никеля на рыб очень хорошо изучено; этой теме посвящено несколько крупных обзоров [434, 447, 495]. Основных механизмов токсичности Ni три: 1) нарушение ионной регуляции, 2) угнетение дыхания и 3) усиление окислительного стресса. Также он проявляет мутагенные и канцерогенные свойства [626]. Концентрация Ni в воде нормируется (см. Приложение А).

Медь (Cu) – металл, занимающий 25-е место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,006% или 60 мг/кг [402]. Большее содержание характерно для нижней части литосферы, где преобладают граниты и другие кислые изверженные породы [41]. Образует 170 минералов (преобладают сульфиды, фосфаты, сульфаты, хлориды) из которых 17 используются в промышленных масштабах: самородная медь, борнит Cu_5FeS_4 , халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , малахит $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ и др. Классификация типов медных руд обширна. В Уральском федеральном округе имеется 38 месторождений меди – в Свердловской и Челябинской областях; все они являются комплексными. По минеральному составу руд их можно разделить на существенно медные и комплексные медьсодержащие. Руды существенно медных (собственно медных) коренных месторождений подразделяются на 5 промышленных типов (ванадиево-железо-медные, медистые глины, медноколчеданные, медно-порфиновые, скарновые), где медь является главным промышленно ценным компонентом в рудах. С рудами существенно медных месторождений добыто 98,8 % меди. В настоящее время недропользователями ведутся работы на 12 месторождениях [333]. В промышленности медь используется в электротехнической промышленности (провода, контакты), в создании сплавов (латунь, бронза и другие), в качестве удобрений, для борьбы с вредителям, угнетении нежелательной микрофлоры в аквакультуре и др.

В подземных водах Урала медь распространена очень широко. Самое высокое содержание связано с участками развития зоны окисления медноколчеданных месторождений в местах обнажения рудоносного комплекса пород – до 674-8650 мг/л. Cu мигрирует в виде устойчивого и хорошо растворимого сульфата. Вне месторождений содержание меди в подземных водах составляет 0,001-1,0 мг/л [378]. В поверхностных водах Урала и Приуралья Cu распространена широко в концентрациях от 0,001 до 7,22 мг/л. В ультрапресных гидрокарбонатных озёрах Северного Урала содержание Cu составляет 0,001-0,09 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,001-0,53 мг/л;

в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,03-2,0 мг/л; в рассольных озёрах – 0,4-7,0 мг/л [379].

Медь – важный микроэлемент, входящий в состав многих ферментов. При повышенных концентрациях проявляет токсичные свойства. Самая токсичная форма меди для гидробионтов – ион Cu^{2+} , причём рыба и ракообразные в 10-100 раз более чувствительны к меди, чем млекопитающие. Механизмы действия меди на рыб хорошо описаны в многочисленных обзорах [586, 653, 716, 719]. Как и в случае других ТМ, основной мишенью Cu являются жабры, в которых она вызывает ряд гистопатологических нарушений вплоть до отслоения эпителия. Развивающаяся при этом гипоксия сильно ослабляет рыбу, но не приводит к её гибели. К летальным последствиям приводит нарушение ионной регуляции, вызывающее повышение артериального давления и сердечно-сосудистый коллапс. Также медь влияет на солевой баланс, кислотно-щелочной баланс и экскрецию аммиака, предположительно из-за ингибирования Na^+/K^+ -АТФазы, карбоангидразы и трансцеллюлярной экскреции аммиака. Однако на сегодняшний день существует мало доказательств, подтверждающих этот эффект воздействия меди. Кроме того, предполагается, что сублетальное воздействие меди на морских и пресноводных рыб вызывает повышение уровня кортизола в плазме, что может вызвать усиление катаболизма белков, что объясняет гипераммонемию. Помимо острого токсического воздействия, Cu негативно влияет на репродуктивную функцию, на вылупление икры, вызывает пороки развития у мальков (деформация спинного мозга, недоразвитие челюсти, уменьшение размеров), влияет на иммунную систему, на метаболизм глюкозы и другие процессы [586, 653, 716, 719]. Концентрация меди в воде нормируется (см. Приложение А).

Цинк (Zn) – металл, занимающий 24-е место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,007% или 70 мг/кг [402]. В основных изверженных породах его несколько больше, чем в кислых. Образует 66 минералов, важнейшие из которых: цинкит, сфалерит, виллемит, каламин и франклинит [311]. В Уральском федеральном округе имеется 21 коренное месторождение цинка: 12 – в Свердловской области и 9 – в Челябинской (73,3%

добычи) [333]. Основной способ получения цинка – электролитический; в Челябинске действует электролитно-цинковый завод. Zn используется преимущественно в металлургии и производствах, где требуется антикоррозионное покрытие, в меньших количествах – в медицине, сельском хозяйстве.

Zn является одним из самых подвижных элементов в зонах гипергенеза. Из сульфатов всех тяжёлых металлов сульфат цинка имеет самую высокую растворимость – до 544 000 мг/л. В кислой среде он не гидролизуется и не образует коллоидов. Все соединения Zn хорошо растворимы в подземных водах. Поэтому, в отличие от Cu, он широко распространён в подземных водах достаточно высоких концентрациях. Ореол распространения Zn в водах колчеданных месторождений больше ореола Cu. В кислых сульфатных водах он содержится от 0,2 до 300 мг/л, на отдельных участках – до 9145 мг/л. Однако в природных водах уральских озёр в заметных концентрациях Zn встречается редко. Он обнаружен лишь в ультрапресных гидрокарбонатных водах озёр в количествах 0,014-0,134 мг/л и в единичных случаях в гидрокарбонатно-хлоридных водах до 0,015 мг/л [379].

Zn является важнейшим микроэлементом, входящим в состав более 400 белков и ферментов, участвующих в том числе в полимеризации ДНК и РНК, катализе гидролиза пептидов, белков и сложных эфиров, синтезе гормонов и многих других процессах. Он является мощным индуктором металлотионеинов, работа которых направлена на обезвреживание помимо Zn многих ТМ [496].

В природных водах Zn образует сольватированный катион $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, обладающий токсичными свойствами. Последний образует комплексы с растворёнными органическими веществами, взаимодействует и сорбируется взвешенными частицами, что снижает или полностью устраняет токсичность избыточных концентраций Zn в воде. Токсичность Zn для рыб обычно снижается с уменьшением рН и увеличением минерализации; в щелочной среде (рН выше 8,0) поведение Zn имеет более сложный характер. Для большинства пресноводных животных и рыб токсичны (LC_{50} за 96 ч) концентрации от 66 до

40900 мг/л, для морских – от 195 до 320000 мг/л и более. Сульфат цинка вызывает острое отравление в концентрации 10 мг/л. Для форели и молоди рыб остротоксичные концентрации Zn в 3-20 раз ниже. Симптомы отравления сходны с таковыми для меди. Известно, что в локалитетах с повышенной концентрацией Zn в среде, его уровни в тканях животных и растений выше, но не пропорционально. Zn не является мутагеном и канцерогеном, но может стимулировать рост опухолей. В целом, анализ литературных данных [412, 496, 730] позволяет говорить о цинке как об элементе, обладающем чаще протекторными свойствами, чем токсическими. Тем не менее, концентрация Zn в воде нормируется (см. Приложение А).

Стронций (Sr) и барий (Ba) – щелочноземельные элементы, занимающие, соответственно 15-е и 14-е места по распространённости в земной коре и являющиеся в геохимических процессах спутниками кальция. Из минералов Ba промышленное значение имеет барит (тяжёлый шпат) $BaSO_4$ и реже встречающийся витерит $BaCO_3$. Sr образует около 30 минералов, важнейшие – целестин $SrSO_4$ и стронцианит $SrCO_3$. В магматических породах находятся преимущественно в рассеянном виде и входят в виде изоморфной примеси в кристаллическую решётку кальциевых и калиевых минералов [296]. Соединения Sr и Ba применяются в химической промышленности и медицине, а также широко используются их радиоактивные изотопы.

В подземных водах Урала Sr в заметных концентрациях встречается редко (20-50% проб), большей частью в хлоридно-натриевых водах (до 6,08 мг/л). В подземных водах Sr мигрирует в виде хлоридов, а препятствуют миграции сульфит-ионы, осаждающие его в виде нерастворимого целестина. Но в небольшом количестве Sr может мигрировать и с сульфатами: растворимость $SrSO_4$ – 114 мг/л [378]. В поверхностных водах Урала и Зауралья Sr распространён повсеместно; его концентрации колеблются в очень широких пределах: 0,0001-195,4 мг/л. В ультрапресных гидрокарбонатных озёрах содержание Sr составляет 0,0001-1,56 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,005-3,4 мг/л; в хлоридно-сульфатных – 1,45-42,2

мг/л; в хлоридных – до 195,4 мг/л; рассольных озёрах – 4,5-43,4 мг/л [379]. Барий имеет слабую миграционную подвижность, обусловленную ограниченной растворимостью его сульфатов (2,2 мг/л при 18 °С) и чаще мигрирует в форме катиона Ba^{2+} и, возможно, в виде коллоидов. Содержание в воде хлорид- и гидрокарбонат-ионов увеличивает растворимость минералов бария [378]. В природных водах уральских озёр барий распространён широко: в ультрапресных гидрокарбонатных озёрах содержание Ba составляет 0,009-0,249 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,04-1,14 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,14-19,5 мг/л; в рассольных озёрах – 4,5-18,9 мг/л [379].

В организме Sr и Ba являются химическими аналогами кальция и откладываются преимущественно в костной ткани. С этим же связана и основная причина токсичности этих элементов для рыб: поскольку они выступают конкурентами кальцию, то это может приводить к гипокальцемии. Однако, в целом, токсические эффекты этих металлов низки [716, 717]. Для уральского региона значительную опасность представляет радиоактивный изотоп ^{90}Sr , который образовался в результате нескольких радиационных инцидентов, связанных с деятельностью химкомбината «Маяк» в 1940-50-х годах. Как и любой радиоактивный изотоп ^{90}Sr является мутагеном и канцерогеном; отдалённые генетические последствия радиоактивного загрязнения в зоне Восточно-Уральского радиоактивного следа (ВУРС) для популяций грызунов изучались нами в кандидатской диссертационной работе [234]. А радиоэкологическая обстановка на водоёмах в зоне влияния ВУРСа подробно исследуется учёными Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета и Уральского научно-практического центра радиационной медицины ФМБА [87, 123, 166]. Концентрация стронция Sr и Ba в воде рыбохозяйственных водоёмов нормируется (см. Приложение А).

Кадмий (Cd) – редкий и рассеянный элемент, металл, занимающий 66-е место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,000015% или 0,15 мг/кг [402]. Для него характерна миграция в горячих подземных водах

вместе с Zn и другими халькофильными элементами с концентрацией в гидротермальных месторождениях. Минерал сфелерит ZnS местами содержит до 0,5–5% Cd; реже встречается гринокит CdS [263]. В уральском федеральном округе насчитывается 15 месторождений Cd, представленных преимущественно медноколчеданным типом руд (медным, медно-цинковым, цинковым и серноколчеданным подтипами): 9 – в Свердловской области и 6 – в Челябинской; в разработке находится 5 из них [333]. В промышленности Cd применяют в сплавах, антикоррозионных покрытиях, ядерных реакторах, в элементах питания [263]. Распространённость Cd в водах Урала низкая, как в подземных, так и в поверхностных. Аналитическими методами 1970-х годов его удалось обнаружить только в нескольких пробах сульфатных натриевых вод сульфидных месторождений в концентрациях до 0,01 мг/л. Миграционная способность Cd сопоставима с таковой Pb, но несколько меньше [379].

Кадмий не является эссенциальным микроэлементом и из рассматриваемых нами элементов для рыб он является самым токсичным и самым хорошо изученным (более токсичная ртуть не изучалась нами). При остром воздействии растворами, содержащими Cd, отмечается выраженная стресс-реакция (усиление двигательной активности, аритмия) и раздражающее действие на эпидермис кожи и жабры, с последующим некробиозом кишечника, проксимальных канальцев почек и гемопоэтической ткани. Хроническая интоксикация выражается замедлением роста, некробиотическими изменениями в жабрах, почках, печени, гемопоэтической ткани; также отмечалось образование доброкачественных и злокачественных опухолей в почках и деформации позвоночника. Наиболее чувствительными мишенями являются жабры и почечные канальцы. Отмечается синергизм токсического действия Cd и Cu. Кадмий очень медленно выводится из организма рыб, а потому накапливается в цепях питания. Влиянию кадмия на рыб посвящено большое число работ, включая диссертационные исследования [208, 302 и др.], обзоры [622, 717, 725] и монографии [705]. Концентрация Cd в воде рыбохозяйственных водоёмов нормируется (см. Приложение А).

Свинец (Pb) – редкий элемент, металл, занимающий 36-е место по распространённости в земной коре со средним содержанием 0,0014% или 14 мг/кг [402]. Образует около 80 минералов, связанных преимущественно с гидротермальными месторождениями полиметаллических руд. В зонах их окисления образуются многочисленные вторичные минералы (сульфаты, карбонаты, фосфаты): англезит $PbSO_4$, церуссит $PbCO_3$, пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ и другие [264]. В Уральском федеральном округе имеется 3 месторождения Pb, из которых 1 – в Ямало-Ненецком автономном округе (баритсодержащие свинцовые руды) и 2 – в Челябинской области (медноколчеданные руды) [333]. Одно месторождение (Учалинское) разрабатывается в Башкортостане. Pb используется в качестве оболочек для кабелей, в аккумуляторах, в свинцовых сплавах. Поскольку он сильно поглощает рентгеновское и γ -излучения – широко используется там, где нужна защита от ионизирующего излучения. В небольших количествах используется в красках и медицине [264].

Помимо разработок месторождений загрязнение среды Pb происходит в результате лесных пожаров, сжигания ископаемого топлива, сжигания этилированного топлива самолётами лёгкой авиации, различных технологических процессов [576]. Современные литературные источники указывают на использование свинцовых красок и этилированного автомобильного бензина, как на уже оставшиеся в прошлом проблемы, в результате совершенствования природоохранной деятельности с 1980-х годов. Однако ущерб, нанесённый природе за десятилетия активного техногенного выноса Pb на поверхность планеты, ещё предстоит оценить.

Растворимость природных соединений Pb низкая, наиболее растворимы сульфаты (42 мг/л) и карбонаты (0,8 мг/л) [378]. Поведение Pb в воде определяется химическими и физическими свойствами воды: pH, щелочность, минерализация, наличие проточности, органических веществ и др. Первостепенное значение имеет pH, в большей степени определяющее растворимость соединений Pb, их осаждение и способность к комплексообразованию. Химический состав воды определяет не только форму

нахождения Рb в воде, но также его доступность и токсичность для гидробионтов. В воде Рb может присутствовать в 4-х различных формах: 1) в ионной – высокоподвижной и биодоступной, 2) в связанной с органическими гуминовыми веществами – с ограниченной подвижностью и биодоступностью, 3) в прикреплённой к коллоидным частицам (оксид железа и др.) форме – прочно связанной и ограниченно подвижной, 4) в прикреплённой к твердым частицам глины или мертвым останкам организмов – с малой подвижностью и биодоступностью. Таким образом основные формы миграции Рb в водах – в виде ионов и растворимых комплексов. В поверхностных водах среднее время пребывания биологических частиц, содержащих свинец, оценивается от двух до пяти лет [696]. В водах уральских озёр Рb встречается практически повсеместно, за исключением рассольных озёр. В ультрапресных гидрокарбонатных озёрах содержание Рb составляет от следов до 0,05 мг/л; в гидрокарбонатно-хлоридных с минерализацией 0,5-1,0 гл – 0,002-0,2 мг/л; в хлоридно-сульфатных и хлоридных – 0,03-0,14 мг/л [379].

В обычных условиях Рb не оказывает заметного воздействия на пресноводные экосистемы из-за его низкой биодоступности. Также большая часть имеющихся данных указывает на отсутствие явной биомагнификации в водных экосистемах [688]. Однако воздействие на окружающую среду может быть вызвано повышенными концентрациями Рb из точечных источников (горно-обогатительные комбинаты, ГРЭС, промышленные предприятия). Эти эффекты в большинстве случаев трудно интерпретировать из-за присутствия других загрязнителей [576], поэтому токсические эффекты Рb определяются преимущественно в экспериментах.

При высоких концентрациях в воде Рb основной мишенью являются жабры, в которых происходят гистопатологические нарушения (гиперплазия, отслоение эпителия), как и при действии других ТМ. При сублетальных и меньших дозах Рb проявляет нейротоксичность: вызываемый им окислительный стресс повреждает синапсы и нарушает функцию нейромедиаторов (нейротрансмиттеров). В организме рыб Рb накапливается в чешуе и костях. Он вызывает раннюю гибель

зрелых эритроцитов и ингибирует образование гемоглобина, что приводит к анемиям, а в малых дозах – к компенсирующему эритропоэзу. Внешние проявления токсичности Рb при малых дозах – нарушение воспроизводства, снижение выживаемость молоди и замедление её роста [494, 578, 589]. Концентрация Рb в воде нормируется (см. Приложение А).

1.2 Донные отложения как источник информации о водоёме

Общепризнано, что ДО являются важным источником информации о водоёме, поскольку накапливают в своём составе компоненты, позволяющие судить о процессах, протекавших в водоёме и на прилегающих к нему территориях водосбора в течение длительного времени. Для озёр – это временной диапазон в 13-15 тыс. лет, в котором выделяется два основных этапа – этап холодноводных, олиготрофных бассейнов позднего плейстоцена (от 13000-10000/9000 лет назад), и тепловодных, с повышенной трофностью водоёмов в голоцене (от 10000/9000 лет назад до наших дней) [341]. С другой стороны, антропогенная трансформация природных систем за совсем геологически короткий промежуток последних столетий и даже десятилетий существенно сместила направление исследований ДО в сторону изучения этих трансформаций и их последствий: у всех авторов публикаций о ДО обязательно имеются исследования, затрагивающие эти вопросы, а количество таких публикаций чрезвычайно велико. Поэтому в данном разделе представлены лишь некоторые из обсуждаемых в настоящее время направлений, а также сведения, важные для интерпретации результатов собственных исследований.

Формирование химического состава ДО. Формирование и развитие водоёмов происходило в различных природно-климатических условиях, а также в результате сложного взаимодействия разнообразных процессов, протекающих во времени как в самом водоёме, так и на его водосборе – гидрологических, механических, физических, химических, биологических и др. [82, 83]. Эта совокупность процессов, называемая седиментогенезом, является частью геологического процесса литогенеза и состоит из нескольких стадий [339, 347].

1) Мобилизация – выветривание горных пород на водосборе и подготовка их вещества к миграции. В контексте нашего исследования интересна специфика горных пород Урала, подвергающихся выветриванию, и особенно – никеленосных кор выветривания, элементный состав которых, как будет показано в основном разделе, может служить маркером почвенной составляющей ДО. Изучение геологии таких образований продолжается уже длительное время: первые обобщающие работы были опубликованы ещё в 1960-70-х гг. [23, 213]. К настоящему времени установлено, что гипергенные никелевые месторождения Урала сложены четырьмя ведущими типами никеленосных горных пород – хризотилловыми и лизардитовыми серпентинитами, нонтронитовыми и гетитовыми породами и их главными разновидностями. При этом в процессе их формирования происходило дифференцированное концентрирование элементов-примесей в направлении от хризотилловых и лизардитовых серпентинитов нижней зоны к нонтронитовым и гетитовым породам верхней зоны месторождений с тенденцией к последовательному увеличению содержаний элементов группы железа (V, Cr, Mn, Co, Ni) с коэффициентами накопления (Кн) 1-15, элементов платиновой группы с Кн 1-40, а также редкоземельных элементов с Кн 10-100 и выше [345].

2) Перенос, или мотогенез – смыв, выдувание и перенос продуктов выветривания с мест мобилизации потоками талых и дождевых вод и ветром. А.А. Тарновский (1980) выделяет в этом этапе ещё два процесса: а) отделение растворов от взвесей и переносимых по дну водотоков обломков и перемещение их к водоёму с разными скоростями; б) взаимодействие и перемешивание этого материала с составными частями почв и рыхлых образований и частичное отложение некоторой части этой смеси на пути миграции [347].

3) Осадкообразование (собственно седиментогенез). Также подразделяется на подэтапы: а) поступление в водоём и распределение этих сложных органо-минеральных продуктов окружающего ландшафта по площади в зависимости от их размеров, свойств и внутренних особенностей водоёма; б) взаимодействие поступающего материала с водой и органическим веществом,

перемешивание и присоединение его к общей массе автохтонных продуктов; в) окончательное осаждение этой сложной смеси аллохтонных и автохтонных веществ на дно водоёма в соответствии с существующими здесь физико-химическими, гидродинамическими и гидробиологическими условиями; г) постепенное погребение поступающих на дно веществ под все новыми порциями оседающего материала, непрерывно преобразующегося под воздействием специфической иловой микрофлоры и хемоавтотрофных микроорганизмов.

За стадией седиментогенеза начинается стадия эпигенеза – последующих вторичных процессов преобразования вещества, которые начинаются с диагенеза (преобразование рыхлых осадков в осадочные породы), сменяются катагенезом (глубинное преобразование осадочных пород под влиянием повышенных давлений, температур и действием подземных вод) и завершаются метагенезом (избирательная метаморфизация образованных ранее пород) [339, 347].

В природных пресноводных экосистемах помимо физических и химических факторов формирования состава ДО отложений действуют также биологические, к которым относятся сорбционно-аккумулирующие процессы, протекающие под влиянием гидробионтов. Кроме механического влияния последних, энзимы и ферменты, выделяемые ими, могут служить катализаторами или ингибиторами физико-химических реакций, протекающих в водной толще и донных отложениях. Именно жизнедеятельность гидробионтов во многом определяет судьбу элементов, которые затем включаются в состав ДО [82].

ДО как ресурс питательных веществ. Донные осадки представляют собой экологическую нишу для обитателей большого числа таксонов донных организмов – бентоса. По количеству видов, разнообразию строения и образа жизни именно бентос безусловно лидирует среди всех водных организмов. По таксономическому происхождению он подразделяется на зообентос (животные организмы), фитобентос (высшие растения и водоросли) и бактериальный бентос, осуществляющий деструкцию (преимущественно анаэробную) органического вещества водоёмов [36, 239, 380]. При этом с уменьшением фракций донных отложений численность и биомасса бентоса в целом увеличивается [143, 148]. Для

питания бентосоядных рыб важное значение имеет зообентос: микрозообентос (инфузории, мелкие нематоды, клещи, низшие ракообразные, зародыши различных гидробионтов), мезозообентос (коловратки, нематоды, олигохеты, плоские черви, брюхоногие и жаберные моллюски, ракообразные и др.) и макрозообентос (личинки насекомых, моллюски, кольчатые и плоские черви, ракообразные). Поэтому методы сбора и анализа зообентоса хорошо отработаны [191, 297] и используются в расчётах кормовой базы водоёмов [134].

ДО как сельскохозяйственных ресурс. В сельском хозяйстве ДО известны как сапропели. Помимо высокого содержания гумуса и широчайшего набора микроэлементов, они богаты также витаминами групп В, С, D, Е и Р, каротиноидами, ферментами и другими биологически активными веществами. Их применяют в качестве удобрений в растениеводстве и в качестве кормовых добавок скоту и птице [24, 39, 142, 172, 177 и др.]. Важно отметить, что в отечественной науке активное изучение ДО начали проводить ещё в 1919-1940-е гг. в том числе в связи с перспективами использования в сельском хозяйстве. Именно тогда начал работать и приносить практические результаты Сапропелевый комитет Академии наук СССР, перед которым была поставлена задача технологического использования ДО как твердого топлива, источника производства различных химических продуктов, для нужд сельского хозяйства в виде удобрения и кормовой добавки скоту [341]. В настоящее время исследование вопросов, связанных с применением ДО в аграрном секторе остаётся актуальным как в России [198], так и за рубежом [423, 424, 559, 684].

Сапропель – богатство уральских водоёмов. Общие его запасы составляют 1882433 тыс. м³; из них 1700214 тыс. м³ (90,3%) – в озёрах, а 182219 тыс. м³ – под торфяниками. Причём на Урале преобладают крупные месторождения, с запасами свыше 1 млн. м³ (80,1%) [379].

ДО как источник вторичного загрязнения водоёмов. ТМ, поступающие в водоёмы из различных источников, в конечном итоге откладываются в ДО за счет адсорбции, комплексообразования, флокуляции и осаждения [512, 702]. Причём благодаря своим высоким сорбционным свойствам ДО способны дополнительно

поглощать ТМ из воды и даже снижать её токсичность в экспериментах [362]. Однако при изменении рН среды динамическое равновесие на границе раздела вода-ДО будет нарушено, и ТМ будут высвобождаться в вышележащую воду, что приведёт к ухудшению её качества [170, 202, 546, 727]. Механизм миграции и превращения тяжелых металлов можно кратко охарактеризовать как ионный обмен, растворение и десорбцию [492, 582]. В зависимости от того, в катионной или анионной форме находятся гидратированные ионы ТМ в воде, воздействие изменения рН среды будет иметь разнонаправленный эффект. Для наиболее экологически значимых катионных форм ТМ при уменьшении рН происходит их десорбция с поверхности частиц взвешенного вещества или ДО и поступление в воду. При увеличении рН растворенные катионные формы металлов адсорбируются на твердых частицах взвеси или осаждаются в их составе. Однако на данные процессы влияют и другие факторы: температура, минерализация, взвешенное и растворённое органическое вещество [170, 202, 543].

1.3 Методы оценки биокондиции водной среды

Существует большое количество методов оценки состояния водных объектов. Их разнообразие определяется в первую очередь целями такой оценки, но также велико влияние традиции. В отечественной водной экотоксикологии традиционно используются химические методы и биологические методы [363].

Химические методы основаны на измерении концентрации в воде отдельных химических показателей и загрязняющих веществ, которые далее сравниваются с действующими нормативами качества воды для разных видов водопользования (питьевого, хозяйственно-бытового, рыбохозяйственного, технического и др.) Эти показатели удобны возможностью выражения в единицах превышения нормативов и позволяют отслеживать тенденции изменения состояния водных объектов во времени для целей мониторинга. Их недостатком является ограниченность списка контролируемых веществ, а также формальность объединения разных показателей в комбинаторные индексы типа УКИЗВ и

невозможность оценить реальный биологический эффект действия токсикантов во всём многообразии сочетаний между собой и с природными факторами среды.

Биологические методы подразделяются на методы биоиндикации и биотестирования, также имеющие свои сильные и слабые стороны. Методы биоиндикации относятся к традиционным методам гидробиологии и основаны на изучении фитопланктона, зоопланктона и зообентоса. На основании учёта различных их представителей рассчитываются индексы оценки качества воды, позволяющие классифицировать водоём по градациям трофности и сапробности. Такие методы регистрируют реальный биологический эффект, однако получаемая характеристика является не оперативной, а отражающий накопленный за некий период времени эффект. К недостаткам следует отнести также высокую трудоёмкость подхода.

Методы биотестирования используют традиционный набор организмов (конкретные виды водорослей, простейших, моллюсков, ракообразных и рыб) и регистрируемых у них тест-параметров [364]. Они позволяют получить данные о токсичности конкретной пробы, отобранной в конкретном месте водоёма и в известное время. Таким образом эти методы регистрируют совокупный биологический эффект всего комплекса имеющихся в воде компонентов. К недостаткам всех биологических методов, включая биотестирование, можно отнести неопределённость конкретных причин наличия, отсутствия или степени выраженности эффекта. Имеются много качественно написанных методических пособий разного уровня обобщения и детализации по использованию перечисленных выше методов [117, 159, 194, 247 и др.].

Полученный в результате оценки числовой материал требует грамотной статистической обработки, поэтому методы количественной гидроэкологии и биостатистики имеют важное значение как на этапе планирования исследований, так и на заключительном этапе интерпретации результатов [38, 56, 178, 388, 398]. Полученные закономерности служат базой для применения и совершенствования экологического нормирования [1, 37, 49].

В нашей работе были задействованы все три подхода: гидрохимический (но без вычисления комбинаторных показателей), биоиндикация с регистрацией цитотоксических и цитогенетических эффектов в эритроцитах крови рыб и биотестирование по реакции хемотаксиса простейших. Поскольку данные биологические методы не используются столь же широко как традиционные, в разделах 2.2.1.6 и 2.2.3.2 дана их более подробная характеристика.

Подытоживая представленные в обзоре литературы сведения отметим, что водная среда водоёмов является сложной многокомпонентной системой, находящейся в динамическом равновесии с внешней средой и донными отложениями и испытывающая сильное антропогенное воздействие. Изменения естественного химического состава воды водоёмов оказывают негативные кратковременные и долговременные эффекты на популяции рыб и требуют комплексных подходов к оценке сочетанного влияния средовых факторов и к управлению ими в условиях аквакультуры.

2. СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методология и методы исследований

Исследования выполнены в период с 2001 по 2017 гг. в Уральском филиале ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии» (Уральский филиал ФГБНУ «ВНИИВСГЭ») по государственной отраслевой научно-технической программе ОНТП 05.03.28, темам: «Провести комплексную ветеринарно-санитарную и экологическую оценку водохранилищ тепловых электростанций и дать научное обоснование мероприятиям по их рыбохозяйственному использованию» (2001-2005 гг.), «Провести комплексную ветеринарно-санитарную и экологическую оценку водоёмов, находящихся в зоне выбросов крупных промышленных предприятий Урала, и дать научное обоснование мероприятиям по их рыбохозяйственному использованию» (2006-2010 гг.), «Провести мониторинг почв, водоисточников и растений на содержание экотоксикантов в природных биогеохимических провинциях Южного Урала» (2011-2015 гг.), а также ОНТП 0579-2015-0011 «Комплексная ветеринарно-санитарная и экологическая оценка озёрных рыбоводных хозяйств Южного Урала» (2016-2017 гг.). После присоединения Уральского филиала ФГБНУ «ВНИИВСГЭ» к федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Уральский научно-исследовательский ветеринарный институт» и последующей его реорганизации с 2018 по 2023 гг. исследования были продолжены в отделе экологии и незаразной патологии животных Уральского научно-исследовательского ветеринарного института – структурного подразделения ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН в рамках выполнения государственного задания ФАНО России и Минобрнауки России по темам: «Разработать методы и средства снижения негативного воздействия экотоксикантов на организм сельскохозяйственных животных на территориях экологического загрязнения зоны Южного Урала» (№ 0773-2018-0006), «Разработать систему эколого-биологической безопасности производства продукции животноводства», (№ 0773-2019-0003).

Объекты исследования – водные объекты Урала (озёра, реки, водохранилища – см. Приложение В), а предметы исследования – вода, донные отложения и рыба (Таблица 1).

Таблица 1 – Объём исследований воды, донных отложений и рыбы

Предметы и объекты исследования	Количество			
	водных объектов	проб, экземпляров	показателей	анализов
Химические показатели (гидрохимия и тяжёлые металлы)				
Вода				
Озёра	54	85	22-37	> 1870
Реки	29	61	22-37	> 1342
Водоохранилища и пруды	13	154	22-37	> 3388
Всего	96	300	22-37	> 6600
Донные отложения				
Озёра	9	33	8-10	283
Реки	14	23	8-10	206
Водоохранилища и пруды	10	107	8-10	1075
Всего	33	163	8-10	1564
Рыба				
Озёра	5	61 (5 видов)	8	488
Реки	3	36 (5 видов)	8	288
Водоохранилища и пруды	8	189 (12 видов)	8	1512
Всего	16	286	8	2288
Биотестирование воды				
Водоохранилища	5	62	1	62
Паразитарные болезни рыб				
Озёра	2	50 (2 вида)	–	> 50
Водоохранилища	6	356 (2 вида)	–	> 356
Цитогенетические и цитотоксические нарушения в эритроцитах рыбы				
Озёра	3	44 (2 вида)	8	78,7 тыс. клеток
Водоохранилища	4	76 (2 вида)	8	159,5 тыс. клеток

В воде изучали до 37 показателей химического состава и качества (Таблица 2) – общие показатели, главные ионы, биогенное и органическое вещество, растворённые газы, микроэлементы и ТМ; также проводили экспресс-оценку токсичности; в донных отложениях определяли концентрацию Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, реже также Cr и Sr, в рыбе – концентрацию Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb. Рыбу исследовали на наличие гельминтозов, определяли уровень цитогенетических и цитотоксических нарушений в эритроцитах крови. Системные исследования выполнены на озёрах Маян, Куракли-Маян, Сугояк, Чебакуль и Чебаркуль, на реке Миасс, а также на водохранилищах: водоёмах-охладителях ГРЭС (Троицкое, Южноуральское), водоёмах в зоне влияния крупных металлургических предприятий (Аргазинское, Магнитогорское), питьевом водоёме г. Челябинска (Шершнёвское) и удалённом от крупных городов и предприятий Верхнеуральском водохранилище.

Экспериментальные исследования по разработке способов снижения содержания в рыбе тяжёлых металлов выполнены на карпах тепловодного садкового хозяйства Южноуральского водохранилища. В трех сериях экспериментов изучено влияние серы кормовой алиментарной, препарата полисорб ВП и белой глины на ростовые процессы и содержание ТМ в тканях рыбы. Также проведена оценка влияния кулинарных обработок рыбы (солёное, варка) на содержание ТМ в плотве и окуне из этого же водоёма.

Отбор проб и химический анализ воды. Пробы воды отбирали на заранее запланированных станциях. При этом в крупных акваториях и на протяжённых водотоках положение точек отбора контролировали с помощью GPS-навигатора. Пробы отбирали с помощью батометра преимущественно со среднего горизонта, реже – также с поверхностного и придонного, после предварительной батиметрии, которая проводилась вручную (трос с грузом) или с помощью эхолота Matrix 37 (Humminbird[®], USA). На небольших озёрах пробы воды брали с поверхностного горизонта. Отобранные пробы помещали в пластиковые бутылки и транспортировали в лабораторию. Определение температуры и содержания растворённого кислорода проводили *in situ*.

Таблица 2 – Методы определения химического состава и качества воды

№ п/п	Показатели	Метод / нормативный документ на метод определения / прибор
Общие показатели		
1	Температура	Ртутный термометр / РД 52.24.496–2005, РД 52.24.496–2018) или потенциометрический / кислородомер «АЖА-101» с датчиком температуры
2	Взвешенные вещества	Гравиметрический / [214], ПНД Ф 14.1:2:4.254–09) / весы аналитические ВЛР-200 г.
3	Водородный показатель рН	Потенциометрический / ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97, РД 52.24.495–2017 / иономер И 135 М1
4	Жёсткость общая	Расчетный по сумме эквивалентных концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , определённых капиллярным электрофорезом / М 01-31–99, ГОСТ 31869–2012 / СКЭ «Капель-103Р
5	Минерализация – сухой остаток	Гравиметрический / ГОСТ 18164–72
6	– сумма ионов	Расчетный по сумме ионов / ГОСТ 27065–86
7	Цветность	Фотометрический / [214], ГОСТ Р 52769–2007, ГОСТ 31868- 2012 / Фотоколориметр КФК-2
8	Щёлочность общая	Титриметрический с метиловым оранжевым [214], ГОСТ 31957–2012, потенциометрический по кривой титрования (см. текст)
9	Электрическая проводимость удельная	Кондуктометрический / РД 52.24.495–2005, ФР.1.34.2005.01904 / Кондуктометр
Главные ионы и карбонаты		
10	Гидрокарбонат-ион (HCO_3^-)	Титриметрический с метиловым оранжевым / [214], ГОСТ 31957–2012 / потенциометрический по кривой титрования (см. текст)
11	Карбонат-ион (CO_3^{2-})	Расчётный по температуре, щелочности и рН [11]
12	Сульфат-ион (SO_4^{2-})	Капиллярный электрофорез / ПНД Ф 14.1:2:4.157–99 (2013) / СКЭ «Капель-103Р
13	Хлорид-ион (Cl^-)	– // –
14	Кальций (Ca^{2+})	Капиллярный электрофорез / М 01-31–99, ГОСТ 31869–2012 / СКЭ «Капель-103Р
15	Калий (K^+)	– // –
16	Магний (Mg^{2+})	– // –
17	Натрий (Na^+)	– // –
Растворённые газы		
18	Кислород (O_2)	Потенциометрический / кислородомер АЖА-101 или йодометрический по Винклеру / ПНД Ф 14.1:2.101-97
19	Углекислый газ (CO_2)	Расчётный по температуре и щелочности [11]
20	Сероводород (H_2S)	Качественное определение свинцово-уксусной индикаторной бумагой [214]

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Показатели	Метод / нормативный документ на метод определения / прибор
Биогенное и органическое вещество		
21	Аммония ион (NH_4^+)	Капиллярный электрофорез / М 01-31-99, ГОСТ 31869-2012 / СКЭ «Капель-103Р
22	Нитрит-ион (NO_2^-)	Капиллярный электрофорез / ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (2013) / СКЭ «Капель-103Р
23	Нитрат-ион (NO_3^-)	– // –
24	Гидрофосфат-ион (HPO_4^{2-})	– // – с пересчётом на PO_4^{3-}
25	Окисляемость перманганатная	Титриметрический перманганатный метод Кубеля / [214], ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 (2012)
26	Биохимическое потребление кислорода (БПК ₅ , БПК _{полное})	Титриметрический, йодометрический / ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97, РД 52.24.420-2006, РД 52.24.420-2019
Микроэлементы и тяжёлые металлы		
27	Литий (Li^+)	Капиллярный электрофорез / М 01-31-99, ГОСТ 31869-2012 / СКЭ «Капель-103Р
28	Фтор (фториды F-)	Капиллярный электрофорез / ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (2013) / СКЭ «Капель-103Р
29	Кремний	Фотометрический / ПНД Ф 14.1:2:4.215-06 (2011) / Фотоколориметр КФК-2
30	Марганец (Mn)	Атомно-абсорбционный спектрофотометрический / ГОСТ Р 51309-99, ПНД Ф 14.1:2.253-09 / ААС-1, МГА-915
31	Железо (Fe)	– // –
32	Кобальт (Co)	– // –
33	Никель (Ni)	– // –
34	Медь (Cu)	– // –
35	Цинк (Zn)	– // –
36	Стронций (Sr^{2+})	Капиллярный электрофорез / М 01-31-99, ГОСТ 31869-2012 / СКЭ «Капель-103Р
37	Кадмий (Cd)	Атомно-абсорбционный спектрофотометрический / ГОСТ Р 51309-99, ПНД Ф 14.1:2.253-09 / Квант-Z ЭТА, МГА-915
38	Барий (Ba^{2+})	Капиллярный электрофорез / М 01-31-99, ГОСТ 31869-2012 / СКЭ «Капель-103Р
39	Свинец (Pb)	Атомно-абсорбционный спектрофотометрический / ГОСТ Р 51309-99, ПНД Ф 14.1:2.253-09 / Квант-Z ЭТА, МГА-915

В ходе анализа проб воды использовали следующие химико-аналитические методы: титриметрический, гравиметрический, потенциометрический, кондуктометрический, фотометрический, атомно-абсорбционный спектрофотометрический (с пламенной и электротермической атомизацией) и капиллярный электрофорез. Перечень определявшихся показателей химического состава и качества воды с указанием методов представлен выше в Таблице 2.

Анализ содержания в воде главных ионов (Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), соединений азота и фосфора (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^{2-}), а также ионов F^- , Li^+ , Sr^{2+} и Ba^{2+} был проведен методом капиллярного электрофореза на системе «Капель 103-Р» (Группа компаний «Люмэкс»[®], Россия). Сбор данных, анализ электрофореграмм и расчёты по калибровочным кривым выполнены в пакете для сбора и обработки хроматографических данных «Мультихром для Windows» (версии 1.5 и 1.52ц, ЗАО «Амперсенд», Россия). В качестве градуировочных растворов использовали смеси ГСО ионов, приближенные по соотношению ионов к составу питьевой воды г. Челябинска; примеры электрофореграмм таких смесей приведены на Рисунке Б.1 Приложения Б. При построении градуировочных зависимостей использовали линейную или квадратическую зависимость площади пика иона от его концентрации.

Концентрацию гидрокарбонат-иона определяли по щёлочности (см. Таблицу 2), а с 2012 г. – преимущественно по кривой титрования, полученной при титровании 50 мл пробы 0,02 н раствором HCl с последующими расчётами в программе Alkalinity Calculator (version 2.22Tk) для метода Inflection point (см. Рисунок Б.2 Приложения Б) – по точке перегиба кривой, рекомендуемого Национальным полевым руководством по сбору данных о качестве воды Геологической службы США как наиболее точного метода [406].

Определение концентрации микроэлементов и тяжёлых металлов проводилось на атомно-абсорбционных спектрометрах: пламенном «AAS-1» («Carl Zeiss Jena», Германия) в пламени ацетилен-воздух или пропан-воздух и электротермических «Квант-Z ЭТА» (НПФ «Кортэк», Россия) и «МГА-915М» (Группа компаний «Люмэкс»[®], Россия). При этом настройка прибора и

управление измерениями проводили из программ, соответственно, Quant Zeeman for Windows (version 1.1., Cortek Ltd.) и МГА-915 (версия 1.0.68.23) – см. Рисунок Б.3 Приложения Б. Для построения градуировочных зависимостей применялась линейная или нелинейная зависимость показаний спектрометра от концентрации элемента.

При оценке опасности для рыб, установленных в ходе анализа проб значений, руководствовались предельно допустимыми концентрациями для водных объектов рыбохозяйственного значения – ПДК_{ВР} [273]. Для изученных показателей эти значения представлены в Приложении А.

Оценка токсичности воды методом биотестирования была проведена на импульсном фотометре «Биотестер-2» (ЦНТТМ «Квант», Санкт-Петербург, Россия). В основу данного метода положена регистрация хемотаксиса инфузорий – способности избегать неблагоприятных концентраций веществ в окружающей среде. В качестве тест-объекта использовалась культура инфузории-туфельки *Paramecium caudatum*, поддерживаемая в нашей лаборатории. Работа выполнена согласно инструкции к прибору [189] с получением индекса токсичности пробы. Принцип метода кратко описан в разделе 2.2.1.6.

Отбор проб и химический анализ донных отложений. Отбор проб проводили в тех же точках, что и проб воды с помощью бентосного дночерпателя, отбирающего верхний 5-10 см слой осадков. Пробы помещали в стеклянные банки или пластиковые пакеты и транспортировали в лабораторию. Пробоподготовка для атомно-абсорбционного определения подвижных (кислоторастворимых) форм 10 металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb) велась методом мокрой минерализации согласно Методическим указаниям [193]. Определение элементов в растворах 1н HNO₃ проводили на пламенном атомно-абсорбционном спектрофотометре «AAS-1», а в случае низких концентраций – на электротермических «Квант-Z ЭТА» и «МГА-915М». Валовое определение ТМ проводили согласно РД 52.18.685–2006 и ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002 (2011). Поскольку общероссийские нормативы содержания вредных веществ в составе ДО не разработаны, при оценке степени загрязнения использовали собственные

данные по фоновому содержанию элементов в донных отложениях водоёмов Урала (см. Раздел 2.2.2). В ряде случаев микроэлементный состав ДО был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа на пучках синхротронного излучения (РФА СИ) на станции РФА Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск) по методике [25].

Токсикологические и ихтиопатологические исследования рыбы. Рыбу на анализ брали из уловов и доставляли в лабораторию. Пробоподготовку для атомно-абсорбционного определения ТМ в костной и мышечной тканях вели методом сухой минерализации согласно [193]. При этом проводили взвешивание образцов до и после сушки для возможности пересчёта концентрации элементов на сырое или сухое вещество. Определение элементов в растворах 1н HNO₃ проводили на атомно-абсорбционных спектрофотометрах аналогично анализу донных отложений. При оценке опасности обнаруженных концентраций ТМ руководствовались нормативами СанПин 2.3.2.1078-01 для рыбы и рыбных продуктов [308].

Ихтиопатологические исследования рыбы проводили стандартными методами [192]. При идентификации возбудителей болезней рыб использовали специальную литературу [171, 241, 242, 392, 664].

Цитогенетические и цитотоксические эффекты в эритроцитах периферической крови рыб. Используемая нами методика является адаптацией микроядерного метода, изложенного в [120, 298]. Кровь для мазков отбирали из хвостовой вены: для крупных экземпляров карповых – с помощью инсулинового шприца, в остальных случаях – через боковой надрез хвоста [116]. Мазки высушивали на воздухе, фиксировали в смеси Никифорова и окрашивали стандартным раствором азур-эозина по Романовскому. Анализ препаратов проводили на бинокулярном микроскопе SK-14 («PZO Warszawa», Польша) при увеличении 12 × 100 с масляной иммерсией. Помимо микроядер регистрировали также ряд других нарушений ядра и цитоплазмы эритроцитов, являющихся либо известными маркёрами токсикозов [105], либо имеющих невыясненную

этиологию, но регистрируемых в аналогичных работах в качестве потенциальных индикаторов цитотоксичности [418, 456-458, 472, 473, 552, 590, 602, 685]. Всего выделяли 7 типов нарушений:

1) Микроядра. Представляют собой округлые образования, прокрашенные аналогично ядерному материалу или чуть более интенсивно (см. Рисунок 31 в разделе 2.2.3.2). Визуально делили микроядра на мелкие и крупные, что позволило судить о преимущественно кластогенной или анеугенной природе его образования. Микроядра дифференцировали: от частиц грязи – по округлой форме, цвету, отсутствию свечения в оптическом разрезе, от гранул цитоплазмы – по цвету и наличию четкого контура, от гранул гепарина – по менее интенсивной окраске и отсутствию свечения в оптическом разрезе.

2) Ядерные отростки – сборная группа нарушений, в качестве которых учитывали: палочковидные и каплеобразные структуры. На микрофотографиях в литературе встречается идентификация тяжа от ядра в качестве этапа кариолизиса [661], а также обозначения в качестве «ядерного бутона» (nuclear bud) и «лопастного ядра» (lobed nucleus) [502].

3) Инвагинация ядра – нарушение округлой формы ядра, придающее ему бобовидную форму. Двустороннюю инвагинацию при наличии просвета между частями ядра регистрировали как амитоз. В литературе встречается обозначение такого типа нарушений как «зубчатое ядро» (notched nucleus [617]).

4) Амитоз – деление ядра на две равные или неравные части. В большинстве случаев амитоз наблюдали без цитокинеза. В литературе встречали обозначение амитоза как «двухядерные клетки» (binucleated cell [408, 409]) и «пузырчатые ядра» (blebbed nucleus [617]).

5) Смещение ядра – явление характерное главным образом для крупных эритроцитов с плотным и округлым ядром. Реже наблюдается в типичных эритроцитах и сопряжено с отклонением ориентации ядра и пикнозом последнего.

6) Пикноз – необратимая конденсация хроматина в ядре клетки, предшествующая её гибели. Визуально она проявляется в уплотнении и сильной окраске ядра. Ввиду большого числа пикнотичных в той или иной степени ядер

клеток, в качестве пикноза учитывали ядра почти правильной четырехугольной формы, а также интенсивно окрашенные небольшие ядра с сильно бугристой поверхностью. В статьях может обозначаться также как «пузырчатое ядро» (blebbed nucleus [661]) и деформированное ядро (deformed nucleus [408, 409]).

7) Пойкилоцитоз и анизоцитоз – сборная группа нарушений формы и размеров клетки. К ней относили эритроциты с цитоплазматическими отростками (эхиноциты по [409]), инвагинацией цитоплазмы с образованием угла, а также шистоциты – полностью либо частично отпочковавшиеся от эритроцита безъядерные образования. Анизоцитоз чаще всего проявлялся появлением микроцитов.

Научно-производственный опыт по влиянию микродобавок на карпов садкового хозяйства. Объектом исследования послужили 205 двухгодовалых карпов *Cyprinus carpio carpio* (L., 1758) садкового хозяйства «Аква-1», расположенного в сбросном канале Южноуральской ГРЭС (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Садки хозяйства «Аква» и кормление карпов в опыте. На фото – Нохрин Д.Ю. и Жукова М.Г. Фото: Грибовский Ю.Г.

Схема опыта представлена на Рисунке 5. Пять экземпляров были проанализированы на содержание ТМ в мышечной и костной тканях до эксперимента и выступили исходным контролем к экспериментальным группам. Из оставшихся 200 карпов были сформированы 4 экспериментальные группы по

50 штук в каждой и размещены в отдельные садки. При формировании групп у рыб делались промеры длины, высоты и массы тела, с точностью до 0,5 см и 5 г соответственно.

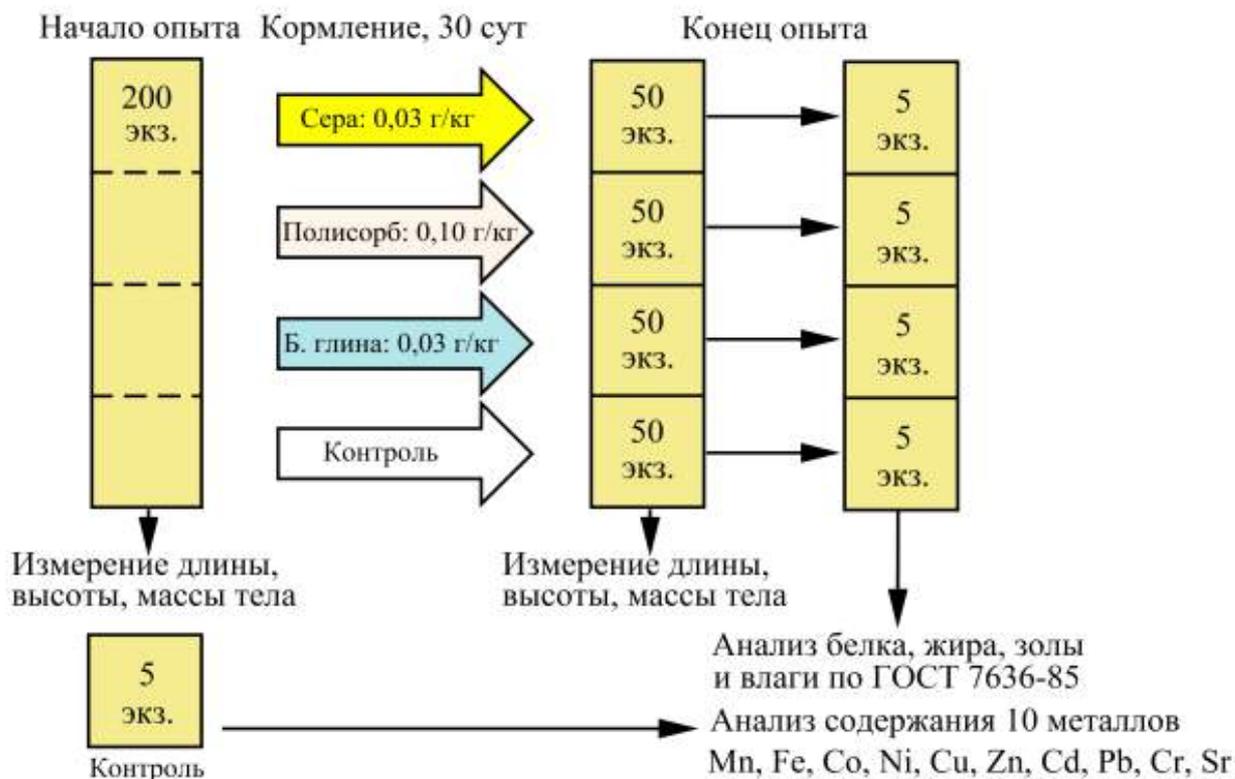


Рисунок 5 – Схема научно-производственного опыта по кормлению карпов, выращиваемых в аквакультуре

В ходе эксперимента первая группа служила контролем и получала стандартный комбикорм, остальные в течение 30 дней получали с кормом микродобавки соответственно: серы кормовой (из расчета 0,03 г/кг живой массы), полисорба ВП (0,1 г/кг) и белой глины (0,03 г/кг). Расчёты дозировок и приготовление смеси комбикорма с добавками выполнены М. Г. Жуковой (УГАВМ). Через 30 дней все рыбы были повторно измерены, а 5 штук из каждой группы проанализированы на содержание ТМ. Также в тканях 5 экземпляров было проведено определение белка, жира, золы и влажности по ГОСТ 7636–85.

Эксперимент по кулинарной обработке рыбы с целью снижения содержания в ней ТМ проведён на окуне *Perca fluviatilis* (L., 1758) и плотве *Rutilus rutilus* (L., 1758) из Южноуральского водохранилища. Рыба была рассортирована на 5 сходных по массе и промысловой длине групп, по 5 штук (Рисунок 6).

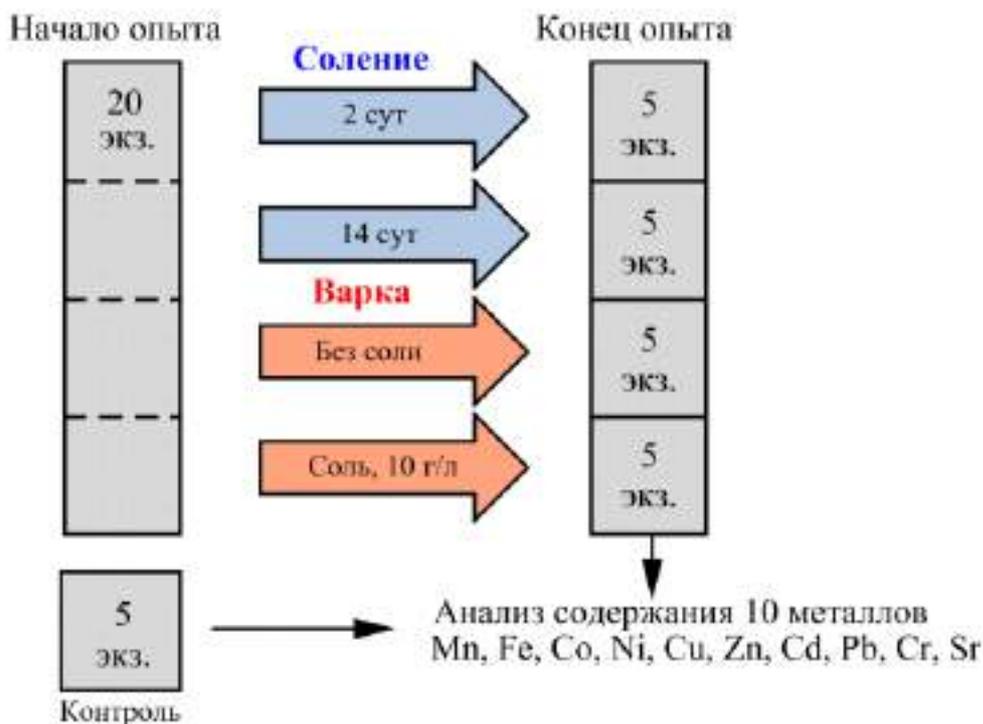


Рисунок 6 – Схема эксперимента с солением и варкой рыбы

Промысловая длина тела окуня варьировала от 12,9 до 15,1 см при среднем значении 13,8 см, плотвы – от 145 до 169 при среднем – 155 см. Именно такая «мелкая» по ГОСТ 1368-2003 рыба обычно готовится (варка, вяление, соление) цельной непотрошёной. Одна группа свежей рыбы выступала контролем, 2 группы цельной рыбы солили в 30%-ном растворе поваренной соли в течение 2 и 14 суток; сроки засола подбирали исходя из наиболее распространенного в быту двухсуточного соления и регламентируемого для мелких видов рыб соления 14 суток при наличии таких опасных инвазий рыбы, как дифиллоботриоз и описторхоз [310]. Другие 2 группы варили в 1 литре водопроводной воды из системы центрального водоснабжения г. Челябинска (минерализация 250-300 мг/л) в течение 15 мин без добавления соли и с добавлением 10 г NaCl. В конце эксперимента в мышечной и костной тканях проводили определение 8 ТМ как обычно (см. выше).

При оценке опасности обнаруженных концентраций ТМ руководствовались нормативами СанПин 2.3.2.1078-01 для рыбы и рыбных продуктов [308], а также значениями допустимых остаточных концентраций, принятыми в странах Евросоюза [84, 467-469].

Статистический анализ данных. В ходе анализа полученных данных использовали методы описательной статистики, преобразования данных, анализа и разделения смеси распределений, выборочных сравнений, поиска связей, а также пространственные интерполяции и многомерные эксплораторные техники. Для количественных показателей рассчитывали средние значения с 95%-ными доверительными интервалами (95% ДИ), вычисленными техникой непараметрического бутстрэпа (метод процентилей, $n=99999$) [652, 710], реже – медиану с квантилями. Для качественных показателей вычисляли абсолютные (в штуках) и относительные (в %) частоты, которые снабжали байесовским априорным интервалом Джеффриса [449]. В ряде случаев применяли адаптивное к данным нормализующее преобразование Бокса – Кокса [624]. Разделение смеси распределений проводили по *EM*-алгоритму. Расчёты выполнены в пакетах PAST (version 2.17c – 4.06 [529]) и Epitools [659].

Сравнение выборок по количественным признакам в случае двух групп проводили критерием Уилкоксона – Манна – Уитни, в случае нескольких – с помощью однофакторного дисперсионного анализа или его рангового аналога – критерия Краскела – Уоллиса с апостериорными сравнениями по Тюки или по Данн (все попарные сравнения) и по Стилу (сравнения с контрольной группой). В случае одновременной группировки признака по двум показателям использовали двухфакторный дисперсионный анализ или чаще – ранговый критерий Фридмана. Сравнения выборок по качественным признакам проводили с помощью критерия хи-квадрат Пирсона. Для установления связей и оценки согласия между двумя признаками применяли корреляцию Спирмена, а между несколькими – конкордацию Кендалла [670]. Расчёты выполнены в пакете KyPlot (version 2.0.beta15 – 6.0.1 [723]).

Для интерполяции пространственных переменных и построения карт-схем использовали пакет 3DField (version 2.9.8.0 и выше [517]). При этом применяли интерполяцию методом минимальной кривизны или геостатистическим методом ординарного кригинга [336]. В последнем случае параметры для него (эффект самородка, дальность и порог) предварительно рассчитывались в ходе анализа вариограмм в пакете Variowin (version 2.21 [630]).

В работе широко использовались многомерные методы анализа данных. Для поиска групп согласованно изменяющихся показателей и объектов со сходными значениями показателей применяли иерархический кластерный анализ методом Уорда [360] с использованием в качестве мер сходства корреляции Спирмена для показателей и рангов – для объектов. Полученные дендрограммы сходства объединяли в кластерной тепловой карте [712]. Расчёты выполнены в пакетах DescTool [663] и rheatmap [564] программно-статистической среды R [641]. Для редукции данных с обобщением использовали ординационные (проекционные) многомерные техники: неограниченные – линейный и нелинейный анализ главных компонент (Principal component analysis – PCA), факторный анализ, а также ограниченные – анализ избыточности (Redundancy analysis – RDA) и PLS-регрессию (Partial Least Squares regression). Анализ главных компонент проводили как классическим способом, так и с использованием вращения «варимакс», факторный анализ – методом главных факторов с итерациями по общностям с вращением «варимакс» [360, 555]. Расчёты и построение ординационных диаграмм проводили в пакетах PAST и KyPlot (см. выше). Нелинейный анализ главных компонент проводили по алгоритму CATPCA в пакете SPSS (version 15.0 и выше [697]). При этом количественные показатели обрабатывались как сглаженные сплайном порядковые переменные с последующим ранжированием в качестве способа дискретизации, а метки инструментальных переменных – как номинальные категориальные переменные. Для вращения полученного решения методом «варимакс» использовались недокументированные возможности пакета [587]. Во всех вариантах перечисленных анализов решение о числе латентных переменных, необходимых и достаточных для объяснения дисперсии показателей (варианты PCA) или корреляции показателей (факторный анализ), руководствовались критериями Кайзера, «каменистой осыпи» Кэттелла и «сломанной трости» [547]. Анализ избыточности и PLS-регрессию проводили в пакетах Canoco (version 4.51; Biometris – Plant Research Inc.) и vegan (version 2.5-7 [623]) для среды R.

Во всех случаях статистически значимыми признавали эффекты при $p \leq 0,05$, незначимыми – при $p > 0,10$, в промежуточных случаях обсуждали тенденции к проявлению эффектов.

2.2 Результаты собственных исследований

2.2.1 Особенности химического состава и качества воды уральских водных объектов

2.2.1.1 Химический состав и качество воды озёр

Сведения о химическом составе воды изученных озёр представлены в Приложении Г и статье [232]. Как видно из Таблицы 3, по большинству показателей наблюдался большой разброс значений от минимального до максимального. При этом среднее значение часто было существенно больше медианы, что указывает на асимметричность распределения гидрохимических показателей. В этой ситуации медиана, как ранговый показатель, лучше характеризует центральную тенденцию, а квартили показывают диапазон, в котором сосредоточено 50% наблюдений. Поэтому в дальнейшей характеристике водоёмов медианы широко использовались, а сравнения и корреляции проводились на рангах – методами порядковой статистики.

По величине рН изученные озёра имели чаще слабощелочную реакцию среды. Жёсткость варьировала в очень широких пределах: по медианному значению она была средней, нижняя квартиль Q_1 соответствовала мягкой воде, а верхняя Q_3 – очень жёсткой.

По величине минерализации разброс был также велик: от ультрапресных (менее 0,2 г/дм³) до повышенной солёности (более 10 г/дм³); при этом медиана соответствовала водам с относительно повышенной минерализацией (0,5-1 г/дм³). Медианное значение цветности составило 23,6 °Цв., что находится вблизи гигиенических нормативов для питьевых вод. Однако $Q_3 = 81$ °Цв. Указывает на то, что более 25% всех изученных водоёмов имели видимую на глаз (без спектрофотометрии) окраску, что согласно СанПиН 1.2.3685-21 является одним из индикаторов снижения качества воды водоёма [306].

Таблица 3 – Химический состав ряда уральских озёр

№ п/п	Показатели	n	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана	Q ₁	Q ₃
Общие показатели								
1	Водород. показатель, рН	54	6,06*	9,63*	8,13	8,19	7,40	8,13
2	Жесткость общ., °Ж	54	1,37	2006	73,7	6,81	3,13	21,9
Минерализация, мг/дм ³								
3	– сухой остаток	36	52	225600	12204	785	229	11173
4	– сумма ионов	54	123	228892	12473	848	269	4555
5	Цветность, °Цв.	32	0	591	65,9	23,6	14,5	81,0
6	Щёл-сть общ., моль/дм ³	54	1,0	47,0	8,01	5,59	2,30	11,14
7	Эл. пров. уд., мкСм/см	34	160	56420	9339	1373	399	16858
Главные ионы, мг/дм ³								
8	HCO ₃ ⁻	54	61,1	2615	449,1	332,3	140,2	613,4
9	CO ₃ ²⁻	54	0,01	3848	26,3	4,23	0,27	25,7
10	SO ₄ ²⁻	54	5,1	30498*	1417*	66,0	18,6	473,5*
11	Cl ⁻	54	0,6	144856*	6021*	74,8	13,0	1448*
12	Ca ²⁺	54	6,0	3175*	140,9	31,3	22,4	45,4
13	Mg ²⁺	54	3,8	22468*	812,1*	60,2*	15,4	219,6*
14	Na ⁺	54	1,5	68819*	3477*	134,9*	14,4	1162*
15	K ⁺	54	0,7	1418*	63,0*	7,2	3,3	15,8
Растворённые газы, мг/дм ³								
16	O ₂	13	3,17*	12,75	8,03	7,83	6,36	9,88
17	CO ₂	54	0,1	30	8,1	3,8	1,1	12,4
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество								
18	NH ₄ ⁺	54	0,00	157,0*	7,96*	0,34	0,05	2,95*
19	NO ₂ ⁻	46	0,00	3,80*	0,26*	0,05	0,01	0,31*
20	NO ₃ ⁻	54	0,00	547,9*	57,4*	0,52	0,23	2,38
21	Фосфаты	32	0,04	24,9*	3,18*	1,10*	0,35	3,1*
22	Окисляемость, мгО/дм ³	52	1,63	48,8	15,9	11,4	6,7	23,7
23	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	12	1,65	6,55*	3,48*	3,14*	2,19*	4,56*
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³ #								
24	Li ⁺	21	0,00	37,5*	1,81*	0,01	0,00	0,03
25	F ⁻	48	0,00	47,8*	3,27*	1,01*	0,26	2,19*
26	Si	44	0,2	31,2	4,7	1,6	0,80	4,3
27	Mn	40	0,000	0,620*	0,052*	0,016*	0,008	0,032*
28	Fe	41	0,003	4,36*	0,189*	0,061	0,028	0,117*
29	Co	31	0,000	0,240*	0,027*	0,000	0,000	0,029*
30	Ni	30	0,000	0,119*	0,018*	0,003	0,000	0,023*
31	Cu	31	0,000	0,170*	0,014*	0,007*	0,003*	0,015*
32	Zn	31	0,000	3,86*	0,150*	0,019*	0,007	0,027*
33	Sr ²⁺	51	0,033	2,82*	7,37*	0,474*	0,190	0,911*
34	Cd	31	0,000	1,10*	0,039*	0,002	0,000	0,005
35	Ba ²⁺	42	0,000	67,0*	2,73*	0,569	0,129	1,08*
36	Pb	29	0,000	0,087*	0,016*	0,000	0,000	0,024*

Примечание – * значение не соответствует ПДК_{вр.}; # здесь и далее микроэлементы в таблицах приводятся по рядке положения в периодической системе элементов.

Анализ соотношения главных ионов показывает, что преобладающими анионами были гидрокарбонаты и хлориды, а катионами – кальций и натрий. Их комбинации дали несколько доминирующих (в сумме – 61,1%) вариантов состава воды: C^{Ca}_{II} , C^{Na}_I и Cl^{Na}_{II} (см. Таблицу 4).

Таблица 4 – Классификация изученных уральских водоёмов по О. А. Алёкину

Классификация	Озёра (n=54)	Реки (n=29)	Водохранилища и пруды (n=13)
Класс:			
Гидрокарбонатный (С)	34 (63,0%)	26 (89,7%)	12 (92,3%)
Сульфатный (S)	2 (3,7%)	2 (6,9%)	1 (7,7%)
Хлоридный (Cl)	18 (33,3%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
Группа:			
Кальция (Ca)	18 (33,3%)	21 (72,4%)	9 (69,2%)
Магния (Mg)	9 (16,7%)	6 (20,7%)	3 (23,1%)
Натрия (Na)	27 (50,0%)	2 (6,9%)	1 (7,7%)
Тип			
I	16 (29,6%)	6 (20,7%)	1 (7,7%)
II	31 (57,4%)	21 (72,4%)	12 (92,3%)
III	7 (13,0%)	2 (6,9%)	– (0,0%)
Характеристика:			
C^{Ca}_I	3 (5,6%)	4 (13,8%)	– (0,0%)
C^{Ca}_{II}	13 (24,1%)	15 (51,7%)	8 (61,5%)
C^{Ca}_{III}	1 (1,9%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
C^{Mg}_I	5 (9,3%)	1 (3,4%)	1 (7,7%)
C^{Mg}_{II}	4 (7,4%)	4 (13,8%)	2 (15,4%)
C^{Na}_I	8 (14,8%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
C^{Na}_{II}	– (0,0%)	– (0,0%)	1 (7,7%)
S^{Ca}_{II}	1 (1,9%)	– (0,0%)	1 (7,7%)
S^{Ca}_{III}	– (0,0%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
S^{Mg}_{II}	– (0,0%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
S^{Na}_{II}	1 (1,9%)	– (0,0%)	– (0,0%)
Cl^{Na}_{II}	12 (22,2%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
Cl^{Na}_{III}	6 (11,1%)	– (0,0%)	– (0,0%)

Это также хорошо видно из Рисунка 7 и Таблицы 5, где присутствуют дополнительные типы смешанных вод по анионному и по катионному составу.

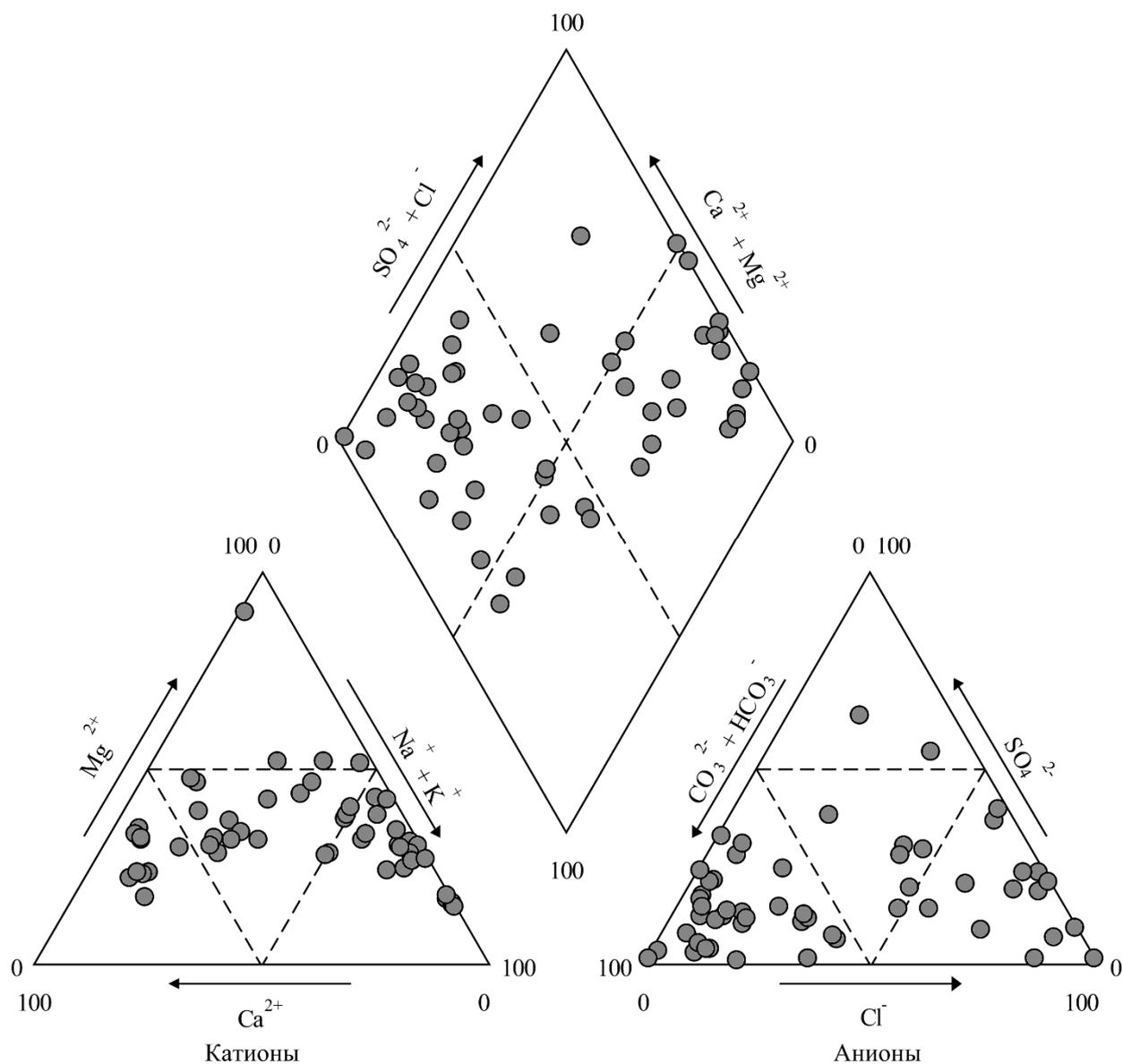


Рисунок 7 – Соотношение главных ионов (в % мг-экв.) в составе воды озёр Урала на диаграмме Пайпера

Медианные концентрации главных ионов находились обычно в пределах ПДК_{ВР}, за исключением Mg^{2+} и Na^+ , по которым превышения наблюдались в 57,4% и 50,0% озёр соответственно (Таблица 5). Реже всего не соответствовала нормативам концентрация Ca^{2+} (9,3%) и K^+ (14,8%).

Таблица 5 – Классификация изученных уральских водоёмов по У. Бэку

Классификация	Озёра (n=54)	Реки (n=29)	Водохранилища и пруды (n=13)
Фация:			
I	3 (5,6%)	7 (24,1%)	1 (7,7%)
II	19 (35,2%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
III	5 (9,3%)	– (0,0%)	– (0,0%)
IV	27 (50,0)	21 (72,4%)	12 (92,3%)
Тип воды:			
1	34 (63,0%)	28 (96,6%)	13 (100%)
2	30 (55,6%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
3	32 (59,3%)	21 (72,4%)	12 (92,3%)
4	22 (40,7%)	8 (27,6%)	1 (7,7%)
5	27 (50,0%)	21 (72,4%)	12 (92,3%)
6	2 (3,7%)	2 (6,9%)	1 (7,7%)
7	19 (35,2%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
8	– (0,0%)	– (0,0%)	– (0,0%)
9	6 (11,1%)	5 (17,2%)	– (0,0%)
Тип по катионам:			
Кальциевый	10 (18,5%)	13 (44,8%)	3 (23,1%)
Магниевый	4 (7,4%)	2 (6,9%)	1 (7,7%)
Натриевый	24 (44,4%)	1 (3,4%)	– (0,0%)
Смешанный	16 (29,6%)	13 (44,8%)	9 (69,2%)
Тип по анионам:			
Гидрокарбонатный	32 (59,3%)	21 (72,4%)	12 (92,3%)
Сульфатный	2 (3,7%)	2 (6,9%)	1 (7,7%)
Хлоридный	14 (25,9%)	– (0,0%)	– (0,0%)
Смешанный	6 (11,1%)	6 (20,7%)	– (0,0%)

По анионному составу озёра были весьма контрастны: преимущественно гидрокарбонатные или хлоридные, тогда как смешанный тип был редок (11,1%). Сульфатный отмечался лишь 2 раза (3,7%): в довольно разных по гидрохимии озёрах Тёмное и Чукчалы (Челябинская область), которые объединяет только высокая заболоченность. Известно, что повышенные концентрации сульфатов

воде могут иметь, как естественный, так и антропогенный характер (загрязнение промышленными сточными водами, содержащими серу выбросы металлургических и химических предприятий) [214, 372]. Поскольку вблизи данных озёр техногенная нагрузка отсутствовала, источником ионов SO_4^{2-} логично считать естественные гидрогеологические факторы (растворение гипса и т.п.) или, скорее, поступление сульфатов из гумуса [50, 366].

В катионном составе около трети (29,6%) озёр имели смешанный состав с преобладанием Ca или Na с K. Магниевого типа был редок, в нашей выборке таких озёр было 4 (7,4%), причём отчётливо магниевый тип отмечен только в 1 случае – в оз. Калкан (Башкортостан). Возможно, что среднемноголетняя доля ионов Mg^{2+} в данном водоёме несколько меньше, поскольку ранее при близком значении минерализации вода озера была гидрокарбонатной кальциево-магниевой, а соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ составляло 1,9 [2, 207], а не 6,1 как в нашем случае. Однако высокая концентрация магния закономерна: данный водоём имеет тектоническое происхождение и расположен в палеодолине р. Урал, в породах серпентинизированных дунитов [124, 294] – распространённых на Урале ультраосновных магматических пород, содержащих, относительно мало SiO_2 , но много – MgO [397].

Содержание растворённого кислорода было чаще удовлетворительным, только в 2 из 13 озёр его концентрация была менее 6 мг/дм³. Это озёра Маян и Куракли-Маян, расположенные на северо-западе Челябинской области, и относящиеся к группе озёр Синаро-Теченского междуречья [379]. В недавнем прошлом они представляли собой один водоём – оз. Маян, который за последние два века сильно обмелел и разделился на два: оз. Маян (площадь 12,7-15,1 км²) и Куракли-Маян (площадь 11,9-16,9 км²) – с непостоянной береговой линией и малой глубиной (максимальная – 2,5-3 м) [118]. Данные озёра были подробно изучены нами в 2017-2018 гг., когда был установлен факт высокого естественного органического загрязнения водоёмов [80, 118]. Малая глубина и сильный прогрев воды в летний период объясняют неблагоприятный газовый режим данных озёр. Однако важно отметить, что доходящие до критических для рыб значений

концентрации O_2 не являются лимитирующими для осуществления рыбохозяйственной деятельности: на обоих озёрах осуществляется товарное рыбоводство – ООО «НПФ “Сибирская тема”» (оз. Маян, объекты: карась, плотва, щука, пелядь) и КФК А.Р. Сергин (оз. Куракли-Маян, объекты: карась, судак) [80].

Концентрация соединений азота и фосфора указывает на наличие проблем с органическим загрязнением значительной части озёр. Как видно из Таблицы 8, доля озёр с превышениями концентрации ионов аммония, нитритов и нитратов составила, соответственно, 44,4%, 41,3% и 13,0%. Поскольку ион аммония является индикатором поступления «свежего» органического вещества, а нитрит-ион – недоокисленной до нитратов формы азота, следует заключить, что около 40% озёр не справляются с минерализацией органического вещества, что указывает на процессы эвтрофикации. Об этом же говорит содержание микроэлементов и ТМ: наиболее часто превышения ПДК_{ВР} регистрировались по меди (28 из 31 озёр или 90,3%), цинку (67,7%) и марганцу (67,5%). Все эти элементы являются важными микроэлементами и активно накапливаются водной биотой (см. Раздел 1.1). Данное обстоятельство обсуждается в разделе 2.2.5.

Наиболее редко в изученных озёрах наблюдались превышения норматива по концентрации кальция (9,3% водоёмов) и нитратов (13,0%). Чаще всего регистрировались превышения по БПК (83,3%) и меди (90,3%). Также в более чем половине случаев имели место превышения по магнию, фосфатам, фтору, марганцу, цинку и стронцию.

Таким образом, в целом, следует констатировать высокую неоднородность вод озёр по химическому составу, что согласуется с данными Л.Е. Черняевой [379]. Высокая доля (50%) минерализованных водоёмов с хлоридно-натриевым типом воды препятствует их рыбохозяйственному использованию. Однако в остальных озёрах обычно наблюдается благоприятный газовый режим, высокое содержание органического вещества и микроэлементов при низкой концентрации элементов-ксенобиотиков, что создаёт предпосылки для товарного рыбоводства.

2.2.1.2 Химический состав и качество воды рек

Аналогичный озёрам анализ был проведён для 29 изученных нами рек. Подробные данные по их химическому составу представлены в Приложении Г (таблицы Г.2 и Г.3). Как видно из обобщающей Таблицы 6, реакция водной среды варьировала от кислой до щелочной, но большинство рек удовлетворяло требованиям норматива.

Самая кислая реакция ($\text{pH}=4,37$) была зарегистрирована р. Сак-Элга после впадения Рыжего ручья с водами, дренирующими пиритсодержащие хвостохранилища Карабашского металлургического комбината. Это место долгое время оставалось одним из самых загрязнённых на планете, и несколько улучшить ситуацию позволили недавние масштабные исследовательские и проектно-конструкторские работы, в которых мы принимали участие [233], и которые закончились в 2018-2019 гг. строительством обводного канала, дамбы и барьерной гидроботанической площадки. Самая щелочная реакция среды ($\text{pH}=8,93$) наблюдалась в воде р. Кабанка в заболоченном верховье Южноуральского водохранилища.

В отличие от озёр, минерализация рек изменялась в меньшем диапазоне; это же можно сказать о цветности и щёлочности. В анионном составе отчётливо преобладал гидрокарбонат-ион (в 26 из 29 изученных рек или в 89,7%), в катионном – кальций (72,4%), и в 51,7% воды рек относились к гидрокарбонатным кальциевым II типа – $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$. Такой результат является закономерным, поскольку гидрокарбонатно-кальциевый состав воды рек свойственен не только территории Урала и Зауралья [15], но 83% территории СССР [335].

Вместе с тем, как можно видеть из Рисунка 8, значительная часть проб оказалась в центральном треугольнике смешанного состава на диаграмме Пайпера в части катионного состава, что указывает на присутствие ионов Mg^{2+} , K^{+} и Na^{+} в заметной доле.

Таблица 6 – Химический состав ряда уральских рек

№ п/п	Показатели	n	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана	Q ₁	Q ₃
Общие показатели								
1	Водород. показатель, рН	29	4,37*	8,93*	7,37	7,65	7,00	8,03
2	Жесткость общ., °Ж	29	0,43	9,42	4,72	4,23	3,26	6,24
3	Минерализация, мг/дм ³ – сухой остаток	17	115	1760	399,2	272,0	193,5	499,5
4	– сумма ионов	29	47	2176	476,4	357,0	276,5	573,5
5	Цветность, °Цв.	19	4,5	258	53,3	25,4	14,8	57,5
6	Щёлочность общая, моль/дм ³	29	0,00	10,26	3,61	3,28	1,94	4,99
7	Эл. провод. удел., мкСм/см	13	53	1197	487	385	281	736
Главные ионы, мг/дм ³								
8	HCO ₃ ⁻	29	0,00	626,1	209,3	200,1	118,4	266,5
9	CO ₃ ²⁻	29	0,00	15,4	1,86	0,41	0,10	1,56
10	SO ₄ ²⁻	29	1,6	337,6*	84,9	71,6	27,6	98,2
11	Cl ⁻	29	0,1	516,8*	44,0	14,3	7,1	37,3
12	Ca ²⁺	29	7,9	103,2	49,7	50,3	35,5	57,8
13	Mg ²⁺	29	0,5	91,4	26,6	17,4	11,8	40,2
14	Na ⁺	29	0,8	509,3*	47,0	13,7	6,7	60,7
15	K ⁺	29	0,2	14,0	3,6	2,5	1,6	4,3
Растворённые газы, мг/дм ³								
16	O ₂	11	4,17*	12,08	8,48	7,61	6,90	10,17
17	CO ₂	29	0,0	36,0	13,1	9,7	2,7	23,6
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество								
18	NH ₄ ⁺	29	0,00	2,18*	0,36	0,14	0,06	0,40
19	NO ₂ ⁻	29	0,00	5,57*	1,01*	0,53*	0,09	1,87*
20	NO ₃ ⁻	29	0,21	24,1	3,35	1,43	0,87	2,55
21	Фосфаты	25	0,00	4,65*	0,74*	0,27	0,13	0,91*
22	Окисляемость, мГО/дм ³	28	1,26	18,4	6,20	5,57	2,90	7,87
23	БПК ₅ , мГО ₂ /дм ³	12	1,47	5,35*	3,48*	3,56*	2,25*	4,72*
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³ #								
24	Li ⁺	8	0,004	0,107*	0,041	0,024	0,010	0,085*
25	F ⁻	26	0,013	6,18*	0,81*	0,23	0,10	1,09*
26	Si	20	0,46	14,7	4,52	3,86	1,68	6,16
27	Mn	25	0,000	1,68*	0,114*	0,016*	0,010	0,050*
28	Fe	27	0,020	2,89*	0,283*	0,062	0,040	0,125*
29	Co	23	0,000	0,317*	0,041*	0,017*	0,000	0,043*
30	Ni	23	0,000	0,130*	0,037*	0,034*	0,011*	0,054*
31	Cu	24	0,000	0,847*	0,043*	0,007*	0,003*	0,012*
32	Zn	24	0,002	78,0*	3,60*	0,060*	0,017*	0,107*
33	Sr ²⁺	28	0,000	4,60*	0,457*	0,255	0,165	0,431*
34	Cd	22	0,000	3,80*	0,1769*	0,0030	0,0011	0,0051*
35	Ba ²⁺	27	0,000	2,11*	0,388	0,169	0,095	0,340
36	Pb	23	0,000	0,133*	0,038*	0,013*	0,000	0,083*

Примечание – * значение не соответствует ПДК_{ВР}.

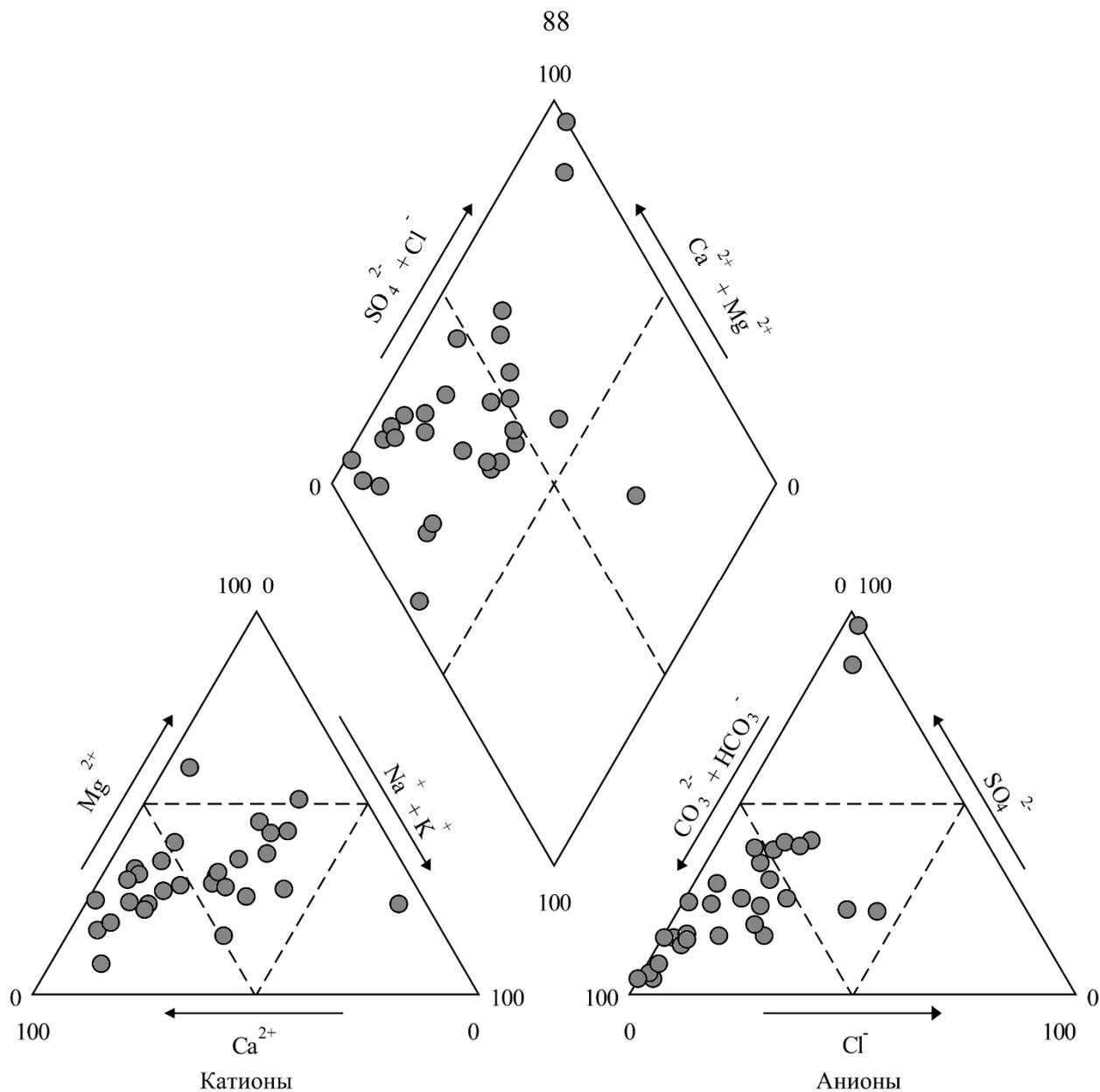


Рисунок 8 – Соотношение главных ионов (в % мг-экв.) в составе воды рек Урала на диаграмме Пайпера

К натриевому типу относилась только одна проба – р. Чумляк, анионный состав которой был смешанным с небольшим преобладанием хлоридов (сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридный натриевый). Вероятно, в некоторые годы и/или периоды при сохранении натриевого типа, в ней немного преобладает гидрокарбонат-ион [248]. Высокая доля сульфатов имеет частично антропогенный характер, поскольку река протекает по сильно трансформированному карьерами и сельскохозяйственными ирригационными сооружениями ландшафту [382]. Сульфатные воды были отмечены в двух случаях, оба – в уже отмеченной выше

реки Сак-Элга на участках как до загрязнения, так и на относительно чистом. Согласно классификации Бэка все изученные реки принадлежали к гидрохимической фации I, что соответствует левому и верхнему частям результирующего поля диаграммы Пайпера. Единственным исключением была та же р. Чумляк, относящаяся к фации II.

Из Рисунка 8 видно, что в треугольниках Ферре как катионного, так и анионного состава, точки проб были в основном сгруппированы вдоль линий, указывающих на существование трендов изменения гидрохимического состава уральских рек на территории их протекания. В монографии А. Хаунслоу (1995) [536] приведены графические примеры для наиболее важных в гидрогеологии процессов растворения, осаждения и ионного обмена при взаимодействии воды с минералами. Ранее с её помощью мы идентифицировали в качестве ведущих гидрогеохимических процессов формирования подземных вод в Челябинске и его окрестностях растворение минералов кальцит-доломитового ряда осадочных пород и растворение и ионный обмен полевых шпатов в составе гранитов с кальцитом [79, 219]. В данном случае тренды указали на другой процесс – растворение кальцита (известкового шпата). Учитывая, что это один из самых распространённых минералов в земной коре [21], полученные данные являются ожидаемыми. Важно отметить, что в отличие от озёр, по главным ионам в реках почти не наблюдалось превышений ПДК_{вр}. Исключение составили 7 рек с превышениями по сульфатам (24,1%) и столько же с превышением по Mg.

Содержание растворённого O₂ в реках было преимущественно высоким. Более проблематичной была ситуация с биогенным и органическим веществом: 75,9% проб имели превышения по нитритам и 83,3% – по БПК. Это говорит о том, что уральские реки в значительной степени не справляются с минерализацией поступающего с территорий водосбора органическим веществом.

По содержанию микроэлементов и ТМ реки были в целом похожи на озёра, но с некоторой спецификой. Почти повсеместно наблюдалось превышение ПДК по Cu, Ni, Zn, часто – по Mn и Co. Эти элементы маркируют два основных источника: органическое вещество (Mn, Zn, Cu) и почвенную составляющую, включающую распространённые элементы кор выветривания Уральских гор (Ni,

Co, Cu). Далее будет показано, что эти паттерны являются не только характерными для воды рек, но и для донных отложений всех уральских водоёмов. При анализе корреляций концентраций металлов также часто выделялся паттерн халькофильных элементов Zn–Cd–Pb. Он известен тем, что часто маркирует автотранспортный источник загрязнения природных сред. Эти элементы в высоких концентрациях присутствуют в почвах автотранспортных предприятий [210], вдоль автомагистралей и рассматриваются как именно как автотранспортные («road traffic metals») [553]. Данная ассоциация металлов хорошо известна и для водных систем [459], а также обнаруживалась нами ранее в Магнитогорском водохранилище [226].

Поскольку для выявления паттернов, или ассоциаций элементов больше подходят не парные корреляции, а основанные на них многомерные методы, последние были применены к данным по содержанию ТМ в 8 реках Свердловской области, изученных нами недавно [510, 511]. В результате была получена кластерная тепловая карта (Рисунок 9) – особый тип графика, который совмещает кластерный анализ с цветовой индикацией наблюдений [712]. Поскольку такие карты пока широко применяются только в генетических работах, рассмотрим его подробнее.

В ходе кластеризации строк матрицы данных, которыми в нашем случае были реки, производится их группировка по показателям химического состава, что позволяет обнаружить наиболее сходные водоёмы. Поскольку в качестве показателя сходства использовалась корреляция Спирмена, сходство водоёмов обеспечивается не абсолютными значениями концентраций показателей, а их соотношением, что обычно лучше подходит для задач классификации [669]. Одновременно проводится кластеризация столбцов матрицы данных – атрибутов, которыми в нашем случае выступали микроэлементы и ТМ. В результате такого анализа выделяются группы близких показателей, сходным образом изменяющихся в реках. При этом близость показателей обеспечивается их вовлечением в одни и те же внутриводоёмные процессы или действием одинаковых внешних факторов.

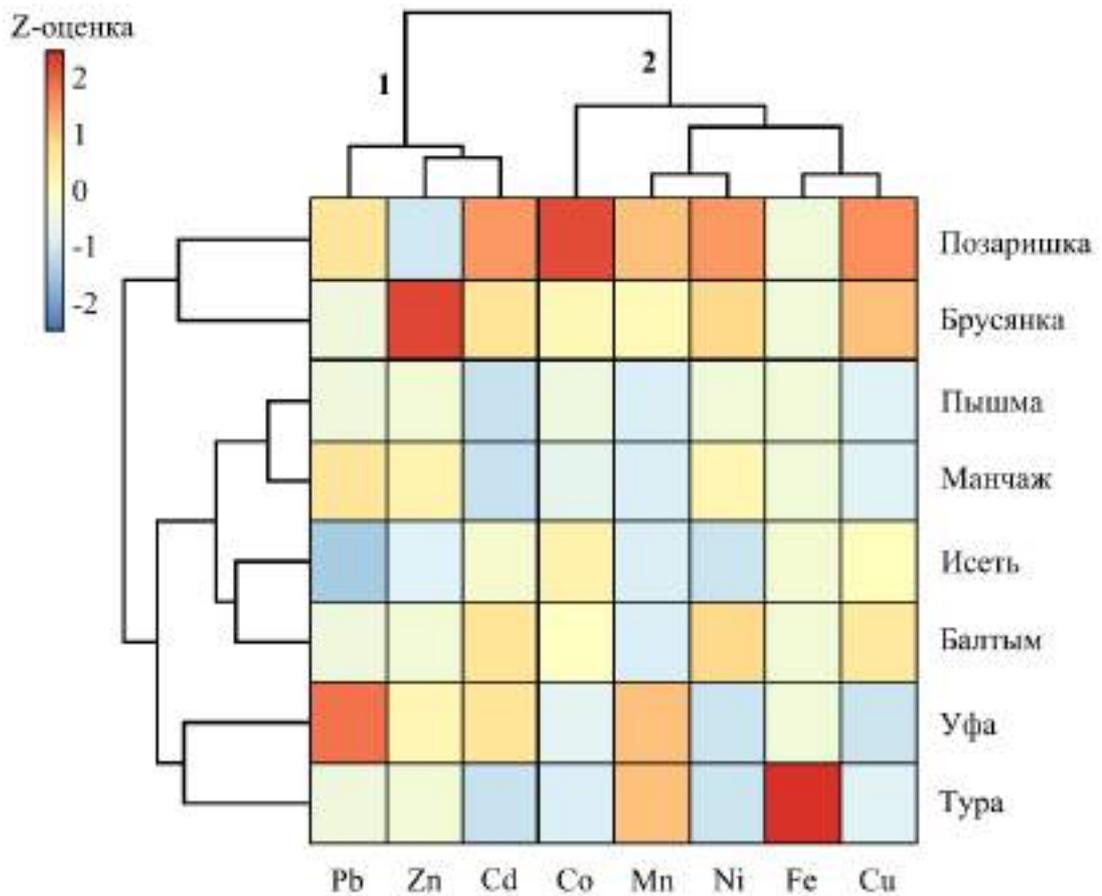


Рисунок 9 – Кластерная тепловая карта микроэлементного состава воды в реках Свердловской области

В ходе построения тепловой кластерной карты алгоритм переставляет ячейки водоёмов в результирующем поле таким образом, чтобы совместить кластеризацию строк и столбцов, т.е. проводит двойную кластеризацию. Далее проводится процедура статистической стандартизации: из величины каждого показателя вычитается его среднее по всем рекам значение, а результат делится на величину стандартного отклонения (сигму). В результате получается стандартная Z -оценка, которая может отклоняться от нуля в область отрицательных значений (показатель в данном водоёме меньше среднего значения), что обозначается на рисунке синим цветом, или в область положительных значений (показатель в водоёме выше среднего значения), что обычно маркируется красным цветом. При этом интенсивность окраски делается пропорциональной величине отклонения. Так, например, величина $Z=3$, укажет на то, что концентрация показателя в данном водоёме отличается на 3 стандартных отклонения от среднего в большую сторону. Таким образом, в целом получается высокоинформативный график,

позволяющий интерпретировать группировки водоёмов, показателей, водоёмов и их относительное положение в массиве данных.

Как видно из Рисунка 9, в качестве первого кластера выделился именно автотранспортный паттерн элементов Zn–Cd–Pb. Цвет ячеек показывает, что наиболее высокая концентрация автотранспортного загрязнения наблюдалась в реках Уфа и Брусянка, а наименьшая – в реке Исеть. Второй паттерн металлов (кластер 2) является преимущественно природным геохимическим и включает элементы кор выветривания уральских гипербазитов (Ni, Co, Cu), а также Fe и Mn – микронутриенты, концентрация которых в воде часто связана с деструкцией органического вещества [603]. Максимальные концентрации элементов этой ассоциации отмечены в реках Позаришка и Брусянка.

В целом, по уровням загрязнения тяжёлыми металлами различного генеза все изученные реки Свердловской области разделились на три кластера: 1) с максимальным загрязнением – Позаришка и Брусянка, 2) с промежуточным уровнем – Уфа и Тура, и 3) с наименьшим уровнем загрязнения – Пышма, Манчаж, Исеть и Балтым.

Заканчивая раздел, отметим, что химический состав уральских рек, в целом, был достаточно благоприятным с точки зрения соответствия ПДК_{вр}. В отличие от озёр не было отмечено ни одного случая такого состава воды, который бы лимитировал жизнь рыб: во всех изученных реках, в водах всех типов рыба водилась. Таким образом, главные проблемы рыбохозяйственного использования рек находятся не в плоскости гидрохимии и экотоксикологии, а в части сложности практической организации такой деятельности на реках. В первую очередь это связано с их большой протяжённостью и принадлежностью сразу нескольким административным единицам или даже государствам. Данное обстоятельство существенно ограничивает рыбохозяйственное использование рек, делая практически неосуществимым пастбищное рыбоводство и аквакультуру – наиболее экономически эффективные формы пользования, и не влияя лишь на рекреационное рыболовство. Намного более перспективными в этом отношении являются водохранилища, изучению которых на Урале мы уделили особое внимание.

2.2.1.3 Химический состав и качество воды водохранилищ и прудов

Исследования водохранилищ имели многолетний и комплексный характер. С 2001 по 2005 гг. был проведён основной объём исследовательских работ по водохранилищам-охладителям ГРЭС Челябинской области – Южноуральского и Троицкого, а с 2006 по 2010 – водохранилищ, находящихся в зоне действия крупных металлургических предприятий – Магнитогорского металлургического комбината (Магнитогорское водохранилище) и Карабашского медеплавильного комбината (Аргазинское водохранилище). На протяжении двух десятилетий (2001, 2003-2004, 2007-2008, 2021 гг.) проводились исследования на Шершнёвском водохранилище – источнике питьевого водоснабжения г. Челябинска. Результаты этих исследований подробно изложены в нашей монографии [393]. Помимо них в данном разделе обобщены сведения по другим объектам: Катенинскому водохранилищу (Челябинская область), мониторинг качества воды в котором осуществлялся на протяжении нескольких месяцев в год наполнения (2015 г.), а также 4 прудов Челябинской области и пруда Косулино Курганской области (см. Приложение Г).

Из обобщающей Таблицы 7 видно, что минерализация в водохранилищах и прудах варьировала от малой (ультрапресная вода Долгобродского водохранилища, 52 мг/дм^3) до повышенной (Катенинское водохранилище на р. Караталы-Аят, 757 мг/дм^3) и высокой (пруд Новостройка, 1049 мг/дм^3). В первых двух случаях наблюдаемая минерализация является естественной природной, тогда как пруд Новостройка испытывает влияние Магнитогорского металлургического комбината (ММК). Он образован на р. Сухая речка в 5 км к востоку от левобережной окраины г. Магнитогорска. Это единственный искусственный водоём с сульфатным типом воды, причём доля сульфатов составляет около половины суммы всех ионов и в 5 раз превышает ПДК_{вр}. Тем не менее рыба в данном водоёме имеется (окунь, плотва, судак, щука, карп, ротан) в достаточном для любительского лова количестве. В остальных изученных водохранилищах и прудах ведущим анионом был гидрокарбонат-ион.

Таблица 7 – Химический состав уральских водохранилищ и прудов

№ п/п	Показатели	n	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана	Q ₁	Q ₃
Общие показатели								
1	Водород. показатель, рН	13	6,38	8,62*	7,43	7,48	6,73	8,00
2	Жесткость общ., °Ж	13	0,57	11,12	4,36	4,13	3,09	5,41
3	Минерализация, мг/дм ³ – сухой остаток	4	105	500	273	243	134	441
4	– сумма ионов	13	52	1049	428	407	276	565
5	Цветность, °Цв.	4	41,0	87,4	61,3	58,9	44,6	81,1
6	Щёлочность общая, моль/дм ³	13	0,53	5,80	3,16	3,29	2,34	4,26
7	Эл. провод. удел., мкСм/см	3	429	927	647	584	429	927
Главные ионы, мг/дм ³								
8	HCO ₃ ⁻	13	21,5	352,9	188,9	195,3	134,0	245,5
9	CO ₃ ²⁻	13	0,00	8,60	1,32	0,35	0,05	1,60
10	SO ₄ ²⁻	13	15,7	520,6*	94,5	49,9	31,7	108,7*
11	Cl ⁻	13	0,6	72,3	25,4	17,8	6,9	42,0
12	Ca ²⁺	13	7,6	163,6	49,9	42,6	31,2	59,2
13	Mg ²⁺	13	2,3	36,6	22,8	24,7	18,6	29,8
14	Na ⁺	13	1,6	101,6	34,4	28,0	7,2	49,2
15	K ⁺	13	1,0	8,9	4,3	3,8	2,4	6,4
Растворённые газы, мг/дм ³								
16	O ₂	9	5,66*	10,40	7,74	7,66	6,92	8,43
17	CO ₂	13	1,2	30,0	15,4	14,1	4,7	30,0
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество								
18	NH ₄ ⁺	13	0,00	0,43	0,15	0,08	0,02	0,31
19	NO ₂ ⁻	13	0,024	0,956*	0,226*	0,092*	0,035	0,344*
20	NO ₃ ⁻	13	0,02	3,89	1,16	0,70	0,49	1,62
21	Фосфаты	13	0,02	3,24*	0,99*	0,42	0,29	1,78*
22	Окисляемость, мгО/дм ³	11	3,28	30,14	9,54	8,05	5,23	9,87
23	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	6	3,24*	5,40*	3,86*	3,60*	3,31*	4,32*
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³								
24	Li ⁺	8	0,000	0,060	0,025*	0,018*	0,007	0,050*
25	F ⁻	12	0,13	5,68*	1,10	0,62	0,31	0,97*
26	Si	5	1,00	10,96	4,37	2,60	1,35	8,28
27	Mn	13	0,013*	0,070*	0,039*	0,041*	0,032*	0,049*
28	Fe	13	0,038	1,42*	0,331*	0,183*	0,082	0,405*
29	Co	13	0,000	0,015*	0,004	0,003	0,000	0,006
30	Ni	13	0,000	0,053*	0,016*	0,009	0,002	0,033*
31	Cu	13	0,002*	0,034*	0,017*	0,016*	0,006*	0,025*
32	Zn	13	0,011*	0,182*	0,048*	0,029*	0,017*	0,065*
33	Sr ²⁺	12	0,042	1,54*	0,353	0,270	0,131	0,387
34	Cd	12	0,000	0,017*	0,0026	0,0009	0,0000	0,0030
35	Ba ²⁺	12	0,000	0,570	0,136	0,069	0,042	0,162
36	Pb	12	0,000	0,059*	0,013*	0,003	0,000	0,025*

Примечание – * значение не соответствует ПДК_{ВР}

Из катионов преобладали ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , с небольшим перевесом доли кальция, что обусловило смешанный тип воды по Бэкку или $\text{C}^{\text{Ca}}_{\text{II}}$ (8 водоёмов или 61,5% водоёмов) и $\text{C}^{\text{Mg}}_{\text{II}}$ (15,4%) по Алёкину. Следует отметить, что в отличие от озёр и рек, хлоридный класс воды не был встречен нами ни разу, группа натрия – только 1 раз (Катенинское водохранилище), тип III – также ни разу.

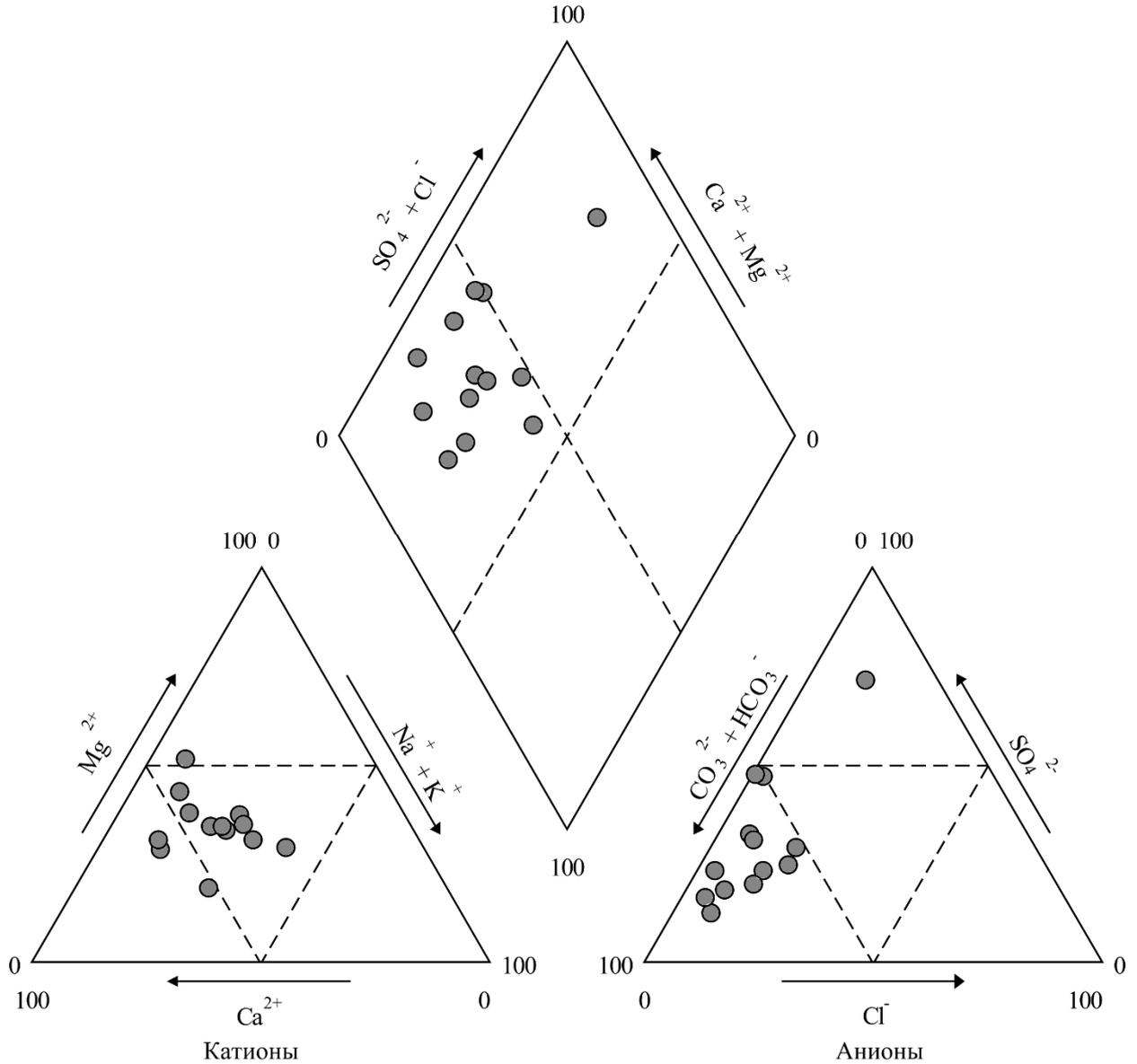


Рисунок 10 – Соотношение главных ионов (в % мг-экв.) в составе воды уральских водохранилищ и прудов на диаграмме Пайпера

Из Рисунка 10 видно, что в треугольниках Ферре как анионного, так и катионного составов, точки водоёмов образовали тренды, которые интерпретируются как процессы, включающие реакции растворения и ионного

обмена альбита и доломита [536]. Альбит, или белый натриевый полевой шпат ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – один из самых распространённых породообразующих минералов. Это алюмосиликат группы плагиоклазов, имеющих магматическое происхождение и входящий в состав уральских гранитов [305]. Доломит – минерал из класса карбонатов: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Также как и кальцит чаще всего имеет осадочное происхождение [21, 329]. Наряду с доломитизированными известняками, он представлен практически во всех структурных геологических ярусах Урала [280]. Являясь прочным строительным материалом и обладая огнеупорными свойствами, разрабатывается в 15 месторождениях Урала [329]. Таким образом, участие данных широко распространённых минералов в формировании химического состава уральских водохранилищ является закономерным. За исключением Катенинского водохранилища все водоёмы попали в гидрхимическую фацию IV (левое поле результирующего ромба на Рисунке 10), что соответствует водам с временной (устранимой) жёсткостью. Это указывает на высокую однородность и сходство искусственных уральских водоёмов по химическому составу воды.

Содержание растворённого кислорода в рассматриваемых водоёмах было удовлетворительным. Исключением стало Магнитогорское водохранилище, в котором в 2006 г. этот показатель изменялся от 4,03 до 7,28 и составил в среднем $5,66 \text{ мг/дм}^3$, что ниже норматива. При этом самые малые концентрации наблюдались в системе дамб верхней части водохранилища (Заводский пруд), принимающий разогретые воды Магнитогорского металлургического комбината. Собственно, система дамб и создавалась в своё время для обеспечения возможности охлаждения вод, разогреваемых в технологических циклах предприятия. Поэтому ситуация с кислородом на данном водном объекте объяснима. Следует отметить, что низкие концентрации кислорода отмечались нами и в водоёмах-охладителях ГРЭС. Так, в Южноуральском водохранилище в августе 2001 г. регистрировалось минимальное значение 5,65, а в июне 2002 – $5,98 \text{ мг/дм}^3$. В Троицком водохранилище в августе 2003 г. отмечали 5,60, а в июле 2004 – $5,72 \text{ мг/дм}^3$. Можно заключить, что в водохранилищах, принимающих

разогретые воды, в летние месяцы концентрация кислорода падает в некоторых участках до критических для рыб величин. Однако на других участках она вполне достаточна, а в зимнее время ситуация не ухудшается, поскольку полного замерзания водоёмов не происходит, опять-таки в результате поступления разогретых вод. Таким образом, в целом поддерживается баланс, необходимый для жизни рыб, и более того, в разогретых водах происходит интенсификация роста планктонных организмов – пищи для рыб, а также ускоряются темпы роста самой рыбы. И на Южноуральском и на Троицком водохранилищах функционируют тепловодные рыбоводные хозяйства, в которых рыба выращивается в аквакультуре – в садках, а на Магнитогорском водохранилище осуществляется товарное рыболовство [393].

По биогенному и органическому веществу ситуация в водохранилищах и прудах была неблагоприятной. Как видно из Таблицы 7, наблюдалось превышение норматива по нитритам – соединениям азота, не успевших полностью окислиться до нитратов. Эта ситуация обсуждалась нами ранее, особенно для водохранилищ ГРЭС [393]. Большой приток органического вещества, преимущественного автохтонного происхождения, приводит к тому, что при его разложении аммонийный азот не успевает полностью окислиться и присутствует в воде в форме нитритов – токсичных и мутагенных соединений (см. Раздел 1.1 выше).

По микроэлементам и ТМ ситуация в искусственных уральских водоёмах была ожидаемо неблагоприятной. Как и в случае озёр и рек, она обусловлена высоким геохимическим фоном, и в своей основе имеет естественную природу. Вместе с тем, примерно в половине случаев её можно объяснить и техногенным фактором – это касается водоёмов, расположенных в ближайшей зоне влияния промышленных предприятий. Во-первых, это водохранилища-охладители ГРЭС, длительное время работавшие исключительно на высокочольных углях Экибастузского месторождения (Троицкая ГРЭС) и Челябинского месторождения (Южноуральская ГРЭС). Во-вторых, это Магнитогорское водохранилище и пруд Новостройка, испытывающие загрязнение в результате деятельности Магнитогорского металлургического предприятия, а также

Аргазинское водохранилище и Богородский пруд, находящиеся в зоне влияния Карабашского металлургического комбината. Следует также отметить, что Шершнёвское водохранилище примыкает к г. Челябинск, а Магнитогорское – делит второй по численности город Челябинской области на 2 части, а потому испытывают также антропогенную нагрузку, не связанную с деятельностью предприятий: со сточными водами в них поступают моющие вещества, автотранспортные загрязнители и другие загрязнители.

Долгобродское водохранилище, находящееся вдали от крупных промышленных предприятий и городов, в настоящее время можно считать относительно благополучным. Однако, в ходе проводившихся нами исследований, когда были обнаружены высокие концентрации ТМ металлургического паттерна элементов в донных отложениях (см. Раздел 2.2.2), удалось найти исторические сведения о загрязнении затопленной под водохранилище территории в прошлом [393]. Таким образом, в настоящее время на Урале сложно найти территории, свободные от повышенных концентраций ТМ вызванных действием природных и/или техногенных факторов.

2.2.1.4 Сравнительная оценка качества воды в уральских водоёмах и водотоках по гидрохимическим показателям и превышениям ПДК_{ВР}

Для обобщения данных по гидрохимии озёр, рек и водохранилищ и выделения наиболее характерных черт водоёмов разных типов была построена тепловая карта (Рисунок 11).

Из неё видно, что все гидрохимические показатели разделились на 2 кластера, которые обозначены как 1 и 2. В кластер 1 вошли преимущественно общие показатели и главные ионы. Видно, что внутри него сильно коррелировали показатели общего солесодержания (минерализация, сухой остаток, электропроводность, жёсткость), карбонатной системы (щёлочность, гидрокарбонаты, рН), хлорида натрия (Na, Cl). Таким образом, в кластер 1 вошли показатели, определяющие природный тип воды в водоёме; эта ситуация обсуждается в разделе 2.2.5.

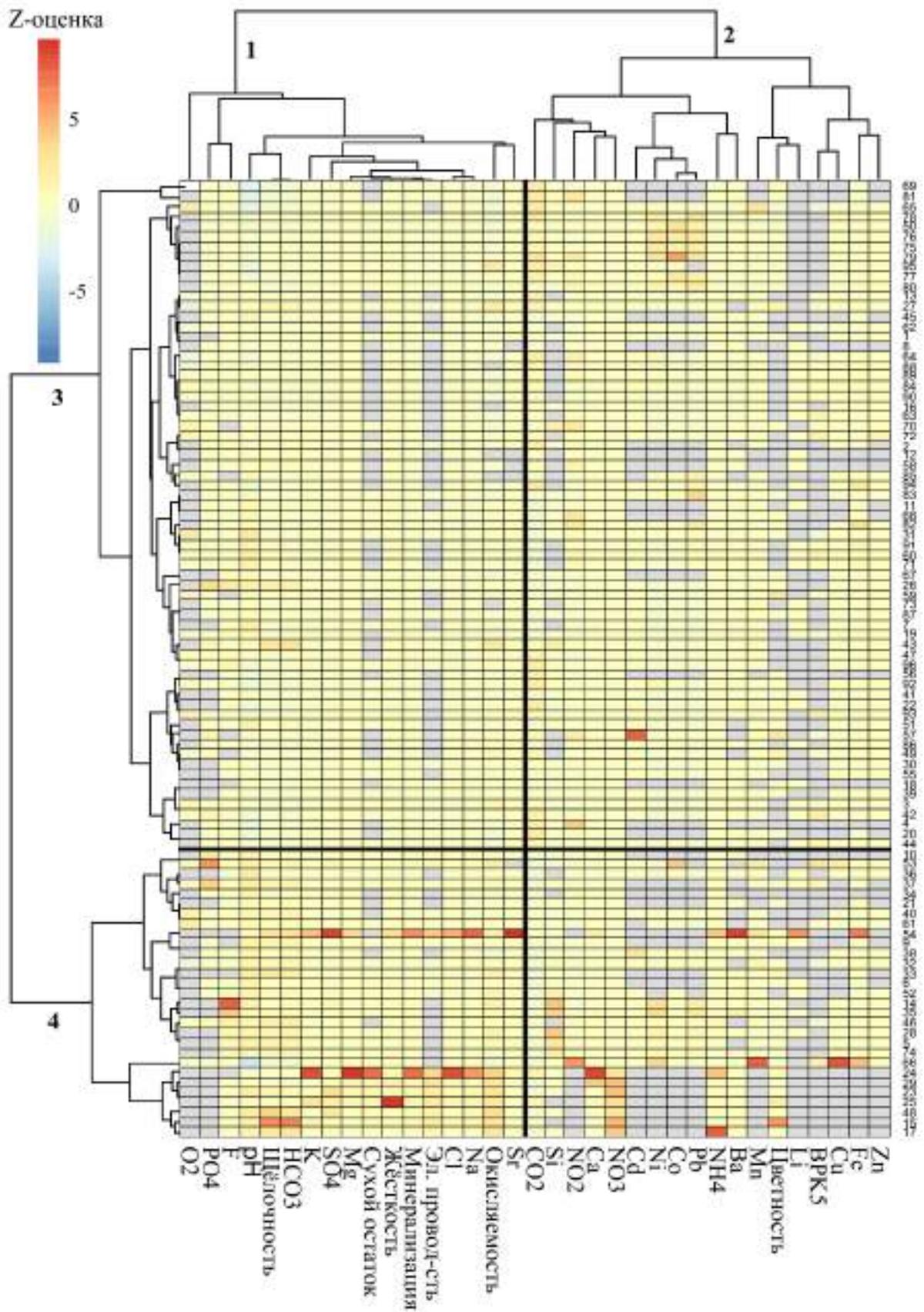


Рисунок 11 – Кластерная тепловая карта химического состава воды в озёрах (№№ 1–54), реках (№№ 55–83) и водохранилищах (№№ 84–96) Урала. Серые ячейки – нет данных.

Во второй кластер показателей вошло большинство микроэлементов и ТМ, а также все 3 показателя минерального азота (аммоний, нитриты, нитраты), БПК₅ и цветность. Данный паттерн показателей следует интерпретировать как биогенное вещество. То, что в него попали такие явные элементы-ксенобиотики как Рb и Cd является закономерным, поскольку, как было показано в разделе 1.1, рассеянные элементы находятся в воде чаще не в свободном состоянии, а в сорбированном на органическом веществе и микрочастицах, а также в составе планктона. Связь цветности воды с ионами Mn и Fe также объяснима и даже является классической в гидрохимии (см. Раздел 1.1).

Кластеры водоёмов, которые удалось выявить в ходе рассматриваемого подхода, хорошо интерпретируются. В нижней части (кластер 4) находятся высокоминерализованные озёра, в верхней части (кластер 3) – реки, водохранилища и озёра с малой и средней минерализацией. Самой высокой минерализацией и обусловившими её ионами кластера 1 являются озёра №№ 24 и 54 Приложения В, соответственно: оз. Кулат (другое название – Солёный Кулат) Челябинской области (минерализация 228,9 г/дм³) и оз. Шамеля (народное название – «Сульфатное») Курганской области (194,6 г/дм³). Их гидрохимическая характеристика дана нами в статье [146]. Вода этих водоёмов близка к пределу растворения солей в воде при обычных температурах и представляет собой рассол – рапу. Из кластера неминерализованных водоёмов отдельными значениями выделялись только две реки: Атлян (№ 57) – высокой концентрацией кадмия и Позаришка (№ 79) – высокой концентрацией кобальта.

Таким образом, проведённый анализ позволил обобщить полученные гидрохимические данные, но не помог выявить какие-либо закономерности, интересные с точки зрения рыбохозяйственного использования водоёмов. По сути, удалось лишь выявить отчётливую группу показателей минерализованных водоёмов (кластер 1) и группу самих этих водоёмов (кластер 4). Поэтому в следующем анализе мы пошли по пути поиска именно проблемных с точки зрения рыбоводства водоёмов и показателей. Для этого по каждому показателю было посчитано количество водоёмов с превышениями ПДК_{вр}, причём отдельно для озёр, рек и водохранилищ, а далее посчитана доля (в %) водоёмов с превышающими нормативы значениями. Эти данные представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – Сравнительная характеристика водоёмов трёх типов по доле объектов, не удовлетворяющих нормативу для рыбохозяйственных водоёмов (ПДК_{ВР})

Показатель	Озёра		Реки		Водохранилища, пруды		Всего		Значимость различий	
	<i>n / N</i>	%	<i>n / N</i>	%	<i>n / N</i>	%	<i>n / N</i>	%	$\chi^2_{(1)}$	<i>p</i>
Общие показатели										
pH	24/54	44,4	7/29	24,1	2/13	15,4	33/96	34,4	5,85	0,049*
Главные ионы										
SO ₄ ²⁻	24/54	44,4	7/29	24,1	4/13	30,8	35/96	36,5	3,57	0,170
Cl ⁻	19/54	35,2	1/29	3,4	0/13	0,0	20/96	20,8	15,48	<0,001***
Ca ²⁺	5/54	9,3	0/29	0,0	0/13	0,0	5/96	5,2	4,10	0,161
Mg ²⁺	31/54	57,4	7/29	24,1	0/13	0,0	38/96	39,6	18,58	<0,001***
Na ⁺	27/54	50,0	1/29	3,4	0/13	0,0	28/96	29,2	25,98	<0,001***
K ⁺	8/54	14,8	0/29	0,0	0/13	0,0	8/96	8,3	6,79	0,034*
Растворённые газы										
O ₂	2/13	15,4	1/11	9,1	1/9	11,1	4/33	12,1	0,23	>0,999
Биогенное и органическое вещество										
NH ₄ ⁺	24/54	44,4	4/29	13,8	0/13	0,0	28/96	29,2	14,77	<0,001***
NO ₂ ⁻	19/46	41,3	22/29	75,9	8/13	61,5	49/88	55,7	8,82	0,011*
NO ₃ ⁻	7/54	13,0	0/29	0,0	0/13	0,0	7/96	7,3	5,87	0,059?
PO ₄ ³⁻	32/20	62,5	7/25	28,0	5/13	38,5	32/70	45,7	6,72	0,036*
БПК ₅	10/12	83,3	10/12	83,3	6/5	100,0	26/30	86,7	1,15	0,654
Микроэлементы и тяжелые металлы										
Li ⁺	3/21	14,3	2/8	25,0	0/8	0,0	5/37	13,5	2,16	0,369
F ⁻	29/48	60,4	8/26	30,8	4/12	33,3	41/86	47,7	7,09	0,029*
Mn	27/40	67,5	18/25	72,0	13/13	100,0	58/78	74,4	5,54	0,064?
Fe	11/41	26,8	8/27	29,6	9/13	69,2	28/81	34,6	8,28	0,017*
Co	13/31	41,9	12/23	52,2	2/13	15,4	27/67	40,3	4,74	0,101
Ni	11/30	36,7	19/23	82,6	6/13	46,2	36/66	54,5	11,54	0,003**
Cu	28/31	90,3	21/24	87,5	13/13	100,0	62/68	91,2	1,69	0,482
Zn	21/31	67,7	20/24	83,3	13/13	100,0	54/68	79,4	6,18	0,053?
Sr ²⁺	28/51	54,9	8/28	28,6	2/12	16,7	38/91	41,8	8,73	0,011*
Cd	7/31	22,6	5/22	22,7	1/12	8,3	13/65	20,0	1,25	0,615
Ba ²⁺	14/42	33,3	5/27	18,5	0/12	0,0	19/81	23,5	6,33	0,044*
Pb	13/29	44,8	14/23	60,9	4/12	33,3	31/64	48,4	2,67	0,291

Примечание – * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$, ? $0,05 < p \leq 0,10$

Из неё видно, что по 13 из 25 изученных нами нормируемых показателей состава и качества воды водоёмы разных типов различались статистически значимо по критерию хи-квадрат, а ещё в 3 случаях наблюдались близкие к значимым различия ($0,05 < p \leq 0,10$). Поэтому сперва проще перечислить показатели, по которым водоёмы были сходны.

В порядке увеличения доли проблемных водоёмов это: кальций (0,0-9,3% водоёмов), литий (0,0-14,3%), кислород (9,1-15,4%), кадмий (8,3-22,7%), кобальт (15,4-41,9%), сульфаты (24,1-44,4%), свинец (33,3-60,9%), БПК₅ (83,3-86,7%) и медь (91,2-100%). Таким образом, можно заключить, что по основному показателю жёсткости – кальцию – ситуация на уральских водоёмах была одинаково благополучной, а хуже всего ситуация была с биохимическим потреблением кислорода и концентрацией меди; наиболее опасные металлы-ксенобиотики – Cd и Pb – занимали промежуточное положение. БПК – один из важнейших показателей загрязнения водного объекта, контролируемый не только в рыбохозяйственных водоёмах, но и в водных объектах другого назначения. Поэтому следует констатировать высокую степень загрязнения всех уральских водоёмов органическим веществом. Ещё более проблемной была ситуация с медью, повсеместно превышающей ПДК. Отметим, что на медь установлено очень жёсткое значение ПДК – 0,001 мг/дм³. При этом данный элемент на Урале и в Приуралье очень широко распространён (см. Раздел 1.1), а потому полученный результат логичен. Среди изученных нами водоёмов максимальные концентрации Си были отмечены в минерализованных озёрах (Горькое, Половинное, Смолино, Майлык) – 0,021-0,170 мг/дм³, но особенно в водохранилищах и прудах (Верхнеуральское, Троицкое, Шершнёвское, Южноуральское водохранилища и Богородский пруд) – 0,022-0,030 мг/дм³. Максимальная зарегистрированная концентрация меди в воде отмечена на загрязнённом участке р. Сак-Элга, принимающей воды, дренирующие хвостохранилища Карабашского медеплавильного комбината – 0,847 мг/дм³.

Для визуализации различий водоёмов разного типа по показателям, не удовлетворяющим ПДК_{ВР}, была также построена тепловая карта (Рисунок 12).

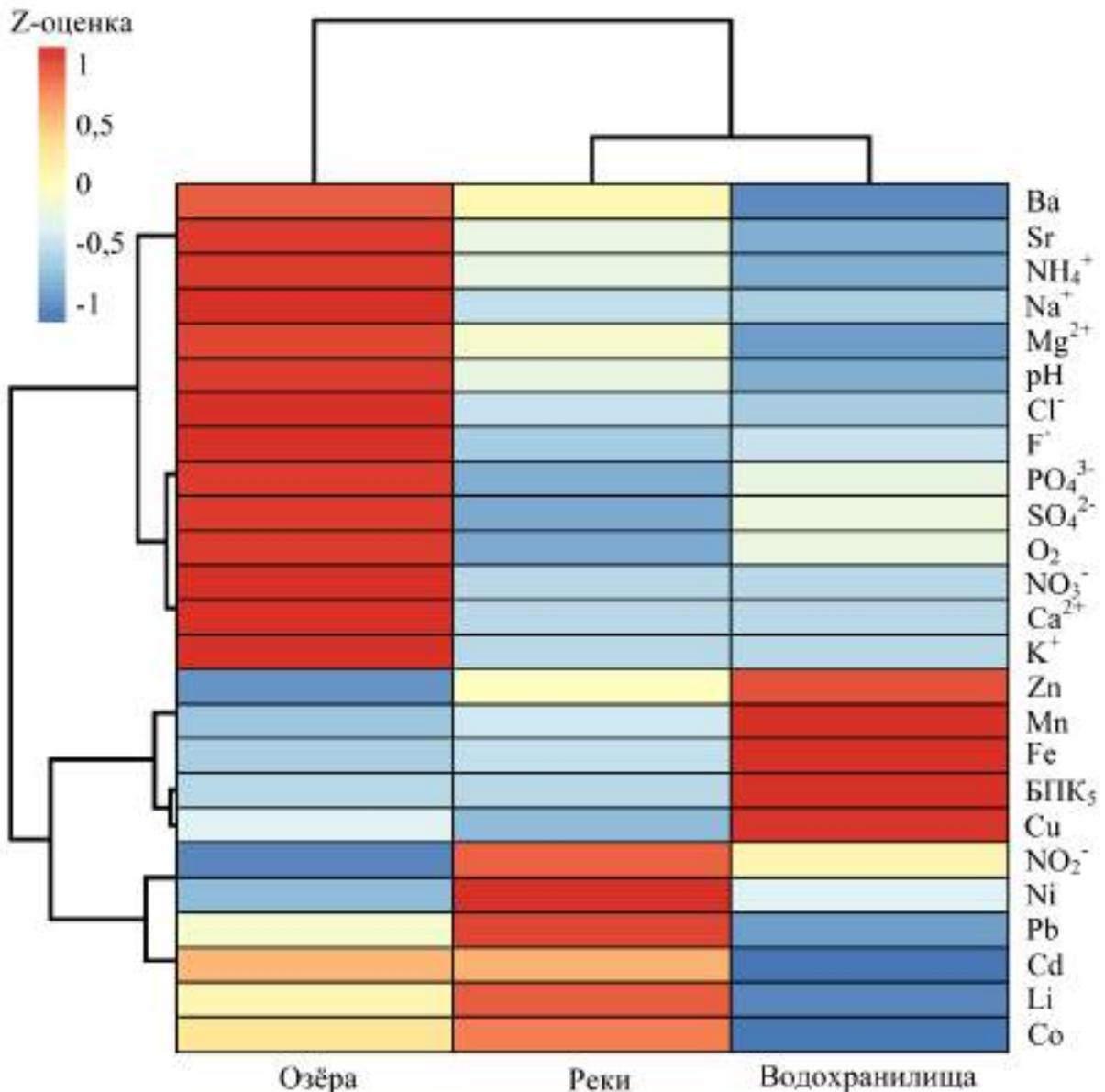


Рисунок 12 – Кластерная тепловая карта частоты превышения показателями химического состава воды ПДК_{ВР} в озёрах, реках и водохранилищах Урала

Поскольку в данном случае было лишь 3 категории объектов (водоёмы), цветовое деление получилось весьма контрастным и неожиданно информативным. Наибольший спектр показателей, по которым наблюдались превышения ПДК, был характерен для озёр. Он включал рН и все главные ионы, катион аммония, кислород, а также ряд микроэлементов и металлов. Если охарактеризовать этот перечень процессами, протекающими в водоёмах, то следует выделить естественный химический состав воды, наличие «свежего» органического вещества, зачастую неблагоприятный кислородный режим и,

отчасти, повышенную нагрузку Cd, Pb (вероятно – автотранспортного происхождения), Li, Co (вероятно – естественного происхождения).

Более благополучная ситуация наблюдается в реках. Для них закономерно характерен наилучший кислородный режим, а также низкое содержание фосфатов и сульфатов. Вместе с тем, поскольку речная сеть испытывает сильный приток вещества с территории водосбора, в реках Урала выделяется 3 процесса, снижающих качество воды. Во-первых, повышенное содержание аммонийного азота и высокое нитритного азота, указывает на то, что процессы окисления поступающего органического вещества протекают весьма напряжённо и в 75,9% случаев токсичные нитриты не успевают окислиться до конечной формы – нитратов. Во-вторых, в водах рек повышена концентрация терригенных элементов, связанных с разрушением горных пород: Li, Ni, Co. Последние два элемента типичны для территории Урала, поскольку входят в состав ультраосновных пород, характерных для Уральских гор (см. Раздел 1.1). И, в-третьих, в реках отмечается самая частая проблема с элементами автотранспортного паттерна поллютантов: Zn, Cd, Pb. Учитывая давнюю и высокую степень промышленного освоения территории Урала, включая развитую автотранспортную инфраструктуру, такая ситуация объяснима.

Самая благополучная ситуация с качеством воды для рыбохозяйственных водоёмов отмечается в водохранилищах и прудах. Здесь почти не наблюдается проблем с рН (15,4%), кислородом (11,1%), аммонием (0,0% по средним для водоёмов значениям), с главными ионами и техногенными тяжёлыми металлами. Заметно чаще (61,5%) отмечается повышенная концентрация нитритов, а также высокие значения биохимического потребления кислорода БПК₅ (100%), указывающие на то, что данные водные объекты плохо справляются с минерализацией органического вещества. Именно органическое вещество и продукты его разложения образуют паттерн приоритетных загрязнителей водохранилищ и прудов, включающий важные микроэлементы: Zn, Mn, Fe, Cu.

Таким образом, в отличие от сопоставления абсолютных значений гидрохимических показателей, позволивших выделить лишь группу

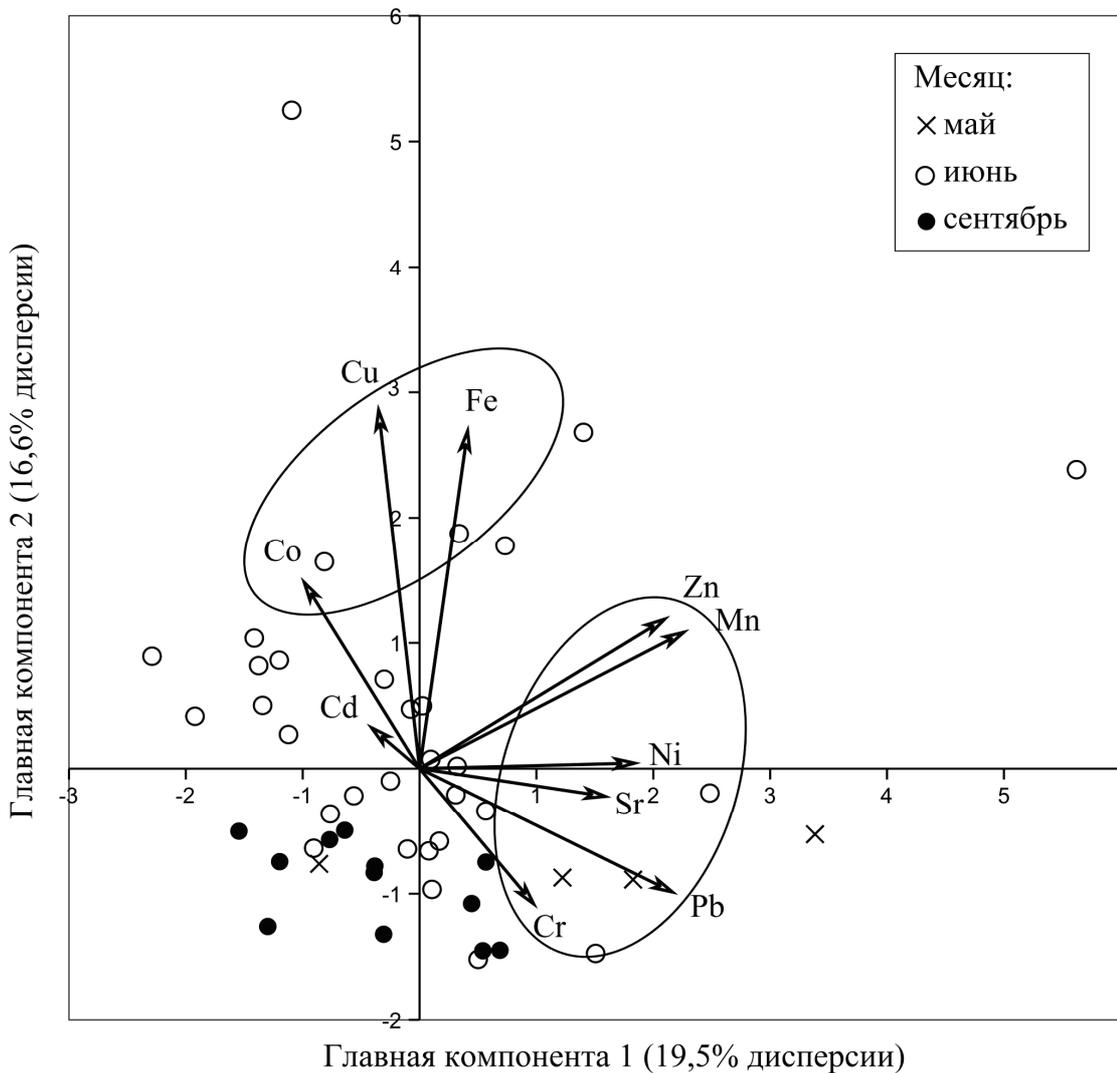
минерализованных водоёмов, подход с расчётом доли водоёмов, не удовлетворяющих требованиям нормативов, позволил обнаружить наиболее частые проблемы в водоёмах разного типа, а кластерная тепловая карта помогла контрастировать эти различия. Вывод о наилучшем качестве воды в водохранилищах и прудах является отчасти неожиданным, поскольку в литературе широко обсуждаются экологические проблемы именно водохранилищ [47, 324]. Следствием из этого вывода является необходимость вдумчивого законодательного регулирования рыбохозяйственного использования водохранилищ, поскольку в последние годы на многих из них рыболовная деятельность была прекращена [393].

2.2.1.5 Сезонное и пространственное распределение гидрохимических показателей

Сезонные особенности гидрохимии водоёмов. Одно из масштабных исследований качества воды, проведённых в течение одного года и с большим числом проб, было осуществлено нами на Южноуральском водохранилище, когда за 3 месяца был изучен микроэлементный состав 48 проб воды на 10 элементов (480 анализов). Для обобщения этих данных была использована многомерная эксплораторная техника – анализ главных компонент, результаты применения которой представлены на Рисунке 13.

Первые две компоненты объясняли в сумме 36,1% общей изменчивости (дисперсии) показателей, что указывает на недостаточно высокую обобщаемость содержащихся в данных информации и/или на существование нескольких самостоятельных и достаточно сильных источников изменчивости. Первая компонента объясняла примерно пятую часть (19,5%) общей дисперсии. Наибольшие нагрузки на неё дали Zn, Mn, Pb, Ni, а также Sr и Cr, которые обведены на рисунке. Несмотря на большое число элементов, данный набор хорошо интерпретируется. Zn и Mn являются биофильными, или биогенными элементами: они активно накапливаются фауной и особенно флорой (как

наземной, так и водной), а в воде изменяются сопряжено с органическим веществом [603].



органикой (Zn, Mn). Максимальные концентрации элементов рассматриваемой группы наблюдались в майских пробах, что и объясняет сложность данного паттерна: после таяния снега и льда все эти элементы активно и неравномерно поступают в водохранилище с территории водосбора, что и приводит появлению наблюдаемых ассоциаций.

Таким образом, в качестве наиболее сильного процесса, влияющего на концентрацию ТМ в воде, выделился сезонный паводковый фактор. Вторая компонента объясняла 16,6% общей дисперсии и объединяла в паттерн согласованно изменяющихся элементов Cu, Fe, Co, и в меньшей степени Zn и Mn. Данный набор элементов является более простым: он не связан с деятельностью ГРЭС, а обусловлен исключительно биологическими причинами – присутствием данных элементов в составе планктона и органического вещества, образующегося в процессе его отмирания. Обоснование такой интерпретации будет дано в разделе 2.2.5.

На рассмотренном примере показано, что интерпретировать сезонные изменения содержания ТМ в водоёмах можно с использованием многомерных методов анализа данных, причём без специальных параллельных исследований паводковых вод, планктона и других показателей. Такой анализ показал, что наиболее сильными процессами, влияющими на концентрацию ТМ в водах Южноуральского водохранилища, являются весенний паводок, видовой состав и численность аккумулялирующего ТМ планктона.

Пространственные особенности гидрохимии водоёмов. Подробные исследования пространственного распределения показателей состава и качества воды были проведены на оз. Сугояк в 2019 г. Вода этого водоёма имеет щелочную реакцию (рН в пределах 8,5-9,5) и повышенную жёсткость (6-8 °Ж). По величине минерализации она относится к группе солёных, подгруппе – солоноватых вод (1-3 г/л).

Преобладающими анионами являются гидрокарбонат-ион и хлорид-ион. Преобладающим катионом является катион натрия. В анионном составе был обнаружен нетипичный компонент – бромид-ион в высокой концентрации – до 21,4 мг/дм³, что составляет 107 ПДК_{ВР} (Рисунок 14). Наиболее рациональным

объяснением данного факта является его естественное происхождение и поступление в озёра с водами, соприкасающимися с залежами бурых углей, что будет обсуждаться в разделе 2.2.5.

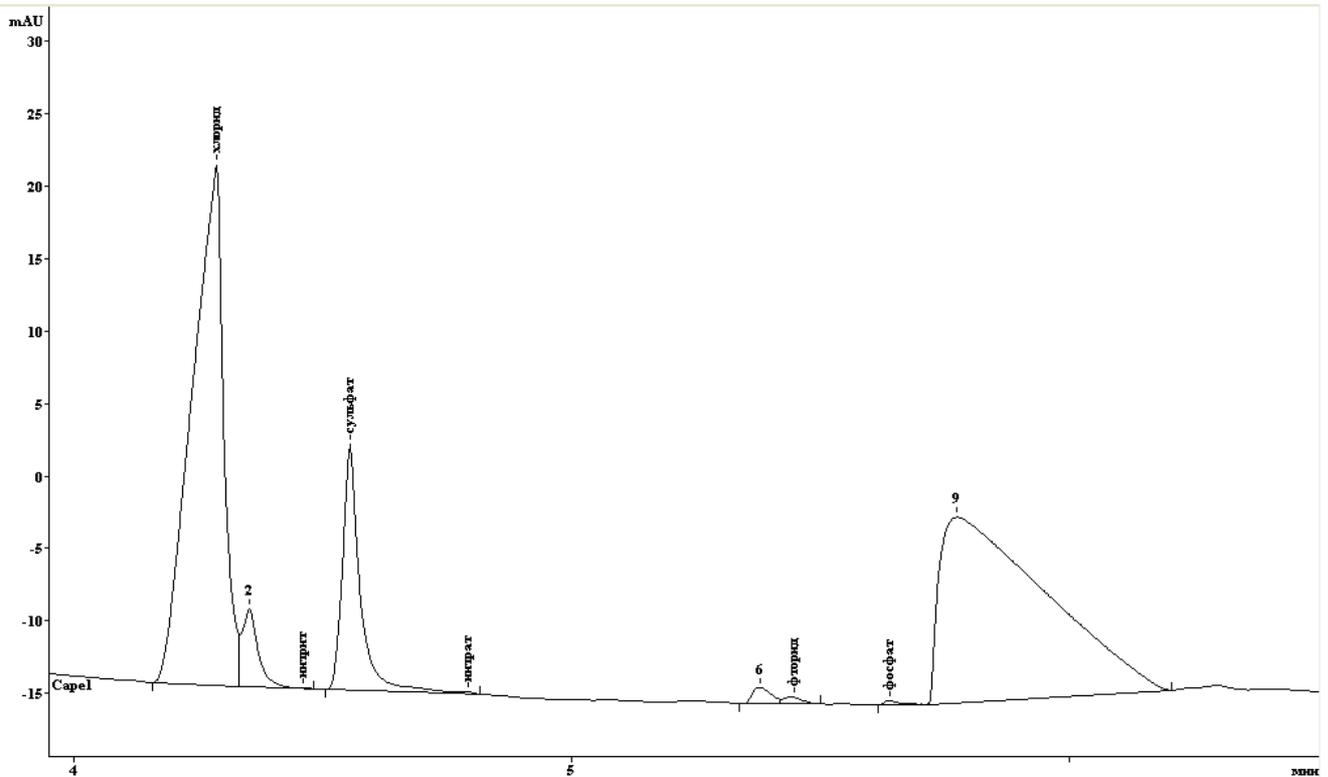


Рисунок 14 – Электрофореграмма анионного состава пробы воды оз. Сугояк.

Пик № 2 – бромид-ион, № 6 – формиат-ион, № 9 – гидрокарбонат-ион.

Для выявления вклада пространственных характеристик (географические широта и долгота, глубина) в химический состав воды озера был использован многомерный подход – регрессия частных наименьших квадратов (Partial Least Squares или Projection on Latent Structures – PLS), результаты которого представлены в Таблице 9.

Поскольку в анализе в качестве независимых переменных (регрессоров) были использованы 3 показателя, были выделены также 3 обобщающие оси, которые объясняли в сумме 60% общей изменчивости (дисперсии) химических показателей. Из этого следует, что пространственные характеристики водоёма являются определяющими для состава и качества воды, однако существенную (40%) роль играют и другие факторы.

Таблица 9 – Зависимость химического состава воды оз. Сугояк от пространственных характеристик по результатам PLS-регрессии

Показатели	Нагрузки на латентные оси		
	1	2	3
Пространственные характеристики (регрессоры)			
СШ	-0,627*	0,074	0,776
ВД	-0,669*	0,460	-0,584
Глубина	-0,400*	-0,885	-0,239
Гидрохимические показатели (отклики)			
pH	0,255*	-0,018	0,255
Жесткость	-0,124	-0,164	0,068
Минерализация	-0,146	0,305	0,234
Щёлочность	-0,089	0,258	0,286
ЕС	0,278*	0,074	0,206
Гидрокарбонаты	-0,119	0,386	-0,070
Калий	0,318*	0,225	-0,156
Кальций	-0,158	0,216	-0,145
Карбонаты	0,280*	0,212	0,190
Магний	-0,082	-0,222	0,106
Натрий	-0,233*	-0,048	0,030
Сульфаты	-0,272*	0,079	-0,040
Хлориды	-0,035	-0,232	0,448
Кислород	0,186	-0,149	-0,069
Углекислый газ	-0,231*	0,124	-0,271
Аммоний	-0,174	0,019	-0,155
Нитраты	-0,094	0,198	0,138
Окисляемость	0,023	0,201	0,162
Фосфаты	-0,060	-0,095	0,053
Br	-0,210*	-0,110	0,114
Fe	0,129	-0,135	0,024
Co	-0,264*	0,019	-0,058
Si	-0,249*	-0,124	0,392
Mn	0,028	-0,242	-0,018
Cu	-0,128	-0,046	0,058
Ni	0,010	-0,350	0,002
Sr	0,067	-0,210	-0,346
F	-0,207	-0,001	0,063
Zn	-0,264	-0,073	-0,055
Доля объясняемой дисперсии, %	54,3	5,5	0,2
Статистическая значимость оси	$p=0,024$	$p=0,973$	$p=0,878$

Примечание – * выделены статистически значимые ($p \leq 0,05$) нагрузки.

Исходя из значений долей объясняемой дисперсии видно, что почти вся оцененная пространственная информация обобщилась одной (первой) латентной осью, которая объясняла более половины всей изменчивости данных (54,3%) и была статистически значимой ($p=0,024$). Она отражала сопряжённое с уменьшением глубины изменение химического состава воды оз. Сугояк от центра водоёма к берегу в юго-западном направлении. Исходя из знаков нагрузок на первую латентную ось видно, что с приближением к берегу в воде снижалась концентрация бромидов, а также фторидов, кобальта, кремния, цинка, натрия и сульфатов. Параллельно в воде увеличивались значения водородного показателя рН, электропроводности, а также концентрация карбонатов и калия. Все вошедшие в данный паттерн показатели не являются маркёрами антропогенного и, в том числе, техногенного загрязнения. Поэтому их изменения отражают в первую очередь естественные внутриводоёмные процессы, связанные с уменьшением глубины и с поступлением в прибрежную зону акватории водоёма менее минерализованных вод с территории водосбора.

Таким образом, в целом, одномоментный срез по гидрохимическим показателям оказался недостаточно информативными для выявления антропогенного загрязнения, а степень самого загрязнения на момент проведения исследований следует признать невысоким.

2.2.1.6 Биотестирование водохранилищ Челябинской области

Как отмечалось в разделе 1.3, методы биотестирования являются важным звеном оценки биокондиции водной среды в современных исследованиях, позволяющие оценить совокупный эффект действия токсикантов во всём многообразии взаимодействий между собой и с естественными физико-химическими факторами. В работе нами был использован метод биотестирования, оценивающий токсичность пробы на основании количественной оценки степени её избегания инфузориями (раздел 2.1). Инфузории туфельки (*Paramecium*

caudatum, подцарство *Protozoa*, класс *Ciliophora*) – вид высокоорганизованных простейших, которые сочетают в себе свойства отдельной клетки и целостного организма, – относится к наиболее широко распространенным обитателям континентальных пресноводных бассейнов. Сравнительный анализ биотестов различных трофических уровней показывает, что инфузории по своей чувствительности к токсикантам занимают лидирующее положение, а получаемые с их помощью оценки токсичности имеют тесную корреляционную связь с оценками, получаемыми с использованием в качестве тест-объектов многоклеточных организмов [267]. В 1987 г. была предложена методика экспресс-оценки степеней токсического загрязнения водных проб с помощью прибора «Биотестер». Её принцип заключается в посещении в кювету культуры инфузорий в известной концентрации и с добавлением безвредного для них загустителя (поливиниловый спирт). Далее на эту смесь аккуратно наслаивается тестируемая проба воды. Таким образом в кювете оказываются несмешанными две жидкости: снизу – культура инфузорий, сверху – проба. Инфузории стремятся обычно заполнить всё имеющееся пространство и особенно охотно мигрируют к богатой кислородом поверхности (на этом основан способ концентрирования инфузориитуфельки в процессе культивирования). Поэтому если тестируемая проба на уровне реакции хемотаксиса не избегается инфузориями, то вскоре большая их часть мигрирует в пробу. Если же проба воспринимается ими как токсичная, то они остаются в нижнем слое. Перемещения инфузорий в верхнем слое кюветы регистрирует чувствительный импульсный фотометр прибора и передаёт усреднённые за определённый интервал времени данные по подвижности инфузорий на табло. По этим данным, полученным при исследовании тестируемой и контрольной проб рассчитывается индекс токсичности T . Его величина изменяется от отрицательных значений (тестируемая проба предпочтительнее для инфузорий по сравнению с контрольной) до 1 (максимальное значение в отсутствие разбавления тестируемой пробы). Таким образом, чем ближе значение T к единице, тем токсичнее проба.

Восприятие химических веществ у инфузорий происходит на рецепторном уровне, чем и объясняется высокая чувствительность и быстрота ответа на воздействие химиката. Кроме того, структура реснитчатых организмов (в том числе инфузорий) идентична хеморецепторным структурам высших организмов. Поэтому реакция хемотаксиса хорошо моделирует воздействие загрязнителей на высшие организмы, а в сочетании с приборной регистрацией эффекта обеспечивает стандартизацию условий и точность измерения [267]. В настоящее время биотестирование с приборами серии «Биотестер» применяются для оценки токсичности не только образцов воды, но и водных экстрактов различных потенциально токсичных веществ [135, 396].

Результаты биотестирования ряда водохранилищ с использованием реакции хемотаксиса инфузорий и прибора Биотестер-2 представлены в Таблице 10.

Таблица 10 – Токсичность воды ряда уральских водохранилищ в тесте на инфузориях

Водохранилище	Количество проб	Доля токсичных проб, %	Индекс токсичности		
			Минимум – максимум	Среднее	95% ДИ
Аргазинское	10	10,0	-0,42 – 0,69*	-0,02	[-0,14; 0,10]
Шершнёвское	10	30,0	-0,41 – 0,47*	0,09	[-0,01; 0,19]
Южноуральское	22	36,4	0,09 – 1,00*	0,39*	[0,05; 0,51*]
Троицкое	10	100	0,53 – 0,71*	0,63*	[0,59; 0,67*]
Магнитогорское	10	10,0	-0,09 – 0,43*	0,14	[0,08; 0,20]

Примечание – * отмечены значения индекса токсичности более 0,35.

В трёх водохранилищах были зарегистрированы отрицательные значения индекса токсичности, что указывает на предпочтительность для инфузорий воды данных проб по сравнению с контролем, в качестве которого использовалась отстоянная и прокипяченная вода из водопровода г. Челябинска. Токсичность воды в водоёмах, принимающих сточные воды Карабашского медеплавильного комбината (Аргазинское водохранилище) и Магнитогорского металлургического

комбината, была низка и не отличалась от токсичности воды питьевого водоёма г. Челябинска (Шершнёвское водохранилище). Максимальная токсичность отмечена в водохранилищах-охладителях ГРЭС: Южноуральском и Троицком; причём в последнем токсичными ($T > 0,35$) оказались все изученные пробы. Это позволяет предполагать наличие в охладителях ГРЭС специфических токсикантов. В работе [236] нами было высказано предположение, что такими токсикантами могут быть нитриты, концентрация которых в Южноуральском и Троицком водохранилищах превышала ПДК_{ВР} соответственно в 5,4 и в 12,0 раз, а также свинец (5,1 и 1,7 ПДК). Токсичность соединений азота в тесте на инфузориях известна [240]. Вместе с тем, считаем важным обсудить обнаруженные в ходе работы ограничения данного метода биотестирования, что будет сделано в разделе 2.2.5.

Подытоживая раздел по гидрохимии уральских водоёмов, отметим, что максимальным разнообразием отличались озёра, меньшим – реки и ещё меньшим – водохранилища и пруды. В химическом составе воды наиболее ярко проявляются естественные характеристики водоёмов, и в первую очередь – связанные с минерализацией. Анализ частоты несоответствия водоёмов рыбохозяйственным нормативам позволяет выделить следующие ключевые проблемы водоёмов разных типов: в озёрах – высокая минерализация, соединения азота и фосфора, сниженное содержание кислорода; в реках – повышенная концентрация элементов, поступающих с территории водосбора, и связанных с разрушением горных пород (терригенные Li, Ni, Co) и антропогенным загрязнением (автотранспортные Zn, Cd, Pb); в водохранилищах и прудах – органическое загрязнение, выражающееся в высоких значениях БПК и концентрациях биофильных микроэлементов – Mn, Fe, Zn, Cu. Анализ сезонных изменений позволяет выявить в качестве наиболее значимых процессов, влияющих на концентрацию тяжёлых металлов, весенний паводок, видовой состав и численность планктона. Пространственные изменения гидрохимии не слишком выражены и в отсутствии сильных источников загрязнения связаны с глубиной. Методы биотестирования могут быть использованы для оценки

биокондиции водной среды, но для надёжной оценки нельзя полагаться на результаты одного метода.

2.2.2 Содержание тяжёлых металлов в донных отложениях

Обобщённые данные по содержанию подвижной фракции 10 металлов в донных отложениях изученных водоёмов представлены в Таблице 11. Кроме них в ходе различных исследований нами были получены и другие сведения: о валовом содержании ТМ, о микроэлементном составе по результатам исследования методом РФА СИ (более 30 элементов), о химическом составе поровой воды донных отложений (ДО) и др. Все они представлены в соответствующих частях настоящего раздела.

В Таблице 11 представлены усреднённые данные о содержании в ДО металлов, которые определялись во всех случаях. Видно, что показатели варьировали в широких пределах, причём по-разному для водных объектов разного типа. Поэтому для обобщения данных таблицы мы прибегли к ранжированию элементов с учётом различий между разными водоёмами и к ранжированию водоёмов с учётом различий между элементами.

Такие анализы позволяет провести ранговый метод Фридмана с расчётом коэффициента конкордации (согласованности) Кендалла, который широко используются для оценок согласия между экспертами [670]. В этом варианте сравнения для анализа были использованы медианные значения, поскольку, как будет показано далее, в ряде случаев имело место сильное техногенное загрязнение и обычные средние значения были завышены. В результате было установлено, что элементы высоко статистически значимо различались по своим концентрациям в ДО водоёмов: для критерия Фридмана $\chi^2_{(7)}=19,00$; $p=0,008$. Величина коэффициента конкордации Кендалла $W=0,905$, при максимальном значении 1,0, указала на высокую степень согласия ранжирования элементов в водоёмах разного типа.

Таблица 11 – Содержание тяжёлых металлов в подвижной фракции донных отложений уральских водных объектов

№ п/п	Элемент	Минимум	Максимум	Медиана	Q_1	Q_3	Среднее	95 % ДИ
Озёра (n=9)								
1	Mn	17,2	896,7	230	72	525	312,8	[142,3; 509,6]
2	Fe	223,2	13721	3198	1128	4889	3956	[1864; 6769]
3	Co	0,44	23,6	4,7	0,91	21,7	9,32	[3,64; 15,8]
4	Ni	2,16	74,5	9,1	5,25	41,3	22,3	[8,81; 38,8]
5	Cu	2,45	84,0	10,8	4,25	25,6	19,6	[7,29; 37,4]
6	Zn	5,76	141,0	43,2	14,4	114,2	61,9	[31,3; 94,7]
7	Cd	0,24	2,27	1,30	0,44	1,60	1,10	[0,68; 1,53]
8	Pb	2,50	54,6	20,4	8,25	31,8	21,2	[11,7; 32,2]
Реки (n=14)								
1	Mn	15,6	4684	472,2	167,8	793,3	794,4	[332,1; 1486]
2	Fe	2169	53455	4056	3209	13936	9633	[4542; 17391]
3	Co	0,66	63,5	29,8	6,53	59,1	31,8	[19,4; 44,3]
4	Ni	6,20	84,5	63,5	32,2	69,3	53,3	[40,2; 65,2]
5	Cu	10,0	101,1	24,5	12,8	63,6	36,6	[22,9; 52,2]
6	Zn	20,0	359,6	65,1	46,4	127,1	96,8	[59,6; 150,2]
7	Cd	0,37	22,9	1,00	0,60	1,90	2,81	[0,88; 6,31]
8	Pb	5,00	197,4	36,8	14,0	68,2	48,9	[26,8; 77,7]
Водохранилища и пруды (n=10)								
1	Mn	35,6	2295	471,5	248,6	1017	691,0	[347,0; 1124]
2	Fe	735	97656	15979	5921	38159	26032	[10729; 45603]
3	Co	0,36	49,4	11,7	5,38	23,6	15,3	[7,90; 24,5]
4	Ni	0,40	82,8	30,6	6,80	62,1	34,1	[17,6; 51,8]
5	Cu	0,36	1032	33,1	12,7	216,8	177,1	[26,7; 393,5]
6	Zn	3,80	1707	43,6	11,5	474,5	287,6	[37,4; 632,9]
7	Cd	0,09	8,80	1,19	0,24	5,90	3,04	[1,15; 5,16]
8	Pb	0,24	316,3	7,10	2,93	51,0	58,4	[7,88; 145,5]

Так, популярные в водной токсикологии убывающие ряды элементов имели следующий вид:

Озёра: Fe>Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Co>Cd;

Реки: Fe>Mn>Zn>Ni>Pb>Co>Cu>Cd;

Водохранилища и пруды: Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Co>Pb>Cd.

Во всех случаях первые три места занимали Fe, Mn и Zn, а на последнем месте находился Cd. В условиях отмеченной высокой и статистически значимой согласованности интегральным показателем положения элемента в ряду других может выступать его средний ранг. Эти средние ранги представлены на Рисунке 15, из которого видно, что элементы, положение которых несколько менялось в водоёмах разного типа (Ni, Pb, Cu) получили близкие значения средних рангов, а Co оказался на предпоследнем месте.

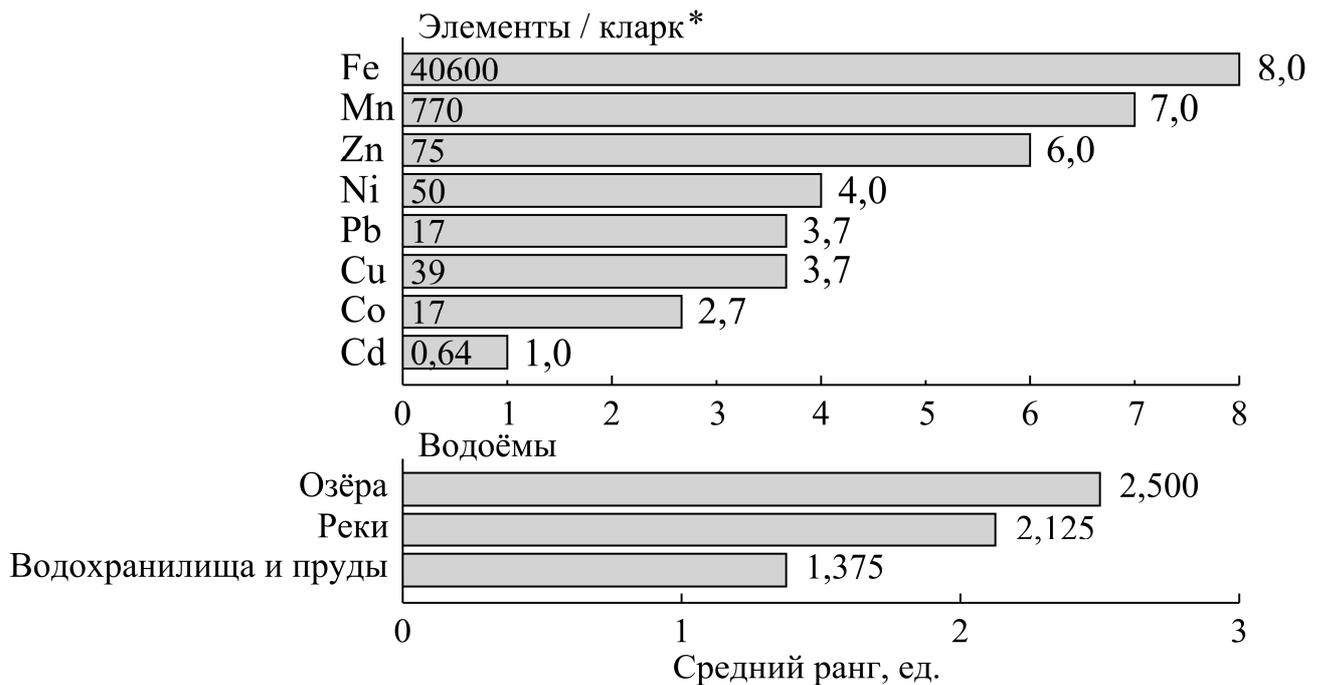


Рисунок 15 – Ранжирование элементов и водоёмов по концентрации тяжёлых металлов в донных отложениях уральских водоёмов. * Кларк для верхней части континентальной коры по А. Н. Григорьеву [76].

Такая иерархия хорошо согласуется с распространённостью рассматриваемых элементов в верхней части континентальной земной коры. Судя по значениям кларков, этой закономерности не подчиняется только Pb, который

должен располагаться после Cu . Поэтому можно констатировать, что даже такой грубый анализ указывает на загрязнение уральских водоёмов свинцом, что уже отмечалось ранее для воды и ещё будет рассматриваться ниже.

Аналогичный анализ был проведён для сравнения трёх типов водоёмов. В результате была установлена существенно меньшая степень согласия: $W=0,328$, $\chi^2_{(2)}=5,25$; $p=0,072$. Величина p -значения позволяет относиться к полученному результату как к значимому на 10%-ном уровне или как к тенденции. Как видно из нижней части Рисунка 15, эта тенденция заключалась в большей загрязнённости ТМ озёр и рек при относительном благополучии водохранилищ и прудов. Учитывая тот факт, что именно последние используются для питьевого водоснабжения населённых пунктов, полученный результат является обнадеживающим: в ДО таких водоёмов содержится менее всего подвижных форм ТМ, которые могут переходить в воду и ухудшать её качество. Вместе с тем, невысокое значение коэффициента конкордации указывает на то, что существуют относительно большие расхождения в ранжировании водоёмов по разным элементам, то есть имеет место специфика озёр, рек и искусственных водоёмов. Для её выявления была построена кластерная тепловая карта (Рисунок 16).

Поскольку в дальнейшей работе с данными по ТМ в ДО предполагается использование средних значений, а не медиан, при построении тепловой карты также использовались средние значения. Однако ввиду сильного варьирования концентраций по некоторым элементам, достигающих двух порядков, исходные данные были предварительно преобразованы к более симметричному распределению. Такая операция была осуществлена с помощью преобразования Бокса – Кокса – адаптивного к данным степенного преобразования, приближающего распределение к нормальному настолько, насколько это позволяют сами данные. Такое приближение достигается итерационным подбором параметра λ , в результате чего в качестве частных решений получают все распространённые преобразования (обратное, квадратного корня, логарифмическое), а также менее сильные и более сильные преобразования со всеми промежуточными по силе вариантами [624, 670].

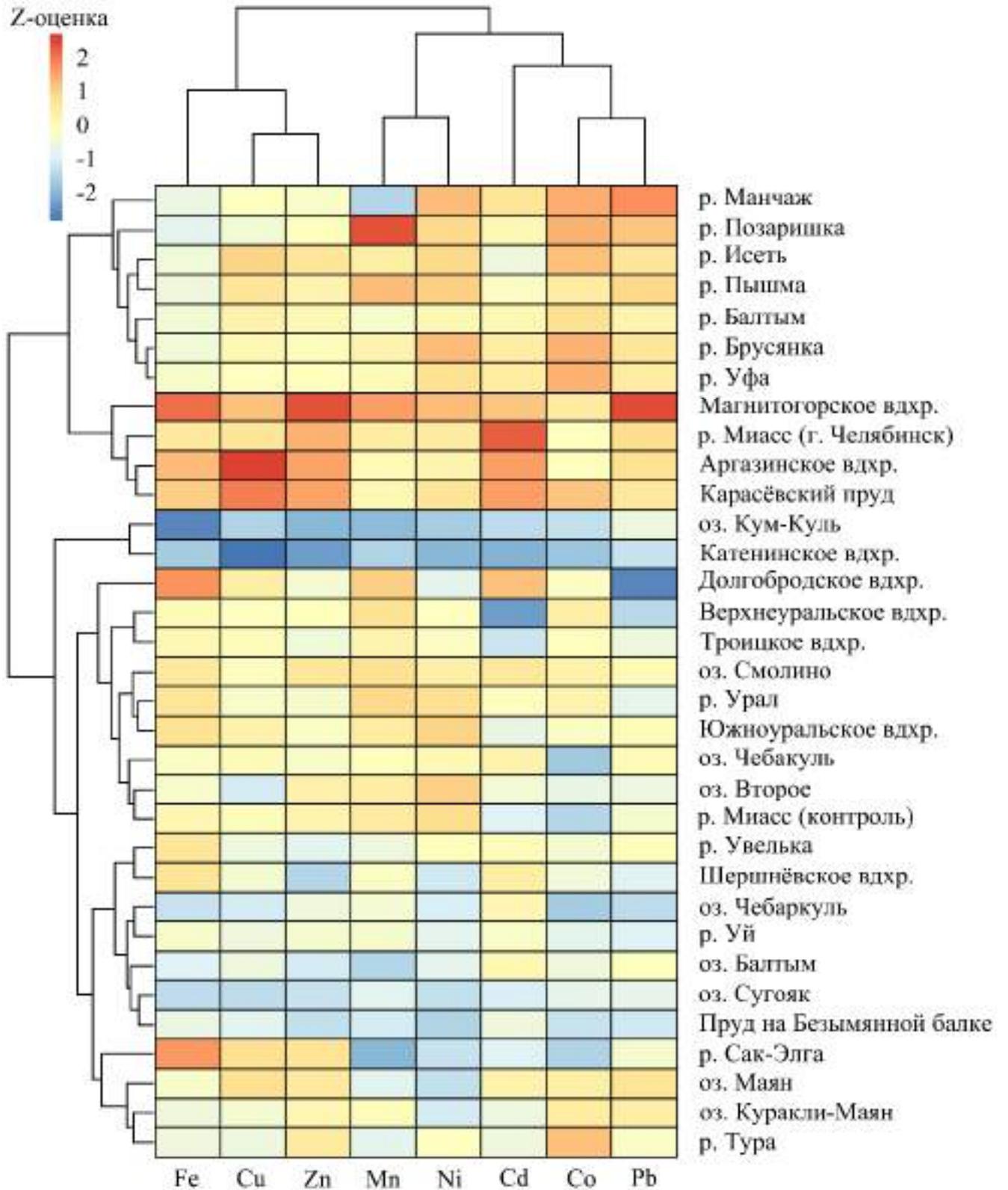


Рисунок 16 – Кластерная тепловая карта группировки тяжёлых металлов и водоёмов по концентрации в подвижной фракции донных отложений

Построенная карта позволяет отметить сразу несколько закономерностей и особенностей, касающихся группировок элементов, водоёмов, а также величин концентрации ТМ.

По элементам первую ассоциацию образовали Fe, Cu, Zn. Данные элементы являются не только распространёнными на земной поверхности, но, что более важно, – биофильными, активно накапливаемыми водной флорой и фауной (см. Раздел 1.1). Поэтому их согласованное отложение в ДО логично было бы связать с процессами отмирания гидробионтов. Однако как видно из Рисунка 16, максимальные концентрации элементов данного кластера были отмечены в наиболее подверженных техногенному загрязнению водоёмах. В первую очередь это Магнитогорское водохранилище, подверженное загрязнению выбросами Магнитогорского металлургического комбината и принимающее его разогретые технические воды, а также делящее на две части второй по размерам город Челябинской области. Сюда же попадают Аргазинское водохранилище и Карасёвский пруд, находящиеся в ближайшей зоне влияния Карабашского металлургического комбината. В пруд поступают воды р. Сак-Элга, принимающей дренирующие пиритсодержащие хвостохранилища комбината воды, которые поступают далее из пруда в водохранилище. В свою очередь водохранилище в большей степени подвергалось аэральному загрязнению ТМ. Также в кластер наиболее загрязнённых водоёмов попала р. Миасс, пробы которой отбирались непосредственно в черте г. Челябинска – города с миллионным населением и являющегося крупным промышленным центром. В черте города расположены сразу два крупных металлургических предприятия – ПАО «Челябинский металлургический комбинат» и АО «Челябинский электрометаллургический комбинат», функционирующие, соответственно с 1943 и 1929 гг. Следует отметить, что в этих 4-х водоёмах отмечались также высокие концентрации Pb и, особенно, Cd, которые вошли в другой кластер элементов. Если бы ассоциация «Fe–Cu–Zn» была исключительно техногенной и даже металлургической, то в неё тогда вошли бы также Pb и Cd. Однако раз этого не наблюдается, значит и паттерн «Fe–Cu–Zn» является лишь преимущественно

техногенным, вероятно в меньшей степени он всё-таки маркирует и органическую часть донных отложений.

Меньшие концентрации первого кластера элементов отмечались в реках Свердловской области, водохранилищах Челябинской области, и ряде озёр. Низкие концентрации Fe, Cu и Zn были характерны для относительно чистых озёр, имеющих рекреационную нагрузку (Чебаркуль, Балтым, Сугояк), а также небольшого Пруда на Безымянной балке, удалённого от автомагистралей и промпредприятий, используемого для рыборазведения и служившего нам контрольным пресноводным водоёмом в серии работ. Самое низкое содержание рассматриваемых элементов, а также вообще всех ТМ, наблюдалось в оз. Кум-Куль Челябинской области, имеющем рекреационную нагрузку, а также в Катенинском водохранилище – самом молодом водохранилище Челябинской области. За счёт строительства нового гидроузла для нужд Михеевского ГОКа объём малого водохранилища на р. Караталы-Аят в 2015 г. был увеличен с 2 млн м³ до 16,8 млн м³, а обновлённое водохранилище получило название Катенинского. В 2017 г оно было впервые включено в перечень водохранилищ России объемом 10 млн м³ и более Государственного доклада [71], а в 2020 г. были бессрочно установлены зоны санитарной охраны водозабора из него [272]. Пробы ДО анализировались нами в 2015 году – первом году наполнения обновлённого водохранилища. Поэтому наиболее вероятным объяснением одной из самых низких концентраций ТМ в этом водоёме является то, что ДО ещё не успели накопить большого количества богатого металлами сапропеля.

Во второй кластер металлов попали Mn, Ni, Cd, Co, Pb. Связки «Ni–Co» и «Pb–Cd» уже обсуждались как геохимическая ассоциация уральских кор выветривания гипербазитов и техногенная автотранспортная, соответственно. Марганец, как более биофильный элемент, связанный с органическим веществом, занимает в этом кластере самое крайнее положение. Элементов этого кластера больше всего было в реках и уже в уже рассмотренном кластере техногенно загрязнённых водоёмов.

Анализ Рисунка 16 позволяет отметить следующую закономерность: наиболее отчётливо выделяются не природные особенности водоёмов, а техногенное загрязнение. Помимо водоёмов, имевших сильное загрязнение практически всеми ТМ (красные и оранжевые ячейки) на фоне водоёмов, имевших малое загрязнение (голубые ячейки) выделяются отдельные красные ячейки максимальных концентраций. Рассмотрим их подробнее поэлементно. Железо имело наибольшую концентрацию в Магнитогорском водохранилище (техногенное загрязнение металлургическим предприятием), также его концентрация была велика в Долгобродском водохранилище (200-летнее техногенное загрязнение металлургическим предприятием) и в р. Сак-Элга (техногенное загрязнение отходами металлургического предприятия). Медь имела максимальную концентрацию в Аргазинском водохранилище и Карасёвском пруду (100-летнее загрязнение Карабашским медеплавильным комбинатом и его отходами), а также в Магнитогорском водохранилище. Цинк имел максимальную концентрацию в Магнитогорском водохранилище, а также в Аргазинском водохранилище, Карасёвском пруду и р. Миасс в черте г. Челябинска (комплексное техногенное загрязнение). Концентрация марганца была особенно велика в р. Позаришка; его точный источник неизвестен, однако река огибает относительно молодое (с 1987 г.) предприятие, относящееся к разряду предприятий машиностроения и металлообработки – ОАО Ремонтный завод «Синарский». Завод производит капитальный ремонт двигателей, узлов и агрегатов грузовых автомобилей, тракторов, ремонт топливной аппаратуры дизельных двигателей, наплавку и шлифовку коленчатых валов всех марок ДВС [293]. На втором месте по содержанию Mn в ДО находилось Магнитогорское водохранилище. Никель не проявился ураганной концентрацией ни в одном водоёме, что косвенно указывает на его преимущественно природное происхождение. Относительно высокое содержание Ni было в реках, Магнитогорском и Южноуральском водохранилищах, оз. Второе. Кадмий в высокой концентрации отмечен в р. Миасс в черте города Челябинска; ещё

повышенным содержанием выделяются 3 водохранилища с металлургическими источниками загрязнения. Кобальт, как и никель, в более высоких концентрациях отмечался в реках, что также указывает на его преимущественно природные источники. Содержание свинца было максимальным в Магнитогорском водохранилище, повышенные концентрации отмечены также в реках и ряде техногенно загрязнённых водохранилищ. По сравнению с другими озёрами высоким содержанием Рb отличались озёра Маян и Куракли-Маян, которые 100 лет назад представляли собой один водоём [127], разделившийся после сильного обмеления в 1920-е гг. Источник его высокого содержания неизвестен.

Как уже отмечалось в разделе 1.2, для ТМ в ДО нормативы не разработаны, и многие исследователи сравнивают полученные значения с нормативами для почв или с зарубежными нормативами, что некорректно и не учитывает особенности местного уральского геохимического фона. Вместе с тем, как было показано для воды, нормативы позволяют не только обнаруживать экологические проблемы и принимать управленческие решения, но и являются удобным индикаторным показателем для сравнительной оценки экологического состояния водоёмов разного типа. Поэтому было бы полезным иметь ориентировочные граничные значения для отличия фоновых концентраций элементов в ДО от повышенных в результате естественных и, особенно, антропогенных воздействий. Поэтому мы предприняли попытку нахождения таких граничных значений исходя из внутренней статистической природы данных – на основе анализа распределения концентраций.

Как отмечалось выше, распределение концентраций всех ТМ было резко асимметричным, и для его приведения к более симметричному виду использовалось преобразование Бокса – Кокса [624]. В качестве примера на Рисунке 17 показано преобразование распределения в ДО марганца, для которого наилучшим нормализующим эффектом обладало преобразованием с параметром $\lambda=0,142561$.

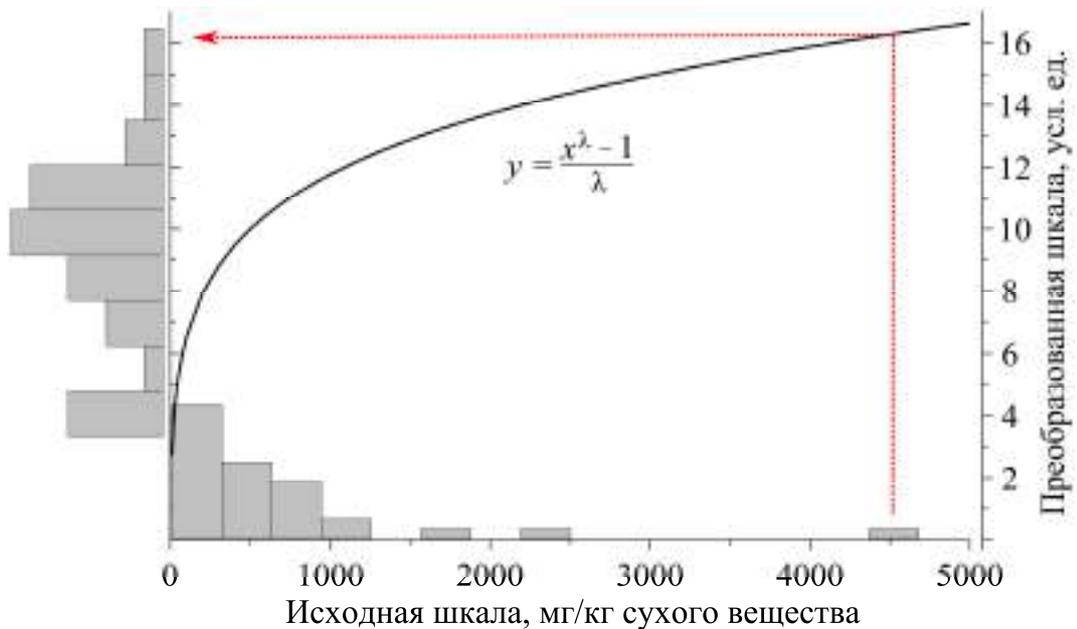


Рисунок 17 – Гистограммы распределения марганца в донных отложениях уральских водоёмов в исходной шкале и после преобразования Бокса – Кокса с параметром $\lambda=0,142561$

Значение λ , близкое к нулю, указывает на близость исходного распределения к логарифмически нормальному, что видно по графику преобразующей функции. Эта функция несколько растянула левую часть распределения и сильно поджала правый хвост распределения (красный пунктир). В результате стали видны незаметные до этого подробности, а именно, что распределение является не унимодальным (одновершинным), а бимодальным, указывая на смесь двух распределений Mn, имеющих разное происхождение. Существуют алгоритмы, позволяющие разделить смесь распределений; нами был использован *EM*-алгоритм А. П. Демпстера с соавторами [483], реализованный в пакете PAST. Как видно из верхней левой части Рисунка 20, преобразованное распределение Mn удалось хорошо приблизить двумя нормальными распределениями, функции которых пересекались в точке с абсциссой $x = 5,2$. То есть это значение наиболее статистически точно разделяло два распределения, условно – «низких концентраций» и «высоких концентраций». С использованием обратного преобразования это значение было ретрансформировано в исходную

шкалу, что дало значение 48,9 мг/кг сухого вещества в качестве естественной границы разделения низких и высоких концентраций Mn в ДО.

Аналогичные вычисления были проведены для всех ТМ; результаты представлены на Рисунке 18 и в Таблице 12.

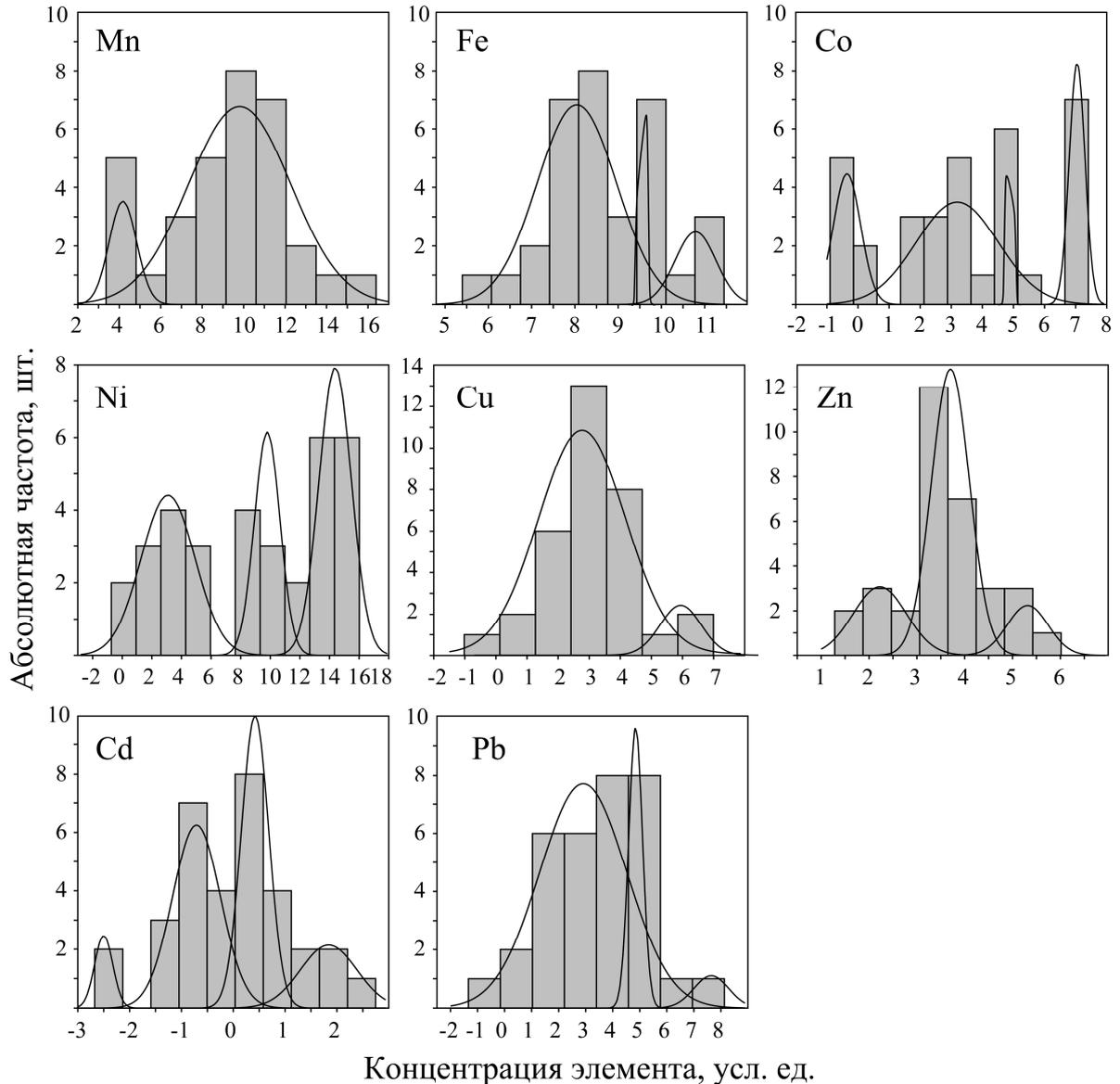


Рисунок 18 – Разделение смеси распределений для преобразованных по Боксу – Коксу концентраций тяжёлых металлов в донных отложениях водоёмов Урала

Видно, что в некоторых случаях наблюдались распределения с тремя и даже четырьмя модами. В этом случае в качестве граничного значения выбиралось значение, соответствующее абсциссе пересечения двух первых распределений. Единственным исключением стал Cd, для которого в первый кластер малых

концентраций попало лишь два водоёма, а потому было рассчитано более реалистичное следующее граничное значение.

Таблица 12 – Нахождение границы разделения смеси распределений концентрации металлов в донных отложениях с использованием прямого и обратного преобразования Бокса – Кокса

№ п/п	Элемент	Параметр λ	Граница разделения смеси распределений	
			в условных единицах	в мг/кг сухого вещества
1	Mn	0,142561	5,2	48,9
2	Fe	-0,000634	9,4	12433
3	Co	0,256547	0,6	1,75
4	Ni	0,492282	7,5	23,1
5	Cu	0,002289	5,4	214,2
6	Zn	-0,059411	2,9	24,1
7	Cd	-0,085545	-0,1	0,91
8	Pb	0,092645	4,5	43,0

По значениям параметра λ из таблицы также видно, что наименее асимметричные распределения наблюдались у Ni и Co. Так, для Ni лямбда была близка к 0,5, что означает, что для нормализации использовалось почти преобразование квадратного корня, а для Co с λ близкой к 0,25 – преобразование, промежуточное по силе между логарифмическим ($\lambda=0$) и квадратного корня ($\lambda=0,5$). Хотя распределения данных элементов и имеют асимметрию, из всех рассмотренных элементов именно Ni и Co ближе всего приближаются к нормальному распределению, что указывает на их отличное от других элементов положение и происхождение: вероятнее всего – естественное.

Таким образом были получены граничные значения для концентрации ТМ в подвижной фракции ДО уральских водоёмов. Они представлены в последней колонке Таблицы 12 и могут служить ориентиром для обнаружения техногенно нарушенных водных систем на Урале. Вместе с тем необходимо указать на проблемы, которые стоят на пути разработки аналогов ПДК для ДО и которые

обсуждаются в разделе 2.2.5. Эти проблемы препятствуют прямому и широкому использованию полученных нами граничных значений в современном мониторинге состояния водоёмов и указывают на необходимость пробовать другие, более универсальные подходы. В качестве таковых в следующих разделах описаны подходы с анализом доли подвижных форм ТМ в валовом составе и статистический подход, основанный на выявлении паттернов согласованно изменяющихся элементов с последующим анализом их пространственного распределения в водоёме.

2.2.2.1 Доля подвижной фракции тяжёлых металлов в валовом содержании как источник информации о загрязнении водоёма

В данном разделе рассмотрено несколько примеров, когда водоёмы изучались нами наиболее полно и для которых источники загрязнения были хорошо известны.

Пример 1 – Троицкое водохранилище. Оно находится в Троицком районе Челябинской области и вплотную примыкает к его административному центру – г. Троицк. В нижней южной части граничит с Костанайским районом Республики Казахстан. Водоохранилище было образовано при слиянии рек Уй и Увелька в 1960 г. для питьевого водоснабжения г. Троицк и охлаждения Троицкой ГРЭС. Также в средней части водоёма расположен рыбхоз, состоящий из тепловодного садкового и прудового хозяйств, где выращивают белого толстолобика, пестрого толстолобика, белого амура и другие виды рыб.

На качестве воды Троицкого водохранилища отрицательно сказывается деятельность более 40 предприятий города, в том числе дизельного завода и жирового комбината. Однако главным источником загрязнения города и прилегающих территорий является Троицкая ГРЭС (Филиал ПАО «ОГК-2» - «Троицкая ГРЭС»), чей вклад в загрязнение атмосферы города составляет свыше 96% [139-141]. Она работает на каменном угле Экибастузского месторождения с высокой зольностью – от 38,0% до 42,0%. На протяжении десятков лет выбросы в

атмосферу составляли здесь среднем 1,2 тыс. тонн в сутки, в том числе более 400 т твердых остатков в виде золы. Концентрация пыли и сажи вокруг электростанции по направлению господствующих ветров превышает фон в десятки раз [74; 315]. К настоящему времени объёмы выбросов существенно сократились, однако накопленные за последние десятилетия данные доказывают, что в районе выбросов Троицкой ГРЭС и, преимущественно, в результате этих выбросов сформировалась природно-техногенная биогеохимическая провинция с избытком Pb, Ni, Cd, Se, Fe, Mn [73, 74].

В Таблице 13 представлен элементный состав донных отложений и доля подвижной фракции в валовом составе. Валовое содержание было определено здесь рентгенофлуоресцентным анализом на пучках синхротронного излучения (РФА СИ), а подвижная фракция – методом атомной абсорбции в кислотной вытяжке ДО. К сожалению, свинец и кобальт не удалось обнаружить методом РФА СИ, однако по другим элементам ситуация хорошо объясняема.

Видно, что V и Cr имели наименьшую долю подвижной фракции в валовом содержании, что указывает на их присутствие в составе ДО в труднодоступных формах. Происхождение этих элементов связано с содержанием в составе золы ГРЭС, а до этого – в составе экибазстузких углей. Известно, что в минеральной части углей Экибазстузкого месторождения преобладают глинистые минералы, преимущественно каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, массовая доля которого составляет 54%. Также содержится значительное количество кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ (28 мас.%), меньше – карбонатов: сидерита FeCO_3 (10 мас.%), кальцита CaCO_3 (5 мас.%), магнезита MgCO_3 (1 мас.%) [130, 391]. В качестве примесей присутствуют также полевые шпаты, доломит $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$, гидрослюды типа иллита $\text{K}_{0,75}(\text{Al}_{1,75}(\text{Fe,Mg,Ti})_{0,25})(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, пирит FeS_2 , магнетит Fe_3O_4 [391]. Именно с терригенной компонентой минеральных примесей в экибазстузском угле связано высокое содержание Ti и V. Специфика распределения Ti по фракциям золы указывает на его преимущественную локализацию в составе устойчивых минеральных фаз (рутил, сфен, лейкоксен) и, вследствие этого, – его низкую биогеохимическую активность [393].

Таблица 13 – Элементный состав донных отложений Троицкого водохранилища и доля подвижной фракции в валовом составе, определённом методом РФА СИ

№ п/п	Элемент	Валовое содержание В (n=10)	Подвижная фракция П (n=10)	Отношение П/В, %	№ п/п	Элемент	Валовое содержание В (n=10)	Подвижная фракция П (n=10)	Отношение П/В, %
1	Al	–	1396	–	19	Y	37,3	–	–
2	K	7315	–	–	20	Zr	190,5	–	–
3	Ca	16489	–	–	21	Nb	8,9	–	–
4	Ti	3288	–	–	22	Mo	<2,0	–	–
5	V	215,4	5,3	2,5	23	Ag	<1	–	–
6	Cr	63,1	5,5	8,7	24	Cd	<1	0,29	> 29,0
7	Mn	750,7	511	68,1	25	In	<1	–	–
8	Fe	31681	7751	24,5	26	Sn	2,2	–	–
9	Co	–	12,8	–	27	Sb	<1,5	–	–
10	Ni	<44,4	29,8	> 67,7	28	Te	<1	–	–
11	Cu	68,4	26,4	38,6	29	I	10,9	–	–
12	Zn	186,4	33,6	18,0	30	Cs	2,9	–	–
13	Ga	9,1	–	–	31	Ba	540,6	–	–
14	As	<16,2	0,75	> 4,6	32	La	28,5	–	–
15	Se	<2	–	–	33	Ce	57,7	–	–
16	Br	16,5	–	–	34	Pb	–	9,0	–
17	Rb	53,7	–	–	35	Th	<6,8	–	–
18	Sr	287,8	46,7	16,2	36	U	<5	–	–

Концентрации V в золе и шлаках также высоки; они растут сопряжённо с Ti и достигают 703 мг/кг в электромагнитной фракции золы уноса. Это позволяет считать минеральные формы локализации ванадия доминирующими.

Специфика соотношения карбонатных минералов контролирует распространённость в углях Экибастузского бассейна и их золах Ca, Mg, Fe и Mn. Низкое содержание кальцита обуславливает аномально низкое содержание CaO в золе и отсутствие свободного CaO. Локализация Fe и Mn в сидерите объясняет их

сопряженное изменение в золах и ДО водохранилища. Известно, что сидерит является главным прекурсором образования ферросфер – высокожелезистых микросфер, в значительном количестве присутствующих в золах энергетических углей и особенности формирования которых при сжигании экибастузских углей хорошо изучены [384]. Вместе с тем видно, что если для Fe доля подвижных форм составляла всего 24,5%, то для Mn – 68,1, что указывает на преимущественно другой источник поступления марганца, наиболее вероятно – биогенный.

В совместных исследованиях с ФГБУН «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН» (руководитель работ – д. г-м. н., ведущий научный сотрудник Э.В. Сокол) было установлено, что угли Троицкой ГРЭС и их золы обеднены кадмием и селеном, содержания Zr и Ag являются повышенными, Co и Cu – заурядными, Ni – низкими, что согласуется с [395]. Концентрации Ni зачастую ниже предела обнаружения, но отдельные фракции золы содержат до 45 мг/кг Ni, а угольная пыль – 11 мг/кг. Это позволяет предполагать удаление значительной части никеля в виде газообразных карбонильных соединений ($Ni_m(CO)_n$) и объясняет высокие концентрации Ni в почвах и растительных кормах до 20-25 км в окрестностях ГРЭС [74]. Свинца в золах углей содержится менее зольного кларка, однако известная связь Pb с органическим веществом угля ответственна за его существенный (40–90%) переход в состав дымовых выбросов [131, 395]. Данное обстоятельство может служить объяснением избыточных количеств Pb в почвах прилегающих к ГРЭС территорий.

Проведённый анализ позволяет заключить, что хорошее объяснение получила малая подвижность в ДО Fe и V, входящих в состав зол уноса ГРЭС, но не Cr и Zn, объяснение поведения которых ещё предстоит найти. Поведение Ni и Mn также объяснимо, но с привлечением дополнительной информации по структуре зол уноса и биофильности элементов.

Пример 2 – Магнитогорское водохранилище, находящееся в ближайшей зоне влияния Магнитогорского металлургического комбината (ММК) и принимающего его разогреты воды. Результаты аналогичных расчетов с валовым содержанием и подвижной фракцией представлены в Таблице 14.

Таблица 14 – Элементный состав донных отложений Магнитогорского водохранилища и доля подвижной фракции в валовом составе, определённом методом РФА СИ

№ п/п	Элемент	Валовое содержание В (n=10)	Подвижная фракция П (n=10)	Отношение П/В, %	№ п/п	Элемент	Валовое содержание В (n=10)	Подвижная фракция П (n=10)	Отношение П/В, %
1	K	12695	–	–	19	Zr	122,3	–	–
2	Ca	39605	–	–	20	Nb	6,99	–	–
3	Ti	3471	–	–	21	Mo	2,76	–	–
4	V	318,3	–	–	22	Ag	< 1,02	–	–
5	Cr*	178,0	119,3	67,0	23	Cd	4,60	6,41	≈ 100
6	Mn	2295	2209	96,3	24	In	3,61	–	–
7	Fe*	97656	18957	19,4	25	Sn	351,0	–	–
8	Co	–	25,4		26	Sb	1,89	–	–
9	Ni	82,8	90,0	≈ 100	27	Te	< 1,0	–	–
10	Cu*	141,7	87,9	62,0	28	I	14,1	–	–
11	Zn	1707	1197	70,1	29	Cs	17,0	–	–
12	Ga	16,5	–	–	30	Ba	291,8	–	–
13	As	1,43	–	–	31	La	20,4	–	–
14	Se	0,91	–	–	32	Ce	40,1	–	–
15	Br	25,5	–	–	33	Pb	428,9	316,3	73,7
16	Rb	69,4	–	–	34	Th	7,90	–	–
17	Sr*	125,2	81,9	65,4	35	U	< 2,17	–	–
18	Y	22,4	–	–					

Примечание – * отмечены элементы по которым различия между валовым содержанием и концентрацией подвижной формы были статистически значимы по критерию Уилкоксона для разностей пар ($p \leq 0,05$).

В данном случае методами ААС и РФА СИ изучались в точности одни и те же образцы, что позволило провести сравнительный анализ. Его результаты показали, что 4 элементов из 9 различия не были статистически значимыми, что

позволяет говорить о преимущественном нахождении Mn, Ni, Zn и Pb в составе ДО в подвижном состоянии. Напротив, по Cr, Fe, Cu и Sr имелись существенные различия: приблизительно 1/3 часть Cr, Cu, Sr и 4/5 частей Fe не обнаруживались ААС-методом. Наиболее логичным объяснением таких различий является консервация перечисленных элементов в составе малорастворимых неорганических материалов – металлической окалины, шлаковых частиц, силикатных микросфер с вкраплениями рудных фаз и ферросфер, – поступающих с территории ММК в составе производственной пыли. Близкая картина была ранее выявлена нашими соавторами по этому исследованию при проведении снеговой съемки в зоне сноса техногенной пыли с металлургических и металлообрабатывающих предприятий г. Челябинска [376]. Поскольку металлы прочно связаны в составе вышеперечисленных техногенных продуктов, образуя кристаллические фазы и частично входя в состав стекол, эти элементы не экстрагируются кислотой и, следовательно, не определяются в использованном нами варианте ААС-метода и демонстрируют низкую долю подвижной фракции в валовом содержании. Несмотря на значительное снижение выбросов ММК, позволившее в 2019 г. исключить Магнитогорск из списка городов России с наиболее загрязнённым воздухом [175], накопленный в ДО объём поллютантов ещё длительное время будет указывать на паттерн элементов-загрязнителей металлургической техногенной природы.

Необходимо обратить внимание на высокие доли находящихся в доступном для гидробионтов подвижном состоянии Pb и Cd – известных ксенобиотиков и токсикантов, концентрация которых нормируется в рыбе и продуктах её переработки. Несмотря на то, что загрязнение ими водохранилища имеет автотранспортный источник (см. далее), наблюдаемая ситуация не может не вызывать опасений.

Пример 3 – водотоки и водоёмы в зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината: р. Сак-Элга после прохождения через хвостохранилища комбината, Карасёвский пруд, где соединяются воды рек Сак-Элга и Миасс и Аргазинское водохранилище (Таблица 15).

Таблица 15 – Тяжёлые металлы в составе донных отложений водоёмов из окрестностей Карабашского медеплавильного комбината

Элемент	р. Сак-Элга после загрязнения	Карасёвский пруд	Аргазинское водохранилище
Валовое содержание, мг/кг сухого вещества			
Mn	81,3	514	492
Fe	73332	36605	37056
Co	1,7	65,2	13,3
Ni	7,7	106	106
Cu	164	610	726
Zn	239	904	1051
Cd	1,8	15,8	9,4
Pb	160	117	139
Подвижные формы, мг/кг сухого вещества			
Mn	15,6	432	448
Fe	53455	23994	17073
Co	0,66	49,4	32,3
Ni	6,2	59,2	53,5
Cu	80,2	442	550
Zn	145	500	839
Cd	0,37	8,8	7,6
Pb	14,0	46,9	134
Доля подвижных форм, %			
Mn	19,2	84,0	91,1
Fe	72,9	65,5	46,1
Co	38,8	75,8	≈ 100,0
Ni	80,5	55,8	50,5
Cu	48,9	72,5	75,8
Zn	60,7	55,3	79,8
Cd	20,6	55,7	80,9
Pb	8,8	40,1	96,4

Максимальное загрязнение ТМ наблюдалось в р. Сак-Элга. Видно, что наименьшей долей подвижных форм отличался Pb; также преимущественно в

слабоподвижных формах присутствовали Mn и Cd. В этом паттерне элементов плохо объясняется присутствие Mn, тогда как Pb и Cd относятся к группе халькофильных элементов, входящих в состав твёрдых частиц, подверженных сносу с пиритовых полей в реку.

Следует отметить, что Fe и Zn, также входящие в группу поллютантов комбината, присутствовали преимущественно в подвижной форме (72,9 и 60,7%), а Cu была доступна примерно на половину (48,9%). С одной стороны, это ещё раз указывает на сложную экологическую ситуацию, сложившуюся в окрестностях Карабаша за десятилетия работы комбината, поскольку значительная часть ТМ-поллютантов находится в доступной для водной флоры и фауны форме. С другой стороны, на основании полученных нами данных и имеющихся сведений наблюдаемая картина не объясняется полностью, и необходимы дальнейшие исследования для объяснения поведения перечисленных элементов, а также Ni и Co, которые в данных условиях были более подвижными по сравнению с рассмотренными выше водоёмами. Возможно, высокая доля доступных форм практически всех элементов, за исключением свинца, вызвана более кислой фоновой реакцией среды в окрестностях комбината.

В Карасёвском пруду и Аргазинском водохранилище ситуация с ТМ в большей степени соответствовала ожиданиям, но также не полностью. Так, например, хорошо объяснима тенденция к нарастанию от реки к водохранилищу подвижной доли Pb (8,8 – 40,1 – 96,4%) и Cd (20,6 – 55,7 – 80,9%). Это вызывает опасения с точки зрения токсикологии, но согласуется с данными о преимущественно подвижных формах нахождения этих элементов в водоёмах, связанных с органическим веществом [603]. Хуже всего объясняется поведение железа, которое, увеличило долю присутствия в связанных формах именно в водохранилище.

Подводя итог этому разделу отметим, что низкая доля подвижной фракции элемента в валовом содержании может служить индикатором его присутствия в составе продуктов техногенного происхождения. Однако такой способ выявления экологических проблем водоёма не является самодостаточным и требует

привлечения дополнительной информации. С этих позиций он является также более дорогостоящим, так как требует проведения вдвое большего числа анализов: валового содержания и подвижной фракции. Хотя сами по себе данные о валовом содержании дают представление о потенциале загрязнения водоёма в будущем – по мере выщелачивания токсикантов из законсервированных форм.

2.2.2.2 Выявление ассоциаций металлов использованием многомерных методов и пространственной интерполяции

В отличие от методов анализа данных, работающих только с одним показателем (описательная статистика, сравнение выборок) или двумя (простые варианты корреляции и регрессии), многомерные методы позволяют анализировать одновременно большие наборы данных с получением обобщающей информации по всем показателям одновременно. При этом происходит сокращение (редукция) многомерного пространства признаков до нескольких наиболее важных проекций, поэтому такие методы называют часто методами редукции данных с обобщением или проекционными методами [627].

Пример 1 – водохранилища ГРЭС. Уже самые первые варианты анализа данных по ТМ в ДО были крайне эффективны, чем выгодно отличались от аналогичных попыток общения данных по показателям состава воды. Наиболее наглядно это позволяет продемонстрировать пример с водохранилищами ГРЭС, который был опубликован в [228]. В нём в качестве импактных водоёмов рассматривались Южноуральское и Троицкое водохранилища, а в качестве регионального контроля – Верхнеуральское водохранилище. Как уже отмечалось в предыдущих разделах, особенности загрязнения водохранилищ ГРЭС были достаточно полно изучены, что позволило опробовать на одних и тех же данных разные подходы и выявить наиболее информативные.

Предварительный анализ, проведенный с применением критериев Кэттелла, Кайзера и «сломанной трости» («broken stick») [547], показал близость последних в оценках числа факторов, необходимых и достаточных для объяснения имеющихся корреляций ТМ в ДО: для любого из трех водоёмов оно было равно

двум. Поэтому факторный анализ был проведён с выделением двух факторов в качестве обобщающих переменных. В качестве приблизительной оценки успешности моделей мы использовали долю объясняемой факторами дисперсии. Эта величина была минимальна в контрольном водоёме – 49,6% (28,7% – для первого фактора и 20,9% – для второго), имела промежуточное значение в Троицком – 52,3% (26,8 и 25,5% соответственно) и была максимальной в наиболее загрязненном Южноуральском водохранилище – 75,2% (46,3 и 28,9% соответственно). Данный факт был примечателен уже сам по себе, так как позволял предположить наличие в водоемах ГРЭС источника изменчивости, обуславливающего более жесткую связь рассматриваемых показателей. Однако наиболее важные результаты дал графический анализ структуры факторных нагрузок.

На Рисунке 19 представлены векторы нагрузок элементов в пространстве двух выделенных факторов. Видно, что для металлов проявилась тенденция к группировке, и такие кластеры были нами обведены. Для Южноуральского и Верхнеуральского водохранилищ в качестве первого фактора выделился процесс, обеспечивающий согласованное изменение в водоёме Cu, Zn, Mn и Co (Рисунок 21-а, в). Факт его обнаружения и в контрольном, и в наиболее загрязненном водоёме заставил предполагать естественную природу этого процесса. Действительно, динамика изменения значений данного фактора по станциям в продольном разрезе водохранилищ (Рисунок 20) дала все основания трактовать его как отложение в тонкодисперсных фракциях ДО органического вещества внутриводоёмного происхождения.

Аналогичная картина наблюдалась, например, в Куйбышевском водохранилище, для которого в специальных исследованиях была установлена достаточно прочная связь Cu и Zn в комплексах с органическим веществом естественного происхождения [152], а для последнего был обнаружен эффект выноса в расположенные ниже по течению зоны водохранилища [115]. Присутствие Mn в выделенном кластере металлов закономерно, поскольку известно, что значительные его количества накапливаются в водоемах в результате отмирания водорослей [170].

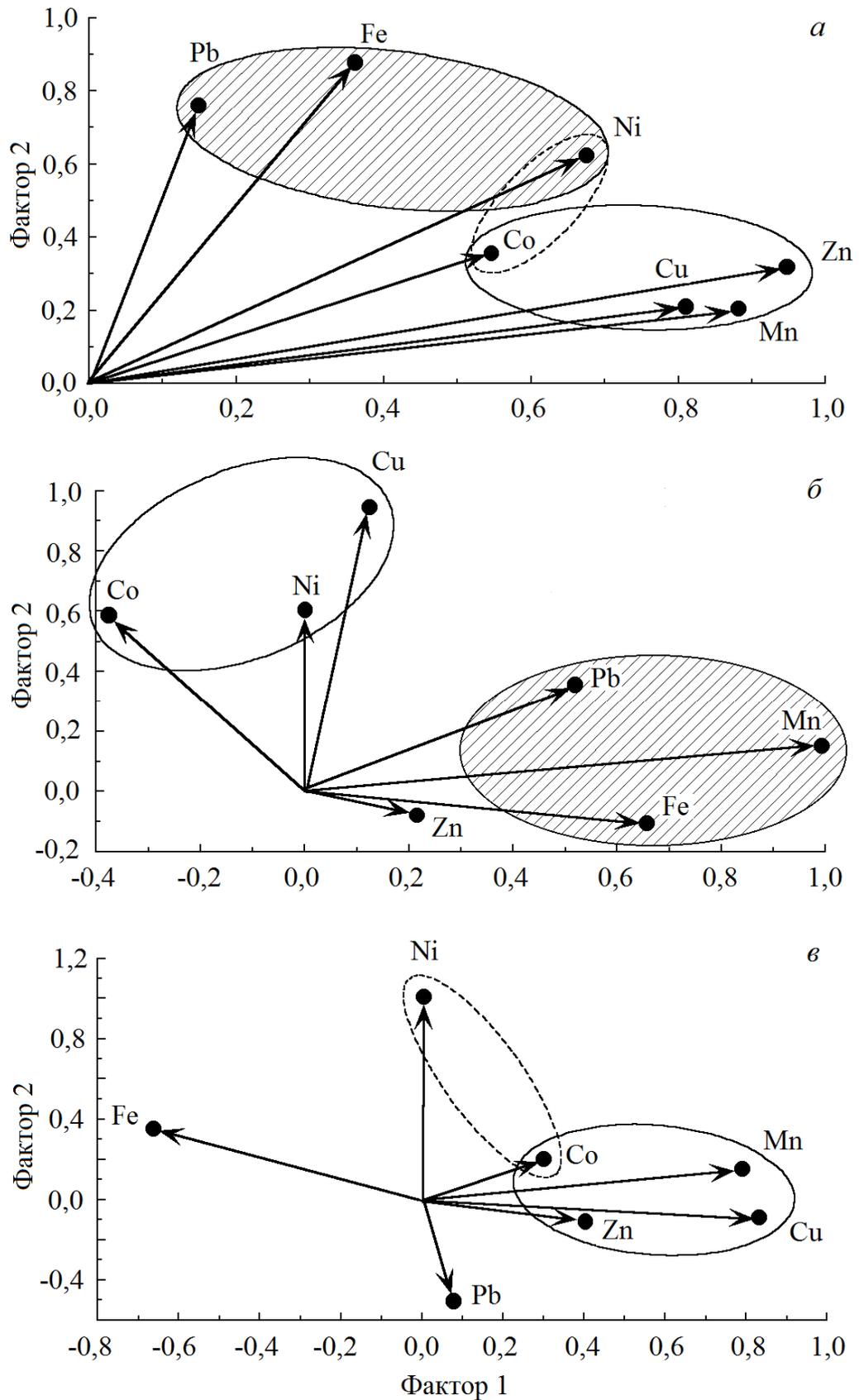


Рисунок 19 – Ординационные диаграммы содержания металлов в трёх водохранилищах: *а* – Южноуральское, *б* – Троицкое, *в* – Верхнеуральское (контроль). Штриховкой выделены паттерны металлов ГРЭС

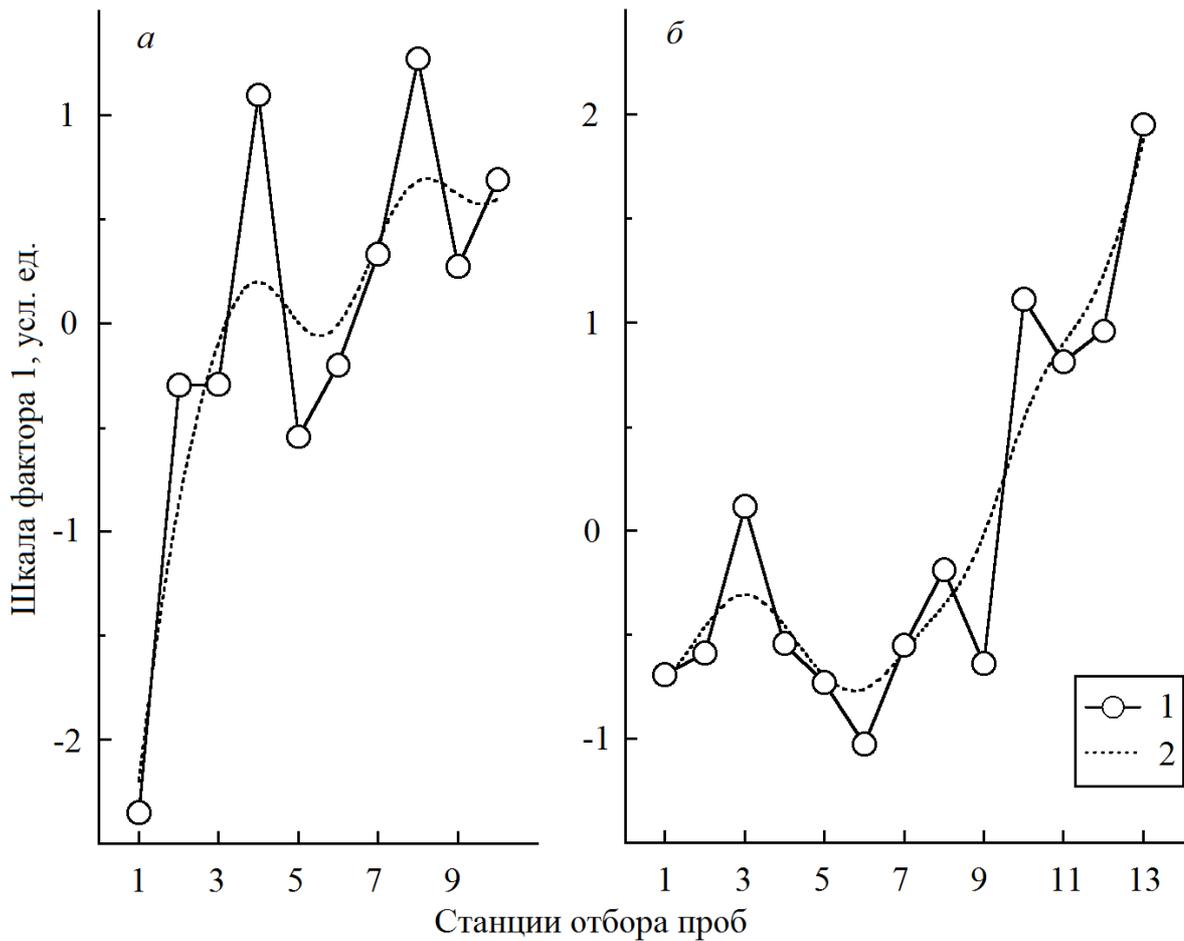


Рисунок 20 – Динамика изменения фактора органического вещества в составе донных отложений Южноуральского (а) и Верхнеуральского (б) водохранилищ: 1 – расчетные значения факторных шкал, 2 – интерполированные сплайном значения

Отрицательная связь всего кластера с железом в контрольном водоёме была косвенной: Fe в больших количествах поступает с водами верхнего притока водохранилища (р. Чёрная) и по мере приближения к плотине его концентрация в воде и ДО закономерно уменьшается. По данным В.Н. Бакшеева с соавт. [24], основанным на результатах исследования большого числа водоёмов, включая уральские озера, Mn, Zn, Cu и Co входят наряду с Ba, Cr, Mo и Ni в состав большинства сапропелей, в отличие от многих других исследованных элементов. Таким образом, обсуждаемую группу металлов можно рассматривать в качестве маркера органической части ДО, содержащей – помимо микроэлементов – белки, жиры, углеводы (гемицеллюлоза, пентозан, целлюлоза), органические кислоты

(гуминовые и аминокислоты), богатые воском битумы, биологически активные вещества и органические яды (пестициды, ПАУ, ПХБ и др.) [24, 211]. Интересно также отметить, что в Троицком водохранилище (речного типа, а не озёрного, как в двух других случаях) группы Cu–Mn–Zn выявить не удалось. Co, давший небольшую нагрузку на фактор органического вещества, имеет, по всей вероятности, еще и другой источник происхождения – почву.

Кластер элементов почвенного происхождения наиболее отчетливо выделился в отложениях Троицкого водохранилища (Рисунок 20-б). В этом водоёме согласованное изменение Ni, Co и Cu целиком обусловило второй фактор. Происхождение на Урале Ni, а также сопутствующих ему Co и Cr хорошо изучено и уже обсуждалось в предыдущих разделах. Эти элементы входят в состав широко распространенных здесь минералов коры выветривания древних ультраосновных гипербазитовых пород [73, 213]. Содержание никеля в воде и кормовых растениях некоторых районов Челябинской обл. столь высоко, что вызывает развитие эндемического заболевания скота – никелевого токсикоза и требует специальных мероприятий по его коррекции [75, 180]. Ni, Co, Cu и Cr выделялись в самостоятельный кластер металлов в ходе масштабного (более 400 проб) исследования нами почв г. Челябинска [216], однако настолько отчетливая его экстракция из малого набора данных была неожиданной. В случае верхнеуральского водохранилища о присутствии в ДО никеленосных почвогрунтов пока можно говорить только предположительно. Однако для Южноуральского водохранилища известен мощный источник поступления почвы в водоём – осыпные процесса береговой зоны [110]. Если прибегнуть к аргументу Арбатнота, то вероятность случайного расположения по соседству векторов Ni и Co на всех трех факторных диаграммах следует признать небольшой: она составит $(2/6)^3=0,037$, что меньше принятого в натуральных исследованиях 5%-ного порога справедливости нулевой гипотезы ($p < 0,05$).

Третий и последний выделенный нами в ходе факторного анализа кластер элементов – наиболее важный, так как именно он вообрал в себя металлы, поступающие в водоёмы-охладители в результате работы ГРЭС. Общими для

обоих водохранилищ элементами здесь были Fe и Pb, а специфическими: Ni – для Южноуральского и Mn – для Троицкого водохранилища. Специфику следует объяснять различным содержанием Ni и Mn в золах уноса углей челябинского и экибастузского месторождений, на которых работают, соответственно, Южноуральская и Троицкая электростанции. Необходимость включения Ni в кластер техногенных элементов для Южноуральского водохранилища из Рисунка 21-а менее очевидна, однако здесь мы руководствовались высокой его нагрузкой на фактор 2 (0,627), а также результатами аналогичного анализа содержания металлов в воде и рыбе.

Таким образом, в рамках факторной модели удалось выявить в составе ДО элементы, поступающие в водоёмы в результате работы ГРЭС. Более того, попутно удалось объяснить происхождение в ДО и других исследованных металлов.

Как было показано выше, наибольший уровень загрязнения ДО тяжёлыми металлами отмечался в водохранилищах, находящихся в зоне действия крупных металлургических предприятий – Магнитогорского металлургического комбината и Карабашского медеплавильного комбината. Рассмотрим результаты многомерного анализа состава ДО для этих водоёмов.

Пример 2 – Магнитогорское водохранилище. На первом этапе анализа, проведенном методом главных компонент, было установлено, что для удовлетворительного описания изменчивости концентраций элементов по станциям водоёма необходимо и достаточно рассмотреть только 2 первые компоненты. В случае ААС-метода они объясняли 84,8%, а в случае РФА-СИ – 73,7% общей дисперсии. Расположение элементов в пространстве этих двух компонент после вращения «варимакс» изображено на Рисунке 21.

По результатам ААС-определения ТМ в первый фактор с высокими нагрузками вошли Fe, Cu, Co, Mn, Sr и Ni. Как видно из Рисунка 22-б для данной группы элементов была характерна сложная динамика в разрезе водохранилища: их концентрация резко возрастала до максимальных значений в системе дамб Заводского пруда (станции №№ 3 и 4), далее снижалась к станции № 6, вновь

немного увеличивалась к станции № 8 и далее снижалась. Как было показано выше, ассоциацию Mn–Zn–Cu–Co можно рассматривать в качестве маркера органической части ДО, а ассоциация Ni–Co–Cu на Урале наследуется грунтами и почвами от обогащённых этими элементами палеозойских кор выветривания уральских гипербазитов и является маркёром почвенной составляющей ДО. Поэтому логично предположить, что в случае Магнитогорского водохранилища в первый фактор вошли обе эти ассоциации.

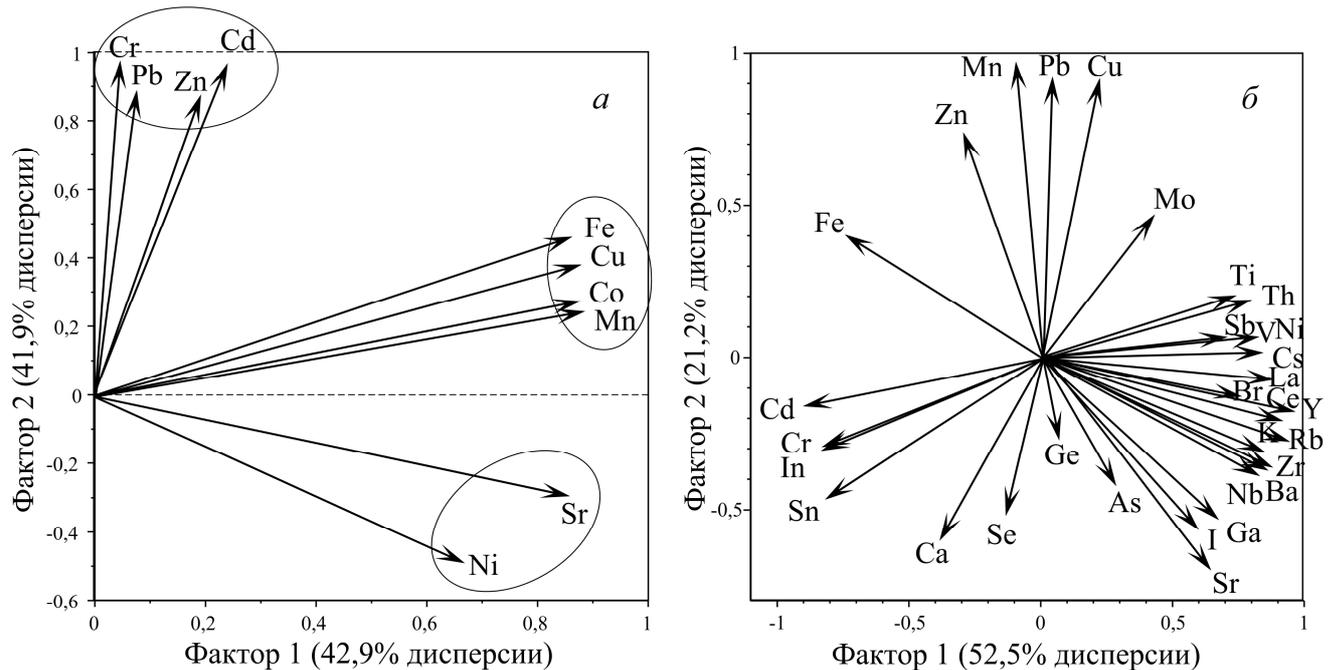


Рисунок 21 – Элементы в составе донных отложений Магнитогорского водохранилища в пространстве двух первых выделенных факторов по результатам определения методами: *а* – ААС, *б* – РФА-СИ.

Высокая концентрация на станциях №№ 3-4 как биогенных, так и почвенных элементов закономерна, т.к. с одной стороны это – наиболее тёплая и незамерзающая часть водоёма с обильной растительностью, а с другой – в ней расположены засыпанные землей дамбы и имеется относительно сильное течение. К почвенной группе элементов следует отнести также Sr, который вместе с Ni образовал самостоятельный кластер на Рисунке 21-а, а к биогенной – Fe, в избытке поступающее с территории ММК и накапливаемое биотой (далее, в разделе 2.2.3.3 будет показано, что содержание Fe в костной и мышечной тканях рыб МВ было в 4-7 раз выше по сравнению с контрольными водоёмами).

Возможно, что наряду с железом металлургическое происхождение в составе первого фактора частично имеет также и медь, т.к. для Си величина отношения ААС/РФА СИ была на втором месте после Fe.

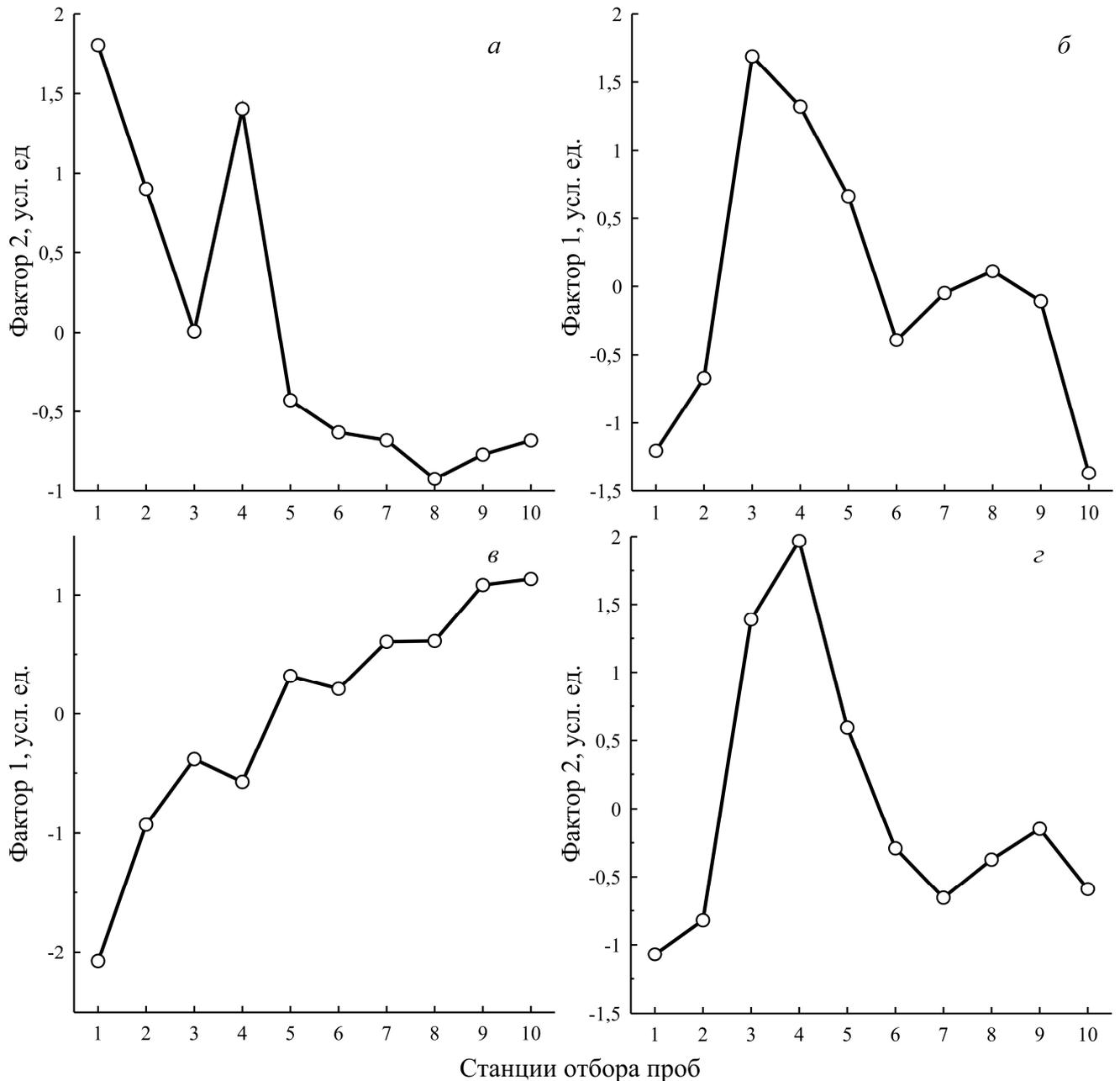


Рисунок 22 – Динамика изменения выделенных ассоциаций элементов в разрезе Магнитогорского водохранилища по результатам определения ААС-методом (а, б) и методом РФА СИ (в, г).

Во второй фактор вошли Cr, Cd, Pb и Zn. За исключением Cr элементы этой группы являются типичными халькофилами и в природных системах образуют устойчивые ассоциации с серой. В значительном количестве они присутствуют в

ископаемом топливе (уголь, нефть), а также продуктах его переработки и при сжигании активно переходят в газовую фазу [51, 131]. Известно, что основными источниками загрязнения поверхности Земли Pb, в соотношении примерно 6:2:1, являются: выхлопные газы автотранспорта, работа металлургических предприятий и сжигание каменного угля [51]. Почвы по обочинам крупных автомагистралей до 15-30 м наиболее сильно загрязнены именно Pb, Zn и Cd [51, 731]. Следовательно, есть все основания рассматривать группу Zn–Pb–Cd в составе ДО как автотранспортную. В связи с этим представляется закономерным, что максимальная концентрация элементов фактора 2 наблюдалась на станциях 1 и 4 (Рисунок 22-а) вблизи двух старых (эксплуатация с 1950-х гг.) мостов города – Северного и Южного переходов. Вблизи Центрального перехода пробы ДО не отбирались, а самый южный мост (Казачья переправа) был введен в эксплуатацию только в 2002 г., вероятно поэтому концентрация рассматриваемых металлов в его окрестностях (станция № 6) на момент исследования не отличалась от фоновой. Присутствие хрома в автотранспортной ассоциации элементов пока не получило объяснения. Его коррелированное поведение с группой Zn–Pb–Cd может быть или случайным, если считать источником Cr сточные воды, поступающие с территории промзоны по р. Башик (станция № 1) и в южную часть заводского пруда (станция № 4), или имеющим отношение к трамвайному сообщению, пути которого также проходят по мостам.

Таким образом, результаты факторного анализа данных по содержанию в ДО подвижной фракции металлов позволили выделить: 1) фактор органического вещества в составе ДО (Fe, Cu, Co, Mn) с примесью почвенного (Ni, Sr) и металлургического (Fe, возможно Cu) и 2) фактор автотранспортной нагрузки (Cd, Pb, Zn).

По результатам аналогичного многомерного анализа данных, полученных методом РФА СИ видно (Рисунок 21-б), что расположение элементов в пространстве двух первых компонент образовало специфическую фигуру, известную в многомерном анализе данных как “арка” или “подкова”. Известно, что она может быть или следствием действия двух реальных биполярных

факторов, или являться артефактом – следствием проявления эффекта подковы (the horseshoe effect). В последнем случае единственный одномерный градиент среднего фактора описывается не одной, а двумя компонентами, причем точки, расположенные на концах градиента могут заходить внутрь арки, меняя направление на обратное и придавая фигуре сходство с подковой. Эффект подковы часто проявляется при анализе видовых композиций и возникает, когда в градиенте экологического фактора происходит полная смена видового состава. Определиться с числом реальных факторов в подкове помогает графический анализ сходства динамик изменения отдельных показателей. В нашем случае он однозначно указал на наличие двух биполярных факторов.

В первый фактор с высокими положительными нагрузками вошла большая группа элементов: литофильные K, Ti, V, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, La, Ce, Th, а также Ni, Ga, Sb. Для нее был характерен отчетливый тренд роста концентрации от станции № 1 к № 10 (Рисунок 22-в). В эту группу следует также включить U, концентрация которого по всему МВ была ниже предела обнаружения (2,0 мг/дм³) и только к последней станции превысила его (3,7 мг/дм³). Данную ассоциацию элементов следует интерпретировать как пелитовую фракцию в составе ДО. Вымываясь в водоём из почвы, мелкодисперсные глинистые частицы сносятся в нижнюю часть водохранилища и скапливаются в приплотинной части.

Во второй фактор вошли: Pb, Cu, Mn, Zn, Mo и Fe. Известно, что приоритетными металлами-загрязнителями атмосферного воздуха г. Магнитогорска, формирующими наибольшие риски для здоровья населения являются Cu, Mn, Al, Fe [358]. В водах отстойников и шламохранилищ ММК регистрируются повышенные уровни Fe, Mn, Cu и Zn, а зачастую превышающие 8 значения рН в акватории заводского пруда создают условия для осаждения поступающих со сточными водами металлов [18]. Следовательно, Cu, Mn, Zn и Fe могут маркировать техногенные элементы, поступающие с ММК. Необходимо отметить, что нагрузка на фактор 2 железа является заниженной вследствие наличия 4 значений, превышающих рабочий диапазон метода РФА СИ и получивших в анализе одинаковое (усредненное по 4 восстановленным

статистической ROS-техникой значение. Помимо элементов ММК в данном факторе может также присутствовать органическое вещество (Cu, Mn, Zn) и автотранспортные элементы (Pb, Zn). Окончательно прояснить его природу позволил графический анализ динамики изменения фактора 2 в разрезе водохранилища. Из Рисунка 22-г видно, что профиль данного фактора оказался идентичным профилю фактора 1 ААС-анализа. При этом наблюдался сдвиг профиля вправо, отражающий запаздывание фактора 2 РФА СИ по сравнению с фактором 1 ААС. Полагаем, что данный лаг-период вызван сносом элементов металлургического происхождения вниз по течению и их слабой доступностью для ААС-метода, а сам фактор следует интерпретировать как элементы ММК с примесью органического вещества и, вероятно, автотранспортных элементов.

Таким образом, результаты многомерного анализа данных по валовому содержанию в ДО металлов позволили выделить: 1) фактор пелитовой фракции (K, Ti, V, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, La, Ce, Th) и 2) фактор элементов, поступающих в результате деятельности ММК (Cu, Mn, Zn, Mo, Fe), с примесью органического вещества (Cu, Mn, Zn) и, возможно, автотранспортных Pb и Zn. Таким образом, как анализ подвижной фракции металлов в ДО, так и валового их содержания получил логичное объяснение и позволил выявить главные процессы, влияющие на распределение металлов в Магнитогорском водохранилище.

Пример 3 – Аргазинское водохранилище. Результаты многомерного анализа данных по содержанию ТМ в подвижной фракции ДО в 10 точках водоёма представлены в Таблице 16 и на Рисунке 23. В данном случае использовалась более распространённая проекционная техника – анализ главных компонент, поскольку оказалось, что результаты её применения очень близки к результатам факторного анализа и интерпретируются аналогично.

Видно, что выделились 3 приблизительно равные по силе главные компоненты, объясняющие в сумме 89,2% общей изменчивости (дисперсии) содержания ТМ в ДО. В первую компоненту с большими нагрузками вошли Ni, Co и Cu (отмечены *, что соответствует корреляции средней силы). Данная ассоциация металлов на Урале хорошо известна и уже описывалась выше. Эти

элементы входят в состав кор выветривания древних гипербазитовых массивов и в ДО присутствуют вместе с частичками почвы.

Таблица 16 – Паттерны металлов в донных отложениях Аргазинского водохранилища по результатам анализа главных компонент

Элементы	Главная компонента*		
	1	2	3
Mn	0,297	0,477	-0,805*
Fe	0,448	-0,174	0,809*
Co	0,732*	0,253	0,257
Ni	0,937*	-0,010	-0,003
Cu	0,700*	0,192	0,610*
Zn	-0,070	0,952*	-0,028
Cd	0,299	0,918*	-0,085
Pb	0,383	0,503*	0,771*
Доля объясняемой дисперсии, %	30,4	29,5	29,3

Примечание – * отмечены значения нагрузок на главные компоненты более 0,5

Как видно из Рисунка 23-а, наблюдается четкий тренд элементов почвенного происхождения с направлением вдоль старого русла р. Миасс: от верховья в северной части к плотине у с. Байрамгулова в восточной части.

Во вторую компоненту вошли Zn, Cd и Pb. Происхождение данного паттерна элементов также известно и он также уже обсуждался выше. Для этих металлов характерен высокий выход в газовую фазу при сжигании органического топлива. Согласованное изменение этой тройки элементов наблюдается в зонах влияния электростанций, работающих на ископаемых углях, однако наиболее часто – в местах большой автотранспортной нагрузки. Как видно из Рисунка 23-б, максимальные концентрации данного «автотранспортного» фактора наблюдаются в южной части водохранилища. Именно эта часть водоёма подвержена максимальной рекреационной нагрузке в летние месяцы. Живописная природа,

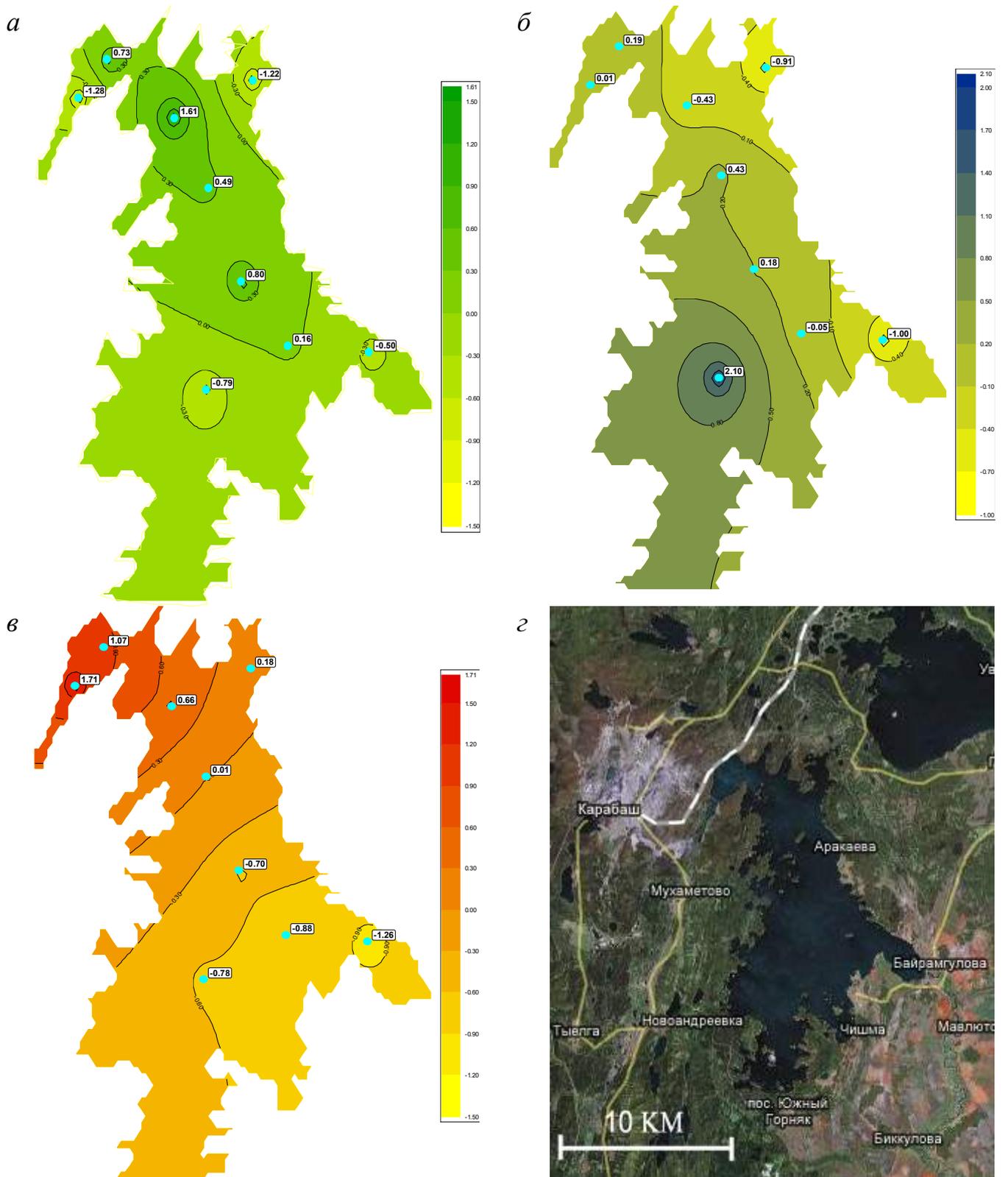


Рисунок 23 – Паттерны тяжелых металлов в донных отложениях Аргазинского водохранилища: *а* – тренд почвенных Ni–Co–Cu, *б* – градиент автотранспортных Cd–Zn–Pb, *в* – градиент Fe–Pb–Cu Карабашского медеплавильного комбината, *г* – космоснимок Аргазинского водохранилища с указанием г. Карабаш.

песчаное и каменистое дно, большое количество островков привлекают сюда сотни отдыхающих из Челябинска и Екатеринбурга; и в выходные дни южный берег водоёма представляет собой огромный палаточный город с неорганизованными автостоянками и мангальными зонами.

В третью компоненту вошли Fe, Pb и Cu. Источником согласованного поступления этих металлов в водоём является Карабашский медеплавильный комбинат. При этом наиболее вероятно загрязнение по двум путям одновременно: с продвижением сульфидно-силикатных хвостов по р. Сак-Элга в верхнюю часть водохранилища и с воздушным переносом элементов при пирометаллургии меди. Как видно из Рисунка 9в, наблюдается отчётливый градиент элементов «карабашской» группы, который в юго-восточном направлении прослеживается вплоть до 16 км от города Карабаш.

Таким образом, многомерный анализ содержания ТМ в ДО в сочетании с пространственной интерполяцией позволил выявить 3 парагенетических ассоциации элементов: природную почвенную и две техногенные. Отметим также, что успешно интерпретировались также паттерны элементов в р. Миасс в черте г. Челябинска, в Троицком, Шершнёвском и Долгобродском водохранилищах [393] т.е. во всех случаях, когда данные позволяли провести такой анализ.

Пример 4 – озеро Сугояк. В заключение рассмотрим водоём, расположенный вдали от предприятий и автомагистралей и имеющий только селитебную и рекреационную нагрузку – оз. Сугояк. На тепловой карте Рисунка 16 он попал во второй по чистоте после оз. Кум-Куль и Катенинского водохранилища кластер водоёмов. Для выявления наиболее общих закономерностей распределения ТМ по акватории озера с также была использована многомерная проекционная техника – анализ главных компонент. Согласно критерию Кайзера (нагрузки больше чем любой отдельный показатель, т.е. больше 1) обладали только первые 4 компоненты. Таким образом, источников согласованного поступления ТМ в водоём тоже может быть 4. Нагрузки показателей на эти главные компоненты представлены в Таблице 17 и на Рисунке 24.

Таблица 17 – Результаты анализа главных компонент содержания металлов в донных отложениях оз. Сугояк

Элемент	Главная компонента*			
	1	2	3	4
Mn	0,164	-0,345	0,680*	-0,583*
Fe	0,914*	-0,187	-0,161	-0,063
Co	0,700*	0,402	-0,295	0,077
Ni	0,905*	-0,309	0,132	0,054
Cu	0,724*	-0,554*	-0,241	0,101
Zn	0,890*	0,338	0,108	-0,076
Cd	0,441	0,766*	0,355	-0,043
Pb	0,079	-0,140	0,561*	0,801*
Доля объясняемой дисперсии, %	46,1	18,0	13,8	13,0
Статистическая значимость	$\chi^2_{(35)}=71,98;$ $p<0,001$	$\chi^2_{(27)}=45,98;$ $p=0,013$	$\chi^2_{(20)}=38,23;$ $p=0,008$	$\chi^2_{(14)}=29,73;$ $p=0,008$

Примечание – * отмечены значения нагрузок на главные компоненты более 0,5

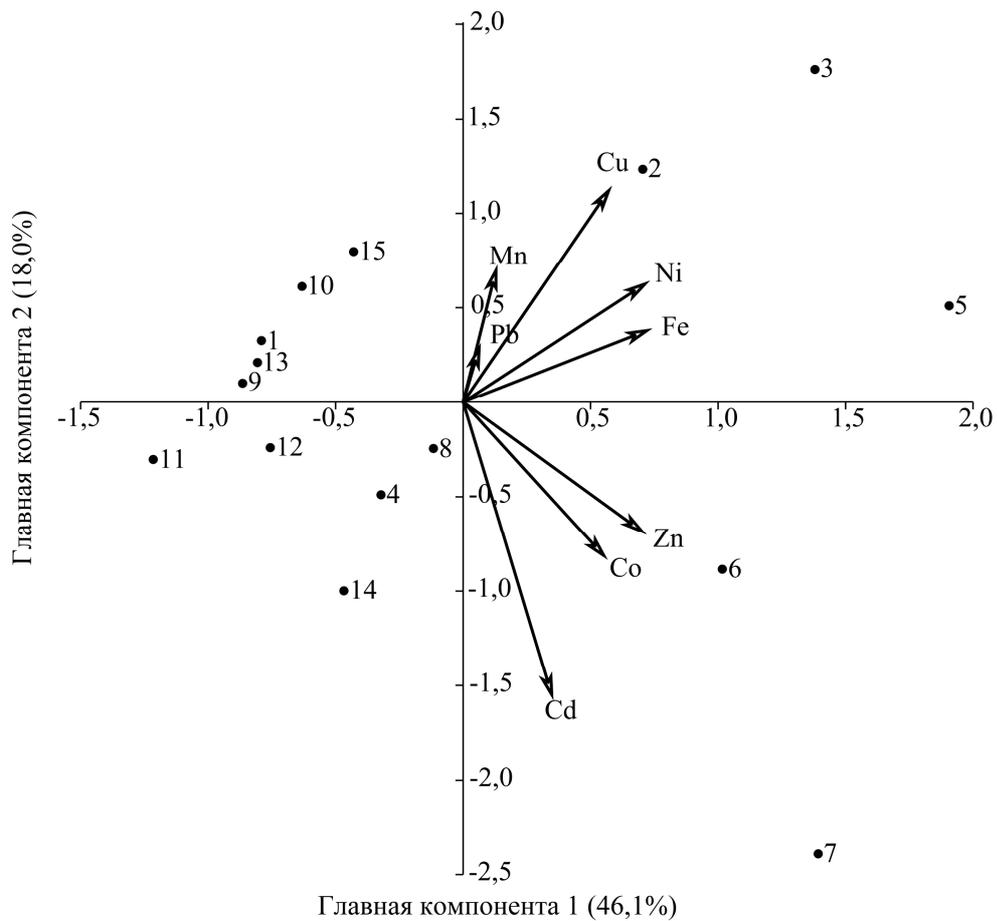


Рисунок 24 – Тяжёлые металлы (векторы) и пробы (точки) в пространстве двух главных компонент распределения металлов в донных отложениях оз. Сугояк

Первая компонента объясняла почти половину (46,1%) общей изменчивости (дисперсии) распределения ТМ по акватории. Высокие нагрузки на неё дали все элементы, кроме Mn и Pb, хотя и эти элементы имели с данной осью положительную корреляцию. Последнее хорошо видно из ординационной диаграммы Рисунка 24, где векторы всех элементов вдоль главной оси направлены в одну сторону (вправо). Таким образом, первую ГК можно интерпретировать как «загрязнение водоёма тяжёлыми металлами» и использовать в качестве интегрального показателя.

На Рисунке 25 приведено распределение полученного таким образом интегрального показателя загрязнённости по акватории оз. Сугояк.



Рисунок 25 – Распределение первой главной компоненты концентрации металлов в донных отложениях по акватории оз. Сугояк (здесь и далее интерполяция проведена методом ординарного кригинга)

Видно, что минимальная загрязнённость наблюдалась в центральной части водоёма, а максимальная – в юго-западной части, примыкающей к самому

крупному населённому пункту в окрестностях озера – посёлку городского типа Лазурный. Также в южной части расположено много бах отдыха, крупнейшей из которых является Черёмушки, дающих некоторый вклад в загрязнение озера. Вклад в загрязнение водоёма металлами как старых деревень (Харино, 1-е и 2-е Пашнино), так и новых коттеджных посёлков (Слава, Новый) не регистрируется использованным подходом и должен быть расценен как минимальный.

Вторая главная компонента объясняла 18,0% общей изменчивости распределения металлов по водоёму. Как видно из Таблицы 16 и Рисунка 26 она была биполярной, т.е. отражала отрицательную взаимную связь двух групп металлов: (Cu, Mn, Ni, Fe) против (Cd, Co, Zn). На сегодняшний день дать чёткую интерпретацию данной закономерности оказалось сложным. Отметим лишь, что максимальные локальные проявления ГК2 наблюдались в прибрежной части водоёма у пос. 1-е Пашнино и, особенно, у посёлка Лазурный (Рисунок 26).



Рисунок 26 – Распределение второй главной компоненты концентрации металлов в донных отложениях по акватории оз. Сугояк

Третья главная компонента характеризовала скоррелированное накопление в ДО озёра трёх элементов: Mn, Pb и Cd. Как видно из Рисунка 27, в распределении данного паттерна элементов наблюдался отчётливый тренд в северо-западном направлении. Столь строгая зависимость должна определяться действием достаточно сильного фактора, как например загрязнение крупным металлургическим комбинатом, что наблюдалось нами ранее на Аргазинском водохранилище (см. выше). Однако в окрестностях оз. Сугояк таких мощных источников загрязнения нет. Поэтому мы предположили действие другого сильного фактора – ветрового сноса указанных элементов в составе альгофлоры в направлении преобладающих ветров. Маркёром органической части в данном паттерне выступает Mn, а техногенные Pb и Cd, вероятно, активно накапливаются растительным сообществом озера.



Рисунок 27 – Распределение третьей главной компоненты концентрации металлов в донных отложениях по акватории оз. Сугояк

Четвёртая ГК объясняла 13,0% общей дисперсии и характеризовала антагонизм в накоплении Mn и Pb. Возможно, она отражает угнетение процесса синтеза органического вещества (Mn) в результате токсического действия свинца. Однако пока это лишь гипотеза, которую можно проверять более специфическими методами.

Результаты последнего примера с анализом относительно чистого водоёма показывают, что многомерный анализ в сочетании с пространственной интерполяцией представляет собой технологию, позволяющую обнаруживать парагенетические ассоциации элементов. Даже в случаях, когда однозначной интерпретации выделенного паттерна пока нет, могут быть высказаны гипотезы, которые можно проверять с привлечением другой информации и/или методов исследования.

В заключение отметим, что подход с выявлением паттернов элементов многомерными статистическими техниками, позволяет разделять естественные природные источники загрязнения (почвенная составляющая ДО, внутриводоёмные процессы отложения органического вещества, ветровой снос) от техногенных. Это позволяет сконцентрировать природоохранную деятельность на тех направлениях, на которых она может быть наиболее эффективной. Также выявление паттернов элементов возможно даже в тех ситуациях, когда концентрации ТМ ещё не достигли высоких значений, что позволяет повысить эффективность экологического мониторинга.

2.2.2.3 Паттерны микроэлементов в седиментогенезе уральских водоёмов

Седиментогенез – совокупность процессов, приводящих к образованию геологических осадков, в том числе – на дне водоёмов. Начиная с работ советского геолога Н. М. Страхова (1960 г.), предложившего данный термин, и до настоящего времени данное научное направление было достаточно хорошо разработано, однако вызывает у специалистов неослабевающий интерес [184, 349-350]. В настоящее время активно исследуются процессы антропогенного

седиментогенеза, связанного с сельскохозяйственной деятельностью и созданием агроландшафтов, а также с техногенной деятельностью добывающих и металлургических предприятий [160], проводятся палеореконструкции климатических изменений прошлого, в том числе на Урале [182-183]. По мере накопления в водоёмах донных отложений в их слоях происходит консервация материальных носителей сведений об интенсивности процессов выветривания, климатических изменениях, внутриводоёмных процессах и природных условиях на прилегающих территориях и в глобальном масштабе. Таким образом послойный анализ ДО позволяет извлечь большой объём информации о геологическом прошлом водоёма и территории водосбора.

Во всех описанных выше работах нами исследовался только верхний 0-15 см слой ДО, отобранный бентосным дночерпателем, тогда как для изучения седиментогенеза используются специальные пробоотборники, позволяющие извлекать колонку осадков. По причине отсутствия собственных данных, нами был проведён анализ данных из публикации [86], в которой имелись таблицы с информацией о послойном содержании семи ТМ в трёх уральских озёрах, расположенных в зоне влияния Карабашского металлургического комбината.

Как и в предыдущем разделе, в анализе был использован показавший себя эффективным многомерный подход. В ходе анализа главных компонент критерий Кэттелла и критерий «сломанной трости» указали на необходимость рассмотрения только двух первых компонент для всех трёх водоёмов (см. Рисунок 28-а).

Более половины всей изменчивости (56,3-61,9% дисперсии) содержания ТМ в колонке ДО приходилось на первую главную компоненту. Из Рисунка 28-а,б,в видно, что проекцию на неё дали все без исключения металлы, т.е. она отражала интегральное содержание ТМ, согласованно поступающих в ДО в процессе седиментогенеза. Однако более интересной была вторая компонента, по которой все ТМ разделились на 3 группы.

В первый паттерн согласованно изменяющихся элементов вошли ранее обсуждавшиеся почвенные элементы уральских кор выветривания Cr–Co–Ni.

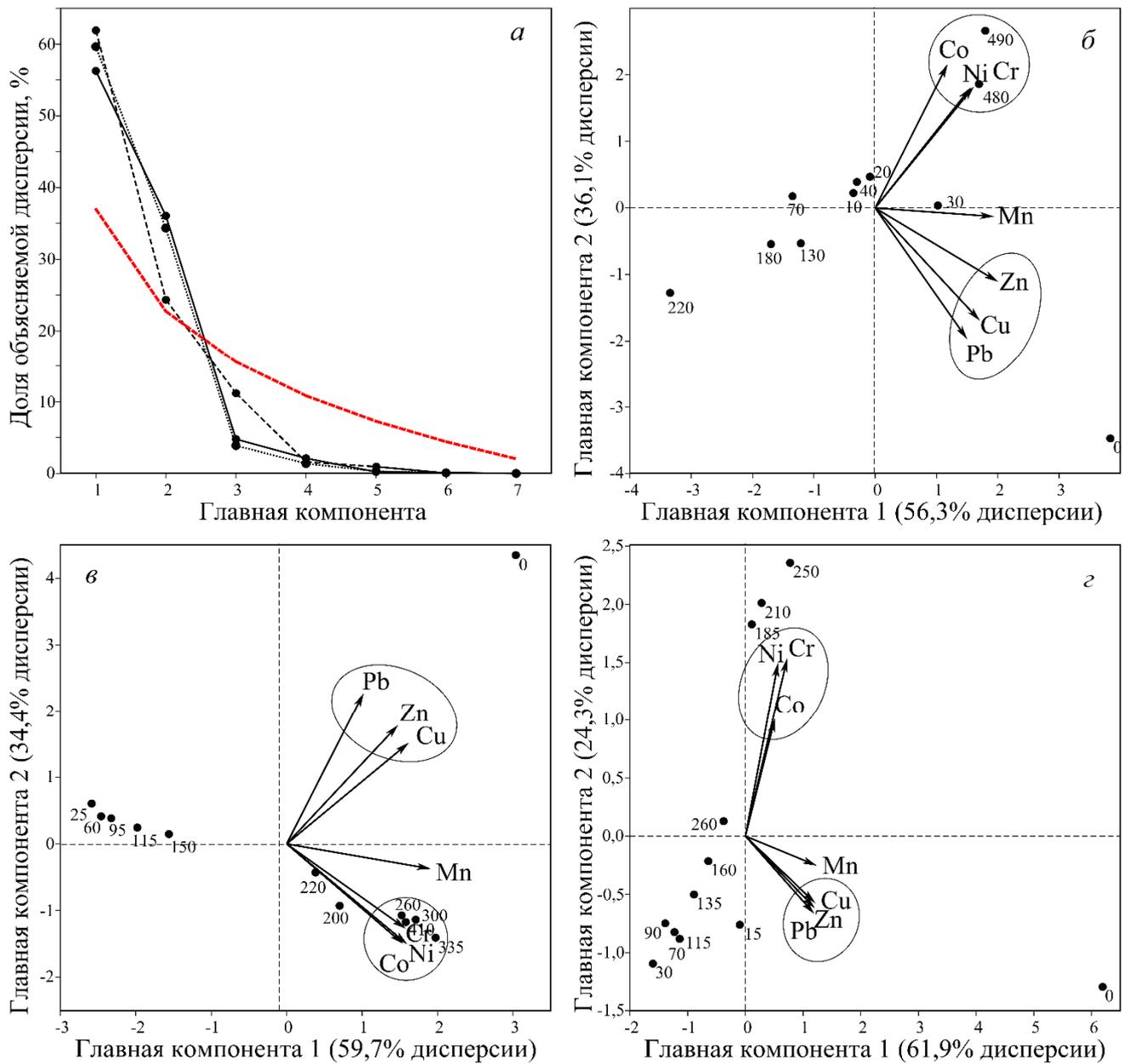


Рисунок 28 – Результаты многомерного анализа данных по содержанию металлов в донных отложениях озёр Карабашской группы: а – выделение главных компонент методом «каменистой осыпи Кэттелла» (чёрные линии) и критерием «сломанной трости» (красная линия). Ординационные диаграммы: б – оз. Алабуга, в – оз. Уфимское, г – оз. Серебры. Точки – пробы с глубиной отбора (в см). Обведены парагенетические ассоциации элементов.

Второй паттерн сформировали халькофилы – поллютанты Карабашского медеплавильного комбината Cu–Zn–Pb. Видно, что векторы элементов данной группы вытянуты в направлении точки 0, соответствующей самому верхнему слою ДО. Это означает, что образование данной ассоциации произошло позже

всего, что логично. Третье направление сформировал Mn, ассоциированный, вероятно, с органическим веществом: во всех трёх водоёмах вектор этого элемента располагался строго между почвенным и металлургическим паттернами, формируя собственное направление. Это означает, что если бы в числе анализируемых элементов были бы другие биофильные, несовпадающие с техногенным паттерном, то они выделились бы в третий фактор или главную компоненту – органическое вещество. Поскольку в ходе многомерного анализа выделились чёткие ассоциации элементов, получившие однозначную интерпретацию, для демонстрации их изменения в толще ДО правильнее использовать не факторные шкалы, а данные по входящим в ассоциации элементам. Поэтому для приведения к одинаковому масштабу данные были ранжированы, а затем в пределах ассоциаций были найдены средние ранги, которые представлены на Рисунке 29.

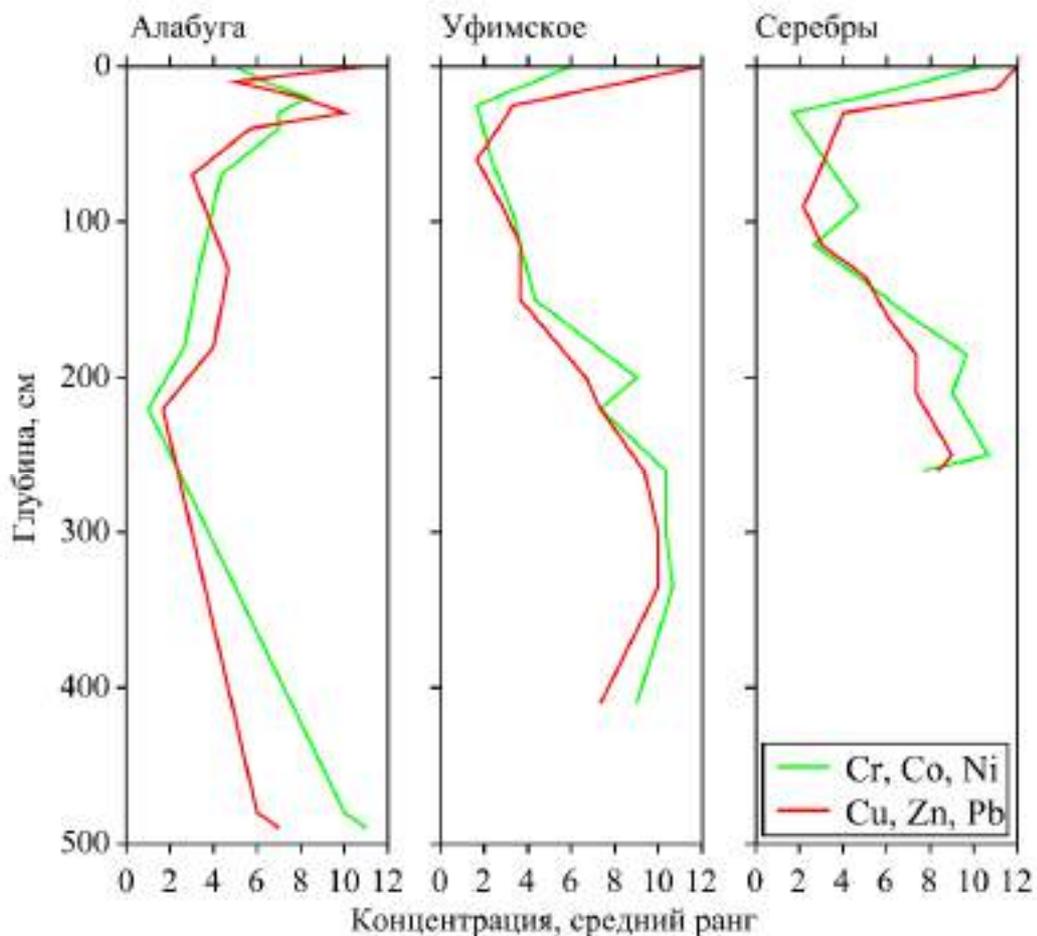


Рисунок 29 – Распределение ассоциаций элементов по глубинам донных отложений трёх озер Карабашской группы

Они отражают одновременно как общие для всех элементов процессы, вошедшие в главную компоненту 1, что видно по сходному коррелированному характеру изменения профилей разных ассоциаций, так и особенности, в частности – максимальную концентрацию техногенного паттерна в верхнем слое ДО.

Более подробную информацию по процессам осадконакопления в уральских водоёмах можно найти в работах А. В. Масленниковой с соавторами, и по оз. Уфимское – в том числе [182]. Проведённое нами исследование преследовало другую цель – и мы считаем её достигнутой – продемонстрировать, что использованные подходы к статистическому анализу данных по ДО и интерпретации выявленных парагенетических ассоциаций элементов работоспособны и применимы для решения даже большего числа проблем, чем только выявление антропогенного загрязнения водоёмов.

Завершая раздел по химии донных отложений уральских водоёмов, считаем возможным вынести в качестве защищаемых положений тезы, что химический состав донных отложений несёт важную информацию о техногенном воздействии на водоёмы, а также способы выявления ассоциаций элементов в донных отложениях и состав природных и техногенных ассоциаций.

2.2.3 Комплексная оценка экологического и ветеринарного состояния популяций промысловых рыб

2.2.3.1 Анализ заболеваемости рыб

В литературе накоплен и обобщен обширный материал по фауне паразитов рыб водоёмов России. Вместе с тем и в настоящее время такие исследования представляют значительный интерес: они расширяют и углубляют фундаментальные основы паразитологии, способствуют прогнозированию эпизоотической ситуации в рамках мониторинговых исследований, а также помогают оценивать последствия антропогенного воздействия [58, 299-300]. В последнем случае известно, что поллютанты могут оказывать как прямое

воздействие на паразитофауну водоёмов, так и опосредованное – через воздействие на промежуточных хозяев, например, моллюсков [243].

Собственные данные по заболеваниям рыбы были получены нами преимущественно в ходе изучения водохранилищ ГРЭС (Южноуральское и Троицкое) и водохранилищ в зоне деятельности предприятий металлургии (Аргазинское и Магнитогорское). Данные по паразитофауне наиболее массовых видов рыб – плотвы *Rutilus rutilus* и окуня *Perca fluviatilis* – представлены в Таблицах 18 и 19, фотографии некоторых паразитов – на Рисунке 30.

Из них следует, что наиболее распространённым заболеванием рыб из изученных водоёмов был диплостомоз, вызываемый личинками (метацеркариями) дигенетических сосальщиков семейства *Diplostomidae*. Наряду с широко распространённым *Diplostomum spathaceum* (Rudolphi, 1819) были отмечены *Diplostomum clavatum* (Nordmann, 1832) – в Троицком водохранилище и *Diplostomum helveticum* (Dubois, 1929) – в Магнитогорском. Для всех диплостомозов была характерна высокая экстенсивность инвазии, достигающая до 96,7% в Аргазинском водохранилище и 100% в Магнитогорском и Троицком водохранилищах. При этом в относительно благополучном по антропогенному загрязнению Верхнеуральском водохранилище регистрировалось только 16,7%. На втором месте по распространённости находился тетракотилёз окуня, вызываемый метацеркариями плоских гельминтов *Tetracotyle percae-fluviatilis* (Moulinie, 1856). В меньшем количестве были изучены следующие виды рыб: лещ, судак, ёрш, карп, карась, щука, сиг и пелядь. У этих видов, как и у рассмотренных выше, преобладали диплостомозы. У щуки и ерша Верхнеуральского водохранилища отмечены цестодозы, вызываемые *Triaenophorus nodulosus* (экстенсивность соответственно 14,3% и 8,3%). Лещ из Шершнёвского и Верхнеуральского водохранилищ был поражён лигулёмом (до 44,8% экстенсивности).

Дактилогироз, вызываемый моногенетическими сосальщиками *Dactylogyrus vastator*, выявлен у карася и карпа из Магнитогорского водохранилища (33,3 и 50,0%). Не обнаружено паразитарных заболеваний у сига, разводимого в Аргазинском водохранилище. Факт слабого поражения паразитами этого

акклиматизированного на Урале северного вида известен ещё с первого исследования, проведённого З. К. Богатовой в 1935 г на озере Тургойк [129]. Более полная информация по болезням рыб изученных водоёмов опубликована нами в [137, 393].



Posthodiplostomum brevicaudatum
(von Nordmann, 1832)



Diplostomum spathaceum
(Rudolphi, 1819)



Paracoenogonimus ovatus
(Katsurada, 1914)



Pseudamphistomum truncatum
(Rudolphi, 1819)

Рисунок 30 – Некоторые паразиты рыб уральских водоёмов
(фото: Нохрин Д.Ю.)

Карантинные зооантропонозные инвазии были отмечены дважды. Один экземпляр плотвы из Троицкого водохранилища был поражён

псевдамфистамозом – гельминтозом из группы трематодозов, вызываемым сосальщиком из семейства описторхидных (*Opisthorchidae*) – *Pseudamphistomum truncatum* (Rudolphi, 1819).

Таблица 18 – Гельминтозы и другие заболевания плотвы из уральских водоёмов

Водоём (количество рыб)	Возбудитель	Экстенсивность, % (Интенсивность, шт.)
оз. Сугояк (n=5)	Трематоды семейства <i>Diplostomidae</i>	60,0
оз. Тругольное (n=20)	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	20,0
	Трематоды <i>Paracoenogonimus ovatus</i>	5,0
	Глохидии <i>Anodonta cygnea</i>	5,0
Аргазинское водохранилище (n=30)	Трематоды семейства <i>Diplostomidae</i>	96,7 (1-14)
	Трематоды рода <i>Paracoenogonimus</i>	20,0 (1-3)
	Миксоспоридии сем. <i>Myxosomatidae</i>	76,7 (1-2, почки)
	Цестоды рода <i>Ligula</i>	3,3 (1-2)
Верхнеуральское водохранилище (n=96)	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	16,7
Магнитогорское водохранилище (n=13)	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	100 (9-42)
	Моногенеи <i>Diplozoon paradoxum</i>	7,7 (4)
Троицкое водохранилище (n=20)	Трематоды <i>Diplostomum clavatum</i>	100
	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	5,0
	Моногенеи <i>Diplozoon paradoxum</i>	15,0
	Моногенеи <i>Dactylogyrus crucifer</i>	5,0
	Трематоды <i>Pseudamphistomum truncatum</i>	5,0
Шершнёвское водохранилище (n=36)	Трематоды семейства <i>Diplostomidae</i>	63,9 (2-12)
	Миксоспоридии сем. <i>Myxosomatidae</i>	19,4 (1-10, почки) 5,6 (1-2, мышечная ткань)
Южноуральское водохранилище (n=20)	Трематоды семейства <i>Diplostomidae</i>	75,0
	Глохидии <i>Anodonta cygnea</i>	10,0

В Южноуральском водохранилище отмечалось 100%-ное поражение пеляди дифиллоботриозом – гельминтозом из группы цестодозов, причём с высокой интенсивностью (20 и более паразитов). Из потенциально опасных для человека гельминтов в плотве оз. Треугольное (пойма р. Уй) была обнаружена трематода *Paracoenogonimus ovatus* (Katsurada, 1914), паразитирующая у диких и домашних плотоядных и всеядных животных и способная передаваться человеку.

Таблица 19 – Гельминтозы и другие заболевания окуня из уральских водоёмов

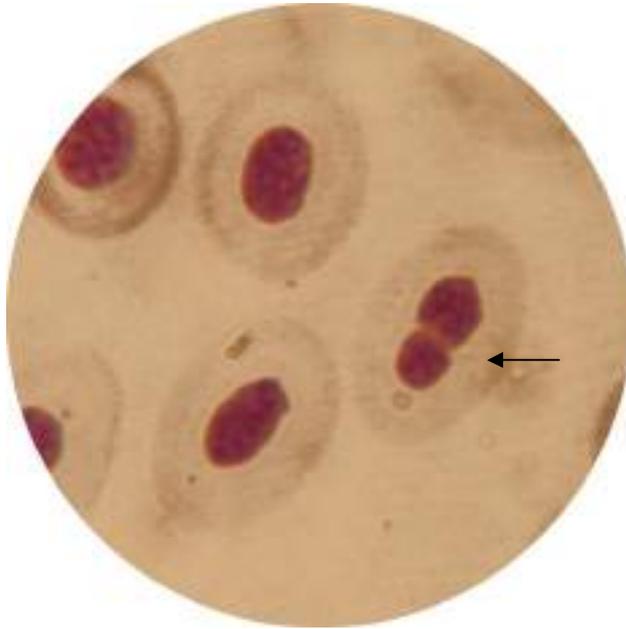
Водоём (количество рыб)	Возбудитель	Экстенсивность, % (Интенсивность, шт.)
оз. Сугояк (n=5)	Трематоды семейства <i>Diplostomidae</i>	40,0 (16-25)
оз. Тругольное (n=20)	Тематоды <i>Tetracotyle percae-fluviatilis</i>	90,0
	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	8,0
	Трематоды <i>Posthodiplostomum brevicaudatum</i>	4,0
	Глохидии <i>Anodonta cygnea</i>	8,0
Аргазинское водохранилище (n=24)	Тематоды рода <i>Tetracotyle</i>	87,5 (1-12)
	Трематоды рода <i>Apatemon</i>	62,5 (1-19)
	Трематоды семейства <i>Diplostomidae</i>	54,2 (1-9)
	Цестоды рода <i>Triaenophorus</i>	50,0 (1-3)
	Миксоспоридии сем. <i>Myxosomatidae</i>	8,3 (1-2, почки)
Верхнеуральское водохранилище (n=64)	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	7,8
	Цестоды <i>Proteocephalus percae</i>	15,6
Магнитогорское водохранилище (n=8)	Тематоды <i>Tetracotyle percae-fluviatilis</i>	100
	<i>Diplostomum helveticum</i>	37,5 (1-4)
	Моногенеи <i>Diplozoon paradoxum</i>	100 (1)
	Рачки <i>Sinergasilus lienii</i>	12,5 (1)
Троицкое водохранилище (n=25)	Трематоды <i>Diplostomum spathaceum</i>	33,0
	Трематоды <i>Diplostomum clavatum</i>	8,0
	Трематоды <i>Posthodiplostomum brevicaudatum</i>	8,0
	Тематоды <i>Tetracotyle percae-fluviatilis</i>	67,0
Южноуральское водохранилище (n=20)	Тематоды рода <i>Tetracotyle</i>	100 (1-15)

В целом, полученные данные указывают на хорошо изученную и типичную для водоёмов Урала паразитологическую ситуацию [16, 129, 312]. В то же время считаем необходимым привлечь внимание к проблеме создания новых инвазионных коридоров между разными водными бассейнами. Она поднималась нами применительно к соединению водным каналом Долгобродского водохранилища (Волжский бассейн) и Аргазинского водохранилища (Обь-Иртышский бассейн), что может представлять опасность с точки зрения появления и распространения новых для устоявшихся водных систем инвазий [147].

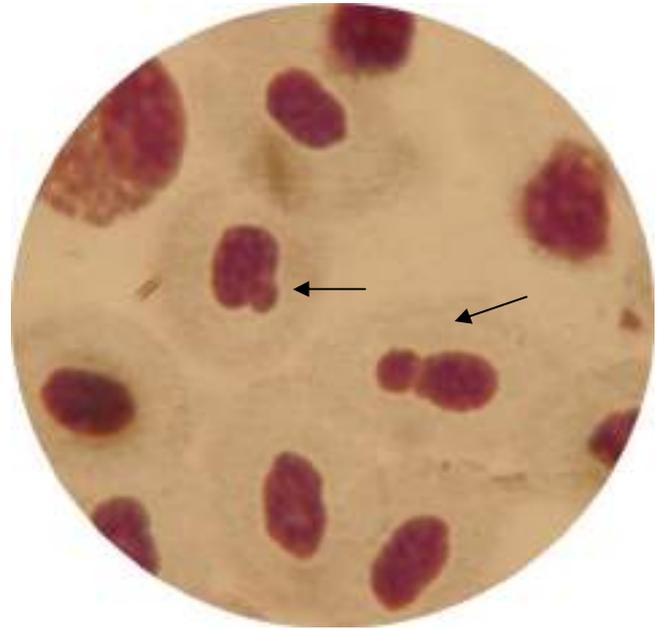
2.2.3.2 Цитогенетические и цитотоксические нарушения

Многие распространенные поллютанты наряду с токсическим эффектом способны оказывать выраженное мутагенное действие. К ним относятся ТМ, радионуклиды, а также ряд пестицидов и других ксенобиотиков. Важность генетического мониторинга поверхностных вод диктуется тем, что геномная нестабильность, вызываемая присутствующими в среде мутагенами, негативно сказывается на обитателях водоемов, вызывая нарушения в репродуктивной сфере и повышая смертность, а на более продолжительных временных отрезках – к увеличению мутационного груза в импактных популяциях [429, 487]. Следует отметить, что в ряде стран генетический мониторинг водоемов и, особенно, поступающих в них сточных вод давно осуществляется на федеральном уровне, например [465, 616]. Существует широкий спектр генетических тестов для оценки состояния поверхностных вод. Нами использовался микроядерный тест на эритроцитах периферической крови рыб, рекомендованный Московским отделением Международного фонда «Биотест» [109] и использующийся в эколого-генетическом мониторинге в России и за рубежом [154; 518]. Микроядерный анализ [657] относится к группе цитогенетических методов – методов, регистрирующих нарушения генома на хромосомном уровне. Уже в первых исследованиях возможностей данного теста было показано, что по чувствительности, специфичности и информативности он практически не уступает классическому метафазному методу учета хромосомных aberrаций и сравним с методами сестринских хроматидных обменов, доминантных летальных мутаций и микробными тестами [368, 373]. Микроядра представляют собой фрагменты генетического материала, отделившиеся от ядра в ходе деления эритробластов. При этом мелкие МЯ являются преимущественно ацентрическими фрагментами хромосом (наиболее частый тип хромосомных aberrаций), тогда как крупные образуются обычно из целых хромосом, не вошедших в ядро в результате повреждения веретена деления клетки. Таким образом, микроядерный тест фиксирует и кластогенное действие средовых факторов – способность вызывать повреждения ДНК по типу разрывов, и анеугенное их действие – способность приводить к анеуплоидии, т.е. недостатку либо избытку хромосом в

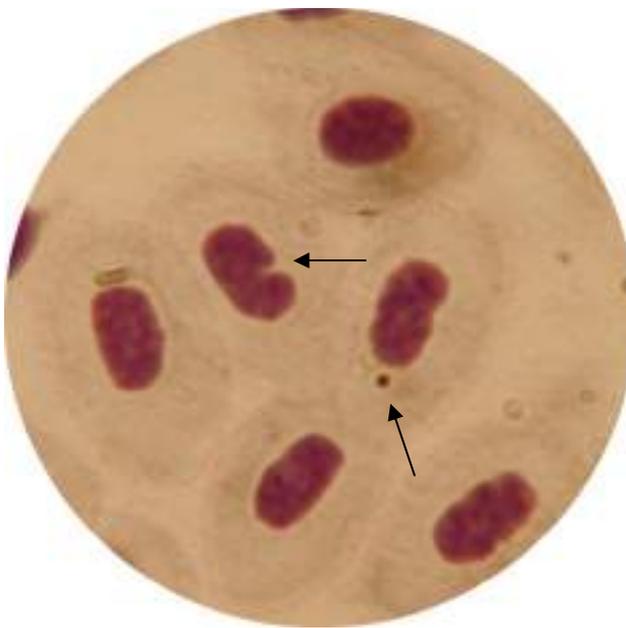
клеточном наборе [120, 531]. Помимо микроядер нами отмечались также другие повреждения ядра и цитоплазмы эритроцитов, описанные в методическом разделе 2.1 и представленные на Рисунке 31.



а). Амитоз



б). Ядерный отросток типа «lobed nuclei» (слева) и амитоз (справа)



г). Инвагинация ядра (сверху) и микроядро (снизу)



д). Эритроцит с пикнотичным ядром и микроядром

Рисунок 31 – Различные типы ядерных и цитоплазматических нарушений эритроцитов периферической крови рыб (на примере леща и плотвы Южноуральского водохранилища). Фото: Нохрин Д.Ю. Увеличение 10×100 .



е). Микроядра



ж). Смещение ядра

з). Микроцит нетипичной формы
(пойкилоцитоз)

Рисунок 31 – Продолжение

Наши исследования периферической крови рыб исходно начали проводить на большом числе видов, обитающих в водохранилищах (плотве, окуне, леще, щуке, карпе и сиговых видах). При этом оказалось, что при высокой трудоёмкости микроскопического анализа часто бывает сложно подобрать хороший контрольный водоём. Поэтому в данном разделе представлены данные только по плотве обыкновенной и лещу, для которых было изучено максимальное количество водоёмов. Сведения о частоте нарушений ядра и цитоплазмы эритроцитов в

популяциях других видов рыб представлены в наших публикациях [227, 237, 238, 393]. Результаты оценки уровня ядерных и цитоплазматических нарушений в эритроцитах крови плотвы из 6 водоёмов представлены в Таблице 20.

Таблица 20 – Частота нарушений ядра и цитоплазмы эритроцитов периферической крови плотвы из уральских водоёмов, в ‰ [95% ДИ]. Тест статистической значимости различий – *H*-критерий Краскела – Уоллиса.

Оз. Б. Кисегач (<i>n</i> =12, <i>N</i> =20700)	Оз. Б. Сунукуль (<i>n</i> =27, <i>N</i> =48000)	Верхнеураль- ское вдхр. (<i>n</i> =15, <i>N</i> =27000)	Троицкое вдхр. (<i>n</i> =9, <i>N</i> =18000)	Шершнёвское вдхр. (<i>n</i> =4, <i>N</i> =8000)	Южноураль- ское вдхр. (<i>n</i> =12, <i>N</i> =39000)
Микроядра мелкие ($H_{(5)}=30,94; p<0,001$)					
14,0 [9,7; 18,7]	12,4 [9,9; 14,9]	5,4 [2,5; 9,7]	4,2 [2,7; 5,7]	4,0 [2,7; 5,1]	21,2 [13,9; 28,7]
Микроядра крупные ($H_{(5)}=20,25; p=0,001$)					
1,38 [0,78; 2,08]	1,19 [0,83; 1,59]	0,57 [0,23; 0,97]	0,17 [0,01; 0,33]	0,63 [0,13; 1,25]	2,41 [1,33; 3,63]
Микроядра всего ($H_{(5)}=32,83; p<0,001$)					
15,3 [10,8; 20,3]	13,5 [11,0; 16,1]	6,0 [2,8; 10,5]	4,3 [2,8; 5,9]	4,6 [3,3; 5,5]	23,6 [15,7; 31,8]
Амитоз ($H_{(5)}=11,12; p=0,049$)					
0,67 [0,17; 1,25]	1,74 [0,65; 3,37]	0,87 [0,47; 1,33]	0,11 [0,01; 0,28]	0,50 [0,01; 1,00]	0,21 [0,01; 0,46]
Инвагинация ядра ($H_{(5)}=12,44; p=0,029$)					
3,8 [1,9; 5,9]	4,7 [2,8; 7,5]	1,4 [0,5; 2,4]	1,4 [0,7; 2,2]	6,3 [3,3; 10,4]	3,8 [1,3; 7,8]
Пикноз ядра ($H_{(5)}=6,02; p=0,305$)					
15,4 [7,2; 25,5]	23,4 [17,8; 29,5]	16,0 [10,7; 21,7]	20,6 [12,6; 29,1]	13,0 [9,8; 16,8]	35,2 [15,6; 63,4]
Пойкилоцитоз ($H_{(5)}=12,40; p=0,030$)					
0,29 [0,04; 0,67]	0,43 [0,17; 0,78]	0,83 [0,13; 1,67]	0,50 [0,17; 0,83]	0,38 [0,01; 0,75]	3,25 [1,33; 5,67]
Смещение ядра ($H_{(5)}=20,66; p<0,001$)					
5,6 [4,2; 7,0]	9,4 [7,0; 12,1]	6,9 [3,3; 11,9]	8,8 [5,6; 14,3]	8,8 [5,8; 12,0]	15,5 [10,4; 23,0]
Ядерные отростки ($H_{(5)}=14,80; p=0,011$)					
0,54 [0,25; 0,88]	0,63 [0,37; 0,94]	0,07 [0,01; 0,20]	1,61 [0,50; 0,83]	0,25 [0,01; 0,75]	0,71 [0,17; 1,33]

Примечание. *n* – количество экземпляров рыбы, *N* – количество изученных клеток.

Видно, что по всем нарушениям, кроме пикноза ядра, различия между водоёмами были статистически значимыми. Основной показатель генотоксического влияния среды – уровень клеток с микроядрами – был максимален в Южноуральском водохранилище – водохранилище охладителя ГРЭС; также он был велик в двух озёрах, которые планировалось использовать в качестве контрольных водоёмов (Рисунок 32).

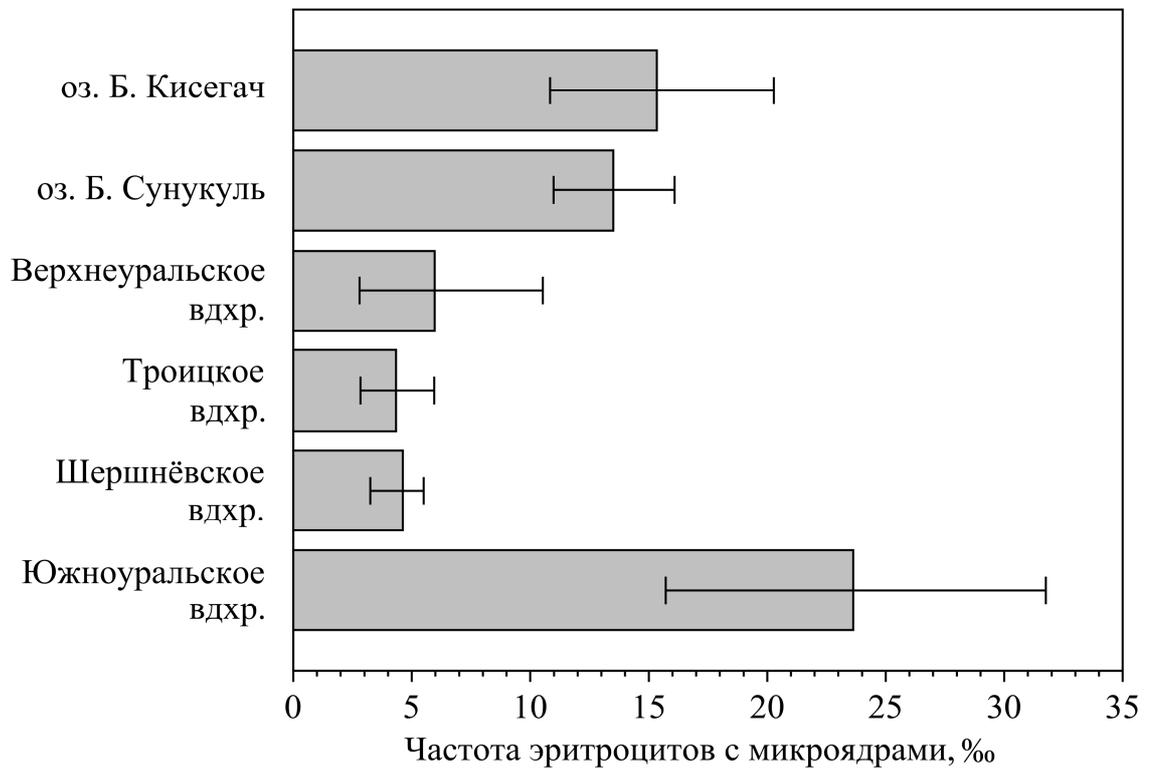


Рисунок 32 – Уровень генетических нарушений в популяциях плотвы ряда уральских водоёмов

Озёра Большой Кисегач и Большой Сунукуль – крупные водоёмы, расположенные на территории Челябинской области. Они удалены от крупных городов, автомагистралей и промышленных предприятий, а северное побережье оз. Б. Кисегач находится в Ильменском государственном заповеднике. Единственным источником антропогенной нагрузки на данные водоёмы является высокая рекреационная нагрузка: по берегам обоих озёр расположены многочисленные санатории и базы отдыха.

Нельзя исключать сезонного характера наблюдаемой в озёрах картины: оба водоёма в августе месяце, когда отбирались пробы, были подвержены сильному

«зелёному» цветению воды, вызванному водорослями преимущественно семейства Вольвоксовых. Из данных по химическому составу воды (см. Приложение Г) следует, что в обоих озёрах обнаруживались мутагенные для рыб нитриты в превышающих ПДК концентрациях: 0,178 мг/л в Б. Кисегаче (2,2 ПДК) и 0,523 мг/л в Б. Сунукуле (6,5 ПДК). Вместе с тем, в Троицком водохранилище, где ситуация с нитритами также стабильно неблагоприятная, уровень эритроцитов с микроядрами был минимален. Поэтому высокий уровень цитогенетических нарушений у плотвы двух озёр не получает пока однозначного объяснения. Напротив, ситуация с водохранилищами представляется логичной.

Троицкое водохранилище, являясь водохранилищем руслового, а не озёрного – как в остальных случаях – типа, имеет самую высокую проточность. Его коэффициент водообмена по притоку равен 9,44 [393], то есть объём воды в водохранилище в течение года обновляется более 9 раз. Также, несмотря на деятельность ГРЭС, степень выщелачивая токсикантов из зольного материала мала [393]. Шершнёвское водохранилище – питьевой водоём г. Челябинска; как было показано в разделах 2.2.1 и 2.2.2, для него характерно сравнительно высокое качество воды по гидрохимическим показателям, отсутствие токсичности воды и низкая концентрация тяжёлых металлов в ДО. То же можно сказать и о Верхнеуральском водохранилище, которое к тому же удалено от крупных городов и предприятий. Несмотря на низкий коэффициент водообмена (0,70), это – самый крупный и глубокий водоём из всех рассматриваемых.

Максимальный уровень клеток с микроядрами наблюдали у плотвы из Южноуральского водохранилища. В отличие от водоёма-охладителя Троицкой ГРЭС, оно имеет в 3 раза меньший коэффициент водообмена (3,00), стабильно повышенный уровень биогенных соединений, включая органическое вещество и нитриты, неблагоприятный кислородный режим, а также несвязанные с деятельностью ГРЭС токсиканты в составе воды, в частности – мышьяк [326, 395]. Как видно из Таблицы 20, у плотвы в Южноуральском водохранилище был максимален не только уровень эритроцитов с микроядрами, но также пикнозом, пойкилоцитозом и смещением ядра. Это дало основание предполагать

согласованное изменение в этом, а также других водоёмах сразу комплекса нарушений и для обнаружения последнего был использован многомерный анализ – анализ главных компонент. Его результаты представлены в Таблице 21 и на Рисунке 33.

Таблица 21 – Результаты многомерного анализа нарушений эритроцитов крови плотвы из уральских водоёмов

Показатель	Главная компонента			
	1	2	3	4
Микроядра мелкие	0,796*	-0,441	0,321	0,012
Микроядра крупные	0,729*	-0,233	0,058	-0,298
Микроядра всего	0,828*	-0,437	0,304	-0,027
Амитоз	0,233	0,649*	0,576*	-0,062
Инвагинация ядра	0,147	0,727*	0,536*	-0,134
Пикноз ядра	0,569*	0,493	-0,445	0,007
Пойкилоцитоз	0,446	0,188	-0,654*	-0,075
Смещение ядра	0,659*	0,372	-0,375	0,058
Ядерные отростки	0,274	0,054	0,112	0,931*
Доля объяснённой дисперсии, %	32,9	20,1	17,8	11,0

Примечание – * отмечены нагрузки более 0,5.

Первая главная компонента объясняла почти треть всей изменчивости (дисперсии). Как видно из Рисунка 2, положительные нагрузки на неё дали все без исключения показатели, а особенно высокие – микроядра и смещения ядра. Таким образом данная компонента отражает общий цито- и генотоксический эффект водной среды для рыб. Максимальное значение данного обобщённого показателя приходится на Южноуральское водохранилище (максимальное значение проекции центроида на ось главной компоненты 1), промежуточные значения характерны для озёр, тогда как минимальные – для трёх оставшихся водохранилищ (проекция на отрицательную зону компоненты).

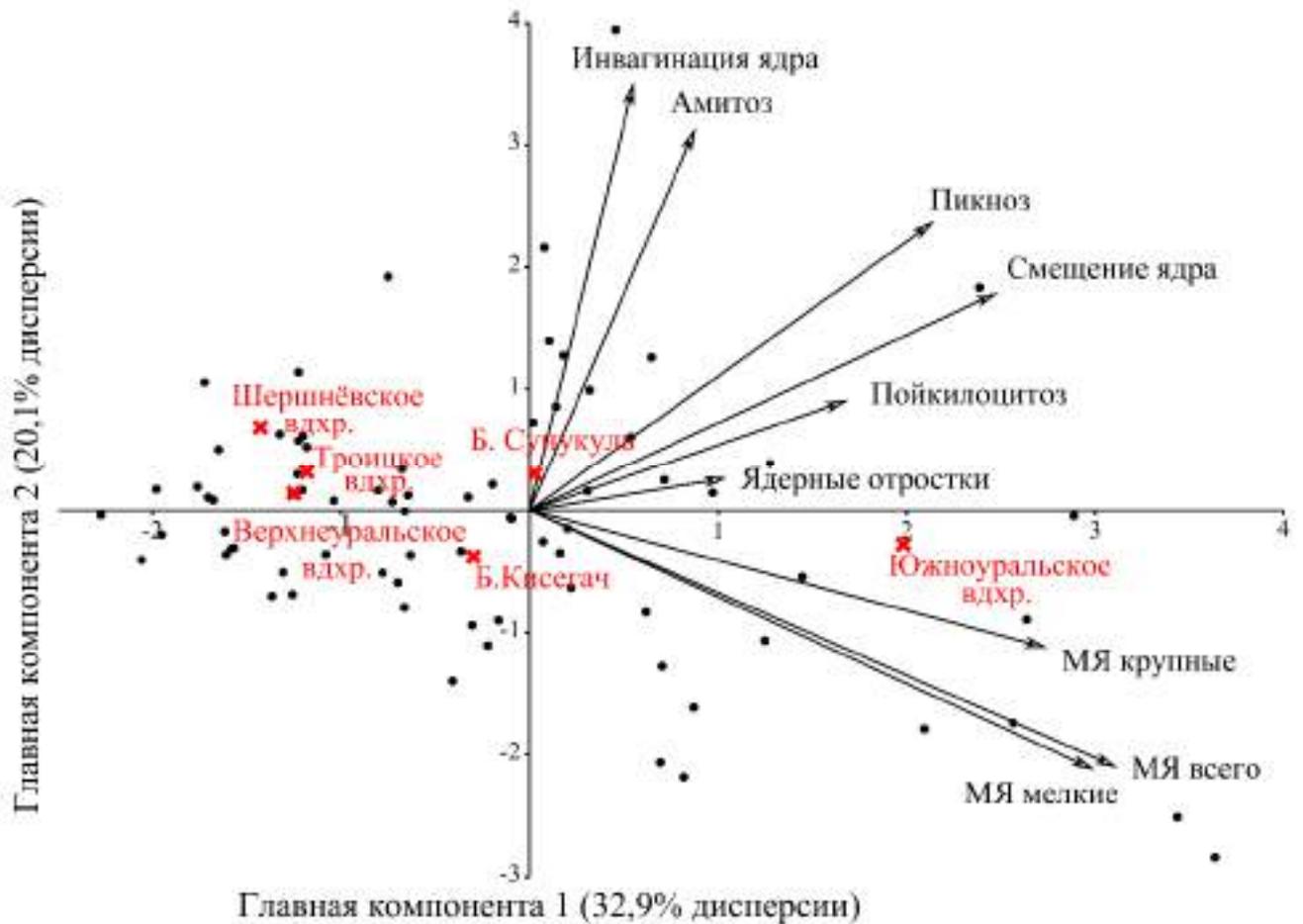


Рисунок 33 – Клеточные нарушения в эритроцитах плотвы и водоёмы в пространстве двух первых главных компонент

Вторая главная компонента объясняла 20,1% общей дисперсии. С сильными положительными нагрузками в неё вошли амитоз и инвагинация ядра. Как видно из Рисунка 33, проекции центроидов на эту компоненту были малы, что указывает на преимущественно общий для всех водоёмов и скорее физиологический механизм такой связи. Положительная корреляция амитоза и инвагинации ядра означает, один и тот же процесс: образование перетяжки ядра, предшествующее его прямому делению. В случае двусторонней инвагинации, когда перетяжка была отчётливо видна, регистрировался амитоз, а в случае односторонней – собственно инвагинация. Таким образом, инвагинацию ядра следует рассматривать как вариант или начальную стадию амитоза. Вместе с тем, однозначной интерпретации самого явления амитоза зрелых эритроцитов не существует. Ряд исследователей считает такие атипичные клетки цитологическим маркёром

полиплоидии и, в частности, – триплоидии [430, 583, 703, 728]. Третья главная компонента объясняла 17,8% общей дисперсии и также не была связана с различиями между водоёмами. Она была биполярной и отражала отрицательную связь между амитозом и инвагинацией ядра с одной стороны и пойкилоцитозом – с другой. В подавляющем большинстве случаев эритроциты нетипичной формы, которые регистрировались в качестве случаев пойкилоцитоза, были представлены шистоцитами – фрагментами эритроцитов с неровными и/или рваными краями. Поэтому отмеченная отрицательная связь указывает, вероятно, на неудачные попытки амитоза, когда в результате аномального деления происходило разрушение клетки, и регистрировались шистоциты вместо амитоза. Таким образом данная связь является не столько биологической, сколько математической: если доля одного показателя в составе композиции увеличивается, то доля другого пропорционально снижается.

Четвёртая главная компонента включала только отростки ядра. Данный тип нарушений был представлен как палочковидными отростками («broken eggs»), так и выпячиваниями ядра («lobed nuclei»), которые регистрировались особенно часто в Троицком водохранилище. Происхождение данного типа ядерных нарушений обсуждается: считается, что отростки ядра или маркируют попытки клетки восстановить повреждения путем элиминации дефектного генетического материала, или представляют собой специфические аномалии ядра, возникающие в ответ на действие стрессирующих факторов низкой интенсивности [615]. Если принять данную точку зрения, результаты нашего исследования указывают на наличие в водохранилище-охладителе Троицкой ГРЭС отрицательных для генома рыб воздействий низкой интенсивности немутагенной природы.

Аналогичный анализ был выполнен для леща. Его результаты представлены в Таблице 22 и на Рисунке 34. Для этого вида были отмечены различия между водоёмами по меньшему числу показателей: особи популяций из разных водоёмов не различались статистически значимо по частотам амитозов, пойкилоцитозу, смещению ядра и имели тенденцию к различиям по частотам инвагинации ядра.

Таблица 22 – Частота нарушений ядра и цитоплазмы эритроцитов периферической крови леща из уральских водоёмов, в ‰ [95% ДИ]. Тест статистической значимости различий – *H*-критерий Краскела – Уоллиса.

Оз. Б. Сунукуль (<i>n</i> =2, <i>N</i> =4000)	Оз. Второе (<i>n</i> =3, <i>N</i> =6000)	Верхнеураль- ское вдхр. (<i>n</i> =14, <i>N</i> =25500)	Троицкое вдхр. (<i>n</i> =10, <i>N</i> =20000)	Шершнёвское вдхр. (<i>n</i> =4, <i>N</i> =7000)	Южноураль- ское вдхр. (<i>n</i> =8, <i>N</i> =15000)
Микроядра мелкие ($H_{(5)}=19,10; p=0,002$)					
14,3 [6,5; 22,0]	1,5 [1,0; 2,0]	8,8 [4,9; 13,4]	12,6 [10,0; 15,5]	13,4 [8,1; 21,3]	2,0 [1,1; 2,9]
Микроядра крупные ($H_{(5)}=1,95; p=0,856$)					
1,00 [0,50; 1,50]	0,50 [0,50; 0,50]	0,82 [0,29; 1,5]	0,55 [0,25; 0,90]	0,75 [0,13; 1,63]	0,50 [0,06; 1,06]
Микроядра всего ($H_{(5)}=19,89; p=0,001$)					
15,3 [7,0; 23,5]	2,0 [1,5; 2,5]	9,6 [5,4; 14,6]	13,2 [10,5; 16,1]	14,1 [8,3; 22,9]	2,4 [1,1; 3,8]
Амитоз ($H_{(5)}=4,14; p=0,529$)					
5,00 [2,50; 7,50]	0,33 [0,00; 0,50]	2,86 [0,79; 5,43]	2,35 [0,25; 5,90]	5,62 [0,01; 14,25]	0,50 [0,13; 0,88]
Инвагинация ядра ($H_{(5)}=9,82; p=0,080$)					
10,0 [3,0; 17,0]	1,7 [0,0; 4,5]	4,0 [2,4; 6,1]	3,6 [1,0; 7,6]	6,3 [1,3; 11,3]	1,4 [0,5; 2,6]
Пикноз ядра ($H_{(5)}=14,69; p=0,012$)					
24,0 [11,0; 37,0]	31,3 [27,5; 38,0]	27,1 [17,1; 38,1]	10,9 [7,4; 14,7]	7,0 [2,1; 11,1]	32,2 [20,9; 46,0]
Пойкилоцитоз ($H_{(5)}=7,68; p=0,175$)					
0,00 –	0,50 [0,00; 1,00]	0,54 [0,11; 1,21]	0,95 [0,30; 1,80]	1,38 [0,01; 3,38]	0,06 [0,01; 0,19]
Смещение ядра ($H_{(5)}=8,14; p=0,146$)					
10,3 [6,5; 14,0]	24,2 [18,0; 32,0]	10,3 [6,9; 14,3]	7,4 [5,1; 9,8]	11,1 [4,3; 22,1]	6,6 [4,4; 8,8]
Ядерные отростки ($H_{(5)}=28,03; p<0,001$)					
0,00 –	0,00 –	0,00 –	1,80 [1,25; 2,30]	1,75 [1,00; 2,88]	0,50 [0,01; 1,38]

Примечание. *n* – количество экземпляров рыбы, *N* – количество изученных клеток.

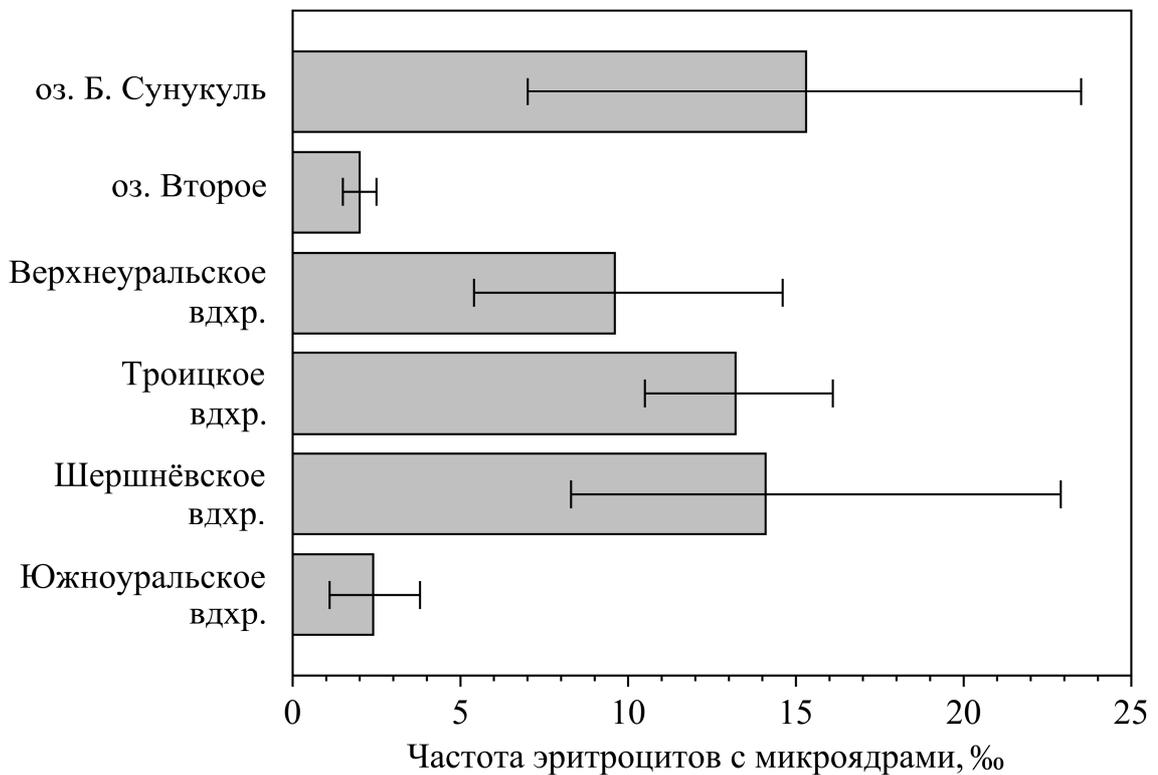


Рисунок 34 – Уровень генетических нарушений в популяциях леща ряда уральских водоёмов

Как видно из представленных данных, ранжирование водоёмов по уровню генотоксичности среды для леща кардинально отличалось от описанного выше для плотвы. В данном случае Южноуральское водохранилище, наряду с озером Второе (черта г. Челябинска) оказалось благополучным водоёмом, тогда как Шершнёвское водохранилище попало на второе место по уровню генетических нарушений. Вместе с тем имелись и сходные моменты: во-первых, рыбы озера Большой Сунукуль также имели высокую долю эритроцитов с микроядрами, во-вторых, Верхнеуральское водохранилище было наиболее благополучным среди водохранилищ.

Для обобщения информации по уровню цито- и генотоксических эффектов в изученных водоёмах для леща также был проведён многомерный анализ. Его результаты представлены в Таблице 23 и на Рисунке 35. В этом варианте также выделились 4 главные компоненты с собственными значениями более 1. Первая компонента, как и в случае плотвы, объясняла 32,9% общей изменчивости рассматриваемых нарушений, и в неё также вошло большинство показателей (за

исключением пикноза и смещения ядра). По такому обобщённому показателю наиболее неблагоприятная для леща ситуация отмечалась в Шершнёвском и Троицком водохранилищах, а также озере Большой Сунукуль. Ближе к началу координат находился центроид популяции леща Верхнеуральского водохранилища, а далее в отрицательной зоне компоненты оз. Второе и Южноуральское водохранилище.

Таблица 23 – Результаты многомерного анализа нарушений эритроцитов крови плотвы из уральских водоёмов

Показатель	Главная компонента			
	1	2	3	4
Микроядра мелкие	0,917*	-0,001	-0,046	0,242
Микроядра крупные	0,649*	0,045	-0,370	0,326
Микроядра всего	0,933*	0,006	-0,083	0,263
Амитоз	0,032	0,914*	0,062	-0,242
Инвагинация ядра	0,278	0,851*	-0,222	-0,218
Пикноз ядра	-0,563*	0,229	-0,406	0,439
Пойкилоцитоз	0,109	0,240	0,799*	0,242
Смещение ядра	-0,419	0,315	0,379	0,632*
Ядерные отростки	0,496	-0,129	0,531*	-0,252
Доля объяснённой дисперсии, %	32,9	19,8	15,7	11,7

Примечание – * отмечены нагрузки более 0,5.

Следует отметить, что в данном случае расположение в зоне отрицательных величин компоненты 1 не является преимуществом, поскольку в эту сторону также направлены векторы нарушений, но только не цитогенетических, а цитотоксических – пикноза и смещения ядра. Таким образом, по главной компоненте 1 наиболее благоприятная ситуация отмечалась в популяции леща Верхнеуральского водохранилища. Это не является удивительным, поскольку лещ в данном водоёме демонстрирует все признаки благополучного существования и хорошей пищевой обеспеченности. Так, согласно результатам нашего совместного исследования с Уральским отделением Сибирского научно-

исследовательского и проектно-конструкторского института рыбного хозяйства (ныне Уральский филиал ФГБНУ «Госрыбцентр») в уловах леща этого водохранилища встречались особи до 490 мм длиной, массой свыше 3,2 кг и с коэффициентом упитанности по Фультону до 2,75-2,83 единиц [283].

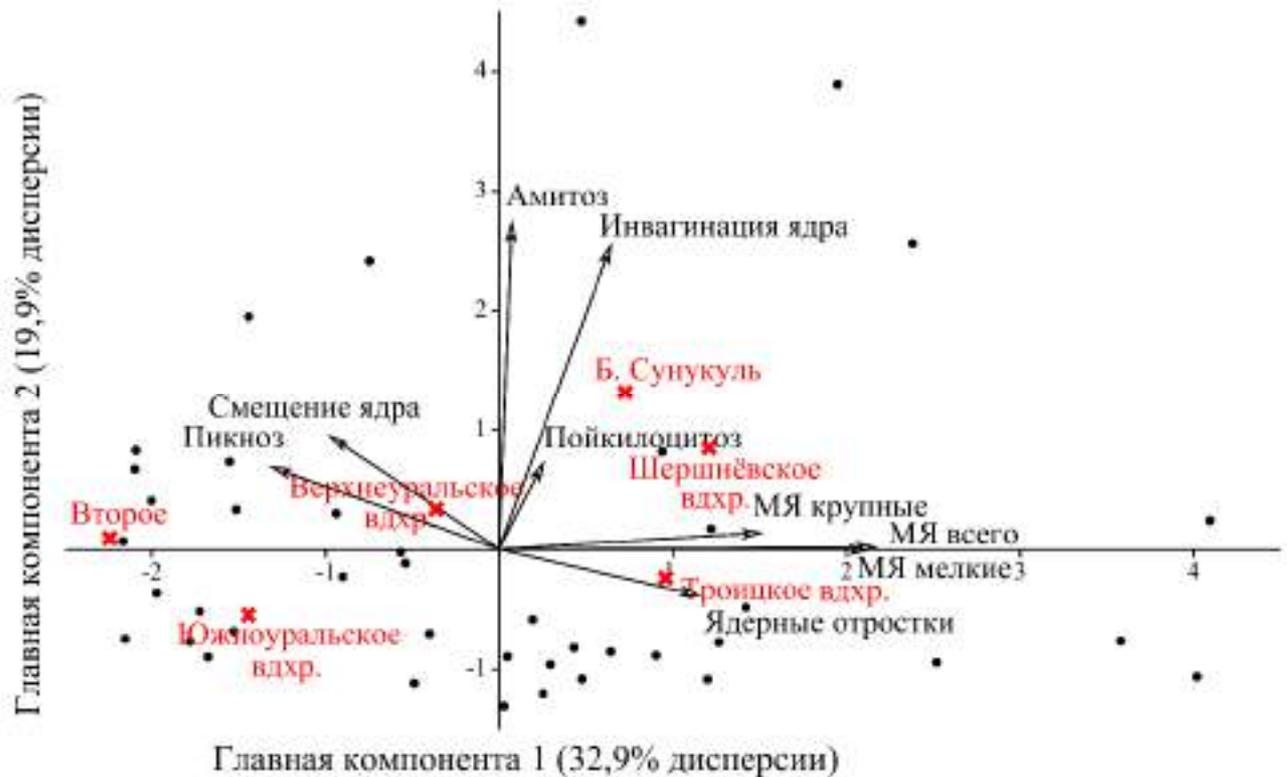


Рисунок 35 – Клеточные нарушения в эритроцитах леща и водоёмы в пространстве двух первых главных компонент

Во вторую компоненту, как и в случае плотвы, с высокими нагрузками вошли амитоз и инвагинация ядра, что уже объяснялось выше и подтверждает наше заключение о единой природе данного типа нарушений. Третью компоненту представили преимущественно пойкилоцитоз и ядерные отростки, а четвёртую – смещения ядра. Следует отметить, что в случае леща ситуация с отростками ядра была ещё более контрастной, чем для плотвы. Максимальные уровни этого нарушения отмечены в Троицком и Шершнёвском водохранилищах, тогда как в озёрах и Верхнеуральском водохранилище они не были встречены.

Таким образом, результаты эколого-генетического мониторинга ряда уральских озёр и водохранилищ указали на наиболее благополучную ситуацию в Верхнеуральском водохранилище, которая отмечалась как для популяции плотвы,

так и леща. Что касается наиболее неблагоприятного водоёма, то результаты, полученные на двух видах рыб, были неоднозначными; стабильно высокий уровень нарушений наблюдался у рыб в неподверженном техногенному загрязнению, но эвтрофном озере Большой Сунукуль. И плотва, и лещ Троицкого водохранилища имели самые высокие уровни специфического нарушения ядра – ядерных отростков. Сопоставление полученных результатов с аналогичными работами других исследователей представлено в разделе 2.2.5.

2.2.3.3 Тяжёлые металлы в тканях рыб

Тяжёлые металлы (ТМ) являются одними из наиболее опасных для рыбы токсикантов в силу широкой распространённости связанных с ними загрязнений (см. Раздел 1.1). В особенности это справедливо для Уральского региона, геохимические условия которого обеспечивают как высокие естественные уровни содержания ТМ во всех средах, так и техногенные, связанные с добычей и переработкой природных ископаемых.

Изучение содержания ТМ в тканях рыб проводилось нами с начала 2000-х годов и включало большое число водоёмов, видов рыбы и определяемых элементов. Наиболее полные исследования были выполнены на водохранилищах-охладителях Южноуральской и Троицкой ГРЭС, а также на водохранилищах в зонах влияния Магнитогорского металлургического и Карабашского медеплавильного комбинатов. Результаты этих исследований, включая данные по содержанию в рыбах до 40 элементов, полученные методом РФА на пучках синхротронного излучения сведены в монографии [393].

В разделе 2.2.4 будут представлены данные по содержанию нормируемых в рыбе свинца и кадмия у разных видов из 16 водоёмов. Несмотря на то, что данные элементы, наряду мышьяком и ртутью, относятся к наиболее опасным как для гидробионтов, так и для употребляющих их в пищу человека, ценность представляют сведения и о других элементах, поскольку они включены в большое число биологических процессов в организме и также могут проявлять токсичные свойства. Поэтому для данного раздела были отобраны методологически сопоставимые данные только по двум видам рыб – плотве и окуню, – в мышечной

и костной тканях которых было определено не менее 8 ТМ из 10 уральских водоёмов.

Результаты по средним концентрациям этих восьми элементов в тканях плотвы представлены в Таблицах 24-25. Из них видно, что по всем без исключения элементам наблюдались высоко статистически значимые различия между водоёмами ($p < 0,001$). Поэтому, как и ранее, для визуализации обнаруженных различий мы прибегли к построению кластерной тепловой карты (Рисунки 36-37).

Необходимо сразу отметить, что кластерная структура ТМ как для мышечной, так и для костной тканей не была чёткой, имела свои особенности и интерпретировалась намного хуже по сравнению с данными химического состава воды и донных отложений. Вероятно, именно по такой же причине в литературе по водной токсикологии с изучением гидробионтов не принято искать паттерны согласованно изменяющихся элементов. Обычно в публикациях приводятся ряды убывания элементов в зависимости от концентрации в образцах. Так, например, для мышечной ткани плотвы такой ряд будет иметь вид: $Zn > Fe > Mn > Co > Ni > Cu > Pb > Cd$. Такие ряды нами также были составлены: они представлены графически на Рисунке 38 и будут далее обсуждаться. Пока можно лишь констатировать сложность выделения паттернов элементов в биологических объектах. Кластеризация водоёмов по величине концентраций ТМ в тканях плотвы была более отчётливой, однако интерпретировалась также неоднозначно. Например, как видно из Рисунка 36, в один кластер водоёмов попали Троицкое, Аргазинское и Шершнёвское водохранилища, которые как было показано в разделах по воде и донным отложениям, разительно отличались по уровням загрязнения металлами.

Аналогичный анализ был проведён для окуня, данные по которому представлены в Таблицах 26-27 и в нижней части Рисунков 36 и 37. Из них видно, что различия между водоёмами во всех вариантах, как и для плотвы, были высоко статистически значимыми ($p < 0,001$).

Таблица 24 – Содержание металлов в мышечной ткани плотвы из уральских водоёмов, мг/кг сухого вещества. Среднее значение [95% ДИ].

Водоём	Элемент			
	Mn	Fe	Co	Ni
оз. Сугояк	4,25 [2,46; 6,19]	27,05 [8,12; 61,59]	3,02 [2,44; 3,57]	0,89 [0,48; 1,43]
оз. Чебакуль	0,46 [0,35; 0,57]	9,73 [7,83; 11,94]	2,55 [1,26; 4,58]	0,64 [0,27; 1,03]
оз. Чебаркуль	5,93 [3,42; 9,30]	11,56 [8,59; 15,14]	1,17 [0,80; 1,66]	1,67 [1,12; 2,29]
р. Миасс	3,54 [2,47; 4,93]	32,36 [25,04; 42,01]	1,01 [0,68; 1,48]	3,15 [1,97; 4,68]
Аргазинское водохранилище	1,00 [0,77; 1,25]	21,02 [8,45; 35,30]	0,13 [0,11; 0,15]	0,39 [0,24; 0,54]
Магнитогорское водохранилище	3,74 [1,85; 5,87]	14,81 [10,63; 18,96]	0,92 [0,39; 1,49]	1,67 [0,85; 2,62]
Троицкое водохранилище	0,71 [0,68; 0,74]	4,50 [3,47; 5,43]	0,38 [0,26; 0,50]	0,27 [0,22; 0,31]
Шершнёвское водохранилище	0,38 [0,31; 0,46]	2,30 [1,83; 2,76]	0,20 [0,19; 0,21]	0,08 [0,08; 0,09]
Южноуральское водохранилище	1,72 [1,38; 2,15]	94,21 [40,84; 188,71]	0,45 [0,39; 0,51]	2,06 [1,63; 2,49]
Пруд на Безымянной балке	1,46 [1,20; 1,78]	7,49 [6,74; 8,25]	1,09 [0,71; 1,51]	0,52 [0,36; 0,70]
Значимость различий*	$H_{(9)}=65,99$ $p<0,001$	$H_{(9)}=52,58$ $p<0,001$	$H_{(9)}=64,55$ $p<0,001$	$H_{(9)}=58,59$ $p<0,001$
Водоём	Элемент			
	Cu	Zn	Cd	Pb
оз. Сугояк	0,64 [0,41; 0,99]	26,87 [24,33; 29,88]	0,09 [0,05; 0,13]	1,03 [0,42; 1,79]
оз. Чебакуль	0,74 [0,62; 0,85]	29,56 [24,24; 35,51]	0,74 [0,44; 1,20]	1,03 [0,69; 1,54]
оз. Чебаркуль	0,92 [0,70; 1,18]	12,36 [10,23; 14,37]	0,42 [0,27; 0,61]	< 0,25 –
р. Миасс	1,49 [1,15; 1,87]	19,43 [14,91; 26,35]	0,15 [0,09; 0,22]	1,06 [0,73; 1,46]
Аргазинское водохранилище	0,94 [0,80; 1,11]	6,13 [5,23; 7,03]	<0,18 –	0,83 [0,69; 0,99]
Магнитогорское водохранилище	1,21 [0,71; 1,80]	17,47 [12,71; 22,34]	0,17 [0,08; 0,28]	0,54 [0,17; 0,93]
Троицкое водохранилище	0,19 [0,16; 0,22]	8,46 [7,38; 9,54]	0,04 [0,04; 0,04]	0,93 [0,84; 0,99]
Шершнёвское водохранилище	1,24 [0,76; 1,78]	4,06 [3,21; 4,80]	<0,28 –	1,30 [1,10; 1,47]
Южноуральское водохранилище	0,66 [0,34; 1,06]	34,92 [29,11; 42,51]	1,58 [1,48; 1,68]	0,32 [0,25; 0,42]
Пруд на Безымянной балке	0,65 [0,45; 0,89]	13,20 [11,98; 14,41]	0,75 [0,57; 0,94]	< 0,25 –
Значимость различий	$H_{(9)}=30,11$ $p<0,001$	$H_{(9)}=68,30$ $p<0,001$	$H_{(9)}=75,16$ $p<0,001$	$H_{(9)}=58,47$ $p<0,001$

Примечание – * здесь и далее различия по H -критерию Краскела – Уоллиса.

Таблица 25 – Содержание металлов в костной ткани плотвы из уральских водоёмов, мг/кг сухого вещества. Среднее значение [95% ДИ].

Водоём	Элемент			
	Mn	Fe	Co	Ni
оз. Сугояк	19,90 [14,37; 25,13]	39,68 [26,29; 52,50]	14,38 [9,77; 19,28]	14,62 [11,10; 17,95]
оз. Чебакуль	7,86 [2,71; 15,14]	28,21 [22,39; 34,58]	9,94 [5,58; 16,28]	1,01 [0,54; 1,67]
оз. Чебаркуль	33,89 [27,84; 39,52]	58,55 [37,97; 82,57]	9,12 [7,04; 11,14]	7,26 [5,26; 9,53]
р. Миасс	15,22 [11,93; 18,36]	89,31 [48,73; 156,80]	2,22 [1,68; 2,80]	6,50 [4,76; 8,61]
Аргазинское водохранилище	4,87 [3,74; 6,19]	5,96 [4,24; 8,00]	0,72 [0,54; 0,89]	0,89 [0,69; 1,07]
Магнитогорское водохранилище	15,51 [13,36; 18,11]	26,12 [18,95; 37,66]	1,36 [0,91; 1,87]	2,88 [1,96; 3,95]
Троицкое водохранилище	2,12 [1,61; 2,93]	2,22 [1,50; 2,92]	0,97 [0,72; 1,22]	1,02 [0,98; 1,06]
Шершнёвское водохранилище	5,06 [3,98; 6,37]	3,16 [2,08; 4,39]	0,52 [0,41; 0,64]	0,67 [0,37; 1,08]
Южноуральское водохранилище	9,72 [7,47; 11,71]	< 0,75 –	0,55 [0,47; 0,62]	2,94 [2,19; 3,69]
Пруд на Безымянной балке	11,21 [9,13; 13,87]	10,99 [9,02; 12,98]	2,00 [1,39; 2,69]	4,58 [3,61; 5,75]
Значимость различий	$H_{(9)}=60,97$ $p<0,001$	$H_{(9)}=73,98$ $p<0,001$	$H_{(9)}=70,83$ $p<0,001$	$H_{(9)}=68,65$ $p<0,001$
Водоём	Элемент			
	Cu	Zn	Cd	Pb
оз. Сугояк	2,00 [1,07; 3,06]	160,41 [114,43; 202,21]	0,36 [0,23; 0,49]	10,03 [6,39; 15,04]
оз. Чебакуль	3,48 [1,85; 6,00]	86,21 [72,71; 101,50]	1,84 [0,89; 3,15]	3,18 [1,59; 5,52]
оз. Чебаркуль	4,17 [3,62; 4,76]	67,82 [58,33; 77,31]	3,41 [2,71; 4,27]	<0,30 –
р. Миасс	2,21 [1,72; 2,69]	44,44 [39,00; 50,77]	0,22 [0,17; 0,28]	5,09 [4,04; 6,30]
Аргазинское водохранилище	1,19 [0,88; 1,51]	19,20 [14,76; 23,60]	1,83 [1,29; 2,44]	2,32 [1,90; 2,78]
Магнитогорское водохранилище	3,99 [2,63; 5,97]	41,50 [36,75; 46,54]	0,34 [0,21; 0,49]	0,80 [0,49; 1,22]
Троицкое водохранилище	0,19 [0,08; 0,30]	16,70 [16,56; 16,88]	0,21 [0,18; 0,24]	1,02 [0,88; 1,16]
Шершнёвское водохранилище	1,05 [0,70; 1,43]	12,17 [9,73; 14,33]	1,09 [0,91; 1,26]	3,61 [2,71; 4,58]
Южноуральское водохранилище	0,78 [0,45; 1,13]	132,66 [51,00; 214,32]	1,88 [1,56; 2,14]	0,38 [0,32; 0,43]
Пруд на Безымянной балке	2,73 [1,88; 3,71]	45,54 [38,73; 53,11]	1,87 [1,14; 2,83]	<0,30 –
Значимость различий	$H_{(9)}=51,93$ $p<0,001$	$H_{(9)}=66,37$ $p<0,001$	$H_{(9)}=62,82$ $p<0,001$	$H_{(9)}=74,49$ $p<0,001$

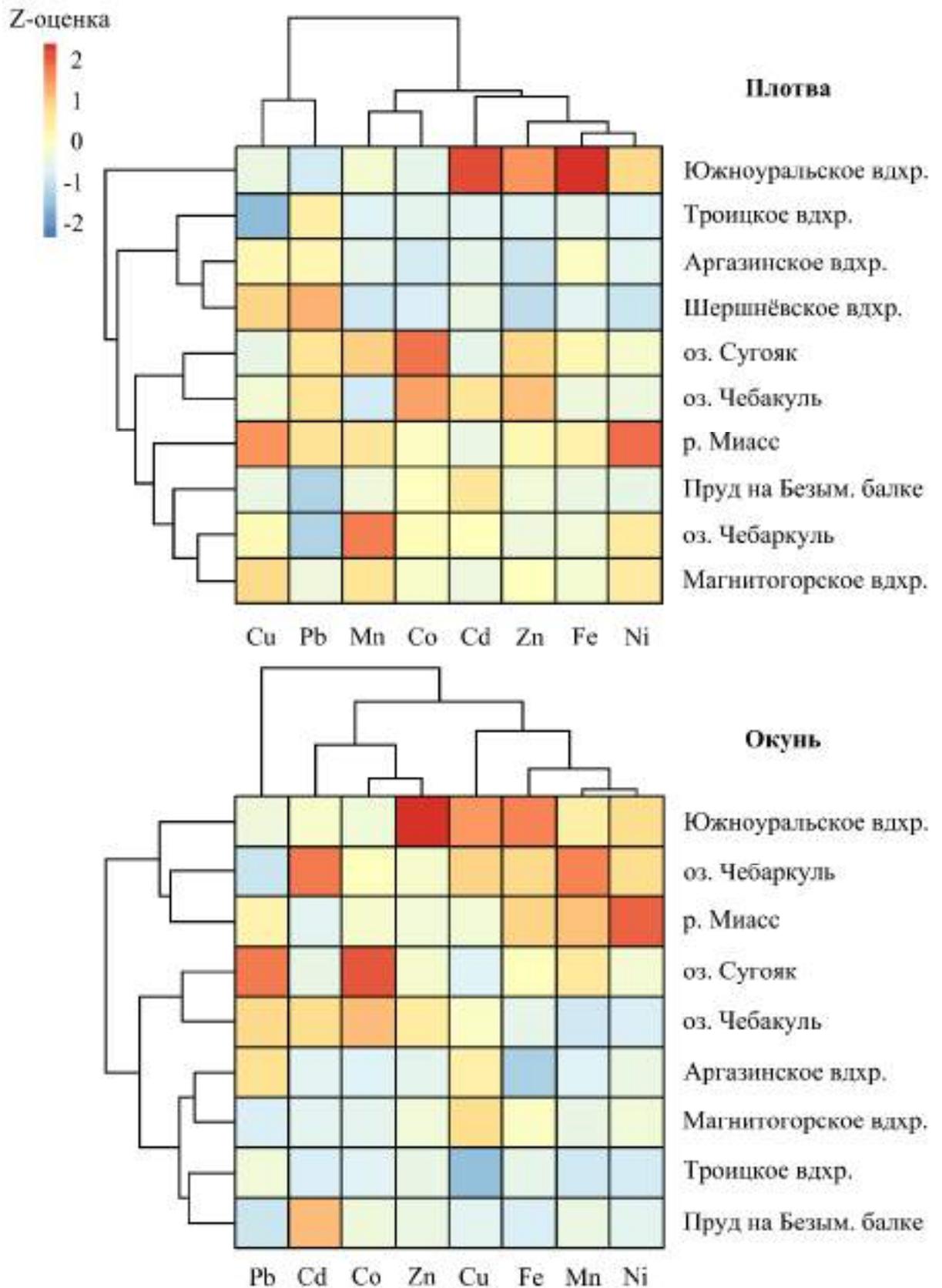


Рисунок 36 – Кластерная тепловая карта содержания металлов в мышечной ткани рыб уральских водоёмов

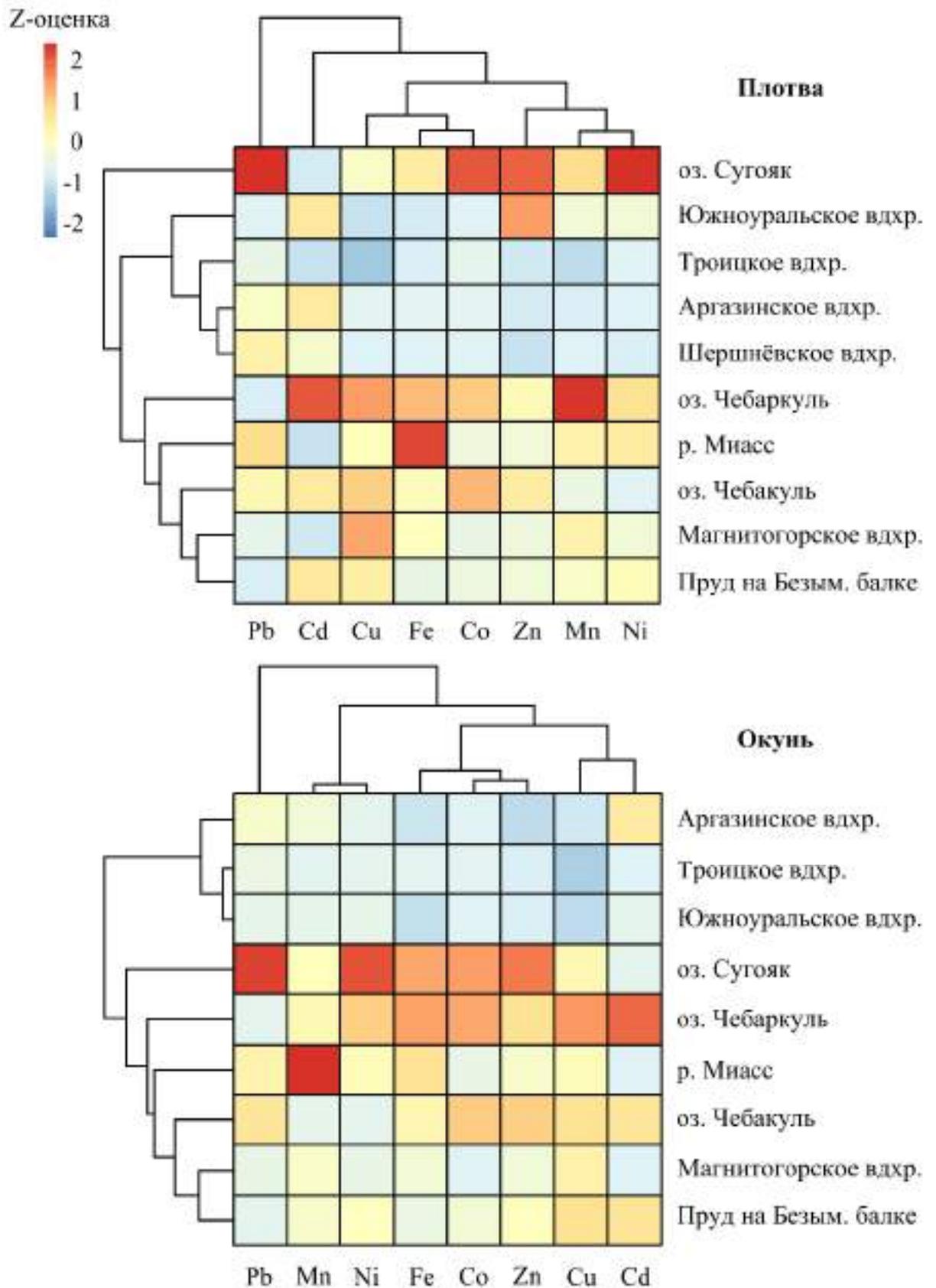


Рисунок 37 – Кластерная тепловая карта содержания металлов в костной ткани рыб уральских водоёмов

Несмотря на сложность их интерпретации, появилась возможность выявить общие для обоих видов тенденции. Они заключались, во-первых, в наибольшей концентрации ТМ в мышечной ткани рыб Южноуральского водохранилища (особенно Zn и Fe – красные и оранжевые ячейки на Рисунке 36). Во-вторых, в мышечной ткани рыб озера Сугояк была высокая концентрация Co, а реки Миасс – Ni. В-третьих, рыбы из наиболее загрязнённых Аргазинского, Магнитогорского, а также Троицкого водохранилищ имели минимальные концентрации ТМ в обеих тканях. Наконец, в-пятых, высокая концентрация ТМ в костной ткани отмечалась часто в наиболее чистых водоёмах – озёрах Сугояк и Чебаркуль, но не в Пруды на Безымянной балке.

Для выявления наиболее общих закономерностей в полученном массиве информации мы прибегли к ранжированию элементов и водоёмов по уровням накопления металлов в тканях рыб.

С использованием критерия Фридмана была оценена статистическая значимость различий средних концентраций элементов при использовании водоёмов в качестве повторностей, а затем вычислен *W*-коэффициент конкордации Кендалла. Соответствующие значения составили:

- для мышечной ткани плотвы: $\chi^2_{(7)} = 47,95$; $p < 0,001$; $W = 0,684$,
- для мышечной ткани окуня: $\chi^2_{(7)} = 48,41$; $p < 0,001$; $W = 0,768$,
- для костной ткани плотвы: $\chi^2_{(7)} = 48,25$; $p < 0,001$; $W = 0,689$,
- для костной ткани окуня: $\chi^2_{(7)} = 46,04$; $p < 0,001$; $W = 0,731$.

Таким образом, во всех четырёх случаях был выявлен статистически значимый порядок ранжирования элементов по концентрации в тканях, причём величина коэффициента конкордации указала на достаточно высокую силу согласия: около 0,7 при максимально возможном значении 1,0.

Средние ранги представлены на Рисунке 38, который может служить более информативной заменой обычных в водной токсикологии простых убывающих рядов (см. выше).

Таблица 26 – Содержание металлов в мышечной ткани окуня из уральских водоёмов, мг/кг сухого вещества. Среднее значение [95% ДИ].

Водоём	Элемент			
	Mn	Fe	Co	Ni
оз. Сугояк	6,51 [6,03; 7,01]	16,67 [11,74; 22,08]	5,21 [4,07; 6,26]	1,16 [0,67; 1,87]
оз. Чебакуль	0,97 [0,78; 1,15]	10,60 [8,22; 13,10]	3,53 [2,62; 4,73]	0,45 [0,39; 0,55]
оз. Чебаркуль	10,73 [3,78; 23,30]	25,47 [19,15; 32,15]	1,50 [1,17; 1,88]	2,42 [1,44; 3,59]
р. Миасс	8,47 [5,69; 11,62]	26,04 [17,10; 37,38]	1,17 [0,87; 1,52]	3,85 [2,75; 5,07]
Аргазинское водохранилище	1,42 [0,97; 2,01]	3,07 [2,33; 4,14]	0,16 [0,11; 0,21]	0,86 [0,59; 1,27]
Магнитогорское водохранилище	2,45 [1,94; 2,98]	16,01 [11,78; 21,90]	0,44 [0,37; 0,53]	1,01 [0,85; 1,19]
Троицкое водохранилище	0,94 [0,84; 1,04]	10,61 [8,94; 12,28]	0,27 [0,12; 0,42]	0,34 [0,20; 0,48]
Южноуральское водохранилище	5,93 [4,33; 7,74]	33,61 [24,48; 44,95]	0,95 [0,75; 1,19]	2,41 [1,83; 2,99]
Пруд на Безымянной балке	2,55 [1,93; 3,27]	7,83 [6,89; 8,70]	0,83 [0,58; 1,08]	0,62 [0,44; 0,81]
Значимость различий	$H_{(8)}=55,65$ $P<0,001$	$H_{(8)}=54,46$ $P<0,001$	$H_{(8)}=61,78$ $P<0,001$	$H_{(8)}=52,61$ $P<0,001$
Водоём	Элемент			
	Cu	Zn	Cd	Pb
оз. Сугояк	0,58 [0,43; 0,76]	15,80 [12,70; 19,69]	0,16 [0,14; 0,19]	2,45 [1,55; 3,29]
оз. Чебакуль	0,91 [0,71; 1,12]	33,32 [23,69; 45,42]	0,73 [0,61; 0,86]	1,68 [1,28; 2,11]
оз. Чебаркуль	1,41 [1,06; 1,73]	15,10 [12,44; 17,82]	1,14 [0,70; 1,62]	< 0,25 –
р. Миасс	0,80 [0,63; 0,98]	12,09 [10,32; 13,95]	0,10 [0,08; 0,13]	1,20 [0,88; 1,53]
Аргазинское водохранилище	1,14 [0,90; 1,46]	3,35 [2,70; 4,00]	0,21 [0,15; 0,29]	1,53 [0,67; 2,69]
Магнитогорское водохранилище	1,35 [1,00; 1,71]	11,81 [9,99; 13,80]	0,11 [0,09; 0,13]	0,23 [0,19; 0,29]
Троицкое водохранилище	0,19 [0,14; 0,24]	5,80 [5,55; 6,23]	0,04 [0,04; 0,04]	0,66 [0,56; 0,76]
Южноуральское водохранилище	1,68 [0,96; 2,62]	85,30 [13,96; 223,12]	0,33 [0,27; 0,40]	0,61 [0,43; 0,75]
Пруд на Безымянной балке	0,63 [0,49; 0,79]	8,02 [6,87; 9,16]	0,88 [0,51; 1,34]	< 0,25 –
Значимость различий	$H_{(8)}=34,61$ $P<0,001$	$H_{(8)}=58,77$ $P<0,001$	$H_{(8)}=58,08$ $P<0,001$	$H_{(8)}=62,11$ $P<0,001$

Таблица 27 – Содержание металлов в костной ткани окуня из уральских водоёмов, мг/кг сухого вещества. Среднее значение [95% ДИ].

Водоём	Элемент			
	Mn	Fe	Co	Ni
оз. Сугояк	28,11 [24,65; 31,82]	71,97 [37,30; 134,18]	16,70 [12,52; 20,57]	21,87 [18,55; 25,23]
оз. Чебакуль	5,37 [2,48; 10,18]	39,33 [25,74; 60,53]	13,55 [7,60; 23,20]	1,49 [0,90; 2,45]
оз. Чебаркуль	32,23 [20,05; 46,33]	73,74 [63,35; 86,05]	16,02 [11,72; 20,64]	13,49 [8,42; 18,90]
р. Миасс	111,08 [64,63; 164,73]	52,88 [32,00; 82,40]	2,51 [1,69; 3,46]	7,08 [5,04; 9,25]
Аргазинское водохранилище	14,13 [8,92; 19,34]	3,82 [2,02; 5,90]	1,13 [0,72; 1,59]	1,69 [1,24; 2,17]
Магнитогорское водохранилище	22,48 [18,82; 26,15]	23,73 [18,74; 28,87]	0,89 [0,73; 1,04]	2,34 [1,76; 3,10]
Троицкое водохранилище	2,41 [1,86; 3,08]	12,82 [10,12; 15,52]	1,37 [1,24; 1,50]	1,47 [1,34; 1,60]
Южноуральское водохранилище	6,03 [4,33; 7,86]	0,75 [0,00; 1,65]	1,08 [0,88; 1,28]	1,92 [1,77; 2,10]
Пруд на Безымянной балке	21,11 [16,59; 26,46]	17,46 [13,99; 20,83]	4,24 [3,13; 5,46]	6,03 [4,60; 7,55]
Значимость различий	$H_{(8)}=46,98$ $P<0,001$	$H_{(8)}=59,49$ $P<0,001$	$H_{(8)}=62,44$ $P<0,001$	$H_{(8)}=56,91$ $P<0,001$
Водоём	Элемент			
	Cu	Zn	Cd	Pb
оз. Сугояк	3,28 [2,05; 4,62]	94,99 [67,03; 127,47]	0,45 [0,39; 0,52]	14,40 [7,58; 22,04]
оз. Чебакуль	4,35 [2,32; 7,79]	70,00 [44,62; 107,87]	2,65 [1,54; 4,52]	6,39 [3,45; 11,64]
оз. Чебаркуль	6,01 [5,37; 6,58]	62,48 [52,76; 72,12]	4,95 [3,36; 6,45]	< 0,30 –
р. Миасс	3,05 [2,28; 3,87]	36,32 [26,03; 49,74]	0,32 [0,22; 0,43]	4,58 [3,45; 6,03]
Аргазинское водохранилище	0,94 [0,65; 1,24]	6,86 [5,33; 8,58]	2,47 [1,68; 3,37]	2,54 [1,64; 3,59]
Магнитогорское водохранилище	3,54 [2,43; 4,83]	31,15 [25,28; 37,14]	0,18 [0,14; 0,22]	0,57 [0,42; 0,72]
Троицкое водохранилище	0,13 [0,07; 0,18]	16,18 [15,52; 16,84]	0,21 [0,20; 0,23]	0,83 [0,62; 0,97]
Южноуральское водохранилище	0,61 [0,45; 0,77]	15,68 [8,85; 22,48]	0,44 [0,34; 0,54]	0,37 [0,22; 0,53]
Пруд на Безымянной балке	4,38 [3,51; 5,28]	40,64 [34,52; 48,44]	2,80 [2,10; 3,53]	< 0,30 –
Значимость различий	$H_{(8)}=50,82$ $P<0,001$	$H_{(8)}=56,44$ $P<0,001$	$H_{(8)}=59,80$ $P<0,001$	$H_{(8)}=67,09$ $P<0,001$

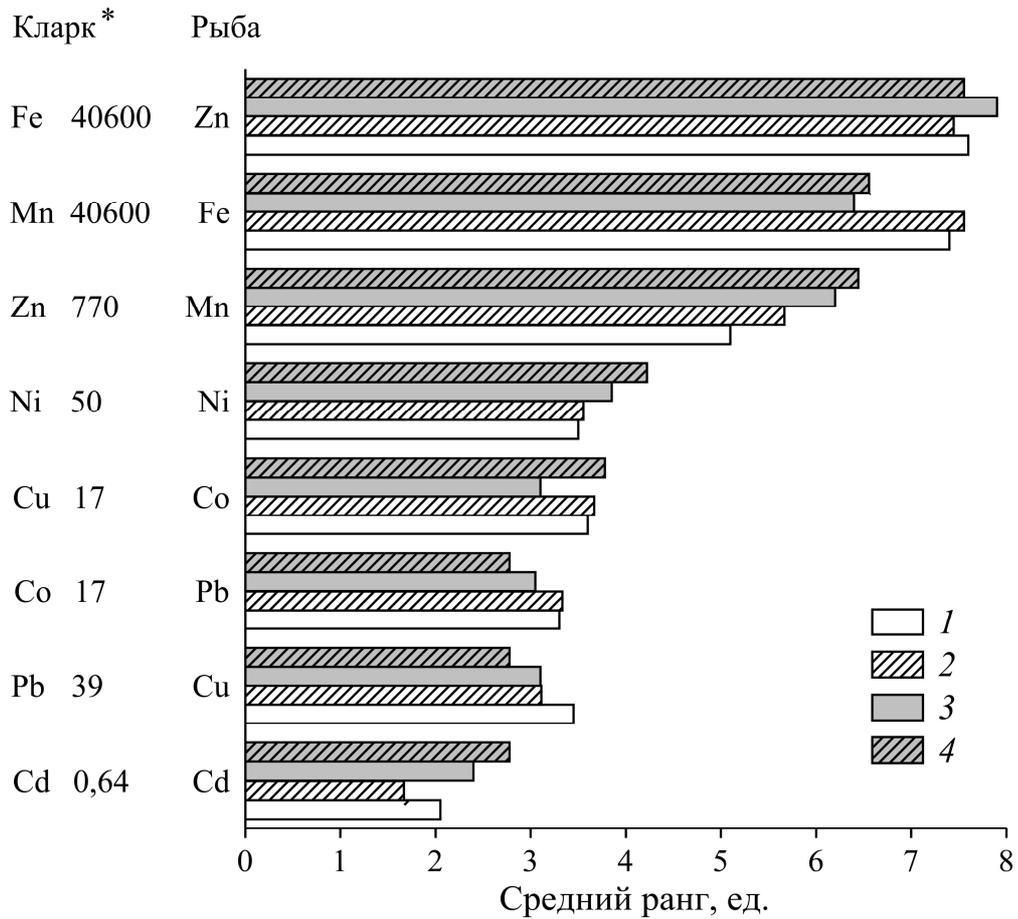


Рисунок 38 – Ранжирование элементов по концентрации в тканях рыб. Мышечная ткань: 1 – плотва, 2 – окунь; костная ткань (серый цвет): 3 – плотва, 4 – окунь. * Кларк для верхней части континентальной коры по А. Н. Григорьеву [76].

Полученный график демонстрирует, что несмотря на имеющиеся тканевые особенности, в целом, содержание элементов в рыбе соответствует их распространению в верхней части континентальной коры Земли. Из данной закономерности существует только 2 исключения. Во-первых, цинк с третьей позиции перемещается в рыбах на первую. Это хорошо объяснимо высокой биологической ролью кальция в живых организмах: поскольку Zn, как и Ca, относится ко II группе периодической системы элементов и обладает с последним химическим сходством, обусловленным одинаковой конфигурацией внешней электронной оболочки ($4s^2$), значительная часть Zn метаболизируется и откладывается подобно Ca. Известна важная роль цинка как биологически активного вещества в составе ферментов (см. Раздел 1.1), но она неспособна

вывести его на первое место в рассматриваемой системе элементов и химическое сходство с кальцием является наиболее рациональным объяснением такого его положения. Во-вторых, имеется несоответствие в нижней части графика: свинец с предпоследнего места поднимается на третье с конца (ранги Co и Cu равны в кларках и почти равны в рыбе). Полагаем, что поскольку свинец не имеет установленной биологической роли, данная ситуация характеризует именно последствия техногенного загрязнения: в предыдущих разделах было показано, что загрязнение Pb на Урале широко распространено.

В поиске связи между содержанием ТМ в воде и ДО рассматриваемых водных объектов и их накоплением тканями рыб был проведён корреляционный анализ и построены графики зависимостей содержания ТМ в рыбе от её содержания в воде (Рисунок 39).

Из него видно, что для трёх элементов наблюдался сходный характер зависимостей у плотвы и окуня. Во-первых, имелась тенденция ($p < 0,10$) к положительной связи для свинца. Поскольку данный элемент неоднократно фигурировал в качестве ксенобиотика, свойственного уральским водоёмам, мы склонны считать данную связь реальной и логичной. Если относиться к плотве и окуню как двум независимым объектам для проверки связи между концентрацией элемента в воде и в ткани, то можно объединить полученные вероятности по Фишеру [670] и констатировать статистическую значимость этой связи: $\chi^2_{(4)} = 10,55$; $p = 0,032$. Для железа и меди наблюдалась обратная зависимость между концентрацией в воде и в костной ткани, причём она была статистически значимой для плотвы и для объединённых по Фишеру данных (для железа $\chi^2_{(4)} = 12,83$; $p = 0,012$, для меди $\chi^2_{(4)} = 11,69$; $p = 0,020$). Поскольку оба этих металла, в отличие от свинца, являются микроэлементами, сложный характер их метаболизма является ожидаемым. Более того, для Cu отрицательная связь между содержанием в водной среде и уровнем накопления рыбой известна по литературным обзорам [716, 717]. В заключение отметим, что при построении оптимизированного сплайна степень сложности зависимости находится алгоритмом автоматически, исходя из структуры данных.

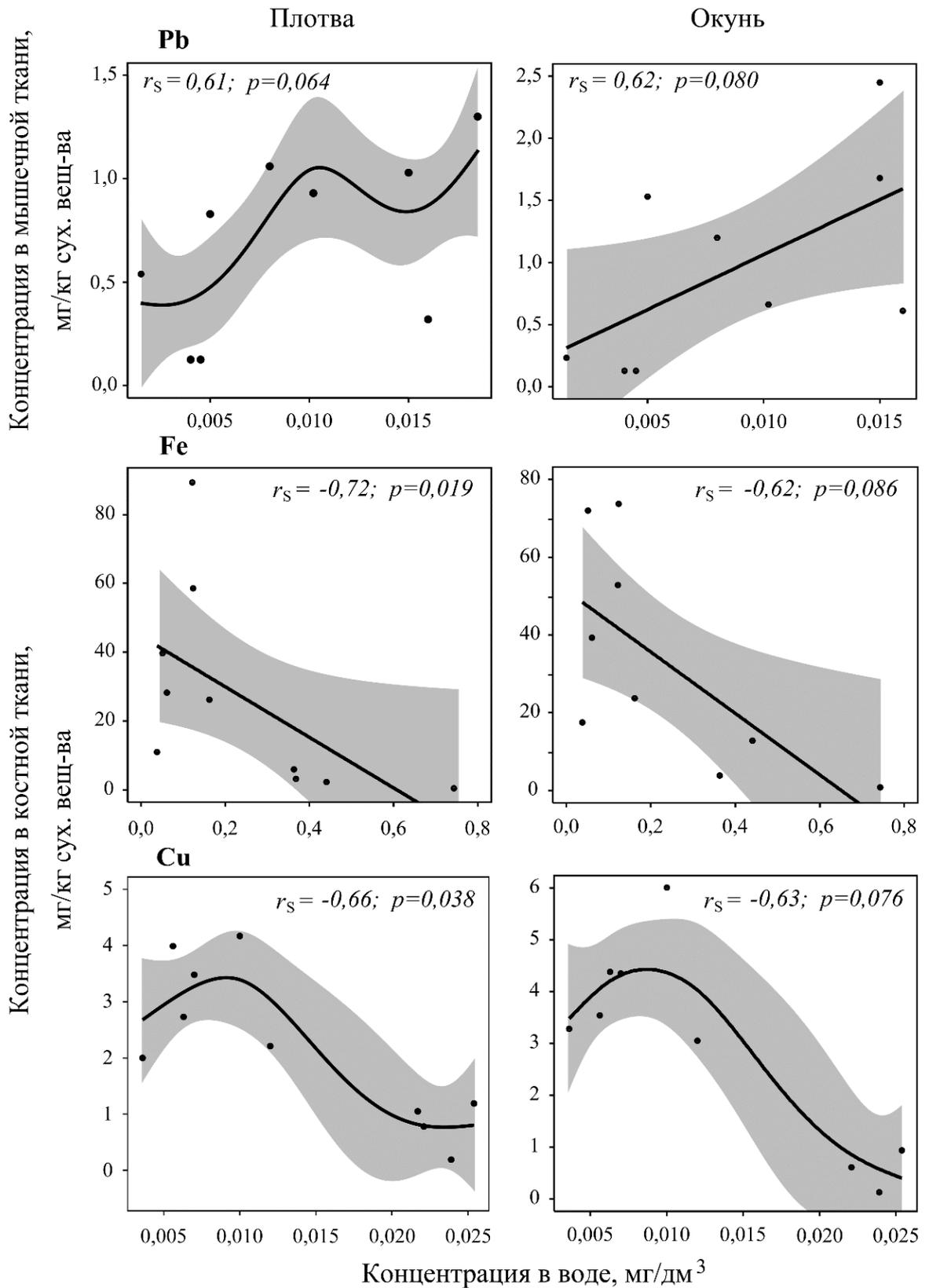


Рисунок 39 – Связь между концентрацией элемента в воде и в рыбе: коэффициент корреляции Спирмена r_s и оптимизированный сплайн зависимости с 95%-ной доверительной границей (серая область)

Как видно из Рисунка 39, для металлов в костной ткани характер зависимости получился идентичным: для Fe – линейным, для Cu – нелинейным и немонотонным, с максимумом в области 0,010 мг/дм³. Эта область может быть интерпретирована как критическая концентрация, по достижении которой организм рыб начинает эффективно выводить данный элемент из организма.

В целом, говоря обо всех изученных ТМ, необходимо отметить отсутствие сильной и отчётливой связи между содержанием ТМ в мышечной и костной ткани рыбы и уровнем техногенного загрязнения водоёма. Из литературных данных известно, что такая связь часто обнаруживается для других органов и тканей: жабер, печени и почек, хотя и не для всех элементов (см. Раздел 1.1). Поэтому следует признать, что задача сопоставления уровней накопления ТМ рыбой с уровнем загрязнения водоёмов не является простой. Обсуждение этого вопроса, а также два примера успешных попыток обнаружения такой связи для мышечной ткани приводятся в разделе 2.2.5. Здесь же констатируем, что уровни накопления ТМ конкретно мышечной и костной тканями рыб не могут использоваться напрямую для оценки биокондиции водоёмов. Поэтому далее мы постарались найти другие подходы и техники, которые помогли бы обнаружить в ряду накапливаемых рыбой элементов объяснимые паттерны наиболее биологически чуждых – ксенобиотичных – элементов, а также выстроить градицию экологического благополучия водоёмов не по общему содержанию ТМ в организмах, а на иных принципах. Эти попытки оказались успешными, и разработанным техникам посвящены два следующих раздела.

2.2.3.4 Техника использования необъяснённой дисперсии для идентификации ксенобиотиков в экологических исследованиях

В разделах 2.2.1 и 2.2.2 в ходе исследований содержания металлов в воде и донных отложениях было показано особое значение многомерных техник анализа данных для идентификации источников загрязнения природных сред и разграничения естественных и техногенных микроэлементных потоков. В отличие от подходов, основанных на степени превышения норматива (экологического, ПДК, МДУ и т.п.) для отдельных показателей, либо для их обобщающих

характеристик, многомерные статистические техники типа анализа главных компонент и факторного анализа позволяют выявлять паттерны сопряжённо изменяющихся элементов, которые часто могут быть легко распознаны. Однако прямые попытки обнаружить аналогичные паттерны в рыбе оказались неэффективными. При раздельном анализе различных тканей небольших выборок одного вида выделяемые сочетания элементов обычно плохо воспроизводились на выборках другого вида и, за исключением группы элементов с метаболизмом по типу кальция, не поддавались содержательной интерпретации. Расширение спектра методов анализа данных позволило найти способ выделения паттерна элементов-ксенобиотиков с помощью двух многомерных статистических техник. Суть предлагаемого подхода заключается в том, чтобы отделить влияние сильных биологических и/или экологических факторов от неконтролируемой случайной изменчивости. Применительно к рыбам такими сильными факторами могут быть видовые различия, тканевые, возрастные и половые различия, а применительно к водным системам – многолетняя динамика, сезонная изменчивость, особенности участков акватории или последовательно расположенных створов. Если с использованием специальных расчётных методов отделить от общей изменчивости набора интересующих признаков (например, микроэлементов и тяжёлых металлов) часть изменчивости, определяемую данными факторами, то останется именно неконтролируемая изменчивость. Она не рассматривается исследователями, поскольку обычные задачи подобных исследований заключаются в выявлении, объяснении или измерении силы влияния именно главных факторов, а также в прогнозе изменения системы на основе установленных закономерностей.

Однако у остаточной изменчивости могут быть свои источники. Например, загрязнение часто имеет мозаичный характер или характер градиента. В этом случае обитатели загрязнённого водоёма, даже в пределах вида или возрастной группы, будут немного отличаться уровнями содержания поллютантов и такая изменчивость не будет связана действием главных факторов, а будет обусловлена именно загрязнением. Аналогично и для самих водоёмов: если выразить и отделить от общей изменчивости гидрохимических или иных показателей ту её

часть, которая определяется многолетними трендами, сезонными и пространственными факторами, то остаточная изменчивость будет отражать действие локальных загрязнителей, разовых залповых сбросов загрязнителей в водоём и т.п. Поэтому анализ остаточной изменчивости, а математически – необъяснённой дисперсии признаков или «многомерного шума» данных – может быть полезен именно для выявления проблемных экологических показателей и их паттернов.

В данном разделе представлены способы обнаружения остаточной изменчивости и паттернов загрязнителей с использованием двух статистических техник – анализа главных компонент с инструментальными переменными и оптимального шкалирования. Их применение демонстрируется на двух примерах техногенно загрязнённых водных объектов – Аргазинского водохранилища, расположенного в зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината и реки Миасс, протекающей в черте г. Челябинска.

Метод главных компонент с инструментальными переменными был впервые предложен С. Р. Рао [646]. Под «инструментальными переменными» он понимал второстепенные показатели, представляющие не столько самостоятельную ценность, сколько помогающие тем или иным способом объяснить поведение набора переменных первостепенной важности. При этом Рао выделял две задачи: 1) анализ главных компонент (PCA), связанных с инструментальными переменными и 2) не связанных с ними. Решения второй задачи он не представил, и в дальнейшем такие техники не развивались, в то время как его методология решения первой задачи неоднократно появлялась впоследствии под другими названиями. В частности, она эквивалентна анализу избыточности (Redundancy analysis – RDA) Ван дер Волленберга – технике многомерной ординации с ограничением (constrained ordination), которая наряду с каноническим анализом соответствий лучше всего известна в области экологии сообществ. Суть ее заключается в поиске такого положения многомерного эллипсоида интересующих переменных, которое бы максимально проецировалось на пространство инструментальных переменных [555].

Применение данной вычислительной техники к данным по содержанию металлов в тканях рыб Аргазинского водохранилища показано в Таблице 28 и на Рисунке 40-а.

Таблица 28 – Результаты многомерного анализа данных по содержанию металлов в тканях рыб Аргазинского водохранилища

Показатели	Анализ избыточности (RDA)				Нелинейный анализ главных компонент (САТРСА)			
	Канонические оси			Доля дисперсии **	Компоненты ***			Общность
	1	2	3		1	2	3	
Инструментальные переменные (регрессоры)								
Ткань	0,973*	0,228	0,031	–	0,945*	-0,001	-0,111	0,879
Вид:	–	–	–	–	0,026	-0,895*	0,202	0,657
Плотва	-0,228	0,974*	-0,005	–	–	–	–	–
Окунь	0,087	-0,489*	0,868*	–	–	–	–	–
Гибрид Р×С [#]	0,140	-0,485*	-0,863*	–	–	–	–	–
Металлы (отклики)								
Cr	0,805*	0,269*	0,048	0,722 ⁽⁹⁾	0,871*	0,132	0,226	0,857
Mn	0,692*	-0,091	0,236	0,543 ⁽⁶⁾	0,931*	0,019	0,146	0,889
Fe	-0,314*	0,369*	0,016	0,235 ⁽²⁾	0,020	0,831*	0,285*	0,525
Co	0,531*	0,119	0,372*	0,434 ⁽⁴⁾	0,846*	0,144	0,159	0,800
Ni	0,421*	-0,093	0,533*	0,470 ⁽⁵⁾	0,632*	0,160	0,352*	0,665
Cu	0,066	-0,062	-0,162	0,034 ⁽¹⁾	0,134	-0,035	0,922*	0,477
Zn	0,399*	0,668*	0,016	0,605 ⁽⁷⁾	0,663*	0,593*	-0,064	0,720
Sr	0,910*	0,061	-0,064	0,836 ⁽¹⁰⁾	0,854*	-0,247	-0,114	0,741
Cd	0,786*	0,124	0,124	0,648 ⁽⁸⁾	0,867*	0,069	0,303*	0,854
Pb	0,552*	0,075	0,205	0,305 ⁽³⁾	0,816*	0,171	0,303*	0,784
Доля объясненной дисперсии, %	48,0	13,6	1,0	–	52,0	16,7	11,7	–

Примечание – * выделены факторные нагрузки более 0,25; ** доля дисперсии, объясненная набором инструментальных переменных; *** после вращения “варимакс”; (№) – ранг доли объяснённой инструментальными переменными дисперсии. [#] Гибрид Рипус × Сиг.

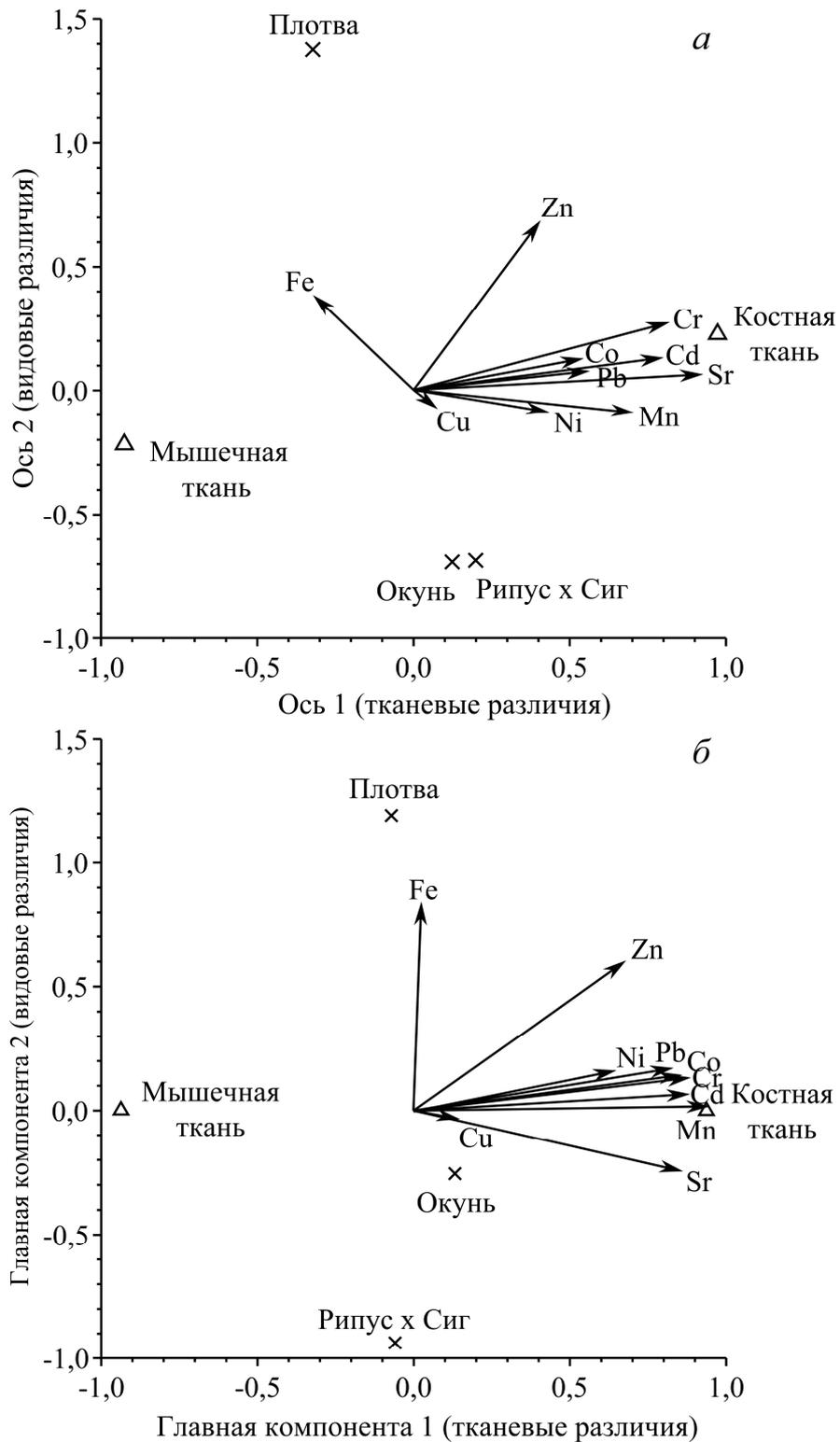


Рисунок 40 – Металлы и индикаторные переменные в пространстве латентных переменных, выделенных в ходе анализа избыточности (а) и оптимального шкалирования методом САТРСА (б)

Тремя осями инструментальных переменных объяснялось 62,6% общей изменчивости содержания металлов. Тканевые различия (ось 1) проявились по

всем металлам, кроме Cu, особенности плотности по сравнению другими видами (ось 2) – повышенными концентрациями Zn, Fe и Cr, небольшие (1% дисперсии) различия между окунем и гибридом Рипус × Сиг (ось 3) – по Ni и Co. На основании имеющихся данных о характере загрязнения Аргазинского водохранилища (см. Разделы 2.2.1. и 2.2.2) следовало ожидать более высоких концентраций и/или согласованного изменения в тканях рыб металлургических Fe, Cu, Zn, Pb и, возможно, природных Ni и Co.

Но важно отметить, что изменчивость металлов металлургической группы не получила удовлетворительного объяснения в рамках построенной модели. Так, поведение Cu объяснялось регрессорами лишь на 3,4%, Fe – на 23,5%, Pb – на 30,5%; 4-е и 5-е места (см. ранги Таблицы 28) по доле необъясненной дисперсии занимали Co и Ni. Таким образом, в ходе анализа избыточности наименьшее объяснение получило поведение именно элементов-ксенобиотиков Аргазинского водохранилища.

Вторая многомерная техника – оптимальное шкалирование по алгоритму CATPCA (Categorical Principal Component Analysis). Она реализована в пакете SPSS [697] и основана на преобразовании Джифи [521]. Под псевдонимом Альберта Джифи – прислуги и помощника основателя биостатистики Фрэнсиса Гальтона – в 1990 г. опубликовалась группа математиков из Лейденского университета, возглавляемая Яном де Лиу [481]. Ими был разработан метод, близкий в вычислительном отношении к множественному анализу соответствий, который может рассматриваться как непараметрический анализ главных компонент. Его достоинством является возможность одновременного анализа количественных, порядковых и качественных признаков, а также представление результатов в терминах обычного анализа главных компонент PCA (если быть точным, то это и есть обычный PCA, но предварительно преобразованных по Джифи переменных). В отличие от классического анализа главных компонент, для CATPCA, как и для методов факторного анализа, необходимо знать число выделяемых латентных переменных. Согласно критериям «сломанной трости» и Кайзера [547] нами были выделены три главные компоненты. Как видно из

Таблицы 28, они объясняли 80,4% общей дисперсии показателей, включая инструментальные переменные – категориальные показатели, которые некорректно было бы анализировать классическим PCA. При этом сами инструментальные переменные выступили в качестве своеобразных центров притяжения для связанной с ними изменчивости металлов: в направлении костной ткани (главная компонента 1) согласованно и значительно росла концентрация всех элементов кроме Cu и Fe, а в направлении плотвы (компонента 2) – Fe и Zn.

Обращает на себя внимание сходство сдвоенных графиков – биplotов – для методов RDA и CATPCA (см. Рисунок 40) В обоих случаях максимальные тканевые различия проявились по Cr, Cd, Sr и Mn, а максимальные межвидовые – по Fe и Zn. Единственное принципиальное различие – более высокая концентрация Fe в мышцах в варианте RDA. Действительно, содержание Fe в мышечной ткани плотвы в 3,5 раза превышало его концентрацию в костной ткани, но критерий Уилкоксона для разностей пар не позволил считать эти различия статистически значимыми ($p = 0,210$). Еще менее вероятными были различия по содержанию железа в тканях окуня и гибрида Рипус × Сиг (для критерия Данна, соответственно $p = 0,822$ и $p = 0,980$). Таким образом, несмотря на то, что метод RDA позволяет грамотнее обработать инструментальные переменные в многомерном массиве данных – как регрессоры, а не как равноценные с металлами показатели, – в рассматриваемом случае более правильные результаты показало оптимальное шкалирование, давшее для Fe почти нулевую нагрузку (0,020) на компоненту тканевых различий. Вероятно, от метода CATPCA следует вообще ожидать большей устойчивости решений в силу его непараметрического характера.

Третья, не связанная с инструментальными переменными и ортогональная им компонента оказалась наиболее интересной, так как вобрала в себя изменчивость по Cu – поллютанту-маркёру загрязнения медеплавильным комбинатом, а также по Ni, Pb, Cd и Fe. Учитывая имеющуюся по Аргазинскому водохранилищу информацию (см. Рисунок 23 в разделе 2.2.2.2), этот паттерн элементов следует трактовать именно как набор металлов-ксенобиотиков:

естественных (Ni) и антропогенных (металлургические Cu, Pb, Fe и автотранспортные Pb и Cd).

Таким образом, многомерный подход с анализом необъяснённой дисперсии показателей оказался успешным в полной мере. При этом, во-первых, паттерн ксенобиотиков был обнаружен в отсутствие самих различий по сравнению с контролем и/или однозначной их интерпретации. На практике это означает возможность обнаружения в природных объектах поллютантов при их концентрациях, не превышающих каких-либо нормативов. Во-вторых, паттерн ксенобиотиков был обнаружен на материале одного водоёма, без привлечения референтных объектов. На практике это означает возможность если не отказа от контрольных объектов как таковых, то, по крайней мере, сужения спектра контролируемых показателей. Применительно к Аргазинскому водохранилищу это – Cu, Fe, Ni, Pb и Cd (принимая во внимание результаты RDA – еще и Co), но не Cr, Mn, Zn, Sr.

В Таблице 29 представлены результаты аналогичного анализа рыб р. Миасс в черте г. Челябинска. Из неё видно, что более половины ($42,7+6,3+3,1=52,1\%$) изменчивости содержания металлов в рыбе объяснялись тремя каноническими осями, определяемыми её видовой и тканевой принадлежностью. Первая ось выбрала большую часть объяснённой дисперсии (42,7%) и характеризовала преимущественно тканевые различия в содержании металлов: в направлении от мышечной ткани к костной (0,760) увеличивалось содержание всех металлов (в большей степени Pb, в меньшей – Fe). Также в нее с положительным знаком вошёл лещ (0,405), что отражает более высокие уровни содержания в нём большинства элементов. Вторая ось демонстрировала небольшие (6,3% общей дисперсии) различия в содержании микроэлементов Zn, Mn и Fe, которых было меньше в леще и мышечной ткани, а больше – в плотве и костной ткани. Третья ось отражала ещё более слабые (3,1%) различия между плотвой и окунем в содержании Mn.

В целом, видовая и тканевая специфика достаточно полно объясняла поведение Pb и Mn (соответственно: 83,0 и 71,9% дисперсии), удовлетворительно

– Co, Ni, Cd и плохо – Zn (37,7%), Sr (32,6%), Fe (17,3%). Последние три элемента занимали, соответственно, первые места по доле необъяснённой регрессорами дисперсии.

Таблица 29 – Результаты многомерного анализа данных по содержанию металлов в тканях рыб реки Миасс в черте г. Челябинска

Показатели	Анализ избыточности (RDA)					Нелинейный анализ главных компонент (CATPCA)		
	Канонические оси			Доля дисперсии**	Ось остатков	Компоненты***		
	1	2	3			1	2	3
Инструментальные переменные (регрессоры)								
Ткань	0,760*	0,322*	-0,033	–	–	0,157	0,857*	0,387*
Вид:	–	–	–	–	–	0,853*	-0,055	-0,306*
Плотва	-0,266	0,326*	-0,534*	–	–	–	–	–
Окунь	-0,106	0,221	0,610*	–	–	–	–	–
Лещ	0,405*	-0,594*	-0,068	–	–	–	–	–
Металлы (отклики)								
Mn	0,642*	0,367*	0,415*	71,9 ⁽⁸⁾	0,142	0,239	0,866*	0,158
Fe	0,244	0,277*	-0,191	17,3 ⁽¹⁾	0,700*	0,118	0,229	0,864*
Co	0,706*	-0,247	-0,007	56,0 ⁽⁶⁾	0,384*	0,811*	0,358*	0,215
Ni	0,722*	-0,174	0,022	55,2 ⁽⁵⁾	0,345*	0,779*	0,427*	0,277*
Cu	0,766*	0,019	-0,114	60,0 ⁽⁷⁾	0,141	0,440*	0,542*	0,476*
Zn	0,380*	0,437*	-0,206	37,7 ⁽³⁾	0,680*	0,064	0,533*	0,759*
Sr	0,557*	-0,109	0,062	32,6 ⁽²⁾	0,745*	0,738*	0,135	0,484*
Cd	0,701*	-0,242	-0,027	55,1 ⁽⁴⁾	0,100	0,734*	0,431*	0,213
Pb	0,905*	0,052	-0,090	83,0 ⁽⁹⁾	0,185	0,552*	0,661*	0,398*
Доля объясненной дисперсии, %	42,7	6,3	3,1	–	20,6	33,4	27,9	21,6

Примечание – * выделены факторные нагрузки более 0,25; ** доля дисперсии, объясненная набором инструментальных переменных; *** после вращения “варимакс”; (№) – ранг доли объяснённой инструментальными переменными дисперсии.

Как было показано выше для Аргазинского водохранилища, микроэлементная изменчивость, которую не удастся объяснить такими наиболее важными биологическими показателями как видовая и тканевая принадлежность пробы, позволяет выявлять элементы-ксенобиотики. Поэтому важным представлялось рассмотреть не только канонические оси, но и оси остатков. В последней колонке табл. 2 представлена информация по первой оси остатков, которая вобрала в себя 20,6% общей дисперсии. Данный остаточный паттерн металлов мы склонны рассматривать именно как ассоциацию элементов-ксенобиотиков. При этом, учитывая высокую нагрузку на р. Миасс стоков и загрязнений от металлургических предприятий г. Челябинска, Fe и Zn с большей вероятностью маркируют техногенный фактор, а Sr, Co и Ni – естественный геохимический.

С помощью оптимального шкалирования методом САТРСА (последние 3 колонки Таблицы 29) также удалось обнаружить паттерн ксенобиотиков. Так, первая главная компонента связала видовую микроэлементную специфику, а вторая – тканевые различия. Третья компонента, которую можно также трактовать как взаимодействие факторов «Вид» и «Ткань», продемонстрировала паттерн элементов-ксенобиотиков во главе с Fe (максимальная нагрузка на компоненту – 0,864) и Zn (0,759).

Как уже было отмечено в начале раздела, причины, порождающие необъясненную изменчивость содержания поллютантов в организме, понятны. Область загрязнения, формируемая неглобальным техногенным или специфическим естественным источником, как правило, неоднородна: в ней выделяются или тренды изменения, или мозаика содержания поллютантов. В свою очередь неоднородные средовые условия неизбежно проявляются в индивидуальной изменчивости организмов. Поэтому предложенный способ обнаружения группы ксенобиотиков в виде компоненты необъясненной изменчивости не ограничивается только областью гидробиологии и может быть расширен на другие среды обитания организмов. Более того, поиск специфических паттернов изменчивости, не связанных с главными и, как правило,

уже достаточно полно изученными их источниками, представляет собой весьма общую проблему. Как отмечалось выше, она была выделена С. Р. Рао еще полвека назад, но не получила развития. Полагаем, что при включении в анализ инструментальных переменных такие многомерные техники как RDA и САТРСА, пусть косвенно, но решают эту проблему. В наших статьях, где были опубликованы результаты рассмотренных примеров [77, 220], приводятся сведения о концентрации всех изученных элементов в рыбе и о различиях между водоёмами по каждому из них с выводами о невозможности на основании этой информации выделить поллютанты. Однако оба примера показывают, что для обнаружения паттернов элементов, связанных с загрязнением водоёмов с успехом можно использовать многомерный анализ, но только обращать внимание нужно не на самые сильные факторы, а на остаточную необъяснённую ими дисперсию. Кроме представленных случаев данный подход был применён нами для рыб Магнитогорского водохранилища (не опубликовано) и для минерализованного озера Чебакуль [223]. В обоих случаях уровни и особенности микроэлементной нагрузки на ихтиофауну этих водоёмов были таковы, что все изученные ТМ вошли в паттерн элементов-ксенобиотиков. Также подход с выделением и интерпретацией необъяснённой сильными экологическими факторам дисперсии показателей был успешно опробован применительно к водоёмам: на гидрохимических показателях Южноуральского водохранилища [231, 485] и на микробиологических показателях трёх озёр Челябинской области (Смолино, Второе и Чебаркуль) [410]. Поэтому рассматриваем предложенную технику как работоспособную и полезную, а также считаем возможным вынести её в качестве защищаемого положения диссертационной работы.

2.2.3.5 Техника использования корреляционной адаптометрии для интегральной оценки качества водной среды для рыбы

В ходе исследований, изложенных выше в разделе 2.2.3.3, было установлено, что уровень накопления ТМ костной и мышечной тканями рыб не

может использоваться напрямую для оценки экологического состояния рыбохозяйственного водоёма. Поэтому нами были опробованы другие способы обработки и интерпретации полученных данных. Эффективным оказался подход, основанный на корреляционной адаптометрии.

Корреляционная адаптометрия (КА) – направление в отечественной биологии, медицине и биоинформатике, изучающее формирование связей в биологических системах и их изменение при действии экстремальных и прочих стрессирующих факторов. Оно зародилось в конце 1980-х годов в недрах Института медицинских проблем Севера СО АМН СССР благодаря работам А. Н. Горбаня, Е. В. Смирновой и В. Т. Манчук с соавторами [61, 313]. В основе КА лежит открытый авторами «эффект группового стресса», проявляющийся увеличением силы связей физиологических показателей организма в ответ на действие стрессоров. На практике данный эффект обычно регистрируется как увеличение веса корреляционного графа (ВКГ) – суммы абсолютных значений коэффициентов корреляции между всеми анализируемыми показателями. В типичной ситуации, с ростом адаптационной нагрузки в популяции величина ВКГ повышается, а в результате успешной адаптации – снижается [60]. Таким образом, анализ силы коррелированности показателей в биологической системе позволяет судить о величине адаптационной нагрузки и, косвенно, – о силе вызвавшего её стрессирующего воздействия, что и составляет суть метода КА.

К настоящему времени установлено, что «эффект группового стресса» проявляет себя не только на физиологических показателях и даже не только в биологических системах [59]. Вероятно, в его основе лежат некие универсальные механизмы, которые обсуждаются и уже более 20 лет являются самостоятельным и довольно успешным объектом математического моделирования [282]. Несмотря на доказанную большим числом исследований эффективность методологии КА для измерения стресса в самых разных системах [59, 60, 524], она остается практически неизвестной экологам. Ранее, на примере оценки взаимодействия иммунной и нейроэндокринной систем при психофизической адаптации людей пожилого возраста, нами была модифицирована расчётная часть методологии КА,

призванная повысить точность и воспроизводимость результатов, а также адаптирована ресэмплинг-техника складного ножа (jackknife) для статистического сравнения популяций по уровням ВКГ [224]. Далее на примере КА микроэлементного состава тканей рыб нами было показано, что рыбы минерализованного водоема испытывают больший стресс по сравнению с обитателями пресноводного водоема [225]. В данном разделе представлены результаты по тем водоёмам, для которых в разделе 2.2.3.3 были описаны уровни накопления ТМ в тканях плотвы и окуня.

Для демонстрации принципа КА удобно обратиться к технике корреляционных плеяд. На Рисунке 41 изображены графы связей концентраций 7 металлов в костной ткани рыб из двух наиболее контрастных по ВКГ озёр. Последние различались направлениями и, особенно, силой связей между элементами: в минерализованном озере их корреляции были заметно сильнее у обоих видов рыб, что видно по более толстым линиям графов. Если сложить абсолютные значения корреляций в плеяде, то получится значение ВКГ, которое может служить интегральным показателем напряжения в анализируемой системе, а применительно к популяции организмов – адаптационного напряжения в ответ на действие стрессирующих факторов [60, 524]. Если затем разделить ВКГ на общее число k парных корреляций в наборе признаков (для 7 металлов $k=21$), то получится средняя абсолютная корреляция (САК), которая более удобна тем, что не зависит от числа используемых показателей и теоретически может находиться только в интервале $[0, 1]$ [224]. Таким образом, методология КА предоставляет исследователю весьма формальный и универсальный показатель, который может быть использован для самых разных наборов признаков и их систем в популяциях растений, животных и человека.

Несмотря на простоту идеи КА, существует ряд технических моментов, на которых следует остановиться. Все они связаны с особенностями статистического сравнения популяций по показателю ВКГ или САК. Поскольку каждая выборка характеризуется только одним единственным таким значением, ясно, что сравнения возможно провести только с использованием ресемплинг-техник.

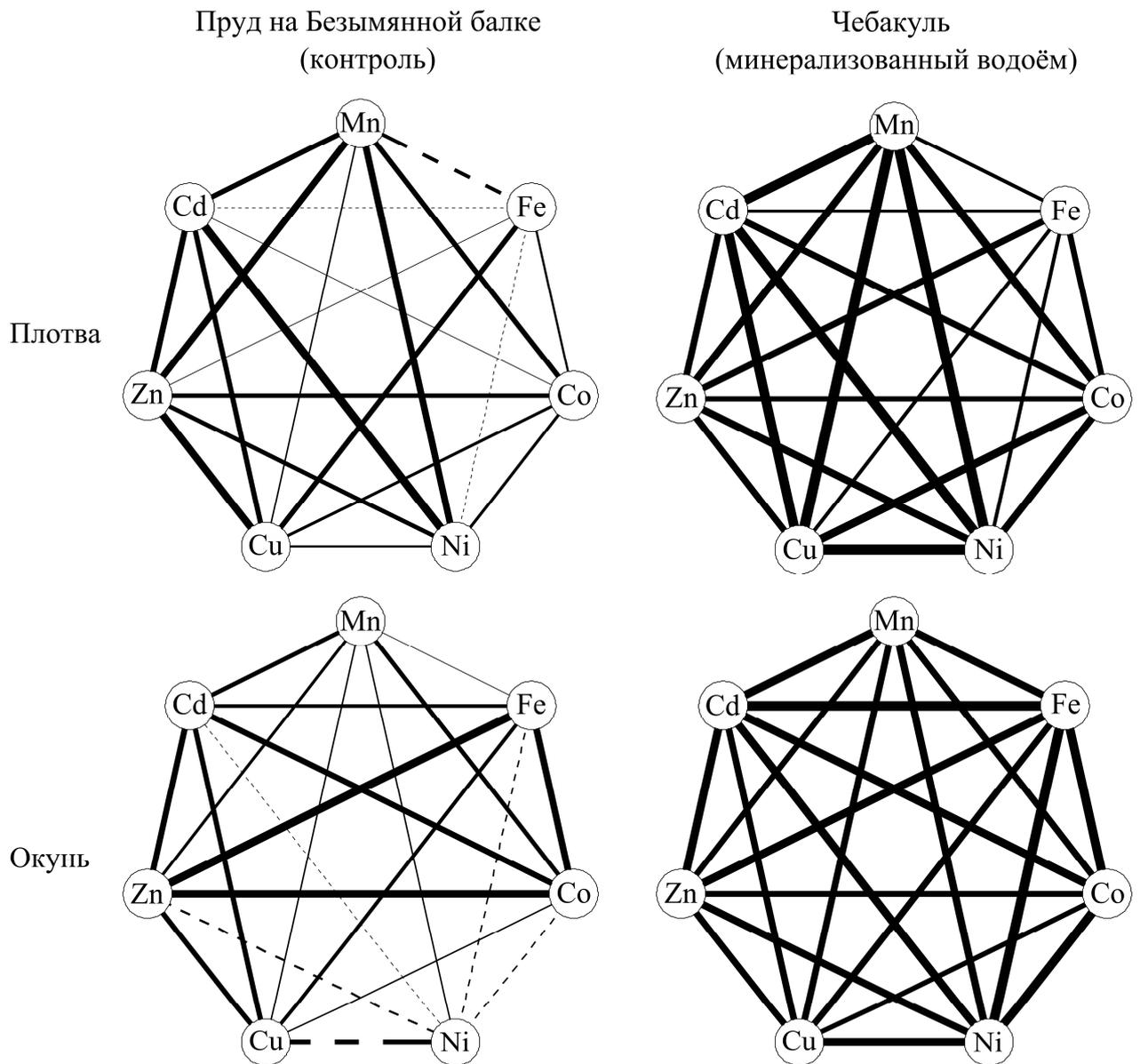


Рисунок 41 – Корреляционные графы связи элементов в костной ткани рыб из двух контрастных по показателям корреляционной адаптометрии водоёмов.

Сплошная линия – положительная связь, пунктир – отрицательная связь; толщина линий пропорциональна коэффициенту корреляции Спирмена.

Ранее нами было показано, что по ряду причин техника складного ножа в КА предпочтительнее бутстрэпа [224]. Единственным ее недостатком является линейность, проявляющаяся в появлении теоретически невозможных отрицательных псевдозначений для некоторых функций, включая ВКГ. Проблемы можно избежать, если использовать в ремсэмплинге преобразованные значения функций [595]; и в предыдущих работах мы применяли \log_{10} -преобразование ВКГ

[224, 225]. В данной работе поиску наилучшей трансформации было уделено особое внимание.

Для этого на этапе 1 в пакете “boot” для среды R из исходных данных были сгенерированы бутстрэп-реплики функции ВКГ ($n = 99999$). Это позволило на этапе 2 рассчитать для каждой выборки значение параметра λ нормализующего преобразования Бокса – Кокса. На этапе 3 были проанализированы все 32 (2 вида \times 2 ткани \times 8 водоёмов) значения λ . Оказалось, что их распределение было унимодальным, со средним $-0,43$ и медианой $-0,57$, что близко к $-0,5$. Результат преобразования Бокса – Кокса с $\lambda = -0,5$ прямо пропорционален величине $1/\sqrt{x}$ [624]. Поэтому для дальнейшего анализа было выбрано именно такое – более общее и менее привязанное к конкретному значению λ – преобразование ВКГ ($y = 1/\sqrt{x}$), которое получилось промежуточным по силе между обратным ($\lambda = -1$; $y = 1/x$) и логарифмическим ($\lambda = 0$; $y = \ln x$). Далее техникой складного ножа для каждой выборки были рассчитаны преобразованные описанным способом псевдозначения ВКГ. В результате вместо 32 групповых значений ВКГ были получены все 276 (69 экземпляров \times 2 вида \times 2 ткани) индивидуальных псевдозначения, которые участвовали в итоговых дисперсионных анализах. Такой подход позволил: 1) подобрать наиболее эффективное преобразование, 2) провести сравнение выборок классическим дисперсионным анализом, 3) сделать последний робастным.

Результаты анализа представлены в Таблице 30, а сами значения ВКГ и САК – на Рисунке 42, где водоёмы расположены в порядке увеличения усредненного по видам и тканям значения. Из них видно, что результаты адаптометрии микроэлементного состава для тканей имели свои особенности. Для мышечной ткани ВКГ был меньше всего в Пруду и Троицком водохранилище, больше всего – в р. Миасс и Аргазинском водохранилище. Также наблюдалась тенденция к более высоким значениям у плотвы, хотя правильнее констатировать видоспецифичную ситуацию для разных водоёмов, что проявилось в значимом взаимодействии факторов “Водоём \times Вид”. Напротив, для костной ткани наблюдалось согласие

между результатами КА у разных видов (взаимодействие незначимо), а стабильно более высокие значения ВКГ были характерны для окуня.

Таблица 30 – Результаты дисперсионного анализа для сравнения адаптационной нагрузки (ВКГ) в популяциях рыб из уральских водоёмов с разным уровнем антропогенного воздействия

Источник изменчивости	Сумма квадратов <i>SS</i>	Степени свободы <i>df</i>	Средний квадрат <i>MS</i>	<i>F</i> -критерий	Оценка значимости <i>p</i>
Мышечная ткань					
Водоём	0,5665	7	0,0809	3,35	0,003
Вид	0,0711	1	0,0711	2,95	0,089
Водоём × Вид	0,8815	7	0,1259	5,21	<0,001
Ошибка	2,9463	122	0,0242	–	–
Костная ткань					
Водоём	0,8557	7	0,1222	7,15	<0,001
Вид	0,1122	1	0,1122	6,56	0,012
Водоём × Вид	0,1318	7	0,0188	1,10	0,369
Ошибка	2,0863	122	0,0171	–	–

Различия между водоёмами были высоко статистически значимыми; при этом минимальные значения ВКГ отмечены в оз. Чебаркуль, Троицком водохранилище и Пруды, а максимальные – в оз. Чебакуль, Аргазинском и Магнитогорском водохранилищах. Полученные водоёмами рейтинги стрессующего воздействия были логичны и отличались от той картины, которая наблюдалась при анализе уровней накопления металлов рыбой. В разделе обсуждения результатов рассмотрены следующие три закономерности: 1) результат КА микроэлементного состава на костной ткани более стабилен, 2) ранжирование водоемов по ВКГ соответствует величине среднего стресса, 3) существуют видовые различия в ВКГ. Пока отметим, что полученные техникой КА результаты хорошо согласуются с теми уровнями загрязнения водоёмов и их

особенностями, которые были обнаружены на основании анализа гидрохимических показателей и уровней содержания ТМ в донных отложениях.

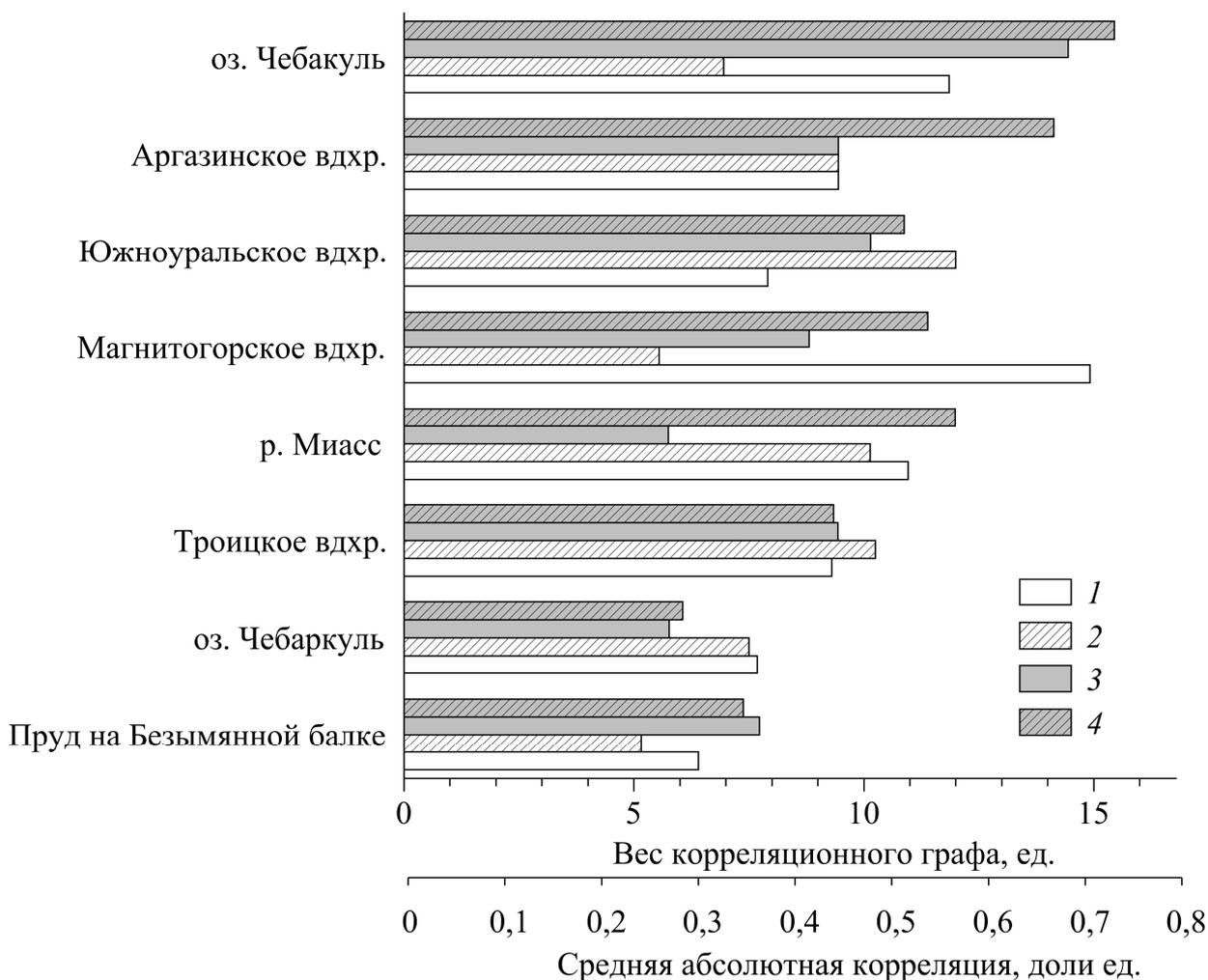


Рисунок 42 – Величина среднего стресса в популяциях рыб по показателям корреляционной адаптометрии. Мышечная ткань: 1 – плотва, 2 – окунь; костная ткань (серый цвет): 3 – плотва, 4 – окунь.

Как уже отмечалось выше, САК по сравнению с ВКГ является более универсальным и понятным показателем, поскольку не зависит от числа признаков и находится только в интервале $[0, 1]$. Поэтому желательно иметь некие границы САК для качественной характеристики стрессирующего воздействия как слабого или сильного. Поэтому было изучено распределение 32 значений САК (Рисунок 43).

Видно, что оно было отчетливо полимодальным, а разделение смеси распределений позволило наметить искомые границы. Граница между кластерами

1 и 2 находится близко к 0,35, а между кластерами 2 и 3 – близко к 0,7. Таким образом, естественная группировка значений САК подсказывает следующие 3 уровня характеристики среднего стресса: низкий ($САК \leq 0,35$), средний ($0,35 < САК \leq 0,70$) и высокий ($САК > 0,70$). По мере дальнейших исследований эти границы могут быть скорректированы, возможно – в сторону уменьшения.

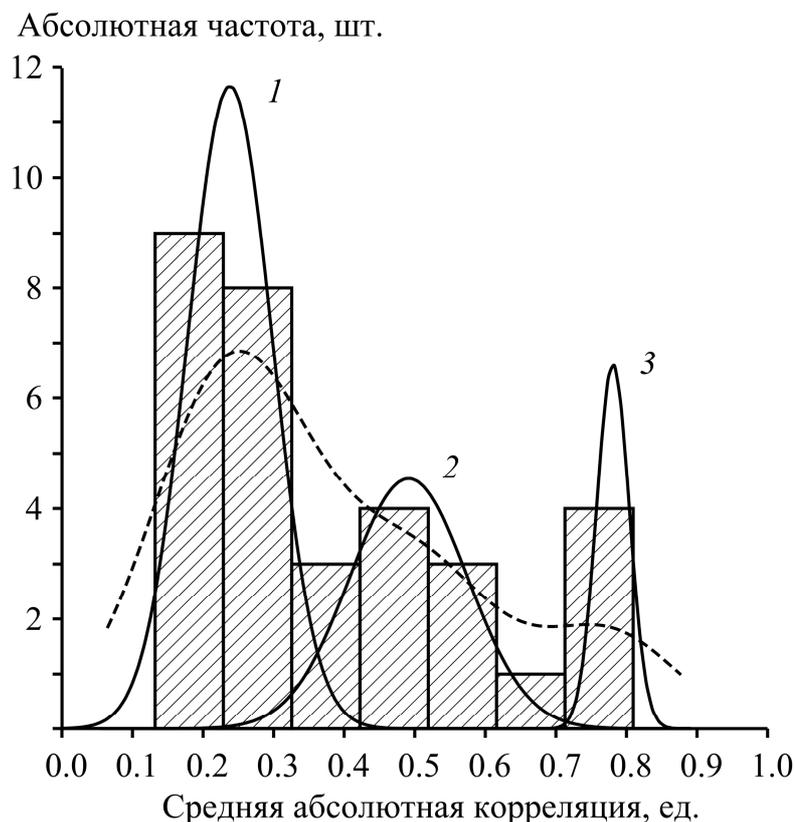


Рисунок 43 – Распределение значений САК. Столбцы – гистограмма, пунктир – плотность распределения, линии 1-3 – разделение смеси распределений

Помимо указанных в начале раздела публикаций, результаты этой работы докладывались на Всероссийской научно-практической конференции [218] и в 2022 г. направлены для публикации в центральные журналы экологического профиля. На основании проведённых исследований считаем технику корреляционной адаптометрии содержания металлов в тканях пригодной для интегральной оценки качества водной среды для популяций рыб и выносим её в качестве защищаемого положения работы.

2.2.4 Методы снижения концентрации токсикантов в рыбе, как объекте питания человека

В предыдущем разделе рыба рассматривалась как объект условий среды существования, т.е. с экологической и ветеринарно-санитарной точек зрения. Но вместе с тем, рыба является также объектом питания человека, источником важных питательных и полезных для его здоровья веществ: полноценных белков, витаминов, микроэлементов, омега-3 полиненасыщенных жирных кислот и др. В России потребление рыбопродукции составляет 22 кг/чел. в год, что отвечает современным требованиям Минздрава к здоровому питанию, а к 2030 году может быть увеличено до 27 кг/чел. в год [301]. Подавляющую долю в общем объеме потребления рыбопродукции занимает отечественная продукция – 82,7%. В первую очередь, это морепродукты, хотя в ряде регионов традиционно велика роль аквакультуры. Именно развитие аквакультуры имеет наибольший потенциал наращивания объемов производства рыбы [29]. В Уральском федеральном округе, наряду с многочисленными индивидуальными предпринимателями, действует 32 крупных акционерных общества, развивающих пастбищную, прудовую и индустриальную аквакультуру [8]. Вместе с тем, как было рассмотрено выше, территория Урала, в силу геологических особенностей и развитой промышленности, представляет собой сложный комплекс природно-техногенных биогеохимических провинций, отрицательно влияющих на здоровье сельскохозяйственных животных и качество продукции [73].

В разделе 2.2.3.3 рассматривались особенности накопления восьми ТМ в тканях плотвы и окуня из 10 уральских водоёмов. Данные два вида были выбраны для удобства сопоставления данных и выявления видовых особенностей в одних и тех же водоёмах. Однако если рассматривать рыбу как объект питания, то анализ можно провести иначе. Во-первых, согласно СанПин 2.3.2.1078-01 в рыбе и рыбопродуктах нормируется содержание только 4 элементов: 3 ТМ (Hg, Cd, Pb) и 1 металлоид (As). Ртуть нами не изучалась, а по мышьяку имелись лишь отрывочные сведения. Поэтому можно ограничиться рассмотрением двух ТМ – кадмия и свинца. Во-вторых, число изученных водоёмов и видов рыбы за период

исследования было больше, чем рассматривалось выше, поэтому в анализ можно включить все имеющиеся данные. В-третьих, в пищевых продуктах концентрация токсикантов выражается в мг/кг сырого продукта, тогда как до этого анализ проводился нами в мг/кг сухого вещества. Это большая проблема для сопоставления данных из литературных источников по ТМ в рыбе, поскольку примерно половина из них – экологические исследования с расчётами на сухое вещество, а половина – гигиенические и ветеринарно-санитарные исследования с расчётами на сырое вещество; причём чаще авторы не сообщают коэффициентов, позволяющих провести конвертацию концентрация из одних единиц в другие. Однако нами на стадии пробоподготовки (сушка, озоление) проводились выборочные взвешивания биоматериала, позволяющие провести такой пересчёт: усреднённые по 33 выборкам 8 видов рыб значения коэффициентов пересчёта составили 0,22 для мышечной ткани и 0,33 для костной. И, наконец, в-четвёртых, в анализ можно включить данные не только по мышечной ткани, но и по костной, поскольку рыба чаще готовится не в виде филе, а вместе с костными элементами, из которых токсиканты могут высвободиться и переходить в мышечную ткань или во всё кулинарное блюдо (жареная, вяленая, копчёная, варёная рыба, рыбные консервы и т.д.). В итоге все имеющиеся данные по Cd и Pb были пересчитаны на мышечную и костную ткань сырого продукта; они представлены в Таблице 31.

Из 45 выборок (16 водоёмов × разное число видов из них) превышения норматива по Cd в мышечной ткани были отмечены дважды: для окуня из оз. Чебаркуль и плотвы из Южноуральского водохранилища (4,4%). По Pb превышения норматива были отмечены также 2 раза (4,4%): у леща и щуки из Аргазинского водохранилища. По костной ткани ситуация была менее благополучной. Превышения по Cd были обнаружены в 16 случаях (35,6%), по Pb – также в 16 случаях (35,6%), но часто в других водоёмах или видах. Совпадения были для плотвы и окуня из минерализованного озера Чебакуль (в Таблице 31 все значения для костной ткани превышали норматив и отмечены *), для леща и щуки из Аргазинского водохранилища, для плотвы из Шершнёвского водохранилища и карпа из Южноуральского водохранилища.

Таблица 31 – Содержание кадмия и свинца в тканях рыбы из уральских водоёмов, мг/кг сырого продукта (* превышение норматива: Cd – 0,2 мг/кг, Pb – 1,0 мг/кг)

№ п/п	Вид	Мышечная ткань		Костная ткань	
		Cd	Pb	Cd	Pb
1	оз. Куракли-Маян				
	Карась ¹ (n=5)	<0,008	0,25 [0,09; 0,39]	<0,022	1,34* [0,85; 1,77]
	С. карась ² (n=5)	<0,009	0,16 [0,11; 0,21]	<0,041	1,19* [0,93; 1,49]
	Ротан (n=5)	<0,009	0,26 [0,15; 0,37]	<0,030	2,27* [1,34; 3,16]
2	оз. Маян				
	Карась (n=7)	<0,009	0,23 [0,02; 0,30]	<0,027	1,62* [0,96; 2,39]
	Пелядь (n=7)	<0,009	0,31 [0,21; 0,38]	<0,028	1,47* [1,22; 1,65]
3	оз. Сугояк				
	Плотва (n=6)	0,018 [0,010;0,026]	0,21 [0,09; 0,36]	0,11 [0,07; 0,15]	3,00* [1,92; 4,51]
	Окунь (n=6)	0,032 [0,028;0,039]	0,50 [0,31; 0,67]	0,13 [0,11; 0,15]	4,09* [2,15; 6,26]
4	оз. Чебакуль				
	Плотва (n=10)	0,174 [0,103;0,282]	0,24 [0,16; 0,36]	0,67* [0,32; 1,14]	1,15* [0,58; 2,00]
	Окунь (n=10)	0,165 [0,137;0,194]	0,38 [0,29; 0,48]	1,20* [0,70; 2,05]	2,90* [1,57; 5,29]
5	оз. Чебаркуль				
	Плотва (n=10)	0,090 [0,058;0,131]	< 0,054	0,99* [0,78; 1,24]	<0,087
	Окунь (n=10)	0,225* [0,138;0,320]	<0,049	1,23* [0,84; 1,60]	<0,075
6	р. Исеть				
	Плотва (n=1)	<0,024	<1,51	<0,123	<7,40
	Окунь (n=2)	<0,016	<1,00	<0,064	<3,85
	Язь (n=2)	<0,018	<1,03	<0,070	<4,27
7	р. Миасс				
	Плотва (n=10)	0,034 [0,020;0,049]	0,24 [0,16; 0,33]	0,051 [0,039;0,065]	1,18* [0,93; 1,46]
	Окунь (n=9)	0,022 [0,018;0,028]	0,26 [0,19; 0,33]	0,094 [0,065;0,127]	1,36* [1,02; 1,79]
	Лещ (n=7)	0,057 [0,038;0,074]	0,54 [0,46; 0,62]	0,129 [0,099;0,165]	1,78* [1,55; 2,05]
8	р. Пышма				
	Ёрш (n=5)	<0,031	<1,88	<0,136	<8,19
9	Аргазинское водохранилище				
	Плотва (n=11)	<0,042 – 0,040	0,20 [0,16; 0,24]	0,74* [0,52; 0,99]	0,94 [0,77; 1,12]
	Окунь (n=10)	0,036 [0,026;0,049]	0,26 [0,11; 0,46]	0,65* [0,44; 0,88]	0,67 [0,43; 0,94]
	Лещ (n=2)	0,057	3,35*	0,434*	15,2*
	Щука (n=1)	0,028	2,39*	0,540*	41,0*
	Р×С ³ (n=10)	<0,064	0,10 [0,08; 0,12]	0,75* [0,57; 0,96]	0,98 [0,77; 1,24]
	Сиг (n=1)	0,060	0,09	0,430*	0,57

Примечание. ¹ Карась – здесь и далее – Золотой карась *Carassius carassius* (L., 1758);

² С. карась – Серебряный карась *Carassius gibelio* (Bloch, 1782); ³ Р×С – гибрид Рипус × Сиг

Продолжение таблицы 31

№ п/п	Вид	Мышечная ткань		Костная ткань	
		Cd	Pb	Cd	Pb
10	Верхнеуральское водохранилище (объединённая проба)				
	Плотва ($n=10$)	0,033	0,32	0,10	0,32
	Окунь ($n=10$)	0,036	0,16	0,05	0,24
	Ёрш ($n=10$)	0,039	0,24	0,06	0,36
	Лещ ($n=10$)	0,037	0,21	0,06	0,33
11	Магнитогорское водохранилище				
	Плотва ($n=10$)	0,035 [0,016;0,058]	0,11 [0,03; 0,19]	0,10 [0,07; 0,15]	0,25 [0,15; 1,38]
	Окунь ($n=10$)	0,023 [0,019;0,028]	0,05 [0,04; 0,06]	0,06 [0,04; 0,07]	0,18 [0,13; 0,22]
	Карась ($n=3$)	0,040 [0,022;0,055]	0,05 [0,04; 0,07]	0,29* [0,06; 0,48]	0,09 [0,05; 0,11]
	Карп ($n=2$)	0,021	0,070	0,46	0,056
12	Троицкое водохранилище				
	Плотва ($n=4$)	0,009 [0,009;0,009]	0,21 [0,19; 0,22]	0,07 [0,06; 0,08]	0,32 [0,28; 0,37]
	Окунь ($n=4$)	0,008 [0,008;0,008]	0,13 [0,11; 0,15]	0,06 [0,06; 0,07]	0,25 [0,19; 0,29]
	Ёрш ($n=4$)	0,009 [0,009;0,009]	0,14 [0,08; 0,19]	0,07 [0,07; 0,07]	0,22 [0,15; 0,31]
	Судак ($n=4$)	0,008 [0,008;0,008]	0,27 [0,26; 0,29]	0,05 [0,04; 0,05]	0,57 [0,54; 0,60]
	Щука ($n=4$)	0,007 [0,007;0,007]	0,27 [0,26; 0,28]	0,05 [0,05; 0,05]	0,58 [0,55; 0,60]
	К.сомик ⁴ ($n=4$)	0,008 [0,008;0,008]	0,27 [0,26; 0,28]	0,06 [0,05; 0,06]	0,63 [0,63; 0,64]
13	Шершнёвское водохранилище				
	Плотва ($n=10$)	<0,060	0,28 [0,24; 0,32]	0,41* [0,34; 0,48]	1,37* [1,03; 1,73]
14	Южноуральское водохранилище				
	Плотва ($n=5$)	0,35* [0,33; 0,38]	0,07 [0,06; 0,09]	0,60* [0,50; 0,68]	0,12 [0,10; 0,14]
	Окунь ($n=5$)	0,067 [0,055;0,081]	0,12 [0,09; 0,15]	0,13 [0,10; 0,16]	0,11 [0,07; 0,16]
	Карп ($n=10$)	0,036 [0,030;0,044]	0,83 [0,72; 0,93]	0,39* [0,35; 0,42]	4,80* [4,47; 5,10]
15	Пруд на Безымянной балке				
	Плотва ($n=10$)	0,174 [0,132;0,218]	< 0,058	0,54* [0,33; 0,82]	<0,087
	Окунь ($n=10$)	0,173 [0,100;0,263]	< 0,049	0,85* [0,64; 1,07]	<0,091
16	Пруд Девичьи слёзы (объединённая проба трёх возрастных групп)				
	Ротан ($n=15$)	0,012	0,186	0,035	0,499

Примечание. ⁴ К. сомик – Канальный сомик *Ictalurus punctatus* (Rafinesque, 1818).

В обзоре литературы (раздел 1.1) отмечалось, что свинец часто накапливается именно в костной ткани, откуда оказывает негативное влияние на гемопоз. Поэтому полученные данные согласуются с мировыми, однако поднимают вопрос о возможной недооценке рисков, связанных с употреблением в пищу костных фрагментов рыбы или связанных со вторичной контаминацией продукта металлами из костных структур, происходящей в процессе приготовления пищи. Если проводить расчёты по объединённым для Cd и Pb данным (если хотя бы по одному элементу в выборке имеется превышение), то для мышечной ткани доля проб, несоответствующих СанПин 2.3.2.1078-01 составила 4/45 или 8,9% (95% ДИ от 3,1 по 19,8%), а для костной – 26/45 или 57,8% (95% ДИ от 43,2 по 71,4%). Полагаем, что это достаточно большие величины, особенно для костной ткани.

Известно, что повышенное содержание в природных средах и сельскохозяйственной продукции Урала экотоксикантов, в особенности – тяжёлых металлов, требует повышенного внимания, вплоть до специальных мероприятий по снижению их негативного влияния [75, 94]. Рассмотренные данные показывают, что уральские водоёмы, к сожалению, не являются исключением и также требуют таких мероприятий. Последние могут быть осуществлены как в условиях аквакультуры, так и с использованием методов кулинарной обработки рыбы. В последующих разделах представлены результаты оценки влияния трёх видов кормовых добавок (сера, полисорб, белая глина) на содержание тяжёлых металлов и продуктивные качества карпа в условиях тепловодного садкового хозяйства, а также показана возможность использования кулинарной обработки рыбы для снижения содержания тяжелых металлов.

2.2.4.1 Использование кормовых микродобавок в аквакультуре на примере карпов тепловодного садкового хозяйства

Эксперимент с внесением в комбикорм добавок серы, полисорба и белой глины и 30-дневным кормлением им карпов тепловодного садкового хозяйства

был проведён на Южноуральском водохранилище. Описание эксперимента приводилось в методическом разделе 2.1. В последующих разделах представлены его результаты по трём направлениям: влияние микродобавок на размерно-весовые показатели карпов, на содержание ТМ в тканях и на питательную ценность.

Размерно-весовые показатели рыб. Результаты эксперимента по этой группе показателей представлены в Таблице 32.

Таблица 32 – Изменения размерно-весовых показателей карпа в ходе месячного эксперимента по внесению в комбикорм добавок ($n=50$)

Группа	Среднее [95% ДИ] и прирост Δ			Различия в рандомизационном дисперсионном анализе
	Начало опыта	Конец опыта	Δ , %	
Длина тела, см				
Контроль	22,7 [22,0; 23,4]	24,2 [23,6; 24,8]	+6,6	Добавки: $F_{(3/392)} = 6,61$; $p < 0,001$ Время: $F_{(1/392)} = 51,6$; $p < 0,001$ Добавки \times Время: $F_{(3/392)} = 0,61$; $p = 0,616$
Сера	21,8 [21,0; 22,7]	23,7 [22,9; 24,6]	+8,7	
Полисорб	20,6 [19,9; 21,3]	22,9 [22,2; 23,7]	+11,1	
Белая глина	21,9 [21,0; 22,8]	24,4 [23,6; 25,2]	+11,4	
Высота тела, см				
Контроль	8,4 [8,1; 8,6]	8,5 [8,3; 8,7]	+1,2	Добавки: $F_{(3/392)} = 5,89$; $p < 0,001$ Время: $F_{(1/392)} = 0,66$; $p = 0,416$ Добавки \times Время: $F_{(3/392)} = 0,71$; $p = 0,549$
Сера	8,1 [7,8; 8,4]	8,1 [7,9; 8,4]	+0,0	
Полисорб	7,7 [7,4; 8,0]	8,1 [7,8; 8,3]	+3,9	
Белая глина	8,2 [7,8; 8,5]	8,0 [7,8; 8,3]	-2,5	
Масса тела, г				
Контроль	336 [312; 363]	337 [310; 366]	+0,3	Добавки: $F_{(3/392)} = 0,72$; $p = 0,539$ Время: $F_{(1/392)} = 0,94$; $p = 0,333$ Добавки \times Время: $F_{(3/392)} = 0,14$; $p = 0,935$
Сера	334 [303; 367]	343 [315; 374]	+2,7	
Полисорб	313 [283; 344]	326 [298; 356]	+4,2	
Белая глина	329 [296; 365]	350 [318; 384]	+6,4	

В ходе анализа использовался не обычный дисперсионный анализ (для независимых выборок), а его рандомизационный вариант: поскольку рыбы в начале опыта и в его конце были одни и те же, т.е. выборки были зависимыми,

однако мы не маркировали рыб индивидуально, и не могли учесть зависимый характер выборок – как делается в анализе повторных измерений.

При анализе отдельных показателей в ходе двухфакторного анализа (факторы: обработка и время) статистически значимые различия были обнаружены по длине и высоте тела. Однако наиболее интересный здесь компонент изменчивости – взаимодействие факторов – был незначим во всех случаях. Такое взаимодействие указывало бы на то, что для разных экспериментальных групп величина показателя изменяется за месяц неодинаково, т.е. скорость роста и развития рыб в группах различна. Различия же по обработкам, когда происходит усреднение данных по времени, отражают также различия между исходными «стартовыми» размерами рыб в группах, которые, как видно из второго столбца Таблицы 32, имелись.

Таким образом, в ходе анализа различий по отдельным размерно-весовым показателям карпов экспериментальных групп эффекта от применения микродобавок выявить не удалось, хотя и наблюдалось увеличение прироста длины и массы тела в ряду: контроль – сера – полисорб – белая глина. Нужно отметить, что отсутствие статистически значимых различий не является неожиданным по нескольким причинам. Во-первых, такие показатели как размеры или масса тела являются высокопластичными, а в нашем случае они были особенно неоднородны еще до опыта: длина тела одновозрастных карпов изменялась от 16 до 30 см, а массы – от 200 до 700 г. Причины высокой вариабельности были обусловлены различиями происхождения молоди в реальных технологических условиях садкового хозяйства. Во-вторых, нужно учитывать соотношение между возрастом рыбы и продолжительностью эксперимента: у двухгодовалых карпов темпы роста замедлены, и для надежного выявления возможных различий требуется время существенно большее месяца. В-третьих, сама схема анализа данных по отдельным показателям не является оптимальной, поскольку не учитывает изменения соотношений между ними.

Поэтому, для выявления особенностей роста рыбы в экспериментальных группах, нами был проведен дискриминантный анализ. Данный многомерный

метод позволяет найти такую линейную комбинацию признаков-предикторов, которая позволяет различать априори известные группы наилучшим образом [360]. Его результаты представлены в Таблице 33.

Таблица 33 – Результаты дискриминантного анализа изменения размерно-весовых показателей карпа в ходе месячного эксперимента по внесению в комбикорм добавок ($n=50$)

Показатель	Каноническая функция 1	Каноническая функция 2
Характеристика качества дискриминации		
Собственное число	0,660	0,078
Доля объясняемой дисперсии, %	89,1	10,5
λ -функция Уилкса	0,559	0,927
Значимость функции	$\chi^2_{(21)}=229,1; p<0,001$	$\chi^2_{(12)}=30,03; p=0,003$
Стандартизованные коэффициенты канонических функций		
Длина	2,275	-0,295
Высота	-0,279	1,548
Масса	-1,726	-0,888
Коэффициенты корреляции показателей с функцией		
Длина	0,528	0,099
Высота	-0,147	0,693
Масса	0,092	0,025

Полученные данные однозначно указывают на существование сильных межгрупповых различий по изученным признакам при совместном их анализе: критерий Снедекора – Фишера $F_{(21/1120)} = 11,992; p<0,0001$. Видно, что выделились 2 статистически значимые дискриминантные функции. Коэффициенты корреляции показателей с функцией показывают, что первая функция отражает рост тела в длину, при слабом уменьшении высоты – «вытягивание», вторая – увеличение высоты тела. Показатель массы тела слабо коррелировал со значениями обеих функций и, таким образом, не играл особой роли для надежного разделения экспериментальных групп в ходе анализа.

Изменения, прошедшие за время эксперимента, хорошо видны из Рисунка 44, где групповые центроиды (средние значения дискриминантных функций) соединены стрелками: чем длиннее стрелка, тем сильнее изменения.

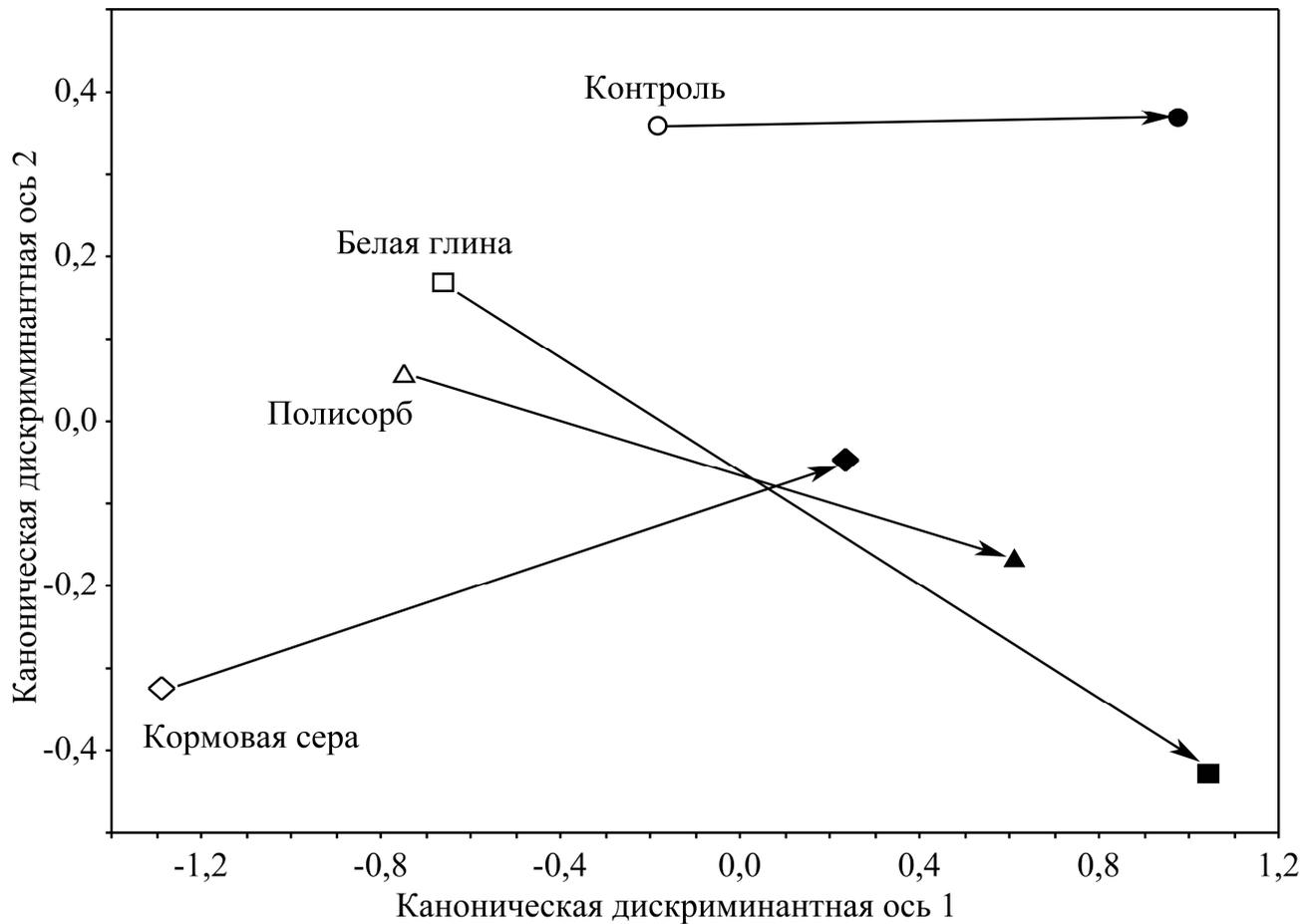


Рисунок 44 – Динамика изменения размеров и формы тела карпов в эксперименте с кормовыми добавками: групповые центроиды в пространстве двух первых дискриминантных осей. Значки: светлые – начало опыта, темные – конец опыта.

Анализ этого графика позволяет выявить следующие тенденции. Во-первых, во всех экспериментальных группах по сравнению с контрольной, наблюдалось усиление роста тела в длину (см. проекцию расстояний на первую ось).

При этом меньший и сходный эффект демонстрировала группы, получавшие полисорб и серу, а наибольший эффект – группа, получавшая белую глину. Самая длинная стрелка для этой группы указывает на максимальные

изменения размеров тела из всех групп. Во-вторых, в контрольной группе и в группе серы изменения за месяц характеризовались ростом тела и в длину, и немного в высоту (направление: вправо и вверх). В группах получавших сорбенты наблюдалось изменение пропорций тела в сторону удлинения, при снижении темпов роста в высоту (направление: вправо и вниз).

Таким образом, наименьший прирост размерно-весовых показателей был зафиксирован в контрольной группе, а максимальный – в группах карпа, получавших с комбикормом добавки сорбентов: естественных (белая глина) и искусственных (полисорб).

Возможности коррекции содержания тяжёлых металлов в тканях карпа.

Использование фармакокоррекции для снижения концентрации ТМ в организме сельскохозяйственных животных является распространённой практикой, хорошо зарекомендовавшей себя в условиях Урала [93, 281, 389, 391]. Поэтому имелись предпосылки ожидать от действия микродобавок также и корректирующего микроэлементного воздействия. Поэтому наряду с контролем размерно-весовых показателей, на небольших по объёму выборках ($n=5$) была проведена оценка содержания ТМ в мышечной и костной тканях карпов. Эти данные представлены в Таблице 34.

С помощью рандомизационного варианта дисперсионного анализа (РДА) был установлен факт различия групп по содержанию Ni, Zn и Cu. Видно, что для ряда других металлов наблюдались близкие к значимым различия в костной ткани, причём максимальные концентрации наблюдались в разных экспериментальных группах. Для облегчения интерпретации полученного массива данных мы, как и в предыдущем случае, прибегли к многомерному дискриминантному анализу данных. В ходе него между 5-ю экспериментальными группами карпа были обнаружены статистически значимые различия по содержанию и соотношению тяжёлых металлов и мышечной и в костной ткани: соответственно $F_{(40/43)} = 1,73; p=0,039$ и $F_{(40/43)} = 2,13, p=0,008$). Результаты анализа представлены в Таблице 35 и на Рисунке 45.

Таблица 34 – Содержание тяжёлых металлов в тканях карпа в эксперименте по внесению в комбикорм добавок ($n=5$)

Элемент	Контроль		Сера	Полисорб	Белая глина	Различия в РДА
	Начало опыта	Конец опыта				
Мышечная ткань						
Cr	н.ч.м.	н.ч.м.	3,0 [0,0; 6,0]	н.ч.м.	н.ч.м.	–
Mn	0,78 [0,44; 1,17]	1,33 [0,56; 2,44]	0,51 [0,19; 0,89]	0,61 [0,33; 1,06]	1,00 [0,39; 2,11]	$F_{(4/20)} = 0,73$; $p = 0,575$
Fe	16,1 [10,3; 25,5]	12,5 [11,7; 12,7]	14,6 [11,9; 18,3]	35,0 [11,4; 79,5]	34,8 [13,0; 58,0]	$F_{(4/20)} = 0,63$; $p = 0,654$
Co	0,16 [0,04; 0,23]	0,14 [0,05; 0,26]	0,17 [0,04; 0,29]	0,05 [0,04; 0,06]	0,04 [0,04; 0,05]	$F_{(4/20)} = 0,78$; $p = 0,532$
Ni [?]	0,50 [0,00; 1,00]	2,83 [1,83; 3,17]	0,67 [0,00; 1,00]	0,83 [0,17; 1,17]	0,67 [0,00; 1,00]	$F_{(4/20)} = 2,41$; $p = 0,088$
Cu [*]	2,82 [2,73; 2,91]	2,09 [1,55; 3,00]	3,87 [2,82; 5,70]	5,53 [2,55; 11,3]	2,55 [2,00; 3,00]	$F_{(4/20)} = 2,99$; $p = 0,037$
Zn [*]	23,2 [8,0; 58,7]	5,8 [5,0; 7,0]	5,4 [3,2; 7,4]	10,0 [6,2; 16,7]	13,2 [9,5; 18,5]	$F_{(4/20)} = 2,92$; $p = 0,040$
Sr	н.ч.м.	н.ч.м.	3,3 [0,0; 8,0]	н.ч.м.	1,0 [0,0; 1,5]	–
Cd	0,15 [0,10; 0,22]	0,18 [0,15; 0,23]	0,26 [0,18; 0,32]	0,32 [0,19; 0,38]	0,27 [0,27; 0,27]	$F_{(4/20)} = 1,27$; $p = 0,318$
Pb	4,2 [4,0; 4,4]	3,6 [2,4; 4,2]	3,2 [3,0; 3,4]	2,8 [2,0; 3,2]	3,0 [1,6; 4,8]	$F_{(4/20)} = 1,10$; $p = 0,386$
Костная ткань						
Cr	31,7 [31,7; 34,3]	31,2 [28,1; 34,3]	33,0 [28,1; 34,3]	30,5 [28,1; 31,8]	28,0 [24,2; 30,6]	$F_{(4/20)} = 0,99$; $p = 0,406$
Mn	5,28 [4,67; 6,16]	6,84 [4,81; 9,02]	6,68 [5,52; 8,23]	6,54 [5,65; 7,07]	6,23 [4,33; 9,77]	$F_{(4/20)} = 0,81$; $p = 0,527$
Fe	18,0 [12,2; 24,6]	16,4 [11,4; 23,6]	28,9 [18,1; 39,7]	21,4 [17,0; 32,6]	37,6 [19,4; 64,6]	$F_{(4/20)} = 1,98$; $p = 0,125$
Co	1,86 [1,50; 2,21]	1,86 [1,79; 1,93]	1,86 [1,36; 2,21]	1,50 [1,43; 1,57]	1,64 [1,43; 1,72]	$F_{(4/20)} = 1,07$; $p = 0,396$
Ni ^{**}	4,0 [3,5; 4,5]	7,0 [5,7; 7,7]	5,3 [3,7; 6,0]	4,2 [3,3; 4,7]	4,5 [3,5; 4,8]	$F_{(4/20)} = 5,56$; $p = 0,004$
Cu ^{**}	3,18 [2,82; 3,36]	3,18 [2,36; 4,00]	5,42 [4,00; 7,72]	4,27 [4,09; 4,36]	3,45 [3,18; 3,82]	$F_{(4/20)} = 4,56$; $p = 0,006$
Zn [*]	69,2 [34,9; 118]	56,0 [45,8; 82,2]	66,0 [44,4; 89,3]	114 [63,2; 163]	144 [96,0; 169]	$F_{(4/20)} = 5,15$; $p = 0,033$
Sr	78,2 [42,1; 99,2]	73,8 [53,5; 94,7]	56,1 [43,4; 71,3]	83,9 [58,6; 94,1]	63,0 [40,8; 85,2]	$F_{(4/20)} = 0,98$; $p = 0,435$
Cd	1,08 [0,89; 1,22]	1,24 [1,11; 1,30]	1,27 [1,14; 1,32]	1,32 [1,22; 1,35]	1,30 [1,22; 1,32]	$F_{(4/20)} = 1,91$; $p = 0,150$
Pb [?]	14,3 [12,3; 15,7]	14,6 [14,3; 14,9]	16,6 [15,7; 17,4]	15,1 [14,4; 16,3]	13,4 [11,4; 14,6]	$F_{(4/20)} = 2,40$; $p = 0,078$

Примечание – Различия по элементу значимы на уровне: ? $p \leq 0,10$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$.
Н.ч.м. – ниже чувствительности методики.

Таблица 35 – Результаты дискриминантного анализа изменения содержания металлов в мышечной ткани карпа в ходе эксперимента по внесению в комбикорм добавок ($n=5$)

Показатель	Мышечная ткань		Костная ткань	
	Каноническая функция 1	Каноническая функция 2	Каноническая функция 1	Каноническая функция 2
Характеристика качества дискриминации				
Собственное число	3,53	2,00	5,71	2,05
Доля объясняемой дисперсии, %	50,4	28,5	61,1	22,0
λ -функция Уилкса	0,027	0,123	0,016	0,110
Статистическая значимость функции	$\chi^2_{(40)} = 59,53;$ $p = 0,024$	$\chi^2_{(27)} = 34,60;$ $p = 0,149$	$\chi^2_{(40)} = 67,77;$ $p = 0,004$	$\chi^2_{(27)} = 36,37;$ $p = 0,107$
Стандартизованные коэффициенты канонических функций				
Cr	0,066	0,654	-0,329	0,087
Mn	0,458	-0,110	0,501	-0,167
Fe	0,249	0,000	0,571	0,345
Co	-0,405	0,407	-0,381	-0,674
Ni	1,525	0,319	-0,887	0,089
Cu	-0,584	0,053	-0,483	0,813
Zn	-0,070	-0,606	0,799	-0,068
Sr	-0,010	0,872	0,770	-0,247
Cd	-0,435	0,603	0,480	0,838
Pb	-0,881	-0,400	-0,799	0,311
Коэффициенты корреляции показателей с функцией				
Cr	-0,082	0,251	-0,156	0,017
Mn	0,193	-0,100	-0,036	0,140
Fe	-0,066	-0,011	0,110	0,198
Co	-0,009	0,014	-0,162	-0,140
Ni	0,531	0,032	-0,330	0,013
Cu	-0,131	0,119	-0,104	0,462
Zn	-0,142	-0,341	0,331	0,174
Sr	-0,115	0,341	0,053	-0,140
Cd	-0,105	0,352	0,084	0,438
Pb	0,014	-0,218	-0,193	0,297

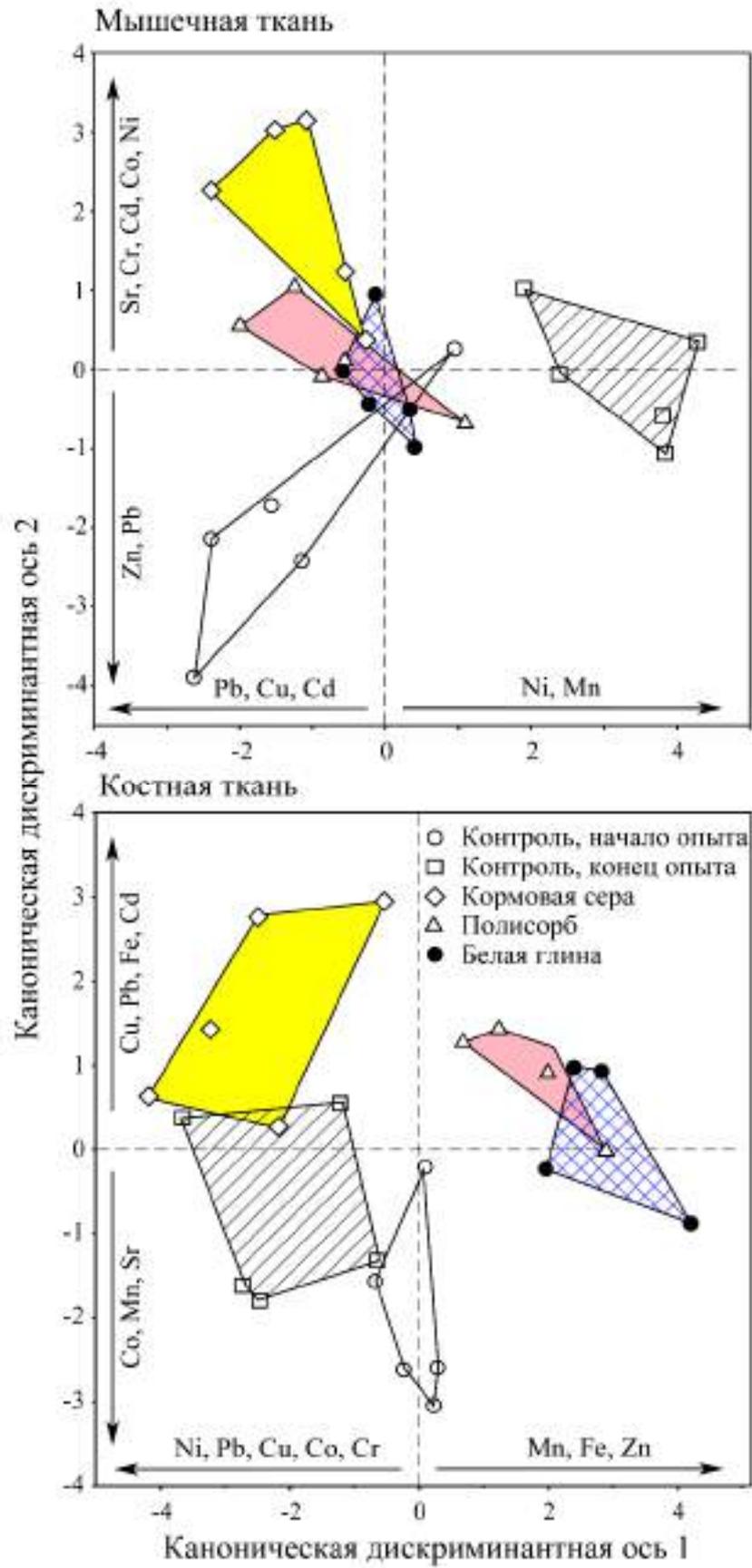


Рисунок 45 – Карпы экспериментальных групп в пространстве двух дискриминантных осей по содержанию металлов в тканях

Из представленных данных следует, что для обеих тканей статистически значимой оказалась только первая дискриминантная функция, тогда как по второй наблюдались различия не подтверждённые статистически даже на 10%-ном уровне значимости ($p > 0,10$), но которые давали существенный вклад в объясняемую дисперсию (более 20%). Поэтому мы сочли возможным оставить вторые функции в таблице и на Рисунке, но относиться к ним как к вспомогательным.

В мышечной ткани наиболее сильные различия проявились по Ni и Mn. Как видно из Рисунка 45, наибольшие количества этих элементов накопили карпы контрольной группы к концу эксперимента. Вместе с тем, все получавшие добавки группы остались приблизительно на том же уровне по оси X, хотя сдвинулись относительно контрольной группы по оси Y (вверх). Это направление, задаваемое второй дискриминантной функцией, характеризуется уменьшением концентрации Zn и Pb, при увеличении Sr, Co, Ni, Cr. Ранее нами было показано, что ассоциация Ni-Co-Cr является характерной для Южноуральского водохранилища, причём источником её поступления с большой вероятностью являются сразу два источника: зола сжигаемых на ГРЭС бурых углей, содержащих данные элементы в повышенном количестве, а также почва с осыпающихся берегов водоёма [326]. Вероятно, на концентрацию элементов этого паттерна добавки повлияли слабо, причём слабее всего в группе, получавшей серу, тогда как в группах, получавших сорбенты, наблюдались промежуточные значения.

Более сильные изменения произошли за месяц эксперимента в костной ткани. Вклад в первую дискриминантную функцию внесли все изученные металлы, о чем свидетельствуют относительно высокие значения всех стандартизованных коэффициентов (см. Таблицу 35). При этом наблюдается отчетливое разделение металлов на две группы: с положительными и отрицательными коэффициентами. Межгрупповые различия вдоль первой канонической оси обусловлены, с одной стороны, – снижением концентрации в костях исследованных карпов Cu, Pb, Ni, Co и Cr, а с другой – параллельным

ростом содержания Zn и Fe. Mn, Sr и Cd, вошедшие в одну группу с двумя последними элементами, не являются в ней определяющими ввиду слабой, практически нулевой, корреляции с канонической осью. Т.е. вдоль этой оси проявляется снижение содержания пяти токсичных элементов при одновременном увеличении концентраций двух важных микроэлементов, что следует считать явным положительным сдвигом.

Проведенный эксперимент позволил ответить на один из главных вопросов исследования: о возможности коррекции содержания тяжелых металлов в рыбе внесением в корм микродобавок и об относительной эффективности применения в качестве таковых серы, полисорба и белой глины. Обнаруженные на столь малом экспериментальном материале статистически значимые различия между группами двухгодичного карпа, получавшими с кормом микродобавки в течение всего одного месяца свидетельствуют о высокой модифицирующей активности последних по отношению к содержанию тяжелых металлов в организме рыб. В части изменения содержания ТМ в тканях результаты эксперимента указывают на неэффективность применения микродобавок кормовой серы и на эффективность применения сорбентов (полисорб, белая глина). Также следует отметить большее модифицирующее влияние добавок на микроэлементный состав костной ткани в сравнении с мышечной.

Питательная ценность карпа. Главная задача товарного рыбоводства – обеспечение населения доступными и качественными продуктами питания. Поэтому вопрос питательной ценности мяса является не менее важным, чем продуктивность и содержание токсикантов. Результаты химического анализа мяса карпов в эксперименте с добавками представлены в Таблице 36.

Наиболее заметные различия наблюдались по содержанию жира, причём наименьшее значение было в группе, получавшей серу, а наибольшее – в группе, получавшей белую глину. Однако ни по одному из 4-х показателей состава различия не удалось подтвердить статистически. Таким образом внесение

микродобавок серы, полисорба и белой глины не повлияли на питательную ценность карпов.

Таблица 36 – Химический состав мышечной ткани карпов в конце опыта по внесению добавок в корм: среднее значение [95% ДИ] ($n = 5$ во всех группах)

Показатели	Контроль	Сера	Полисорб	Белая глина	Значимость различий
Общий белок	15,90 [12,03; 19,77]	17,15 [13,03; 21,27]	16,54 [13,49; 19,59]	15,76 [8,12; 35,17]	$F_{(4/20)} = 0,42;$ $p = 0,794$
Жир	3,44 [1,14; 10,49]	1,90 [1,07; 2,73]	2,13 [1,50; 6,08]	3,87 [1,15; 7,12]	$F_{(4/20)} = 2,02;$ $p = 0,130$
Вода	79,33 [73,31; 85,35]	79,39 [76,91; 81,87]	80,54 [79,17; 81,91]	78,84 [75,96; 81,72]	$F_{(4/20)} = 1,26;$ $p = 0,330$
Минеральные вещества	1,34 [1,28; 1,40]	1,19 [1,14; 1,24]	1,48 [0,95; 2,01]	1,21 [0,44; 3,76]	$F_{(4/20)} = 0,17;$ $p = 0,951$

Результаты данного исследования частично вошли в научные публикации [103, 221] и отчёт Уральского филиала ВНИИВСГЭ [276]. Дополнительно они обсуждаются в разделе 2.2.5.

2.2.4.2 Влияние кулинарной обработки на содержание тяжёлых металлов в рыбе

Для получения качественной и безопасной в санитарном отношении продукции действует ряд норм технического регулирования; для рыбы и рыбопродукции – СанПиН 2.3.4.050-96 и СанПин 2.3.2.1078-01. Последний содержит допустимые уровни содержания 13 химических показателей, включая 3 тяжёлых металла (Cd, Hg, Pb) и мышьяк. Тем не менее доля рыбной продукции, бракуемой по этим химическим показателям, составляет около 7-8%, что превышает усреднённые по всей пищевой продукции значения [84]. Близкое значение было получено нами выше при учёте только кадмия и свинца для мышечной ткани – 8,9%. При этом указанные нормативы разработаны

преимущественно для свежих продуктов и не учитывают возможного влияния кулинарных обработок в ходе приготовления пищи, которое требует отдельного изучения.

Одним из наиболее токсичных металлов, способных накапливаться именно в мышечной ткани рыб, является ртуть. Поэтому закономерно, что механизмы и уровни накопления этого элемента, а также изменение последних в результате кулинарных обработок рыбы было изучено для Hg в первую очередь. Было установлено, что содержание Hg в рыбах зависит не только от её концентрации в водной среде, но в значительной мере – от видовых и возрастных особенностей. При этом кулинарные обработки, а особенно – посол и обработка растительными рассолами, являются технологическими операциями, способствующими удалению ртути из мышечной ткани [132, 629]. В отношении других элементов ситуация остаётся менее понятной. Обнаружено, что различные виды обработок могут приводить как к уменьшению, так и к увеличению концентрации химических загрязнителей; при этом отмечается тенденция к уменьшению токсикантов в результате таких процедур приготовления, которые высвобождают или удаляют из продукта жир (гриль, выпечка в микроволновой печи) [486, 490, 499, 632]. Однако даже эта тенденция прослеживается не для всех традиционно исследуемых ТМ и металлоидов. Поэтому проблема влияния кулинарных обработок рыбы на содержание в ней токсикантов нуждается в дальнейшем исследовании. В рамках этой проблематики нами был проведён эксперимент по изучению влияния соления и варки рыбы на содержание в ней ТМ. Ход его постановки был описан в разделе 2.1, а результаты опубликованы [217, 235] и представлены ниже.

В Таблице 37 приведены размерно-весовые характеристики окуня и плотвы из Южноуральского водохранилища, которые были отобраны для эксперимента. Видно, что это были небольшие экземпляры, какие обычно вылавливаются рыбаками-любителями. В промышленном рыболовстве такие экземпляры считаются соответствующими по длине требованиям ГОСТ 1368-2003 «Рыба. Длина и масса» (более 12 см) и относятся к категории «мелкой» рыбы (менее 19

см). С использованием *H*-критерия Краскела – Уоллиса было доказано, что все 5 экспериментальных групп не различались статистически значимо по размерам и массе в начале эксперимента.

Таблица 37 – Размеры и масса тела рыбы в эксперименте с солением и варкой

Показатель	Минимум – максимум	Среднее / стандартное отклонение	Значимость различий
Окунь (<i>n</i> =25)			
Длина, мм	145 – 169	154,5 / 6,84	$H_{(4)} = 2,74; p = 0,603$
Высота, мм	44 – 55	48,4 / 2,91	$H_{(4)} = 1,45; p = 0,764$
Масса, г	65,0 – 103,0	78,9 / 9,86	$H_{(4)} = 4,27; p = 0,370$
Плотва (<i>n</i> =25)			
Длина, мм	129 – 151	137,8 / 5,99	$H_{(4)} = 1,36; p = 0,868$
Высота, мм	35 – 45	39,6 / 2,18	$H_{(4)} = 1,52; p = 0,823$
Масса, г	39,5 – 66,5	49,4 / 6,75	$H_{(4)} = 0,88; p = 0,927$

Результаты эксперимента представлены в Таблицах 38 и 39 и на Рисунке 46. Для обеспечения возможности сравнения концентраций металлов без искажений, привносимых разным содержанием влаги, все значения были рассчитаны на сухой вес продукта.

Соответствие нормативам. Из изученных нами элементов согласно СанПин 2.3.2. 1078-01 в рыбе и рыбной кулинарии нормируется содержание Cd и Pb: для них допустимые остаточные уровни составляют соответственно 0,2 мг/кг и 1,0 мг/кг сырой массы (для питания дошкольников и школьников – 0,1 и 0,5 мг/кг сырой массы). В европейских странах действуют как национальные регламенты, так и нормативы Евросоюза; последние также включают Cd (максимальный уровень для мяса большинства видов рыб – 0,05 мг/кг сырой массы) и Pb (0,3 мг/кг) [467-469]. Поскольку в отношении этих элементов европейские нормативы оказались строже, в Таблицах 38 и 39 их превышение отмечено наряду с превышением отечественного стандарта.

По имеющимся у нас многолетним данным, коэффициенты пересчета с сухой массы на живой вес составляют для окуня и плотвы из уральских водоёмов

соответственно 0,20 и 0,22. Чтобы пересчитать данные таблиц на сырой вес, необходимо значение для металла умножить на соответствующий коэффициент. После такого расчёта было обнаружено, что содержание Pb во всех группах оказалось в 8-27 раз меньше отечественного норматива. Содержание Cd превышало норматив для свежей плотвы в 1,8 раза, а также для всех групп солёной рыбы в 1,4-1,9 раза.

Таблица 38 – Содержание металлов в мышечной ткани окуня (мг/кг сухого вещества) в эксперименте с обработками. Среднее / стандартное отклонение ($n=5$)

Элемент	Свежая (контроль)	Соление				Варка				Значимость различий
		2 сут.		14 сут.		Без соли		С солью		
		\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	
Mn	<u>5,9</u> 2,2	<u>2,7</u> 0,6	<u>-54,2*</u> 0,032	<u>1,7</u> 0,5	<u>-71,2*</u> 0,032	<u>6,6</u> 1,1	<u>+11,9</u> 0,875	<u>5,6</u> 1,1	<u>+5,1</u> 0,994	$H_{(4)} = 18,7;$ $p = 0,001$
Fe	<u>33,6</u> 13,6	<u>67,0</u> 25,0	<u>+99,4</u> 0,093	<u>58,5</u> 19,9	<u>+74,1</u> 0,148	<u>41,6</u> 11,4	<u>+23,8</u> 0,752	<u>72,7</u> 53,4	<u>+116</u> 0,093	$H_{(4)} = 9,0;$ $p = 0,061$
Co	<u>0,95</u> 0,28	<u>2,5</u> 1,4	<u>+163</u> 0,093	<u>0,46</u> 0,10	<u>-51,6*</u> 0,032	<u>0,65</u> 0,10	<u>-31,6</u> 0,091	<u>0,64</u> 0,09	<u>-32,6</u> 0,093	$H_{(4)} = 19,6;$ $p < 0,001$
Ni	<u>2,4</u> 0,7	<u>10,8</u> 0,7	<u>+350*</u> 0,032	<u>8,6</u> 2,6	<u>+258*</u> 0,032	<u>3,0</u> 0,4	<u>+25,0</u> 0,602	<u>2,2</u> 0,7	<u>-8,3</u> >0,99	$H_{(4)} = 19,0;$ $p = 0,001$
Cu	<u>1,7</u> 1,1	<u>1,5</u> 0,2	<u>-11,8</u> 0,994	<u>0,81</u> 0,09	<u>-52,4</u> 0,226	<u>1,7</u> 0,3	<u>0,0</u> 0,752	<u>0,60</u> 0,60	<u>-64,7</u> 0,148	$H_{(4)} = 12,9;$ $p = 0,012$
Zn	<u>85,3</u> 153,4	<u>15,5</u> 4,4	<u>-81,8</u> 0,877	<u>13,1</u> 2,8	<u>-84,6</u> 0,329	<u>48,5</u> 31,1	<u>-43,1</u> 0,329	<u>35,9</u> 5,0	<u>-57,9</u> 0,329	$H_{(4)} = 15,0;$ $p < 0,001$
Cd	<u>0,33[#]</u> 0,08	<u>1,9^{!#}</u> 0,1	<u>+476*</u> 0,032	<u>1,4^{!#}</u> 0,3	<u>+324*</u> 0,032	<u>0,0</u> 0,0	<u>-100*</u> 0,019	<u>0,26[#]</u> 0,04	<u>-21,2</u> 0,226	$H_{(4)} = 22,6;$ $p < 0,001$
Pb	<u>0,61</u> 0,21	<u>0,23</u> 0,09	<u>-62,3</u> 0,116	<u>0,29</u> 0,11	<u>-52,5</u> 0,148	<u>0,38</u> 0,12	<u>-37,7</u> 0,226	<u>0,54</u> 0,17	<u>-11,5</u> 0,959	$H_{(4)} = 12,9;$ $p = 0,012$

Примечание – Здесь и далее * отмечены Δ для статистически значимых различий с контролем по критерию Стилла ($p \leq 0,05$). Превышение норматива: ! – СанПин 2.3.2.1078-01, # – Commission Regulation (EC) No 1881/2006.

Таблица 39 – Содержание металлов в мышечной ткани плотвы (мг/кг сухого вещества) в эксперименте с обработками. Среднее / стандартное отклонение ($n=5$)

Эле- мент	Свежая	Соление				Варка				Значимость различий
	(контроль)	2 сут.		14 сут.		Без соли		С солью		
	\bar{x} <i>s.d.</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	\bar{x} <i>s.d.</i>	$\Delta, \%$ <i>p</i>	
Mn	<u>1,7</u> 0,5	<u>1,7</u> 0,5	<u>0,0</u> >0,99	<u>1,0</u> 0,1	<u>-41,2*</u> 0,030	<u>2,6</u> 0,2	<u>+52,9</u> 0,068	<u>2,4</u> 0,4	<u>+41,2</u> 0,146	$H_{(4)} = 18,0;$ $p = 0,001$
Fe	<u>94,2</u> 104,8	<u>62,6</u> 30,0	<u>-33,5</u> >0,99	<u>49,5</u> 9,5	<u>-51,3</u> 0,877	<u>44,3</u> 12,4	<u>-53,0</u> 0,877	<u>48,3</u> 24,3	<u>-48,7</u> 0,752	$H_{(4)} = 1,7;$ $p = 0,795$
Co	<u>0,45</u> 0,08	<u>1,9</u> 0,5	<u>+322*</u> 0,029	<u>3,7</u> 1,6	<u>+722*</u> 0,032	<u>0,33</u> 0,02	<u>-26,7*</u> 0,032	<u>0,34</u> 0,05	<u>-24,4</u> 0,148	$H_{(4)} = 20,9;$ $p < 0,001$
Ni	<u>2,1</u> 0,6	<u>11,0</u> 2,1	<u>+424*</u> 0,032	<u>8,8</u> 1,7	<u>+319*</u> 0,032	<u>1,7</u> 0,3	<u>-19,0</u> 0,455	<u>1,8</u> 0,4	<u>-14,3</u> 0,877	$H_{(4)} = 18,3;$ $p = 0,001$
Cu	<u>0,66</u> 0,45	<u>1,1</u> 0,2	<u>+66,7</u> 0,226	<u>0,66</u> 0,17	<u>0,0</u> 0,959	<u>0,86</u> 0,09	<u>+30,3</u> 0,319	<u>0,49</u> 0,13	<u>-25,8</u> 0,959	$H_{(4)} = 14,7;$ $p = 0,005$
Zn	<u>34,9</u> 8,6	<u>19,6</u> 2,8	<u>-43,8*</u> 0,031	<u>18,3</u> 3,2	<u>-47,6*</u> 0,031	<u>94,1</u> 24,5	<u>+170*</u> 0,031	<u>72,8</u> 43,1	<u>+109</u> 0,093	$H_{(4)} = 20,6;$ $p < 0,001$
Cd	<u>1,6^{!#}</u> 0,1	<u>1,6^{!#}</u> 0,1	<u>0,0</u> >0,99	<u>1,3^{!#}</u> 0,2	<u>-18,8</u> 0,146	<u>0,0</u> 0,0	<u>-100*</u> 0,019	<u>0,0</u> 0,0	<u>-100*</u> 0,019	$H_{(4)} = 20,7;$ $p < 0,001$
Pb	<u>0,32</u> 0,11	<u>0,21</u> 0,06	<u>-34,4</u> 0,146	<u>0,20</u> 0,04	<u>-37,5</u> 0,093	<u>0,17</u> 0,06	<u>-46,9*</u> 0,031	<u>0,20</u> 0,09	<u>-37,5</u> 0,329	$H_{(4)} = 8,2;$ $p = 0,083$

Следует обратить внимание на факт статистически значимого увеличения концентрации Cd в мясе окуня с безопасного уровня в свежей рыбе до превышающих норматив концентраций в результате соления. Также важно отметить факты значительного снижения концентраций Pb и Cd в мясе рыбы в результате варки, которые в 4 случаях из 8 были статистически значимыми.

Металлы. Из 8 изученных металлов существенные изменения концентрации в результате обработок были обнаружены для всех элементов, кроме железа. Для Fe omnibusным критерием обнаруживалась тенденция к межгрупповым

различиям у окуня ($H_{(4)} = 9,0$; $p = 0,061$) и отсутствие различий у плотвы ($H_{(4)} = 1,7$; $p = 0,795$). Для Cu наблюдались статистически значимые межгрупповые различия у обоих видов (для окуня $H_{(4)} = 12,9$; $p = 0,012$, для плотвы $H_{(4)} = 14,7$; $p = 0,005$), однако они не были вызваны различиями с контрольной группой. Для остальных элементов имелись как межгрупповые различия, так и отличия от контроля в тех или иных вариантах опыта. Наиболее сильные изменения наблюдались для Ni и Cd у окуня и Co и Ni у плотвы, причём во всех случаях – в сторону увеличения (на 258-722% или в 3,5-8,2 раза) и при солении. Это отчётливо видно на Рисунке 46, где отклонения в группах соления и варки по сравнению со свежей рыбой представлены графически. Таким образом, менее всего обработки влияли на содержание в мясе рыб Fe и Cu, а более всего – на Co, Ni и Cd.

Обработки и их варианты. Как видно из представленных таблиц, результаты 2-х и 14-суточного соления оказались близки. То же можно сказать и о вариантах варки без соли и с солью: в подавляющем большинстве случаев направления изменения концентраций элементов совпадали. Редкие несовпадения видны на Рисунке 46; наиболее сильные из них – разнонаправленные изменения Co у окуня при солении и Zn у плотвы при варке. Однако сами способы обработок отличались: при солении чаще отмечалось увеличение концентрации металлов, при варке – снижение.

Виды рыбы. Для окуня статистически значимые изменения концентрации металлов по сравнению со свежей рыбой наблюдались преимущественно при солении: в 4 случаях наблюдалось увеличение концентрации элемента (Ni, Cd), в 3 случаях – снижение (Mn, Co). При варке было отмечено только снижение Cd. Для плотвы при солении наблюдалось 4 случая увеличения (Ni, Co) и три снижения (Mn, Zn); при варке – 4 случая снижения (Cd, Co, Pb) и один случай увеличения (Zn). В целом, видовые различия проявились скорее качественно, чем количественно, поскольку, за исключением Ni, изменения при обработках затрагивали разные группы металлов (см. Рисунок 46).

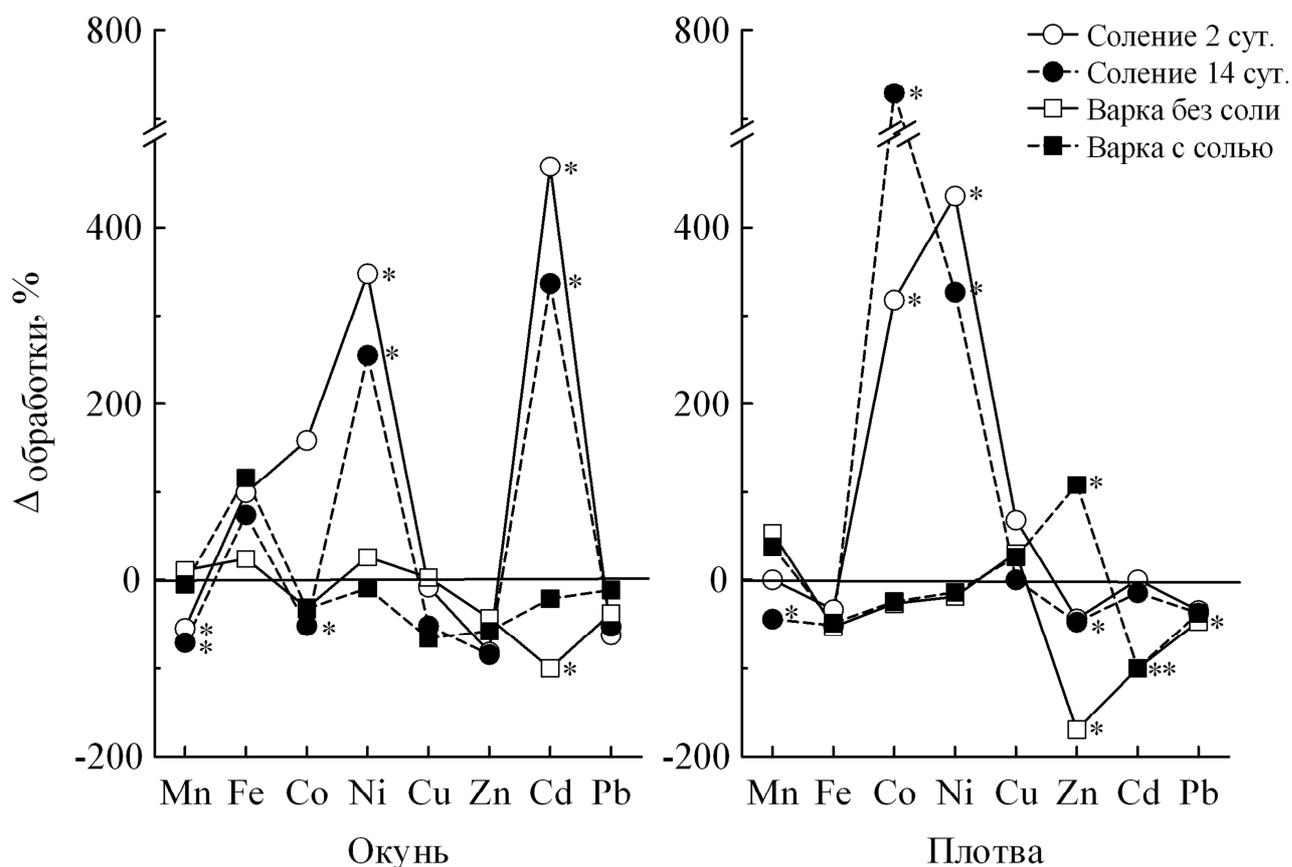


Рисунок 46 – Профили изменения концентрации металлов в мышечной ткани по отношению к свежей рыбе (в %) в результате обработок. * – $p \leq 0,05$.

Анализ полученных результатов вынесен в следующий раздел 2.2.5. Он показывает, что, помимо специфики, привносимой кулинарной обработкой и особенностями поведения разных химических элементов, существенное влияние на содержание токсических веществ в мясе приготовленной рыбы может оказывать экологическая и геохимическая обстановка на рыбохозяйственных водоёмах. Поэтому для уменьшения риска вторичной контаминации мяса рыбы при приготовлении из аккумулирующих поллютанты внутренних органов и тканей мелкую рыбу также следует потрошить.

2.2.5 Анализ и обсуждение результатов собственных исследований

В разделах 2.2.1-2.2.4 были представлены результаты проведённых по диссертационной работе исследований, однако не все они получили достаточное

объяснение и/или обсуждение. Поэтому рассмотрим подробнее некоторые моменты, которые представляются нам важными.

Раздел 2.2.1. В ходе анализа химического состава и качества воды озёр и, особенно, водохранилищ были получены данные о высоком содержании в них органического вещества, указывающего на активное протекание процессов эвтрофирования водоёмов. Такие процессы рассматриваются в настоящее время почти исключительно в негативном аспекте, поскольку приводят к ухудшению качества воды для хозяйственного и рекреационного использования, увеличивают нагрузку на системы очистки воды, а в ряде случаев являются причиной заморных явлений на водоёмах. Для борьбы с этим явлением в мире предложено более 20 в разной степени эффективных методов [4]. Вместе с тем, следует различать антропогенную эвтрофикацию, вызванную притоком органического вещества с хозяйственно-бытовыми стоками, особенно с моющими веществами и другими фосфорсодержащими соединениями [656], а также трансформацией ландшафтов, ведущих к повышенному поверхностному стоку органики в водоёмы, от естественной эвтрофикации. Естественная эвтрофикация или старение озера – процесс, при котором оно получает с водосборной площади избыточное количество питательных элементов (фосфор и азот), становится более кормным и богатым растительностью, особенно прибрежной, заливается и постепенно мелеет. Этот процесс длится от сотен до тысяч лет, и в ряде случаев может быть обратимым [455]. Не оспаривая важность экологической проблемы антропогенной эвтрофикации в целом, отметим, что при грамотном ведении рыбохозяйственной деятельности на озёрах увеличение кормовой базы в результате эвтрофикации может иметь и положительный эффект. Под грамотностью мы здесь понимаем баланс объёмов зарыбления и вылова рыбы, её видовой состав, а также сочетание коренных и текущих рыбохозяйственных мелиоративных мероприятий, направленных на недопущение заморных явлений и увеличение рыбопродуктивности. Напомним, что ещё 50 лет назад практиковалось искусственное внесение полиметаллических руд и отходов химической промышленности в прудовые хозяйства для угнетения нежелательной

альгофлоры и повышения рыбопродуктивности [например, 165]. Ряд работ того времени [27, 48 и др.] дают основание предполагать, что неизбежное токсическое угнетение функций у рыб в водоёмах, подверженных такого рода мелиоративным мероприятиям, с избытком компенсировалось вновь созданным благоприятным режимом основных микроэлементов: Fe, Zn, Mn. К тому же высокое содержание органического вещества может связывать значительную часть некоторых ТМ, что описывалось в разделе 1.1. Поэтому, полагаем, что высокое содержание органического вещества в уральских водоёмах не является большой проблемой, и напротив, может способствовать их рыбохозяйственному использованию.

Для рек было установлено, что в целом, по концентрации главных ионов и их распределению по обследованной территории, полученные данные полностью соответствовали установленным 30 и более лет назад значениям и закономерностям [15, 366]. Поскольку углублённых сравнительных исследований каких-либо рек на длительных отрезках времени нами не проводилось, сложно судить насколько отдельные полученные значения могут указывать на долгосрочные изменения состава воды. Вместе с тем, в связи с изменениями климата, такие изменения должны быть. В ряде последних работ нами было показано, что климат на Урале по сравнению с 1960-1970-ми годами заметно потеплел, особенно в южной части Урала, уменьшилась относительная влажность воздуха и увеличилась испаряемость влаги [278, 279, 698]. На сегодняшний день можно лишь констатировать, что климатические изменения не повлияли заметным образом на качество воды рек с точки зрения рыбохозяйственного использования.

Необходимо кратко обсудить показатели, вошедшие в кластер 1 тепловой карты Рисунка 11. Выше указывалось, что в него вошли показатели, определяющие природный тип воды в водоёме. Неожиданным оказалось попадание в данную группу кислорода, фосфатов и окисляемости, хотя этому можно найти объяснение. Известно, что хотя ортофосфаты являются доминирующей формой нахождения фосфора в воде, значительная доля фосфатов в водоёмах может быть представлена не ортофосфатами, а полифосфатами,

образующимися в процессе минерализации органического вещества [252, 314]. Если предположить, что концентрация ортофосфатов маркирует содержание полифосфатов и других недоокисленных форм органического вещества, то связь между фосфатами и окисляемостью становится логичной. Сложнее объяснить нахождение в кластере 1 кислорода. Поскольку растворимость O_2 возрастает с уменьшением минерализации [206], он должен коррелировать с показателями данного кластера отрицательно, а не положительно. Единственным объяснением является его не атмосферное происхождение в результате абсорбции из воздуха, а внутриводоёмное – в результате фотосинтетической деятельности водной флоры [54]. В этом случае связь будет такой: чем больше в водоёме растительности, а следовательно и органического вещества (окисляемость, фосфаты), тем больше продукция кислорода. Поскольку концентрация O_2 измерялась в малом количестве водоёмов, а анализ литературных источников не позволил установить приоритет в атмосферном или фотосинтетическом происхождении кислорода в водоёмах, такое объяснение правильное оставить в качестве гипотезы.

Интересные сведения имеются по двум самым минерализованным водоёмам. Озеро Солёный Кулат с 1987 г. является особо охраняемой природной территорией (ООПТ) – гидрологическим памятником Челябинской области, а оз. Шамеля – с 2009 г. также ООПТ – гидрологический памятник Курганской области. Оба водоёма имеют бальнеологическое значение благодаря целебным грязям и воде. Интересно отметить, что данные солёные водоёмы были известны ещё в XIX веке и ранее. Так, озёра Уткин Кулат (вероятно, Солёный Кулат), Тузлу Кулат (вероятно, Лаврушино) и Шемели (Шамеля) Челябинского уезда перечисляются в списке озёр, где проводилась добыча или разведка на предмет возможности добычи соли в газете «Екатеринбургская Недѣля» за 1891 г. [277]. Естественно, что рыба в данных водоёмах не живёт, однако в обоих озёрах обитает такой популярный объект промысла гипергалинных водоёмов Урала и Сибири как жаброногий рачок *Artemia salina* [32, 146].

В ходе многомерного анализа сезонной изменчивости химического состава воды, проведённого на примере Южноуральского водохранилища, был обнаружен

паттерн в паттерн согласованно изменяющихся элементов: Cu, Fe, Co, и в меньшей степени Zn и Mn. Мы интерпретировали его как естественный – элементов в составе планктона и органического вещества, образующегося в процессе его отмирания. Основанием для такого объяснения являются многочисленные исследования биоаккумуляции элементов зоопланктоном и фитопланктоном. Данное научное направление хорошо разработано: установлены особенности концентрирования элементов фито- и зоопланктоном, обитающим в пресноводных и морских экосистемах, изучены особенности биоаккумуляции из растворов в экспериментальных и натуральных условиях, передача токсикантов от планктона далее по цепям питания и др. [35, 122, 161, 167, 204 и др.]. Разные исследования дают несколько различающиеся ряды накопления элементов планктоном, но в целом велика концентрация биогенных (P, Mn, Fe, Co, Mo) и халькофильных элементов (Hg, Cd, Pb, Cu, As, Zn, Sb), находящиеся в водах в доступной форме [167]. В работах, выполненных на уральских водоёмах, было установлено, что первыми в ряду накопления находятся Al, Si, P, а коэффициенты накопления ТМ примерно на порядок меньше для фитопланктона и сопоставимы с первыми для зоопланктона [268, 374]. Иногда удаётся даже связать концентрацию в воде ТМ с биомассой конкретных групп видов, как было показано для Fe, Cd, Zn и группы *Cyanophyta* в оз. Большое Миассово (Челябинская область) [323]. Известно, что в Южноуральском водохранилище обитает 105 видов одноклеточных водорослей, из которых 60 приходится на зеленые водоросли, 29 – на диатомовые и 7 – на цианобактерии [5]. Динамика изменения второй компоненты с пиком в июне хорошо согласуется с данными по изменению биомассы доминирующих зеленых хлорококковых водорослей. Учитывая высокую скорость отмирания фитопланктона, достигающую до 31% в сутки [99], можно ожидать высокой концентрации биогенных элементов и в составе органического вещества воды в зоне концентрации планктона. Биогенные элементы Mn и Zn, вошедшие и в первую и во вторую компоненты, вероятно в большей степени накапливаются зоопланктоном, который представлен в водоеме 16 видами и в летние месяцы превосходит фитопланктон по биомассе [5].

В озере Сугояк был обнаружен бромид-ион в достаточно высокой концентрации. Полагаем, что его нахождение в воде этого озера, а также ряда других озёр, имеет естественные причины – поступление с водами, дренирующими угленосные зоны водосбора. Челябинский угольный бассейн имеет протяжённость 140 км, максимальную ширину угленосной структуры – 14 км и глубину – до 4 км. Он неоднороден и условно разделён на 7 угленосных районов, одним из которых является Сугоякский район. Вместе с тем известно, что особенностью высокозольных бурых углей Челябинского бассейна является высокое содержание брома [395]. Учитывая отсутствие других известных источников повышенной концентрации брома в районе исследований, логичным является предположить в первую очередь именно такое его происхождение. Хотя следует отметить, что в природных водах Урала и Зауралья бром имеет широкое распространение; при этом в пресных гидрокарбонатных озёрах северного и Среднего Урала ион Br^- встречается редко и в малых концентрациях, в гидрокарбонатно-хлоридных озёрах с минерализацией до 1 г/л – в концентрациях 0,2-13,3 г/л, а в хлоридно-сульфатных и хлоридных озёрах – от 2,6 до 312,9 мг/л [379].

Полученный в ходе работы опыт по приборному биотестированию воды с использованием инфузорий позволил составить собственное мнение о полезности такого подхода для оценки биокондиции водных сред. Несмотря на частое получение объяснимых результатов, считаем важным отметить ограниченность применения использованного метода определения токсичности. Во-первых, он оказался полностью непригоден для анализа минерализованных проб. Как указывалось в методическом разделе, методика включает этап наложения тестируемой пробы на культуру инфузорий с повышающим плотность и безвредным для инфузорий поливиниловым спиртом. В случае минерализованных проб воды такое наложение провести не удаётся: проба проваливается в слой с культурой. Во-вторых, оказалось, что инфузория-туфелька предпочитает воды с несколько повышенной минерализацией, что затрудняет сравнение вод по собственно токсичности. Это было установлено нами в работах

по биотестированию подземных вод Челябинской области [250]. В-третьих, некоторые известные токсиканты не обнаруживаются по реакции хемотаксиса инфузорий. Так, в специальных экспериментах проведённых после анализа подземных вод и талого снега г. Челябинска, нами была обнаружена токсичность кремния и кадмия, но не шестивалентного хрома, когда отрицательные индексы токсичности регистрировались для раствора бихромата калия вплоть до 100 мг/дм^3 в расчёте на Cr^{6+} , что соответствовало 5000 ПДК_{ВР} [205, 250]. В-четвёртых, на высоких, но рекомендуемых методикой концентрациях культуры инфузорий, были обнаружены нелинейные эффекты реакции на токсиканты, отсутствовавшие на более низких концентрациях [205]. Все эти трудности не дискредитируют использованный метод биотестирования, поскольку проблемы имеются и у других методов, но в очередной раз доказывают несостоятельность суждений о степени биокондиции среды на основании лишь одной тест-системы и о необходимости использования батареи тестов.

Раздел 2.2.2. Как следует из анализа всего блока по изучению ДО, этот объект оказался информативным даже при простом сопоставлении данных, без многомерного статистического анализа. Однако попытки прямого сопоставления полученных нами значений с результатами других исследований и нормирования на основе шкал, предлагаемых другими исследователями, не оказались успешными в полной мере. Считаем важным обратить внимание на два обстоятельства, препятствующих разработке для ДО аналогов ПДК для воды.

Во-первых, в основу нормирования могут быть положены разные принципы, и в первую очередь – геохимический и токсикологический. Очевидно, что использованный нами в данном разделе подход относится именно к региональному геохимическому. Такие подходы к разработке нормативов известны как за рубежом [597, 634, 649 и др.], так и в России [34, 82, 369, 666 и др.], включая разработку удельных комбинаторных индексов, аналогично воде [40]. Однако оценка химического состава ДО не всегда указывает на опасность имеющихся концентраций для водных организмов, и не предоставляет никакой информации о синергетическом или антагонистическом взаимодействии веществ

и их биодоступности [424, 588, 609, 701, 715]. Поэтому второй подход – токсикологический – является наиболее активно разрабатываемым [199, 338, 352, 522, 542, 581, 686, 691]. Однако ввиду разных биологических эффектов положенных в основу оценки, и видов тестовых организмов, он одновременно является и наиболее сложным.

Во-вторых, даже в пределах одного подхода сложно добиться унификации. Когда мы только начинали исследования ДО уральских водоёмов, преобладающими методами их химического анализа, как в зарубежных, так и отечественных работах, были методы, используемые для анализа почвы, предусматривающие определение наиболее подвижной кислоторастворимой (обычно 1н раствор HNO_3) фракции ДО [285]. За прошедшие два десятилетия появились новые методы анализа и методики, прямо предусматривающие в качестве объекта исследований на содержание металлов ДО: ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002, М-02-902-125-2005, РД 52.18.685-2006, М-МВИ-801-2008, ПНД Ф 16.1:2.2:2.2:2.3.63-09 и другие.

Поэтому, в целом, проблема унификации исследований ДО и разработки нормативов содержания токсикантов с учётом региональной специфики, остаётся нерешённой и требует систематизации накопленной в многочисленных публикациях информации, а также, возможно, новых подходов к нормированию.

Раздел 2.2.3. Микроядерный анализ на эритроцитах периферической крови рыб является не слишком распространённым методом как в России, так и за рубежом. Поэтому считаем важным сопоставить обнаруженные нами уровни цитогенетических нарушений у рыб из уральских водоёмов с таковыми в других исследованиях. В целом, они были близки к таковым для рыб из других регионов России и зарубежья. Так, например, в эритроцитах разных видов рыб из контрольных по уровню загрязнения водоёмов и контрольных вариантов экспериментов с потенциальными мутагенами наблюдались следующие доли клеток с микроядрами: 0,1-3,9‰ [444], 0,5-4,2‰ [565, 566], 3,2‰ [457], 4,8‰ [538]. У разных видов рыб из водоёмов Норило-Пясинской водной системы, находящихся в зоне влияния Норильского металлургического комбината

наблюдалось 1,1-15,9‰ эритроцитов с микроядрами [112], а у губанов и бычков из прибрежной зоны Черного моря приблизительно на порядок больше – 7,3-11,3% [381]. У обыкновенного карпа в норме наблюдалось 0,1‰ эритроцитов с микроядрами, а после затравки ртутью – 28‰ [614]. В ряде уральских водоёмов у плотвы, окуня и щуки регистрировались следующие уровни клеток с микроядрами: 0,05-1,4%, 0,1-0,6‰ и 0,2-6,0‰ [321, 667], что примерно соответствует доле клеток с крупными микроядрами в нашем исследовании.

Таким образом, уровни эритроцитов с микроядрами, которые были нами отмечены у плотвы Верхнеуральского, Троицкого и Шершнёвского водохранилищ (4,0-5,4‰) и леща озера Второе и Южноуральского водохранилища (1,5-2,0‰) следует признать низкими. В остальных случаях уровень цитогенетической нестабильности может быть расценен как повышенный и высокий.

Интересен факт обнаружения в Троицком водохранилище максимального количества эритроцитов с отростками ядра, который был высоким как для плотвы (1,61‰), так и для леща (1,80‰). Учитывая, что в ряде вариантов таких нарушений вообще не было обнаружено, следует отметить наличие специфического источника таких повреждений. Близкий уровень наблюдался только у леща из Шершнёвского водохранилища. Как уже указывалось выше, существует мнение, что данный тип нарушений или маркируют попытки клетки восстановить повреждения путем элиминации дефектного генетического материала, или представляет собой специфические аномалии ядра, возникающие в ответ на действие стрессирующих факторов низкой интенсивности [615]. Это говорит о недостаточности оценки исключительно уровня микроядер и о необходимости учёта всех распространённых типов нарушений ядра и цитоплазмы в ходе мониторинга водоёмов с использованием рыб.

В подразделе 2.2.3.3 было показано, что уровни накопления ТМ костной и мышечной тканями рыб не могут использоваться напрямую для оценки экологического состояния водоёма. Это заключение звучит несколько неожиданно, но есть ряд причин, почему общий научный информационный фон

формирует представление о прямой зависимости биоаккумуляции ТМ организмами от уровней их концентрации в среде обитания. Рассмотрим их.

Во-первых, более примитивные организмы с менее сложным уровнем поддержания гомеостаза, действительно, накапливают токсиканты в значительной степени пропорционально их содержанию в среде, которое может протекать по механизмам транспорта ионов эссенциальных элементов – Ca^{2+} , Mg^{2+} [461].

Во-вторых, существуют опасные элементы, накапливающиеся именно в мышечной ткани и для которых чаще наблюдается явная зависимость от содержания в среде. В первую очередь это относится к ртути, которая в форме метилртути $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ – опасного нейротоксина – имеет очень высокую способность к биоаккумуляции в организмах животных и человека, а в организм человека поступает преимущественно с рыбопродуктами [132, 628, 629]. В эту же категорию исследований можно отнести моноэлементные эксперименты на рыбах, когда в воде определённого состава (что сильно упрощает ситуацию с природными водоёмами) искусственно создаётся градиент концентрации какого-либо элемента и прослеживается накопление рыбой именно его.

В-третьих, решающее значение в биоаккумуляции ТМ принадлежит характеру питания и положению вида в трофической цепи. Чаще всего концентрации металлов выше у более крупных животных и видов, которые являются конечными участниками трофической цепи, чем у более мелких организмов, которыми они питаются. Это справедливо не только для рыб, но и для других водных организмов [548]. У рыб более высокие уровни накопления некоторых (но не всех) ТМ хищными видами обнаруживаются в подавляющем числе исследований, процитировать которые невозможно ввиду многочисленности. Поэтому ограничимся здесь ссылками на две наиболее авторитетные монографии Криса Вуда с соавторами по физиологии рыб, гомеостазу и токсикологии металлов [716, 717]. Следовательно, в отношении элементов, которых в тканях хищников содержится больше, авторами привлекается именно такой – трофический – механизм накопления при

обсуждении полученных результатов, тогда как другим элементам, не подчиняющимся такой закономерности, уделяется меньше внимания.

В-четвёртых, в значительной части исследований по водной токсикологии с ТМ и рыбой в качестве объекта исследования концентрация ТМ определяется не в одной, а сразу в нескольких тканях: наружных покровах и чешуе, мышечной ткани, костях скелета, жабрах, сердце, печени и почках, гонадах. При этом также всегда обнаруживаются сильные и статистически значимые различия между этими структурами по концентрации ТМ. Хорошо известно, что многие токсичные элементы накапливаются именно в печени и почках: связанные с внешними функциональными группами альбуминов и глобулинов комплексы ТМ-белок транспортируются в печень, где происходит их повторное связывание уже с металлотioneинами, в результате чего токсичность ТМ снижается. А далее комплекс ТМ-металлотioneин поступает в почки, где разрушается в лизосомах эпителия почечных канальцев [303]. Поэтому данные два органа-мишени часто имеют вызванные ТМ патологические изменения паренхимы, дегенерацию эпителиальных клеток и другие гистологически обнаруживаемые нарушения [91, 401, 501, 545, 568, 601]. Высокие концентрации ТМ в печени, почках, а также жабрах рыб – органе, непосредственно соприкасающемся с водной средой, – регулярно обнаруживаются в подавляющем большинстве исследований на протяжении нескольких десятилетий. Тем не менее, и в настоящее время такие работы популярны как в России, так и за рубежом, и они также отчасти способствуют упрощению понимания связи «внешняя среда – организм».

Вместе с тем о сложности такой связи известно ещё с конца 1970-х гг., когда стало понятным, что концентрация металлов в рыбе не зависит от какого-либо одного трофического или средового фактора, а является результатом сложного взаимодействия многих факторов [520, 709]. О том же говорят и современные исследования по биоаккумуляции металлов [548, 598 и др.]. Тем не менее, успешные попытки связать данные по содержанию ТМ в среде с их накоплением рыбой известны, хотя они редки и определяются большой базой

данных по большому числу водоёмов или использованием специальных статистических техник на выборках, позволяющих установить такую связь.

В качестве первого примера приведём исследование Т. И. Моисеенко с коллегами, в котором были проанализированы многолетние данные по большому числу водоёмов от Арктики до теплых южных широт, включающие химический состав воды, донных отложений и содержание ТМ в органах и тканях рыб [598]. Было установлено, что среда обитания рыб влияет на биодоступность элементов. Металлы в большей степени накапливаются у хищных видов рыб. При низких концентрациях Hg в воде выявлены статистически значимые зависимости между накоплением Hg в организмах хищных рыб и концентрацией органического вещества в воде. Cd более биодоступен в водах с низкими значениями pH. Свинец демонстрирует наиболее сильную зависимость его биоаккумуляции в воде с низкой соленостью. Климат также влияет на интенсивность накопления Hg, в то время как накопление других металлов зависит ещё и от концентраций кальция: при низких его концентрациях биоаккумуляция ТМ протекает интенсивнее [598]. Хотя эти положения звучат как короткие тезисы, для их формулировки потребовались десятилетия систематического сбора и анализа информации.

В качестве второго примера укажем на работу перуанских исследователей, которые изучали накопление ТМ и мышьяка только одним видом рыбы – микижей (радужной форелью), – и только в одной реке – Тишго (Центральные Анды), что также упрощает задачу ввиду отсутствия межвидовой изменчивости и относительной гидрохимической однородности проб по ионному составу. Авторами исследовались 3 разных сектора реки, в каждом из которых в 36 точках отбирались пробы воды, донных отложений и рыбы. В результате, с использованием многомерной техники анализа избыточности (RDA), им удалось установить статистически значимое влияние концентрации As и Pb в воде, а также Cu, As и Zn в ДО, на концентрацию этих элементов в мышечной ткани микижи [470]. Данный пример в очередной раз демонстрирует превосходство многомерных методов анализа данных и, в частности, с использованием

инструментальных переменных, над традиционными, но одновременно даёт представление и о необходимых объёмах выборок.

Таким образом, результаты нашего исследования не противоречат имеющимся представлениям о накоплении ТМ рыбой, но подтверждают сложный характер связи «внешняя среда – организм».

В подразделе 2.2.3.5 по использованию методологии корреляционной адаптометрии для оценки стрессирующего влияния среды на рыбу были получены три закономерности, требующие обсуждения.

Во-первых, это вывод о том, что результат КА микроэлементного состава на костной ткани более стабилен. Тканевые особенности в КА микроэлементов должны определяться: 1) различиями в гистогематических барьерах, 2) способности аккумулировать металлы тканью и 3) в степени регуляции процессов их накопления/выведения. Из многочисленных литературных [550, 716, 717] и собственных [393] данных следует, что минимальные количества большинства металлов (за исключением ртути) содержатся в мышечной ткани. А в условиях низких концентраций возрастает вклад неконтролируемой случайной изменчивости («шума»), как на уровне биологических процессов, так и на уровне химико-аналитического определения показателей. Напротив, высокая сорбционная способность костной ткани хорошо известна, вплоть до разработки технологий использования гидроксипатита из костей рыб для сорбции тяжелых металлов из водной среды [474]. Однако с позиций КА еще более важной является способность организма регулировать состав ткани и всего тела: именно усиление или ослабление гомеостатического контроля будет регистрироваться как изменение силы коррелированности показателей. Костная ткань представляет собой активную динамическую систему с развитым кровоснабжением и высокой интенсивностью обмена веществ. Для поддержания механической прочности на микроуровне здесь протекают непрерывные процессы новообразования и разрушения, которые регулируются цитокиновой RANKL/RANK/OPG системой [6, 441]. Полагаем, что костная ткань по сравнению с мышечной является более удачной моделью для исследования микроэлементного гомеостаза и КА,

поскольку сочетает высокие концентрации элементов с высокой степенью контроля их метаболизма.

Во-вторых, вывод о том, что ранжирование водоемов по ВКГ соответствует величине среднего стресса. Минимальные значения ВКГ и САК оказались у рыб Пруда на Безымянной балке. По отношению ко всем другим водоемам Пруд является абсолютным контролем ввиду удаленности от населенных пунктов, предприятий и автомагистралей. Ранее нами было показано, что содержание металлов в тканях рыб этого водоема было меньше, чем в оз. Чебаркуль [230]. Но и в последнем антропогенная нагрузка имеет минимальную техногенную составляющую, потому его близость к контрольному водоёму объяснима.

Следующий в порядке увеличения ВКГ водоем – Троицкое водохранилище – является водоёмом-охладителем Троицкой ГРЭС. Негативное воздействие выбросов данного предприятия на экосистемы и качество сельскохозяйственной продукции хорошо известно благодаря работам исследователей Троицкого ветеринарного института (с 2015 г. – Институт ветеринарной медицины в составе ЮУГАУ) [55, 157, 281, 315, 316, 394]. В ходе собственных многолетних исследований негативное влияние ГРЭС на водоём также было установлено [20, 228, 237, 393]. Однако по сравнению с охладителем Южноуральской ГРЭС степень загрязнения здесь ниже в силу большей проточности водоёма и особенностей состава сжигаемых углей, обеспечивающих остеклование продуктов обжига и их относительную биогеохимическую инертность, что уже обсуждалось в разделе по донным отложениям.

За Троицким водохранилищем следуют р. Миасс в черте г. Челябинска и Магнитогорское водохранилище – объекты, расположенные в самых крупных городах Челябинской области. Они принимают ливневые сточные воды и производственные сбросы [222], а также содержат в высоких концентрациях тяжёлые металлы в воде и донных отложениях [393].

Предпоследнее место занимает Аргазинское водохранилище (АВ), находящееся в ближайшей зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината. Негативное влияние последнего на почвенные [169, 348] и водные

[295] системы, растительный и животный мир прилегающих территорий [149, 150, 359] хорошо известно. Важно отметить, что по содержанию в тканях рыб элементов металлургического паттерна (Fe, Zn, Cu, Pb) различия между АВ и Шершнёвским водохранилищем, расположенным на р. Миасс ниже, картина не была однозначной [220], тогда как методология КА дала здесь более определенный и ожидаемый результат.

На последнем месте с наивысшим значением ВКГ находится памятник природы оз. Чебакуль – приблизительно в 10 раз более минерализованный по сравнению с другими водоём (4,57 г/дм³, см. Приложение Г), с отсутствием какой-либо явной техногенной нагрузки и низким содержанием металлов в тканях рыб [225]. Это даёт основания поставить вопрос о сравнении силы стрессирующего действия природных и техногенных факторов. В последние полвека внимание научного сообщества было заметно смещено в сторону оценки влияния на природу техногенного фактора – нового, мощного и зачастую губительного стрессора. Складывается впечатление, что именно техногенное воздействие, в силу своей ксенобиотичности, доставляет популяциям организмов и слагающим их индивидам наиболее сильные проблемы. Вместе с тем, процессы адаптации популяций к естественным факторам среды протекали более длительное время и, вероятнее всего, зашли дальше от исходных оптимумов. Однако это не отменяет самой платы за такую адаптацию. Поэтому регистрируемое КА более напряженное состояние систем организма в отношении важного для рыб естественного стрессора – минерализации воды – вполне логично. Если такое объяснение далее подтвердится, то методологию КА можно будет использовать в качестве независимой оценки глубины и/или успешности эволюционных изменений различных биологических систем на популяционном уровне. Как показывают результаты данной работы, ими могут быть не только системы, напрямую связанные с гормональной системой стресса, но и такие весьма далекие от нее системы как опорно-двигательная.

В-третьих, результаты анализа указали на существование видовых различий в ВКГ. Несмотря очевидные различия, плотва и окунь имеют много сходных черт.

Для обоих видов характерна высокая географическая изменчивость и экологическая пластичность; они имеют как полностью пресноводные формы или подвиды, так и способные обитать в солоноватой воде. Плотва является эврифагом, окунь – хищником, но не абсолютным: в ряде водоёмов отмечается наличие мелкой экологической формы, питающейся преимущественно беспозвоночными. На сходство требований обоих видов к среде обитания указывает и наличие такого термина как «плотвично-окунёвый водоём». Поэтому сложно а priori предположить какой из двух видов испытывает в одних и тех же водоёмах больший стресс. Результаты данного исследования указывают на более высокие адаптационные траты у окуня (если брать за стандарт костную ткань), и в этом есть научная новизна. Несколько спекулятивно можно предположить, что как хищник окунь испытывает более высокую микроэлементную нагрузку и ему сложнее поддерживать микроэлементный гомеостаз.

Раздел 2.2.4. С целью подытожить результаты эксперимента по внесению микродобавок серы, полисорба и белой глины в комбикорм для рыб, а также сравнить их с литературными данными, дадим краткую характеристику каждого варианта опыта.

Контроль. Изменения, произошедшие в контрольной группе за месяц были минимальны. Это относится и к длине тела, и к весу, причем последний не изменился за период опыта (0,1% привеса). Наблюдавшееся параллельное увеличение длины тела (6,6% прироста) указывает по существу на снижение упитанности карпов этой группы за месяц эксперимента. Мы сознательно не использовали в расчетах индексов, поскольку искусственное выведение новой переменной из нескольких всегда существенно снижает разрешающую способность статистического анализа по сравнению с совместным многомерным анализом исходных данных. Однако сейчас будет уместным сказать, что индекс упитанности Фультона снизился в контрольной группе с 2,95 до 2,35. Возможно, это связано со сменой способа подачи корма, поскольку аналогичное по величине снижение упитанности наблюдалось и в других группах. Однако важно, что условия кормления во всех экспериментальных садках были одинаковыми и не

могли повлиять на выводы относительно действия микродобавок. Содержание ТМ в тканях карпов контрольной группы изменилось наибольшим из всех групп образом и в худшую сторону: наряду с изменением содержания микроэлементов в мышечной ткани увеличилась концентрация техногенного Ni, а в костной – Pb и Cd.

Сера. Сера является важным макроэлементом, необходимым в достаточном количестве для жизни организмов, поскольку входит в состав незаменимых серосодержащих аминокислот – цистина и метионина, а также ряда других аминокислот (гомоцистеина, цистина, таурина) и биологически активных веществ: витаминов (тиамин B1, биотин B7), гормонов (инсулин) и др. [463]. Поскольку сера необходима для синтеза протеинов, кормовая сера является распространённой добавкой и контролируется в рационах сельскохозяйственных животных и птицы [215]. Ежегодно на нужды сельского хозяйства расходуется около 10-15% всей производимой в мире серы [121]. Эффективность применения серы в качестве кормовой добавки была доказана в том числе исследованиями и уральских учёных [151, 281, 315, 383]. Причём в уральских биогеохимических провинциях с избытком никеля у КРС отмечалась эффективность именно добавок серы в качестве антагониста [74, 179]. В зарубежной аквакультуре внесение в корма для рыб серы практикуется, но исключительно в составе аминокислот – метионина, цистеина, таурина (2-аминоэтансульфоновая кислота); при этом обнаруживается положительный эффект таких добавок на рост и развитие рыб: относительную прибавку в весе, удельную скорость роста, минеральный состав, метаболизм печени и т.д. [503, 639, 651, 695, 713 др.] Вместе с тем, сведений об использовании в мировом рыбоводстве кормовой серы нами найдено не было. Вероятно, это косвенно свидетельствует об отсутствии положительного её влияния на рыб, как было установлено и в нашем исследовании.

Микродобавка кормовой серы мало повлияла на рост карпа. Траектория развития рыб этой группы по результатам дискриминантного анализа была практически идентична контрольной и характеризовалась лишь слегка большим ростом длины тела. Весовые показатели этой группы также несколько возросли

(2,9%), но эти изменения не были статистически значимыми. Ситуация с микроэлементами и ТМ в группе серы была на втором месте с конца после контрольной группы. Также в этой группе наблюдалась минимальная концентрация жира в мясе карпов в конце эксперимента. Не исключено, что при большей длительности эксперимента обнаруженные тенденции проявились бы отчетливее, но в любом случае наблюдавшихся изменений недостаточно для каких-либо рекомендаций, и в целом как эффективность применения микродобавок S, так и целесообразность ее дальнейшего изучения в рассматриваемом аспекте представляются сомнительными. Вместе с тем зарубежный опыт указывает на перспективность исследования добавок в комбикорма для выращиваемой в аквакультуре рыбы аминокислот, содержащих серу.

Белая глина. Использование природных минералов в сельском хозяйстве и медицине имеет очень давнюю историю. Однако активное изучение использования природных глин в качестве кормовых добавок в животноводстве, птицеводстве, а также как сорбентов в ветеринарии началось в СССР в конце 1970-х – начале 1980-х гг. с бентонитов (бентонитовых глин) месторождений Кавказа и Предкавказья [19, 28, 89, 90, 185 и др.]. Вслед за этим стали изучать эффективность применения в качестве кормовых добавок и других минералов; этот процесс продолжается и в настоящее время, о чём свидетельствует большое число научных публикаций и диссертаций.

Согласно классификации У. Г. Дистанова с соавт. [275] все природные сорбенты по типу кристаллической структуры и характеру адсорбции относятся к двум группам: кристаллических и аморфных. В группу кристаллических входят минералы каркасные цеолитового типа (цеолиты), слоистые и ленточно-слоистые разбухающие глинистого типа (бентонит, палыгорскит, сепиолит) и слоистые неразбухающего типа (глауконит, вермикулит). В группу аморфных минералов входят силикатные опалового типа (диатомит, пемза и др.) и алюмосиликатные (боксит, аллофон). К последней группе относятся и другие алюмосиликаты: вторичный каолин, или белая (каолиновая) глина – переотложившийся в виде

осадочной породы продукт выветривания каолинита, алунит (квасцовый камень), белый шлам – отход производства алюминия и др. Все они используются в сельском хозяйстве либо как замедлители удобрений и разрыхлители, либо непосредственно как адсорбенты с хорошо изученными фармакологическими свойствами [138, 356].

В рыбоводстве эксперименты с добавками природных сорбентов начались примерно в то же время, что и в животноводстве, однако наиболее перспективными здесь оказались не бентониты, а цеолиты [101, 123, 136, 346 и др.]. При этом улучшение товарных характеристик рыбы отмечалось как в прудовых хозяйствах, так и в хозяйствах на тёплых водах, как в нашем случае [26]. Данных по использованию белых глин или каолинита в рыбоводстве нами найдено не было, однако совокупность имеющихся сведений о природных сорбентах позволяет предполагать единые механизмы, лежащие в основе действия кормовых добавок с ними – адсорбция и ионный обмен. В нашем эксперименте изменения в этой группе карпов, получавших белую глину были максимальными: наибольший прирост в длину и по массе, ярко выраженный сдвиг в сторону вытягивания тела, наиболее стабильный и положительный эффект по микроэлементному составу мышечной ткани и положительный эффект наравне с полисорбом по металлам в костной ткани. Таким образом, улучшения в группе карпов, получавших добавку белой глины, были наиболее выражены, что согласуется в положительной оценке использования природных сорбентов в качестве добавки в корм, констатируемой в цитируемых выше и более современных работах.

На Урале имеется множество месторождений каолина; расположенных, преимущественно, на восточном склоне Урала, в пределах гранитных массивов и кварцево-серицитовых сланцев [329]. В Челябинской области действует ООО «Кыштымский каолин» [163], а также крупнейший в России Новокаолиновый горно-обоганительный комбинат [209], производящие различные марки каолина для промышленного использования. Учитывая столь богатую местную ресурсную

базу, полагаем, что дальнейшее исследование и использование белой глины в рыбоводной практике на Урале представляется перспективным.

Полисорб. Наряду с использованием природных сорбентов в ветеринарии и сельском хозяйстве активно изучается действие искусственных сорбентов: «Мекасорб», «Сапросорб», «Гвитан-С», «Полисорб» и многих других минеральных и органических препаратов [Донник, 2007, Даминов, 2002, Кочиш, 2021, Кочиш, 2021]. Полисорб – искусственный сорбент, который изначально создавался именно как энтеросорбент для медицинского применения. Он был разработан на Урале, в г. Копейске, АО «Полисорб» в конце 1990-х гг. и с 2001 г. выпускается в двух модификациях: медицинской – «Полисорб МП» и ветеринарной – «Полисорб ВП». Химически это высокодисперсный, апирогенный кремнезем. Благодаря непористой структуре вся поверхность препарата легко доступна для сорбирующихся молекул любого размера. Полисорб хорошо смачивается водой, образуя с ней суспензию с высокой сорбционной активностью: 1 г препарата структурирует 15-20 г воды и способен связывать 300-800 мг белка, 1×10^9 и более микробных тел, белковые комплексы билирубина и желчных кислот. Он сорбирует из желудочно-кишечного тракта микроорганизмы, эндогенные и экзогенные токсические вещества различной природы, кормовые аллергены, микробные токсины и другие ядовитые соединения [269]. На сайте разработчика имеется обширный раздел с научными статьями, посвящёнными исследованию эффективности препарата [269].

Поскольку препарат был разработан в Челябинской области, естественно, что первые масштабные исследования его эффективности для ветеринарных целей проводились там же, преимущественно учёными и аспирантами Троицкого ветеринарного института под руководством доктора ветеринарных наук М. И. Рабиновича. В этих исследованиях препарат себя хорошо зарекомендовал как при болезнях животных, так при повышенной токсической нагрузке в техногенно загрязнённых территориях [81, 281]. Информации об использовании полисорба в рыбоводстве нами найдено не было, хотя имеются сведения об эффективности применения других кремнезёмов и кремнийсодержащих препаратов [164, 176]. В

нашем эксперименте действие полисорба ВП было сходным с таковым белой глины, отчасти более сильным.

В заключение отметим, что использование высокоэффективных комбикормов составляет основу повышения продуктивности в рыбоводных хозяйствах [44]. Поэтому наряду с разработкой их состава, активно исследуется влияние добавок микроэлементов, например, йода [45]. Также продолжают исследования по использованию алюмосиликатов и других природных и искусственных сорбентов, поскольку условия интенсивной аквакультуры позволяют делать основной упор именно на организации полноценного кормления [125, 319, 377]. При этом уральские рыбоводы находятся в выгодном экономическом положении, поскольку Уральский регион очень богат природным минеральным сырьём, которое используется пока преимущественно в промышленных целях [72]. Также на Урале действует уникальное предприятие по производству искусственного сорбента полисорба, а также имеется хороший научный задел по его применению в ветеринарии. Перспективность дальнейших исследований и внедрение в практику рыбоводства минеральных добавок не вызывает сомнений.

Требует обсуждения подраздел 2.2.4.2 с результатами опыта по солению и варке рыбы. Поскольку в результате эксперимента были обнаружены как увеличения, так и снижения концентраций металлов, правильнее говорить об их перераспределении в результате обработок. Известно, что по сравнению с другими органами и тканями, мышечная ткань содержит минимальные концентрации большинства тяжёлых металлов. В то же время жабры, кожные покровы, а особенно – печень и почки могут накапливать значительные количества токсичных элементов [716, 717]. В результате кулинарных обработок целостность органов и тканей нарушается, элементы частично выходят в раствор (рассол, бульон), а мышечная ткань вторично контаминируется ими уже из раствора. Учитывая такой механизм, можно более полно трактовать результаты эксперимента в отношении как самих обработок, так и химических элементов или видов рыбы.

Железо и медь. Наименьшие изменения соление и варка оказали на концентрацию в мясе Fe и Cu. Такая ситуация может наблюдаться, если их исходные концентрации в мышечной ткани оказались близки к усреднённой концентрации в других органах и тканях. Действительно известно, что оба этих металла являются микроэлементами, которые не депонируются в высоких концентрациях в других органах рыб, а также находятся в условиях жёсткого гомеостатического контроля [716, 717]. Поэтому полученный в эксперименте результат является объяснимым. С точки зрения безопасности содержание меди в рыбе было мало (0,34 мг/кг сырой массы для окуня и 0,15 мг/кг для плотвы) по сравнению с действующими в ряде стран нормативами в 10–70 мг/кг рыбопродуктов [84].

Никель заслуживает отдельного внимания, поскольку он оказался единственным элементом, концентрации которого существенно и статистически значимо увеличились при солении обоих видов рыбы. Ni интересен тем, что его происхождение в рыбе в данном случае известно: он является поллютантом ЮУВ, из которого бралась рыба для эксперимента. Ранее нами было показано, что Ni поступает в этот водоём двумя путями: 1) в составе почвенных частиц, где он находится в ассоциации с Co; 2) в составе зол уноса дымовых выбросов Южноуральской ГРЭС, где он находится в ассоциации с Fe и Pb [228, 326]. Несмотря на низкие концентрации в воде (0,002–0,015 мг/л при среднем значении 0,0037 мг/л), в донных отложениях накоплены значительные объёмы Ni – в среднем 70,9 мг/кг сух. вещ-ва, что в 2–9 раз больше, чем в 6 других водохранилищах Челябинской области, за исключением наиболее техногенно загрязнённого Магнитогорского водохранилища (90,0 мг/кг сух. вещ-ва) [226].

В нашем эксперименте концентрации Ni в мышечной ткани свежей рыбы в расчёте на сырой вес составили: 0,48 мг/кг для окуня и 0,46 мг/кг для плотвы. Эти значения не являются высокими: они близки к таковым для рыб из других внутренних водоёмов Евразии. Например, в водоёмах Словакии концентрации Ni в мышцах окуня и плотвы варьировали от 0,07 до 0,59 мг/кг [411, 692], в водоёмах Дальнего Востока (оз. Байкал и Братское водохранилище) – от 0,10 до 0,26 мг/кг

[569], в трёх изученных нами уральских водохранилищах – от 0,02 до 0,37 мг/кг [77, 78]. Однако это не означает, что содержание Ni в других тканях столь же низко. Имеются данные как лабораторных экспериментов, так и полевых исследований о накоплении этого элемента в органах рыб, которое снижается в ряду: почка > печень > жабры > мышцы [451, 626]. Вероятно, из этих органов, а возможно, также из кожи и чешуи Ni перешёл в мясо рыбы при солении.

С теоретической точки зрения именно такая возможность увеличения экологического токсиканта в мышечной ткани рыбы в результате кулинарной обработки наиболее интересна. С точки же зрения безопасности обнаруженные концентрации, вероятно, не являются вредными для здоровья человека при употреблении рыбы в пищу. До исключения Ni из списка нормируемых тяжёлых металлов с введением в 1986 г. СанПиН 42-123-4089-86, в СССР и странах-членах СЭВ норматив на содержание Ni в рыбопродуктах составлял 0,5 мг/кг [544]. В настоящее время содержание Ni в рыбе и морепродуктах не нормируется ни в России [308], ни в Евросоюзе [467], ни в США [505].

Кадмий. В отношении данного элемента полученные данные являются наиболее важными. Во-первых, концентрации этого токсичного элемента даже в сырой рыбе превышали нормативы. Во-вторых, при солении они остались высокими в мясе плотвы, а в мясе окуня увеличились в 4–6 раз. В-третьих, у обоих видов рыбы концентрации Cd снизились при варке. Все эти результаты указывают на то, что исследуемой рыбой были накоплены значительные количества Cd. К сожалению, в отличие от Ni, точные источники поступления этого элемента в водоём и рыбу пока остаются неизвестными, поскольку и вода, и донные отложения, и золы уноса ГРЭС содержат кадмий в минимальных количествах [326]. Тем не менее факт увеличения Cd у хищного вида – окуня – представляется закономерным исходя из способности данного элемента накапливаться в цепях питания и аккумулироваться в органах и тканях рыб (печень, почки, жабры) [633, 718].

Другие элементы. Из наиболее токсичных изученных элементов слабо проявил себя Pb. Как уже указывалось выше, данный элемент входит в паттерн

поллютантов ЮУВ, однако, в отличие от Ni, не накапливался в рыбе. При солении и варке содержание Pb в мясе немного снижалось, в 1 случае – статистически значимо. Концентрация Co при солении увеличивалась даже больше чем Ni, но только у плотвы. Вероятнее всего, Co является в водоёме ксенобиотиком естественного (почвенного) происхождения и переходит в мясо из других органов и тканей плотвы аналогично Ni, а различия с окунем обусловлены иным характером питания. Микроэлемент Mn снижался при солении обоих видов рыбы и немного увеличивался при варке. Микроэлемент Zn не показал значимых изменений у окуня, но обнаружил сразу 3 у плотвы, причём разнонаправленные: уменьшение при солении и рост при варке.

Обработки. В целом, применительно к непотрошёной рыбе соление показало себя потенциально опасной кулинарной обработкой, способной приводить к увеличению концентрации экотоксикантов в мышечной ткани (Ni, Cd, Co). Таким образом, наиболее эффективный кулинарный рецепт снижения в рыбе ртути [132] оказался непригодным в отношении других элементов. Напротив, варка рыбы приводила к снижению концентрации в мясе токсичных элементов (Cd, Pb) и экотоксикантов (Ni, Co), а также к незначительному увеличению содержания таких микроэлементов, как Zn и Mn. Другие исследователи наблюдали при варке как разнонаправленные изменения концентрации разных металлов у разных видов рыбы [612], так и полное отсутствие каких-либо существенных изменений [537].

Таким образом, можно заключить, что результаты нашего исследования согласуются с аналогичными работами в России и в мире, а имевшая место специфика может быть связана как с методологическими особенностями проведения исследований, так и с местной региональной спецификой территорий и акваторий Урала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы

1. На основании анализа химического состава и качества воды 54 озёр, 29 рек и 13 водохранилищ и прудов Урала дана классификация воды по химическому составу, определены частоты превышения ПДК для рыбохозяйственных водоёмов. С применением диаграмм Пайпера и кластерных тепловых карт показано, что:

– наиболее неоднородная и проблемная ситуация наблюдается на уральских озёрах, где отмечаются превышения ПДК_{ВР} по рН, главным ионам, содержанию кислорода, катиону аммония, нитратам, фосфатам, фтору, барию и стронцию;

– для рек характерен более однородный химический состав воды и более высокое её качество, за исключением: нитритов, терригенных элементов, связанных с выветриванием уральских горных пород – Li, Ni, Co, а также элементов автотранспортного паттерна поллютантов – Zn, Cd, Pb;

– наиболее благополучная для рыбоводной деятельности ситуация отмечается на водохранилищах и в прудах. Характерным для искусственных водоёмов загрязнителем является органическое вещество (БПК₅) и связанные с ним микроэлементы – Zn, Mn, Fe, Cu.

2. В ходе биотестирования 5 водохранилищ Челябинской области по реакции хемотаксиса парамеций установлено, что токсичные свойства воды наблюдались в водохранилищах-охладителях ГРЭС – Троицком (индекс токсичности $T = 0,63$) и Южноуральском (0,39), – что статистически значимо превышало значения для Аргазинского (-0,02), Шершнёвского (0,09) и Магнитогорского (0,14) водохранилищ.

3. По результатам анализа донных отложений в 9 озёрах, 14 реках и 10 искусственных водоёмах установлено, что:

– содержание элементов в донных отложениях подчинялось закономерности: $Fe > Mn > Zn > Ni > Pb > Cu > Co > Cd$, что за исключением Pb, соответствует положению их кларков для верхней части континентальной коры;

– существует тенденция к большему накоплению металлов в донных отложениях озёр, промежуточному – в реках, минимальному – в водохранилищах и прудах ($p = 0,072$);

– распределение концентраций металлов в водоёмах было полимодальным, что позволило разделить смесь распределений с получением границ для экологического нормирования;

– применение многомерных статистических техник и пространственной интерполяции позволяет выявлять парагенетические ассоциации элементов преимущественно техногенного или естественного происхождения. В уральских водоёмах наиболее распространена ассоциация Ni–Co–Cu(–Cr), маркирующая естественную терригенную составляющую донных отложений. Техногенными являются автотранспортная ассоциация Pb–Cd–Zn и специфические паттерны загрязнения конкретных предприятий: Fe–Pb–Cu(–Zn) – Карабашского медеплавильного комбината, Pb–Fe–Ni – Южноуральской ГРЭС, Mn–Fe–Pb – Троицкой ГРЭС и др.

4. В 45 выборках рыбы из 16 уральских водоёмов определено содержание 8 тяжёлых металлов в мышечной и костной тканях. Максимальные концентрации Cd в мышечной ткани отмечены у плотвы водохранилища-охладителя Южноуральской ГРЭС (0,35 мг/кг сырого веса), Pb – у леща Аргазинского водохранилища, находящегося в зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината (3,35 мг/кг сырого веса). Установлена положительная корреляция между концентрацией Pb в воде и в мышечной ткани рыб ($r_s = 0,61$ для плотвы и $r_s = 0,62$ для окуня) и отрицательная для Fe (-0,72 и -0,62) и Cu (-0,66 и -0,63) в воде и костной ткани. В мышечной ткани рыб превышения нормативов для рыбы и рыбопродуктов наблюдались: по Cd – в 4,4% случаев, по Pb – в 4,4% случаев, по Cd и Pb суммарно – в 8,9% случаев (95% ДИ от 3,1 по 19,8%). Для костной ткани

частоты превышений составили: по Cd – 35,6%, по Pb – также 35,6%, по Cd и Pb суммарно – 57,8% (95% ДИ от 43,2 по 71,4%).

5. На основе данных о содержании тяжёлых металлов в органах и тканях рыб предложены две техники оценки экологического состояния водоёмов и его особенностей. Необъяснённая дисперсия комплекса показателей, выделяемая рядом многомерных статистических техник (RDA, CATPCA), указывает на показатели, не подчиняющиеся общим закономерностям варьирования, которые часто являются поллютантами водоёмов и/или элементами-ксенобиотиками для рыб. В рамках методологии корреляционной адаптометрии разработана техника сравнения популяций по весу корреляционного графа и средней абсолютной корреляции (САК) с использованием ресэмплинг-техники складного ножа. Показано, что минимальные адаптационные траты популяции на поддержание микроэлементного гомеостаза отмечаются в популяциях плотвы и окуня контрольных водоёмов, высокие – в водохранилищах вблизи металлургических предприятий, максимальные – в озере с высокой естественной минерализацией воды.

6. В 6 водохранилищах и 3 озёрах определены паразитарные заболевания рыбы и оценен уровень токсических и генотоксических эффектов в эритроцитах периферической крови. Установлено, что основными паразитарными заболеваниями плотвы и окуня являются диплостомоз и тетракотилёз. Уровень эритроцитозитов с микроядрами в популяциях плотвы варьировал от 4,6 до 23,6‰, леща – от 2,0 до 13,2‰ и не всегда соответствовал уровням техногенной нагрузки на водоём. Минимальная цитогенетическая нестабильность отмечена в популяциях рыб Верхнеуральского водохранилища, максимальная – в озёрах Чебаркульской группы (Б. Кисегач, Б. Сунукуль). С применением многомерных методов показано, что общие причины могут лежать в основе феноменов инвагинация ядра и амитоза, а также смещения ядра и его пикноза.

7. В ходе 30-дневного научно-производственного опыта на карпах тепловодного садкового хозяйства изучено влияние кормовых микродобавок серы кормовой, искусственного сорбента «Полисорб ВП» и естественного сорбента белой глины на размерно-весовые показатели рыб, содержание тяжёлых металлов и питательную ценность. Установлено, что в результате применения сорбентов статистически значимо увеличивались длина и масса тела, в мышечной ткани не накапливался техногенный Ni, а в костной ткани увеличивалась концентрация микроэлементов – Mn, Fe, Zn. Добавка серы не оказывала положительного эффекта. Применение микродобавок не сказалось на питательной ценности карпа.

8. В эксперименте с солением и варкой рыбы из водохранилища-охладителя ГРЭС изучено влияние кулинарных обработок на содержание металлов в тканях. Соление рыбы увеличивало содержание в мышечной ткани Ni, Cd у окуня и Ni, Co у плотвы. Варка рыбы снижала содержание Cd на 21,2-100% у окуня и на 100% у плотвы, снижала содержание Pb у плотвы на 37,5-46,9% и Co у плотвы на 24-26,7%. Максимальный и статистически значимый эффект снижения токсикантов в мышечной ткани отмечался в вариантах варки без соли ($p = 0,031 - 0,019$).

Практические предложения

1. Для оценки экологического состояния водоёмов, выявления загрязнителей преимущественно антропогенной или естественной природы и их паттернов рекомендуется использовать многомерные техники анализа данных:

– многомерный анализ содержания тяжёлых металлов в донных отложениях позволяет обнаруживать и интерпретировать парагенетические ассоциации элементов;

– многомерный анализ показателей химического состава воды или тканей рыбы с набором инструментальных показателей-регрессоров позволяет по высокой доле необъяснённой дисперсии обнаруживать не зависящие от

регрессоров показатели, варьирующие в результате других причин, часто – антропогенных (техногенных).

Полученная информация может быть использована для выявления приоритетных загрязнителей водоёмов и принятия управленческих решений без привлечения контрольных объектов и в отсутствие разработанных нормативов (ПДК и аналоги).

2. Внесение природных и искусственных сорбентов в корма для выращиваемых в аквакультуре рыб рекомендуется не только для увеличения размерно-весовых показателей, но и для коррекции содержания в тканях микроэлементов и тяжёлых металлов.

3. Для снижения концентрации в мышечной ткани рыб токсичных тяжёлых металлов, включая кадмий и свинец, рекомендуется использовать варку рыбы без соли.

4. Разработаны Методические рекомендации по оценке экологического состояния водохранилищ тепловых электростанций и ведению в них рыбного хозяйства, одобренные учёным советом ГНУ ВНИИВСГЭ и секцией «Ветеринарная санитария, гигиена и экологии» отделения ветеринарной медицины РАСХН (протокол 8/6 от 24.10.2005 г.).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

95% ДИ – 95%-ный доверительный интервал

ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия

БПК – биохимическое потребление кислорода

ВКГ – вес корреляционного графа

ДИ – доверительный интервал

ДО – донные отложения

КА – корреляционная адаптометрия

КЭФ – капиллярный электрофорез

ММК – Магнитогорский металлургический комбинат

МЯ – микроядра

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПДК_{ВР} – предельно допустимая концентрация водоёмов рыбохозяйственного использования

РДА – рандомизационный дисперсионный анализ

РФА-СИ – рентгенофлуоресцентный анализ на пучках синхротронного излучения

САК – средняя абсолютная корреляция

ТМ – тяжёлые металлы

ХПК – химическое потребление кислорода

САТРСА – Categorical Principal component analysis – категориальный анализ главных компонент

РСА – Principal component analysis – анализ главных компонент

RDA – Redundancy analysis – анализ избыточности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов, В. А. Гидробиологический мониторинг пресноводных экосистем и пути его совершенствования / В. А. Абакумов, Л. М. Сущеня // Экологические модификации и критерии экологического нормирования : Тр. междунар. симп. – Л. : Гидрометеиздат, 1991. – С. 41–51.
2. Абдрахманов, Р. Ф. Геоэкологические проблемы Зауралья и некоторые пути их решения / Р. Ф. Абдрахманов, Б. Н. Батанов, Р. М. Ахметов // Вестник БГАУ. – 2014. – Т. 30, № 2. – С. 101–106.
3. Абдрахманов, Р. Ф. Подземные воды как показатель экологической ситуации горнорудных районов Южного Урала / Р. Ф. Абдрахманов. С. П. Носарева // Вода: химия и экология. – 2012. – № 2. – С. 3–10.
4. Абрамова, А. А. Сравнительный анализ методов борьбы с эвтрофикацией водоемов / А. А. Абрамова, Г. М. Шакирова, О. В. Жариков // Химия. Экология. Урбанистика. – 2018. – Т. 2018. – С. 16–20.
5. Абрамова, Т. Н. Разработать мероприятия по улучшению качества воды Южноуральского водохранилища и устранению помех в водоснабжении / Т. Н. Абрамова, Г. В. Танаева, Л. Ф. Валиева, М. В. Рыбаева, З. З. Асадулина // Отчет о НИР. Челябинск : ЮУФ РосНИИВХ, 1992. – 98 с.
6. Аганов, Д. С. Роль цитокиновой системы RANKL/RANK/OPG в регуляции минерального обмена костной ткани / Д. С. Аганов, В. В. Тыренко, Е. Н. Цыган [и др.] // Гены & Клетки. – 2014. – Т. IX, № 4. – С. 50–52.
7. Ажипа, Я. И. Экологические аспекты загрязнения окружающей среды нитритами и нитратами / Я. И. Ажипа, В. П. Реутова, П. П. Каюшин // Физиология человека. – 1990. – Т. 16, № 3. – С. 131–145.
8. Аквакультура России Текст : электронный. – 2021. – URL: <http://aquacultura.org/aquacultura/uralskiy-fo/tovarnaya-akvakultura>.
9. Алабастер, Дж. Критерии качества воды для пресноводных рыб / Дж. Алабастер, Р. Ллойд. – М.: Легкая и пищ. пром-ть, 1984. – 344 с.

10. Алёкин О. А. К вопросу о химической классификации природных вод / О. А. Алёкин // Вопросы гидрохимии. – Тр. НИУ ГУГМС, 1948. – Сер. 4, Вып. 32. – С. 25–39.
11. Алёкин, О. А. Руководство по химическому анализу вод суши / О. А. Алёкин, А. Д. Семенов, Б. А. Скопинцев. – Л. : Гидрометеиздат, 1989. – 351 с.
12. Аликберова, Л. Ю. Кобальт / Л. Ю. Аликберова. – Текст : электронный // Большая российская энциклопедия. – 2004. – URL: <https://bigenc.ru/chemistry/text/2075823>.
13. Андреев, В. В. Обмен натрия и калия у рыб при высокой концентрации ионов в воде / В. В. Андреев, Р. А. Гулиев // Вестник АГТУ. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 43–48.
14. Андреева М. А. Озера Среднего и Южного Урала (Гидрологический режим и влияние на него атмосферной циркуляции) / М. А. Андреева. – Челябинск : Юж.-Урал. кн. изд-во, 1973. – 272 с.
15. Андреева, М. А. Реки Челябинской области : Учебное пособие по спецкурсу / М. А. Андреева, В. Б. Калишев. – Челябинск : ЧГПИ, 1991. – 104 с.
16. Андреюк, Г. И. О биологии паразитирующих в глазах у рыб личинок рода *Diplostomum* Тюменской и Челябинской областей / Г. И. Андреюк, Д. А. Размашкин // Шестое Всесоюз. совещ. по болезням и паразитам рыб : Тез. докл. – М., 1974. – С. 10–13.
17. Антипанова, Н. А. Комплексная оценка антропогенного загрязнения объектов городской среды крупного промышленного центра черной металлургии / Н. А. Антипанова // Экология промышленного производства. – 2007. – № 1. – С. 25–27.
18. Антипанова, Н. А. Санитарная оценка водных объектов г. Магнитогорска / Н. А. Антипанова, В. С. Кошкина, К. Н. Тахтина, Д. А. Заложков // Социально-гигиенический мониторинг: вчера, сегодня, завтра. – Челябинск : ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Челябинской области», Территориальное управление Роспотребнадзора по Челябинской области, 2006. – С. 142–146.

19. Аракелян, Ф. Р. Bentonитовая глина как полноценный заменитель минеральных солей в рационе цыплят / Ф. Р. Аракелян, Р. Г. Камалян // Труды Ереван. зоовет. ин-та, 1985. – Т. 57. – С. 46–51.
20. Арсентьева, Н. Ю. Качество воды и микробиологическая характеристика водохранилища Троицкой ГРЭС / Н. Ю. Арсентьева, Д. Ю. Нохрин // Вода: химия и экология. – 2010. – № 7. – С. 22–28.
21. Атлас текстур и структур осадочных горных пород. Часть 2: Карбонатные породы / ред. А. В. Хабаков. – М. : Недра, 1968. – 700 с.
22. Ахметов, Р. М. Литий в геотехносфере Южного Урала / Р. М. Ахметов // Геологический сборник № 8. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2009. – С. 248–252.
23. Бакиров, А.Г. Никеленосные коры выветривания Урала и их классификация / А.Г. Бакиров // Известия Томского политехнического инст-та. – 1969. – Т. 166. – С. 24–28.
24. Бакшеев, В. Н. Сапропель, его добыча и использование в животноводстве / В. Н. Бакшеев, В. З. Ямов, М. И. Сорокин. – Новосибирск : ГУП РПО СО РАСХН, 2000. – 144 с.
25. Барышев, В. Б. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения / В. Б. Барышев, Ю. П. Колмогоров, Г.Н. Кулипанов // Журнал аналит. химии. – 1986. – Т. 41, № 3. –С. 389–401.
26. Бескровная, Н. И. Использование природных цеолитов в составе комбикормов при выращивании карпа на теплых водах / Н. И. Бескровная, Ю. А. Желтов // Тез. докл. Междунар. науч. конф., Киев, 23 ноября 1994 г. – Киев, 1994. – Ч. 1. – С. 167.
27. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине : матер. VIII Всесоюз. конф. 24 – 27 мая 1978 г. – Ивано–Франковск, 1978. – 192 с.
28. Бледнов, В. А. Bentonитовый комплекс в рационах коров (эффективность использования в условиях Хакасии) / В. А. Бледнов // Молочное и мясное скотоводство. – 1988. – № 5. – С. 20–21.

29. Богачев, А. И. Значение рыбохозяйственного комплекса в обеспечении продовольственной безопасности России / А. И. Богачев // Вестник Марийского гос. ун-та ; сер. «Сельскохозяйственные науки. Экономические науки». – 2018. – Т. 4, № 1. – С. 47–54.
30. Богданов В. Д. Рыбы Среднего Урала. Справочник-определитель / В. Д. Богданов, В. Н. Большаков, О. А. Госькова. – Екатеринбург : Сократ, 2006. – 208 с.
31. Богданов, В. Д. Биоразнообразие гидробионтов и оценка качества воды рек восточного склона Полярного Урала / В. Д. Богданов // Биоразнообразие сообществ морских и пресноводных экосистем России : матер. 6-ой Всеросс. школы по морской биологии. – Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН; Южный научный центр РАН, 2007. – С. 35–38.
32. Бойко Е. Г. Влияние некоторых экологических факторов на рост и функционирование гипергалинного рачка *Artemia* / Е. Г. Бойко // Современные проблемы гидроэкологии : тез. докл. 4-й Междунар. науч. конф., посвящ. памяти проф. Г.Г. Винберга. 11–15 октября 2010 г. Россия, Санкт-Петербург. – Санкт-Петербург, С. 27.
33. Болдырев, А. А. Роль Na/K-насоса в возбудимых тканях (обзор) / А. А. Болдырев // Journal of Siberian Federal University. Biology. – 2008. – V. 1, № 3. – P. 206–225/
34. Бреховских, В. Ф. Тяжелые металлы в донных отложениях Верхней и Нижней Волги / В. Ф. Бреховских, З. В. Волкова, Д. Н. Катунин, В. Д. Казмирук, Т. Н. Казмирук, В. Д. Островская // Водные ресурсы. – 2002. – Т. 29, № 5. – С. 587–595.
35. Будько, Д. Ф. Оценка накопления тяжелых металлов в системе планктонных биофильтраторов / Д. Ф. Будько, Д. М. Мартынова // Океанология – 2019, – Т. 59, № 1. – С. 33–44. – DOI: 10.31857/S 0030-15745933-44.
36. Букин, С. В. М Микробные сообщества донных отложений озера Байкал в зоне выхода углеводородных газов на поднятии Посольская банка и их

роль в деструкции органического вещества : дис. ... канд. биол. наук : 03.02.08 / Букин Сергей Викторович. – Иркутск, 2017. – 119 с.

37. Булгаков, Н. Г. Индикация состояния природных экосистем и нормирование факторов окружающей среды. Обзор существующих подходов / Н. Г. Булгаков // Усп. соврем. биол. – 2002. – Т. 122, № 2. – С.115-135.

38. Булгаков, Н. Г. Региональный экологический контроль на основе биотических и абиотических данных мониторинга / Н. Г. Булгаков, А. П. Левич, В. Н. Максимов // Экологический мониторинг. Часть 5 : учеб. пособие под ред. проф. Д. Б. Гелашвили. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 2003. – С. 93–259.

39. Быкова, О. А. Влияние сапропеля и сапроверма «Энергия Еткуля» на молочную продуктивность и состав молока коров // О. А. Быкова // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2017. – № 2. – С. 2.

40. Валиев, В. С. Метод комплексной оценки загрязненности донных отложений / В. С. Валиев, Д. В. Иванов, Р. Р. Шагидуллин // Тр. Карельского научного центра РАН. – 2019. – № 9. – С. 51–59. – DOI: 10.17076/lim1122.

41. Ванюков, А. В. Медь / А. В. Ванюков, И. Ф. Грибовская – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – Режим доступа: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/074/916.htm>.

42. Ванюков, А. В. Никель / А. В. Ванюков, И. Ф. Грибовская – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – Режим доступа: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/081/698.htm>.

43. Васильев, А. А. Влияние рыбоводных процессов на гидрохимические и микробиологические показатели воды / А. А. Васильев, И. В. Поддубная, О. А. Гуркина // Рыбоводство и рыбное хозяйство. – 2019. – Т. 162, № 7. – С. 22–29.

44. Васильев, А. А. Высокоэффективные комбикорма – основа повышения рыбопродуктивности / А. А. Васильев, П. А. Грищенко, А. А. Карасев,

Т. В. Косарева; под ред. А.А. Васильева. – Саратов : ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ, 2020. – 240 с.

45. Васильев, А. А. Эффективность йодированных кормов, используемых в кормлении рыбы / А. А. Васильев, О. Е. Вилутис, И. В. Поддубная // Уральский научный вестник. – 2014. – № 26. – С. 10.

46. Виноградов, А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах / А. П. Виноградов. – М. : Изд. АН СССР, 1950. – 276 с.

47. Водохранилища Российской Федерации: современные экологические проблемы, состояние, управление : сб. матер. Всеросс. научно-практич. конф., г. Сочи, 23–29 сент. 2019 г. – Новочеркасск : Лик, 2019. – 500 с.

48. Вопросы водной токсикологии (раздел «Влияние металлов») – Москва: Наука, 1970. – С. 186–213.

49. Воробейчик, Е. Л. Экологическое нормирование техногенных загрязнений / Е. Л. Воробейчик, О. Ф. Садыков, М. Г. Фарафонов. – Екатеринбург : Наука, 1994. – 280 с.

50. Воронков, П. П. Гидрохимия местного стока Европейской территории СССР / П. П. Воронков. – Л. : Гидрометеиздат, 1970. – 187 с.

51. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп : Справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская; под ред. В.А. Филова. – Л. : Химия, 1988. – 512 с.

52. Гаврилкина, С. В. Бенз(а)пирен в озерах Южного Урала / С. В. Гаврилкина, А. В. Уржумова, А. В. Дьяченко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 25–33.

53. Гаврилкина, С. В. Динамика массообмена тяжелых металлов в ландшафтно-геохимических условиях Южного Урала / С. В. Гаврилкина // Вода: химия и экология. – 2018. – № 4–6. – С. 12–18.

54. Гафин, М. М. Растворимость кислорода в воде / М. М. Гафин // Наука в современных условиях: от идеи до внедрения. 2014. № 1. С.76–87.

55. Гертман, А. М. Сравнительная эффективность способов коррекции показателей минерального и белкового обменов у свиней в условиях

биогеохимической провинции Южного Урала / А. М. Гертман, Т. С. Самсонова // Вестник Алтайского гос. аграр. ун-та. – 2020. – Т. 186, № 4. – С. 62–72.

56. Гневашев, М. Г. Статистические методы оценки состояния водных объектов по комплексу экосистемных показателей для целей водоохраны на примере водных объектов Среднего Урала : дис. ... канд. геогр. наук : 11.00.11 / Гневашев Михаил Георгиевич. – Екатеринбург, 2000. – 138 с.

57. Годовиков, А. А. Минералогия / А. А. Годовиков. – М. : Недра, 1983. – 647 с.

58. Головина, Н. А. Эколого-фаунистический анализ паразитов рыб Белгородского и Старооскольского водохранилищ / Н. А. Головина, Н. Н. Романова, П. П. Головин // Науч. ведомости Белгородского госуд. Ун-та. Серия : Естеств. науки. – 2017. – Т. 260, № 11. – С. 51–64.

59. Горбань, А. Н. Эффект группового стресса и корреляционная адаптометрия – Текст : электронный / А. Н. Горбань, Е. В. Смирнова (Петушкова). – 2018. Режим доступа: <http://adaptometry.narod.ru/Index.htm>

60. Горбань, А. Н. Групповой стресс: динамика корреляций при адаптации и организация систем экологических факторов / А. Н. Горбань, Е. В. Смирнова, Е. П. Чеусова. – Красноярск : Вычислительный центр СО РАН, 1997. Рукопись деп. в ВИНТИ 17.07.97, № 2434В97. – 54 с.

61. Горбань, А. Н. Динамика корреляций между физиологическими параметрами при адаптации и эколого-эволюционный принцип полифакториальности / А. Н. Горбань, В. Т. Манчук, Е. В. Петушкова // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – Л. : Гидрометеиздат, 1987. – Т.10. – С.187–198.

62. ГОСТ 1368–2003 Рыба. Длина и масса – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200035131>.

63. ГОСТ 18164–72 Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и

нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200012556>.

64. ГОСТ 27065–86 Качество вод. Термины и определения – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200009522>.

65. ГОСТ 31868–2012 Вода. Методы определения цветности (ISO 7887:2011, NEQ). – М. : Стандартиформ, 2007. – 8 с.

66. ГОСТ 31869–2012 Вода. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200097408>.

67. ГОСТ 31957–2012 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов (ISO 9963-1:1994, MOD) (ISO 9963-2:1994, MOD) – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200096960>.

68. ГОСТ 7636–85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200022224>.

69. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии методом – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200012564>

70. ГОСТ Р 52769–2007 Вода. Методы определения цветности – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200057482>.

71. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов Российской Федерации в 2017 году». – Текст : электронный. – 2021. – Режим доступа: <https://water-rf.ru/water/gosdoc/525.html>

72. Грибенюк, В. М. Применение горных пород в производстве строительных материалов [Электронное текстовое издание] / В. М. Грибенюк. – Екатеринбург : Ин-т материаловедения и металлургии, 2011. – 54 с.

73. Грибовский, Г. П. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза / Г. П. Грибовский, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Плохих // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы : Труды биогеохимической лаборатории. – Т. 24. – М.: Наука, 2003. – С.174–187.

74. Грибовский, Г. П. Ветеринарно-санитарная оценка основных загрязнителей среды на Южном Урале / Г. П. Грибовский. – Челябинск: УФ ВНИИВСНЭ, 1996. – 224 с.

75. Грибовский, Ю. Г. Научное обоснование комплекса мероприятий по снижению отрицательного влияния никеля на организм домашних животных и санитарное качество продуктов животноводства в природно-техногенных провинциях Урала : дис. ... докт. вет. наук : 16.00.04 / Грибовский Юрий Геннадьевич. – Троицк, 2000. – 344 с.

76. Григорьев, Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н. А. Григорьев. – Екатеринбург : Уральское отделение РАН, 2009. – 383 стр.

77. Давыдова, Н. А. Металлы в рыбе реки Миасс / Н. А. Давыдова, Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2012. – Т. 8, № 2. – С. 71–75.

78. Давыдова, Н. А. Особенности микроэлементного состава рыбы Магнитогорского водохранилища / Н. А. Давыдова, Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2009. – № 2. – С. 67–72.

79. Давыдова, Н. А. Оценка качества подземных вод г. Челябинска для целей орошения / Н. А. Давыдова, Д. Ю. Нохрин, М. Ю. Балашов / В сб. : Актуальные вопросы садоводства и картофелеводства : Сб. трудов 3-й Междунар. дист. научно-практич. конф. (Челябинск, 02–16 марта 2020 г.) / сост. Н. В. Глаз,

А. А. Васильев. Екатеринбург : Изд-во ФГБНУ УрФАНИЦ УрО РАН, 2020. С. 258–266. – DOI: 10.5281/zenodo.4434154.

80. Давыдова, Н. А. Экогеохимическое исследование озер Маян и Куракли-Маян (Челябинская область) / Н. А. Давыдова, Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, А. Н. Торчицкий // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. – 2018. – № 4. – С. 225–230. – DOI: 10.17238/issn2072-6023.2018.4.225.

81. Даминов, Р. В. Фармакотоксикологическая характеристика Полисорба ВП и его применение в ветеринарной практике : дис. канд. вет. наук : 06.00.04 / Даминов Равиль Рамилевич. – Троицк, 2002. – 166 с.

82. Даувальтер, В. А. Геоэкология донных отложений озёр / В. А. Даувальтер. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2012. – 242 с.

83. Даувальтер, В. А. Гидроэкология озёр Мурманской области. Часть 2. Гидрохимия водоёмов / В. А. Даувальтер, Н. А. Кашулин. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2014. – 222 с.

84. Дворянинова, О. П. Роль технического регулирования рыбной отрасли в управлении качеством продукции / О. П. Дворянинова, А. В. Соколов, А. В. Алехина // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности. АПК-продукты здорового питания. – 2017. – № 1. – С. 14–22.

85. Дерхо, М. А. Ветеринарно-санитарные и экологические особенности плотвы из биотопов Аргазинского водохранилища / М. А. Дерхо, Р. И. Бастанов // АПК России. – 2021. – Т. 28, № 4. – С. 517–522.

86. Дерягин, В. В. Концентрации тяжелых металлов в донных отложениях озер как показатель естественного геохимического фона / В. В. Дерягин, В. Н. Удачин // Проблемы экологии и экологического образования Челябинской области: Матер. конф. – Челябинск: ЧГПУ, 2001. – С. 56–59.

87. Дерягин, В. В. Радионуклиды в основных компонентах и приозерных почвах экосистемы озера малые кирпичики (ВУРС) / В. В. Дерягин, С. Г. Левина, А. В. Аклеев, А. А. Сутягин // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2021. – Т. 61, № 2. – С. 197–205.

88. Дерягин, В. В. Система самоочищения Аргазинского водохранилища / В. В. Дерягин, А. В. Немцева // Географическое пространство: сбалансированное развитие природы и общества : матер. Междунар. научно-практич. конф. – Челябинское региональное отделение Русского географического общества, Министерство экологии Челябинской области, ФГБОУ ВО «ЮУГГПУ», 2019. – С. 144–149.

89. Джикидзе, Д. С. Бентонитовые глины как минеральная подкормка в рационе свиней / Д. С. Джикидзе, И. И. Хуцишвили // Вопросы кормления сельскохозяйственных животных и технология производства кормов. – Тбилиси : Груз. с.-х. ин-т, Груз. зоотехн.-вет. учеб.-исслед. ин-т, 1983. – С. 43–46.

90. Дзагуров, Б. А. Ценная кормовая добавка / Б. А. Дзагуров // Свиноводство. – 1978. – № 11. – С. 16–17.

91. Донник, И. М. Патоморфологическое состояние рыб, выращенных на сбросных водах электростанции / И. М. Донник, Ж. А. Проккоева // Аграрный вестник Урала. – 2013. – № 9. – С. 29–32.

92. Донник, И. М. Применение сорбентов крупному рогатому скоту при техногенном загрязнении / И. М. Донник, И. А. Шкуратова, Н. А. Верещак, А. Д. Шушарин // Ветеринария. – 2007. – № 9. – С. 5–9.

93. Донник, И. М. Профилактические мероприятия для коррекции содержания экотоксикантов у животных с повышенным их содержанием / И. М. Донник, И. А. Шкуратова, А. С. Кривоногова // Ветеринария Кубани. – 2014. – № 1. – С. 18–20.

94. Донник, И. М. Экологические аспекты животноводства в промышленных регионах / И. М. Донник, И. А. Шкуратова, А. С. Кривоногова, А. Г. Исаева, А. А. Андрейко, Э. И. Хасина // Ветеринария Кубани. – 2010. – № 6. – С. 6–8.

95. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод / Дж. Драйвер : пер. с англ. – М. : Мир, 1985. – 440 с.

96. Дубичева, К. "Соль" для стали: для обеспечения металлургии сырьем необходима разработка месторождений марганца на Урале / К. Дубичева – Текст :

электронный // Российская газета – Экономика УРФО. – 2019. – № 32 (7790). – Режим доступа: <https://rg.ru/2019/02/13/reg-urfo/razrabotka-mestorozhdenij-marganca-na-urale-pozvolit-zamestit-import.html>.

97. Дуров, С. А. Классификация природных вод и графическое изображение их состава / С. А. Дуров // Доклады АН СССР. – 1948. – Т. 59, № 1. – С. 87–90.

98. Дуров, С. А. Методология геометрической обработки массовых гидрохимических аналитических данных / С. А. Дуров // Труды Новочеркасск. политехн. ин-та. – 1960. – Т. 98. – С. 3–26.

99. Елизарова, В. А. Интенсивность отмирания фитопланктона в Рыбинском водохранилище / В. А. Елизарова // Биология внутренних вод. – 2004. – № 3. – С. 46–51.

100. Ермаков, В. В. Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза / В. В. Ермаков // Плохих // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы : Труды биогеохимической лаборатории. – Т. 24. – М.: Наука, 2003. – С. 5–22.

101. Ермакова, С. В. Применение природных цеолитов в индустриальном рыбоводстве / С. В. Ермакова, Д. С. Аршавский // Биологические ресурсы водоемов бассейнов Балтийского моря : тез. докл. XXII науч. конф. по изучению водоемов Прибалтики. – Вильнюс, 1987. – С. 52–53.

102. Железо в воде и его действие на организм – Текст : электронный // Арамилский городской округ : Официальный сайт. – 2019. – Режим доступа: <https://www.aramilgo.ru/news/rospotrebnadzor/4825-zhelezo-v-vode-i-ego-deystvie-na-organizm.html>.

103. Жилин, И. В. Пути развития железорудной базы Челябинской области / И.В.Жилин, Н.А. Плохих // Вестник Челяб. гос. ун-та : Сер. Науки о Земле и смеж. экол. науки. – 2005. – № 1. – С. 76–80.

104. Жиров, А.И. Никель / А.И. Жиров – Текст : электронный // Большая российская энциклопедия. – 2004. – Режим доступа: <https://bigenc.ru/chemistry/text/2268050>.

105. Житенева, Л. Д. Атлас нормальных и патологически измененных клеток крови рыб / Л. Д. Житенева., Т. Г. Полтавцева, О. А. Рудницкая. – Ростов-на-Дону : Ростовское книжное изд-во, 1989. – 112 с.
106. Жукова, М. Г. Применение энтеросорбентов с целью улучшения пищевых качеств рыбы / М. Г. Жукова, М. И. Рабинович // Био. – 2005. – № 7. – С. 31–33.
107. Жукова, М. Г. Экотоксикологическая оценка водохранилища Южноуральской ГРЭС и фармакокоррекция тяжелых металлов и микроэлементов в организме рыб : дис. ... кандидата ветеринарных наук : 16.00.04 / Жукова Мария Геннадьевна. – Троицк, 2002. – 142 с.
108. Запруднова, Р.А. Ионная регуляция у пресноводных рыб при стрессе и болезнях / Р. А. Запруднова // Труды ИБВВ РАН. – 2017. – Т. 81, № 78. – С. 90–101.
109. Захаров, В. М. Биотест. Интегральная оценка здоровья экосистем и отдельных видов / В. М. Захаров, Д. М. Кларк. М. : Московское отд. Междунар. фонда «Биотест», 1993. – 68 с.
110. Захаров, С. Г. Динамическое состояние берегов Южноуральского водохранилища / С. Г. Захаров // Вестник ЧГПУ. – 2003. – Сер. 4, № 5. – С. 185–191.
111. Захаров, С. Г. Динамика экологического состояния озера Тургояк / С. Г. Захаров // Известия Русского географического общества. – 2020. – Т. 152, № 1. – С. 56–65.
112. Захидов, С. Т. Цитогенетическое изучение кроветворных клеток рыб из водоемов Норило-Пясинской водной системы (Таймыр) / С.Т. Захидов, Ю. В. Чеботарева, К. А. Савваитова, В. А. Максимов // Известия РАН. Сер. биологич. – 1996. – № 2. – С. 10–15
113. Зотов, В. В. Ветеринарно-санитарная оценка качества и безопасности рыбы в прудовых хозяйствах при проведении оздоровительных и лечебно-профилактических мероприятий : дис. ... канд. биол. наук : 06.02.05 / Зотов Валерий Валерьевич. – Москва, 2016. – 139 с.

114. Зубченко, М. И. Теория биосорбции водных животных (научные основы и практическое использование) / М. И., Зубченко, И. А. Зубченко, А. Ф. Сокольский. – Астрахань : КаспНИРХ, 2002. – 333 с.

115. Иванов, Д. В. Фациальные особенности формирования геохимического фона тяжелых металлов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища / Д. В. Иванов, В. В. Маланин // Современные проблемы водной токсикологии : Тез. докл. Всерос. конф. Борок, 2002. – С. 13–14.

116. Иванова, Н. Т. Атлас клеток крови рыб (сравнительная морфология и классификация форменных элементов крови рыб) / Н. Т. Иванова. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 184 с.

117. Иванцова, Е. А. Методы оценки загрязнений окружающей среды : учебно-метод. пособие для бакалавров и магистрантов направлений подготовки «Экология и природопользование», «Техносферная безопасность» / Е. А. Иванцова, Н. В. Герман, А.А. Тихонова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2018. – 86 с.

118. Изучить особенности экологического состояния и рыбопродукции водоёмов Южного Урала с повышенной минерализацией воды: отчет о НИР (промежуточ.) : 0579-2014-0012 / Всерос. науч.-исслед. ин-т ветеринарной санитарии, гигиены и экологии, Урал. Филиал / рук. Грибовский Ю. Г. ; исполн. : Нохрин Д. Ю., Колесник Е. А., Давыдова Н. А., Торчицкий А. Н. – Челябинск, 2017. – 40 с. – № ГР 14121150144.

119. Ильин М.Н. Аквариумное рыбоводство / М.Н. Ильин. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 400 с.

120. Ильинских, Н. Н. Микроядерный анализ и цитогенетическая нестабильность / Н. Н. Ильинских, В. В. Новицкий, Н. Н. Ванчугова, И. Н. Ильинских. – Томск : Изд-во Томск. ун-та, 1992. – 272 с.

121. Использование серы в сельском хозяйстве – Текст : электронный. Agrostory. – 2021. – URL: <https://agrostory.com/info-centre/knowledge-lab/ispolzovanie-sery-v-selskom-khozyaystve>

122. Итигилова, М. Ц. Тяжелые металлы в фито- и зоопланктоне озера Кенон (Забайкальский край) / М. Ц. Итигилова, Н. А. Ташлыкова, Е. Ю. Афонина

// Сибирский экологический журнал. – 2016. – № 6. – С. 935-942. – DOI: 10.15372/SEJ20160612.

123. Каблова, К. В. Накопление и распределение радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе "вода - донные отложения – макрофиты" озера Куяш / К. В. Каблова, В. В. Дерягин, С. Г. Левина, А. А. Сутягин // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2018. – Т. 58, № 5. – С. 517–523.

124. Казаков, П. В. Остаточные озера N-Q палеогидросети, озерные комплексы и сопутствующие им полезные ископаемые (восточный склон Южного Урала и Зауралье) / П. В. Казаков // Геология. Известия отделения наук о земле и природных ресурсов академия наук Республики Башкортостан. – 2017. – № 23. – С. 63–68.

125. Казанчев, С. Ч. Применение макро- и микроэлементов в рыбоводстве / С. Ч. Казанчев, А. Б. Хабжоков // Сб. науч. тр. Всеросс. НИИ овцеводства и козоводства. – 2016. – Т. 1, № 9. – С. 63–67.

126. Канидьев, А. Н. Эффективность добавления в комбикорм рациона форели природного цеолита (клиноктилолита) / А. Н. Канидьев, В. Г. Лабутин // ВНИИПРХ. – 1985. № 45. – С. 178–184.

127. Карта Стрельбицкого издания 1919–1921 г. Восток. – Текст : электронный. – 2021. – URL: http://www.etomesto.ru/map-karta-strelbickogo_ussr/

128. Кашковский, В. В. Болезни и паразиты рыб рыбноводных хозяйств Сибири и Урала / В. В. Кашковский, Д. А. Размашкин, Э. Г. Скрипченко. – Свердловск, 1974. – 154 с.

129. Кашковский, В. В. История паразитологических исследований рыб на Урале / В. В. Кашковский, Г. Ф. Костарев // Эколого-фаунистические исследования Сибири. – Томск : Изд-во Томск. ун-та, 1981. – С. 18–23.

130. Кизильштейн, Л. А. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л. А. Кизильштейн, И. В. Дубов, А. Л. Шпицглюз, С. Г. Парада. М.: Энергоатомиздат. 1995. – 176 с.

131. Кизильштейн, Л. А. Экогеохимия элементов-примесей в углях / Л. А. Кизильштейн. – Ростов н/Д : Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.

132. Ким И. Н. О содержании ртути в рыбной продукции (обзор литературы) / И. Н. Ким, Т. И. Штанько // Гигиена и санитария. – 2009. – № 1. – С. 38–42.
133. Китаев, А.Б. Оценка качества воды малых рек г. Перми // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов : Тр. VIII Всероссийской научно-практич. конф. с междунар. – Пермь, 2021. – С. 452–458.
134. Китаев, С. П. Экологические основы биопродуктивности озер разных природных зон : моногр. / С.П. Китаев. – М. : Наука, 1984. – 206 с.
135. Ковалевская, А. С. Перспективы развития методов оценки токсичности производственных отходов с использованием прибора серии Биотестер-2м / А. С. Ковалевская, М.И. Семенова, А. В. Смирнов // Комплексные проблемы техносферной безопасности. Научный и практический подходы к развитию реализации технологий безопасности : сб. матер. XVII Междунар. научно-практич. конф. (Воронеж, 26 марта 2021 г.). – Воронеж, 2021. – С. 51–52.
136. Ковачева, Н. П. Применение природных цеолитов в качестве кормовых добавок в рыбоводстве / Н. П. Ковачева, С. А. Митков, Н. Г. Ношев // Природные цеолиты: Тр. 4-го Болгар. совещ.-симпоз. по природным цеолитам. – София, 1986. – С. 526–531.
137. Колесник, Е.А. Характеристика ветеринарно-санитарного благополучия по гельминтозам рыб в водоемах хозяйственного значения Челябинской области / Е. А. Колесник, Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2020. – Т. 33, № 1. – С. 80–84. – DOI: 10.36871/vet.san.hyг.ecol.202001012.
138. Колтун, Е. М. Біологічна роль та застосування природних мінералів у тваринництві / Е. М. Колтун, В. І. Русин // Науковий вісник ЛНУВМБТ. – 2015. – Т. 17, № 1. – С. 66–72.
139. Комплексный доклад о состоянии окружающей природной среды Челябинской области в 1998 году. – Челябинск: Аэрокосмоэкология, 1999. – 286 с.
140. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 1996 году / Под ред. В. А. Бакунина. – Челябинск : Аэрокосмоэкология, 1997. – 302 с.

141. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2007 году / Под ред. Г. Н. Подтесова. – Миасс: Ильменский государственный заповедник, 2008. – 146 с.

142. Кононенко, С. И. Использование сапропелей в кормлении сельскохозяйственной птицы / С. И. Кононенко, Н. А. Юрина, Е. А. Максим // Сборник научных трудов СКНИИЖ. – 2016. – Т. 5. – С. 124–129.

143. Константинов, А. С. Общая гидробиология. А. С. Константинов. – М. : Высшая школа, 1986. – 472 с.

144. Корзюков, Ю. А. Болезни аквариумных рыб / Ю. А. Корзюков. – М. : Колос, 1979. – 175 с.

145. Корляков К. А. Минерализация, рН и гидробионты среднеминерализованных, высокоминерализованных и рассольных озер Курганской и Челябинской областей / К. А. Корляков, Д. П. Ивлева // Экология, природопользование и ресурсы Урала. – 2019. – № 2. – С. 10–13.

146. Корляков, К. А. Некоторые данные о высокоминерализованных озёрах, расположенных к востоку от города Челябинска, как ресурсном фонде гипергалинной фауны и флоры / К. А. Корляков, Д. Ю. Нохрин // Актуальные вопросы современного естествознания Южного Урала : материалы II Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием, 7 дек. 2016 г., Челябинск. – Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2016. – С. 177–181.

147. Корляков, К. А. Тенденции возникновения инвазионного коридора Волга–Обь / К. А. Корляков, Д. Ю. Нохрин // Вестник СМУС Челябинской области. – 2014. – № 2. – С. 19–38.

148. Корляков, К. А. Биотопическая приуроченность таксонов зообентоса к грунтам с различной долей размерных фракций / К. А. Корляков, Д. Ю. Нохрин // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 813–820.

149. Коротеева, Е. В. Трансформированная растительность в зоне аэрального загрязнения Карабашского медеплавильного комбината (Южный Урал) / Е. В. Коротеева, Е. И. Вейсберг, С. В. Гаврилкина, П. В. Чащин // Проблемы региональной экологии. – 2014. – № 6. – С. 96–103.

150. Коротеева, Е. В. Накопление тяжелых металлов в разных органах березы повислой возле Карабашского медеплавильного комбината / Е. В. Коротеева, Д. В. Весёлкин, Н. Б. Куянцева // *Агрохимия*. – 2015. – № 3. – С. 88–96.

151. Котов, Н. А. Фармококоррекция аномального содержания тяжелых металлов в трофической цепи техногенной зоны г. Миасса : автореф. дис. ... канд. вет. наук : 16.00.04 / Котов Николай Александрович. – Троицк, 2001. – 23с.

152. Кочарян, А. Г. Сезонные изменения форм нахождения тяжелых металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища / А. Г. Кочарян, Е. В. Венецианов, Н. С. Сафонова, Е. П. Серенькая // *Водные ресурсы*. – 2003. – Т. 30, № 4. – С. 443–451.

153. Кочиш, И. И. Влияние кормовой добавки мекасорб на обменные процессы в организме цыплят-бройлеров / И. И. Кочиш, Е. А. Капитонова // *Ветеринария*. – 2021. – № 2. – С. 51–56.

154. Кочиш, И. И. Цитогенетическая индикация радиоактивного загрязнения в Калужской области / И. И. Кочиш, Ц. Ц. Содбоев, М. В. Щукин // *Актуальные проблемы молодежной науки в развитии АПК : Матер. Всерос. научно-практич. конф.* – 2020. – С. 312–315.

155. Кочиш, И. И. Эффективность применения различных норм ввода адсорбента "Сапросорб" для цыплят-бройлеров / И. И. Кочиш, Е. А. Капитонова, С. Н. Коломиец // *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*. – 2021. – № 2. – С. 108–110.

156. Кравцова, А. В. Особенности многолетней динамики развития гидрохимических показателей воды Шершневского водохранилища / А. В. Кравцова, Н. И. Ходоровская, В. А. Ячменев, В. В. Баженова // *Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление*. – 2021. – № 5. – С. 8–28.

157. Красноперова, Е. А. Экологический мониторинг экотоксикантов в водной экосистеме Южного Урала (на примере реки Уй) / Е. А. Красноперова. – М. : Изд-во «Перо», 2014. – 68 с.

158. Кривоपालова, З. Ф. Экологическое состояние водохранилищ Челябинской области // З. Ф. Кривоपालова // *Проблемы экологии и*

экологического образования Челябинской области. – Челябинск, ЧГПУ, 1999. – С. 15–16.

159. Кудрявцева, О. В. Методика и практика оценки воздействия на окружающую среду. Проектная документация : учеб. пособие / О. В. Кудрявцева, Т. Н. Ледащева, В.Е. Пинаев. – М. : Экономич. факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2016. – 170 с.

160. Кузнецов, В. А. Геохимия озёрного седиментогенеза в условиях техногенного влияния / В. А. Кузнецов, А. Л. Жуховицкая, Б. В. Курзо, Б. П. Власов // Літасфера. – 1996. – № 5. – С. 161–171.

161. Кузнецов, С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность / С. И. Кузнецов. – Л. : Наука, 1970. – 440 с.

162. Куровская, Л. Я. Влияние pH водной среды на уровень заражения эктопаразитами, содержание белка и лизоцима у некоторых видов карповых рыб (Cyprinidae) / Л. Я. Куровская // Ribogospod. nauka Ukr. – 2016. – Т. 35, № . С. 88–101. – DOI: 10.15407/fsu2016.01.088.

163. Кыштымский каолин. – Текст : электронный. 2021. – URL: <http://kaolin74.ru/>

164. Лапин, А. А. Перспективы применения нанодисперсного кремнезема в рыбоводстве / А. А. Лапин, Л. К. Говоркова, Ю. В. Чугунов, В. В. Потапов, В. Н. Зеленков, А. А. Сорокина // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43, № 9. – С. 26.

165. Лебединский, Н. А. Динамика количественных изменений микроэлементов в результате действия альгицидных доз полиметаллических продуктов и цинкового кека / Н. А. Лебединский // Вопросы водной токсикологии. – М. : Наука, 1970. – С. 202–207.

166. Левина, С. Г. Современная радиоэкологическая характеристика озерных экосистем Восточно-уральского радиоактивного следа / С. Г. Левина, А. В. Аклеев. – Москва : РАДЭЖОН, 2010. – 238 с.

167. Леонова, Г. А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов / Г. А. Леонова, В. А. Бобров ; науч. ред. Г. Н. Аношин, Л. М. Кондратьева ; Рос. акад.

наук, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и минералогии им. В. С. Соболева. – Новосибирск : Академическое изд-во “Гео”, 2012. – 314 с.

168. Лепихин, А. П. К истории развития систем регламентации техногенных воздействий на водные объекты / А. П. Лепихин // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2021. – № 2. – С. 59–71.

169. Линник, В. Г. Деградация природных ландшафтов и химическое загрязнение в ближней зоне влияния Карабашского медеплавильного комбината / В. Г. Линник, В. Ю. Хорошавин, О. А. Пологрудов // Вестник Тюменского гос. ун-та. – 2013. – № 4. – С. 105–114.

170. Линник, П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 272 с.

171. Ляйман, Э. М. Болезни рыб : Практическое руководство для ветеринарных врачей / Э. М. Ляйман. – М. : Сельхозиздат, 1963. – 295 с.

172. Ляшенко, Н. В. Эффективность применения сапропеля в рационе цыплят-бройлеров / Н. В. Ляшенко, М. С. Галичева, А. В. Ярмоц, Н. А. Юрина // Science, Technology and Life : Proceedings of articles the IV Int. sci. conf. Czech Republic, Karlovy Vary. – 2017. – С. 105–112.

173. М 01-31–99 Методика выполнения измерения массовой концентрации катионов цезия, калия, натрия, лития, магния, кальция, стронция и бария в пробах природных, питьевых и сточных вод и катионов аммония в пробах сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». – СПб : ООО «Люмэкс», 1999. – 34 с.

174. М-02-902-125-2005. Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом – Текст : электронный. – Методики РЦ МАСВ – Научного парка СПбГУ, 2021. – URL: <https://researchpark.spbu.ru/methods-masv-rus>

175. Магнитогорск исключен из списка городов с наиболее загрязненным воздухом – Текст : электронный. – 74.RU, 2019. – URL: <https://74.ru/text/gorod/2019/09/05/66223450/>

176. Макарова, Г. П. Применение кремнийсодержащего препарата Набикат при выращивании карпа : автореф. дис. ... канд. вет. наук : 16.02.03 / Макарова Гульфия Петровна. – Троицк, 2020. – 22 с.

177. Максим, Е. А. Использование природных добавок в кормлении сельскохозяйственных животных / Е. А. Максим, Н. А. Юрина, С. И. Кононенко // Сб. науч. тр. ВНИИ овцеводства и козоводства. – 2016. – Т. 1, № 9. – С. 106-109.

178. Максимов, В. Н. Детерминационный анализ в экосистемах: сопряженности для биотических и абиотических компонентов / В. Н. Максимов, Н.Г. Булгаков, Г. Ф. Милованова, А. П. Левич // Изв. РАН. Сер. биол. – 2000. – №4. – С. 482–491.

179. Малахов, А. Г. Природные и техногенные никелевые провинции Урала / А. Г. Малахов, Г. П. Грибовский, Л. М. Голикова // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине : тез. докл. XI Всесоюз. конф. – Самарканд, 1990. – С. 55–57.

180. Малюга, Д.Н. О биогеохимических провинциях на Южном Урале / Д. Н. Малюга // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. XIX, № 2. – С. 257–259.

181. Мартемьянов, В. И. Физиологические механизмы регуляции водного гомеостаза у пресноводных гидробионтов при адаптации к факторам среды / В. И. Мартемьянов // Физиология и биохимия водных животных (РАН, Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина. Труды ; вып. 72(75), 2015) / [отв. ред. Г. М. Чуйко]. – Ярославль : Канцлер, 2015. – С. 99–100.

182. Масленникова, А. В. Палеоэкология и геохимия озерной седиментации голоцена Урала / А. В. Масленникова, В. Н. Удачин, В. В. Дерягин. – Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2014. – 136 с.

183. Масленникова, А. В. Реконструкция обстановок озерного седиментогенеза в позднеледниковье и голоцене Среднего Урала / А. В. Масленникова, В. Н. Удачин, Д. В. Пирогов, П. В. Хворов // Литосфера. – 2016. – № 6. – С. 166–176.

184. Маслов, А. В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных / А. В. Маслов. – Екатеринбург : Изд-во УГГУ, 2005. – 289 с.

185. Мерабишвили, М. С. Исследование и технологическая оценка бентонитов / М. С. Мерабишвили // Бентониты. – М. : Наука, 1980. – С. 155–161.

186. Месторождения железных руд в районах Урала, Сибири и Дальнего Востока – Текст : электронный // MSD.com.ua : Мастерская своего дела. – 2021. – URL: <https://msd.com.ua/ekonomika-gornoj-promyshlennosti/mestorozhdeniya-zheleznyx-rud-v-rajonax-urala-sibiri-i-dalnego-vostoka/>

187. Металлические ископаемые Урала – Текст : электронный // Уралресурс. – 2021. – URL: <https://ural-resurs.ru/info/304-metallicheskie-iskopaemye-urala>

188. Metallurgiya Urala – Текст : электронный // REGION-URAL.RU. Окно в мир новостей. – 2021. – URL: <https://region-ural.ru/promyshlennost-urala-2/promyshlennost-urala/metallurgiya-urala/>

189. Методика экспресс-оценки степеней токсического загрязнения водных проб с помощью прибора «Биотестер». – Москва, 1991. – 26 с.

190. Методические рекомендации по оценке экологического состояния водохранилищ тепловых электростанций и ведению в них рыбного хозяйства / Ю. Г. Грибовский, Д. Ю. Нохрин; утв. акад. РАСХН А. М. Смирнов. – Москва, Челябинск : ВНИИВСГЭ РАСХН, 2005. – 14 с.

191. Методические рекомендации по сбору и обработке материалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Зообентос и его продукция. – Л. : ГосНИОРХ, ЗИН АН СССР, 1983. – 51 с.

192. Методические указания по определению возбудителей гельминтозов в пресноводных рыбах № 13-4-2/1751 от 04.10.99 г. – М. : Департамент ветеринарии Минсельхозпрода России, 1999. – 8 с.

193. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах. Москва : Минсельхоз РФ, ГУ химизации, Госкомхимия МСХ РФ, ЦИНАО, 1993. – 39 с.

194. Методы оценки качества вод по гидробиологическим показателям : учебно-методич. разработка по курсу «Гидробиология»; сост. О. Ю. Деревенская. – Казань : КФУ, 2015. – 44 с.

195. Мирошниченко, С. А. Роль техногенных факторов в формировании гидрохимического режима рек бассейна р. Волим / С. А. Мирошниченко // Горное эхо. – 2020. – Т. 78, № 1. – С. 16–21.

196. Мирошниченко, С. А. Современные особенности гидрохимического режима Верхне-Зырянского водохранилища – источника технического водоснабжения калийных предприятий БКПРУ-2, 4 / С. А. Мирошниченко, А.В. Богомолов, Возняк А.А. // Горное эхо. – 2021. – Т. 82, № 1. – С. 15–24.

197. Мирошниченко, С. А. Источники формирования железа в поверхностных водах реки Камы в пределах Пермского края // С. А. Мирошниченко // Водное хозяйство России. – 2011. – № 6. – С. 69–82.

198. Митюков А. С. Сапропель и перспективы его использования в аграрном секторе экономики / А. С. Митюков, В. А. Румянцев, Л. Н. Крюков, Г. С. Ярошевич // Общество. Среда. Развитие. – 2016. – № 2. – С. 110–114.

199. Михайлова, Л. В. Разработка и апробация норматива содержания нефти в донных отложениях поверхностных водных объектов / Л. В. Михайлова, Е. А. Исаченко-Боме // Водные ресурсы. – 2012. – Т. 39, № 5. – С. 530–542.

200. Мишукова, Т. Г. Определение содержания микроэлементов в питьевых водах Оренбургской области / Т. Г. Мишукова, А. А. Осипов, И. А. Сальников // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2015. – № 10. – С. 303–307.

201. М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии – Текст : электронный. – Информационная система МЕГАНОРМ, 2021 – URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293824/4293824289.pdf>

202. Моисеенко, Т. И. Механизмы круговорота природных и антропогенно привнесенных металлов в поверхностных водах Арктического бассейна / Т. И. Моисеенко, В. А. Даувальтер, И. В. Родюшкин // Водные ресурсы. – 1998. – № 25. – С. 231–243.

203. Моисеенко, Т. И. Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения / Т. И. Моисеенко // Геохимия. – 2019, Т. 64, № 7. – С. 675–688.

204. Моисеенко, Т. И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т. И. Моисеенко, Л. П. Кудрявцева, Н. А. Гашкина. – М. : Наука, 2006. – 261 с.
205. Москвичева, М. Г. Эффект плотности культуры тест-объекта в приборном биотестировании с использованием *Paramecium caudatum* / М. Г. Москвичева, Д. Ю. Нохрин // Вестник Совета молодых учёных и специалистов Челябинской области.– 2015. – Т. 10, № 3. – С. 27–33.
206. Муравьев, А. Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А. Г. Муравьев. – 3-е изд., доп. и перераб. – СПб. : «Крисмас+», 2004. – 248 с.
207. Мустафин, Р. Ф. Роль водоемов Башкирского Зауралья и их использование в отраслях производственной сферы // Р. Ф. Абдрахманов, Б. Н. Батанов // Природообустройство. – 2016. – № 3. – С. 51–56.
208. Назарова, Е. А. Экологическая пластичность структуры ренальной ткани пресноводных и морских костистых рыб : автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.00.16 / Назарова Екатерина Александровна. – Борок, 2009. – 23 с.
209. НГОК: Новокаолиновый горно-обогатительный комбинат – Текст : электронный. – 2021. – URL: <https://kaolingok.ru/onas>
210. Неверова, О. П. Содержание тяжелых металлов в почве на территории автотранспортного предприятия / О. П. Неверова, О. А. Быкова, Д. А. Горбатенко // Молодежь и наука. – 2018. – № 7. – С. 45.
211. Никаноров, А. М. Гидрохимия: Учебник / А. М. Никаноров. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб : Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
212. Никаноров, А. М., Страдомская А.Г. Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов / А. М. Никаноров, А. Г. Страдомская // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33, № 1. – С. 71–77.
213. Никеленосные коры выветривания Урала ; ред. Н. В. Павлов. – М. : Наука, 1970. – 278 с.

214. Новиков, Ю. В. Методы исследования качества воды водоёмов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина; под ред. А. П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.

215. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных : Справочное пособие / А. П. Калашников, Н. И. Клейменов, В. Н. Баканов [и др.]. – М. : Агропромиздат, 1985. – 352 с.

216. Нохрин Д. Ю. Опыт идентификации происхождения повышенных концентраций тяжелых металлов в объектах окружающей среды (на примере почв г. Челябинска) / Д. Ю. Нохрин, Ю.Г. Грибовский // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы. – М : Наука, 2003. – С. 299–302.

217. Нохрин, Д. Ю. Влияние соления рыбы на содержание в ней тяжёлых металлов / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. – 2019. – № 2. – С. 120–122. – DOI: 10.17238/issn2072-6023.2019.2.

218. Нохрин, Д. Ю. Корреляционная адаптометрия микроэлементного состава тканей рыб уральских водоёмов в присутствии природных и техногенных стрессоров / Д. Ю. Нохрин // Образование магистров: проблемы и перспективы развития : Тез. докл. III Всеросс. научно-практич. конф. (21–27 ноября 2019 г., г. Челябинск). – Челябинск : Изд-во ЧелГУ, 2019. – С. 77–80.

219. Нохрин, Д. Ю. Гидрохимическая характеристика и качество подземных вод Сосновского района Челябинской области для целей орошения / Д. Ю. Нохрин, Н. А. Давыдова // Аграрный вестник Урала. – 2020. – Специальный выпуск «Биология и биотехнологии». С. 56–69. – DOI: 10.32417/1997-4868-2021-14-56-69.

220. Нохрин, Д. Ю. Использование необъясненной изменчивости химического состава организмов для идентификации ксенобиотиков в экологических исследованиях / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Экология. – 2011. – № 4. – С.369–375. Nokhrin, D. Yu. Using unexplained variation in the chemical composition of organisms for identification of xenobiotics in ecological

studies / D. Yu. Nokhrin, Yu. G. Gribovskii, N. A. Davydova // Russian Journal of Ecology. – 2011. – V. 42, № 5. – P. 407–413. – DOI: 10.1134/S1067413611040138.

221. Нохрин, Д. Ю. Исследование влияния минеральных добавок на ростовые процессы и содержание тяжелых металлов в тканях карпа тепловодного хозяйства / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, М. Г. Жукова // Тр. Всеросс. НИИ ветеринарной энтомологии и арахнологии. – 2003. – № 45. – С. 107–108.

222. Нохрин, Д. Ю. Исследование химического состава сточных вод г. Челябинска / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова, Г. И. Хасанова // Водные ресурсы Южного Урала – 2004. Проблемы водохозяйственного комплекса. – Челябинск, 2004. – С. 192–195.

223. Нохрин, Д. Ю. Источники изменчивости и видовые особенности микроэлементного состава рыб из минерализованного водоема / Д. Ю. Нохрин // Вестник Карагандинского гос. ун-та (Казахстан). – Сер. Биология. Медицина. География. – 2013. – Т. 71, № 3. – С. 66–71.

224. Нохрин, Д. Ю. Корреляционная адаптометрия и стресс: вопросы статистического анализа (на примере оценки взаимодействия иммунной и нейроэндокринной систем при психофизической адаптации людей пожилого возраста) / Д. Ю. Нохрин, Ю. Ю. Филиппова // Метаорганизм. Стресс и адаптация : коллектив. моногр. / под ред. д-ра мед. наук, проф. А. Л. Бурмистровой. – Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2019. – С. 171–201.

225. Нохрин, Д. Ю. Корреляционная адаптометрия микроэлементного состава тканей как метод оценки средового стресса (на примере популяции промысловых рыб минерализованного водоема) / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. – 2018. – № 4. – С. 225–230. – DOI: 10.17238/issn2072-6023.2018.4.252.

226. Нохрин, Д. Ю. Микроэлементный состав донных отложений Магнитогорского водохранилища: методические аспекты и парагенетические ассоциации / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Э. В. Сокол, Н. А. Давыдова, Е. Н. Нигматулина // Сибирский экологический журнал. – 2010. – Т. 17, № 4. – С. 671–

680. Nokhrin, D. Yu. The microelemental composition of Magnitogorsk reservoir bottom sediments: methodological aspects and paragenetic associations / D. Yu. Nokhrin, Yu. G. Gribovskii, E. V. Sokol, N. A. Davydova, E. N. Nigmatulina // Contemporary Problems of Ecology. – 2010. – V. 3, № 4. – P. 487–494. – DOI: 10.1134/S1995425510040132.

227. Нохрин, Д. Ю. Микроядерный анализ эритроцитов крови рыб Верхнеуральского водохранилища / Д. Ю. Нохрин, В. Н. Филатов // Актуальные проблемы ветеринарной медицины : Матер. науч.-практ. и науч.-метод. конф. – Троицк : УГАВМ, 2001. – С. 27–29.

228. Нохрин, Д. Ю. Подходы к идентификации происхождения тяжелых металлов в донных отложениях и проблемы нормирования на примере двух Уральских водохранилищ ГРЭС / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 5. – С. 566–573. Nokhrin, D. Yu. Approaches to the identification of the origin of heavy metals in bottom sediments and standardization problems: case study of two SDPP reservoirs in Ural region / D. Yu. Nokhrin, Yu. G. Gribovskii, N. A. Davydova // Water Resources. – 2008. – V. 35, № 5. – P. 542–549. – DOI: 10.1134/S0097807808050059.

229. Нохрин, Д. Ю. Природные и техногенные составляющие качества воды водохранилищ Челябинской области / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова, Г. И. Хасанова, А. Н. Торчицкий // Экология, охрана водных ресурсов и водоочистка : сб. статей Междунар. научно-практич. конф. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2011. – С. 25–30.

230. Нохрин, Д. Ю. Сравнительная оценка пресноводных водоемов Челябинской области по содержанию тяжелых металлов в рыбе / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Аграрный вестник Урала. – 2018. – Т. 177, № 10. – С. 35–40.

231. Нохрин, Д. Ю. Структура изменчивости гидрохимического состава воды в водохранилище озерного типа // Д. Ю. Нохрин, М. А. Дерхо, Л. Г. Мухамедьярова, А. В. Живетина // Ученые записки Крымского фед. ун-та имени

В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2021. – Т. 7. № 2. – С. 117-133. – DOI: 10.37279/2413-1725-2021-7-2-117-133.

232. Нохрин, Д. Ю. Химический состав и качество воды 50 уральских озёр в начале XXI века / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Экология, природопользование и ресурсы Урала. – 2021. – № 2. – С. 4–18.

233. Нохрин, Д. Ю. Химический состав и качество воды реки Сак-Элга (Челябинская область) в 2016 г. / Д. Ю. Нохрин, Н. А. Давыдова // Экология, природопользование и ресурсы Урала. – 2019. – № 1. – С. 19–27.

234. Нохрин, Д. Ю. Цитогенетическая и онтогенетическая нестабильность у видов-двойников обыкновенной полевки из лабораторных колоний и природных популяций при разной степени загрязнения : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.16 / Нохрин Денис Юрьевич. – Екатеринбург, 1999. – 136 с.

235. Нохрин, Д. Ю. Экспериментальная оценка эффективности варки рыбы для снижения концентрации в ней тяжёлых металлов / Д. Ю. Нохрин, Н. А. Давыдова // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. – 2020. – № 3. – С. 164–166. – DOI: 10.17238/issn2072-6023.2020.3.164.

236. Нохрин, Д. Ю. Экспресс-оценка токсичности воды крупных водохранилищ Челябинской области с использованием простейших / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский, Н. А. Давыдова // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2011. – № 2. – С. 105–108.

237. Нохрин, Д. Ю. Ядерные и цитоплазматические нарушения в эритроцитах крови рыб трёх водохранилищ Челябинской области / Д. Ю. Нохрин, Ю. Г. Грибовский // Фармакологические и экотоксикологические аспекты ветеринарной медицины: Матер. научно-практ. конф. фармакологов РФ. – Сб. науч. тр. – Троицк : УГАВМ, 2007. – С. 208-213.

238. Нохрин, Д.Ю. Ядерные и цитоплазматические нарушения в эритроцитах крови рыб трёх водохранилищ Челябинской области / Д. Ю. Нохрин // Российский журнал «Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии». – 2009. – № 2. – С. 73–77.

239. Олейник, Г. Н. Бактериопланктон и бактериобентос в экотонных экосистемах / Г. Н. Олейник // Гидробиологический журнал. – 1997. – Т. 33, № 1. – С. 51–62.
240. Олькова, А. С. Выбор биотестов для экологических исследований вод, загрязненных минеральными формами азота / А. С. Олькова, Е. В. Маханова // Вода и экология: проблемы и решения. 2018. Т. 76, № 4. С. 70–81. – DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.4.70-81.
241. Определитель паразитов пресноводных рыб фауны СССР / Под ред. О. Н. Бауера. – Л. : Наука, 1984. – Т. 1. – 428 с.
242. Определитель паразитов пресноводных рыб фауны СССР / Под ред. О. Н. Бауера. Л. : Наука, 1985. – Т. 2. – 425 с.
243. Осипов, А. С. Паразиты рыб семейства Coregonidae Core, 1872 водоемов Обь-Иртышского бассейна : автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.00.19 / Осипов Александр Семенович. – Тюмень, 2005. – 25 с.
244. Основы гидрогеологии. Геологическая деятельность и история воды в земных недрах. / Е. В. Пиннекер, Б. И. Писарский, С. Л. Шварцев, [и др.] – Новосибирск : Наука, 1982. – 240 с.
245. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. / С. Л. Шварцев, Е. В. Пиннекер, А. И. Перельман [и др.] – Новосибирск : Наука, 1982. – 288 с.
246. ОСТ 15.572–87 Вода для рыбоводных хозяйств. Общие требования и нормы. – М. : Министерство рыбного хозяйства СССР, 1987. – 19 с.
247. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: учебно-методич. пособие; сост. О. В. Гагарина. – Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2012. – 199 с.
248. Панина, М. В. Некоторые особенности формирования гидрохимического режима реки Чумляк в различные фазы водного режима / М. В. Панина // Географическое пространство : сбалансированное развитие природы и общества : Матер. II заочной Всерос. научно-практич. конф., посвящ. памяти Т. Л. Ишуковой (Челябинск, 20 окт., 2011 г). отв. ред. В. В. Дерягин. – Магнитогорск : Магнитог. Дом печати, 2011. – С. 133–138.

249. Панкратов, А. В. Фтор / А. В. Панкратов, В. Р. Полищук – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/117/770.htm>

250. Пархомович, Э. П. Оценка токсичности подземных вод Челябинской области по результатам биотестирования на инфузориях / Э. П. Пархомович, Д. Ю. Нохрин, М. Ю. Балашов, И. А. Савин // Вестник Совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. – 2015. – Т. 11, № 4. – С. 26–31.

251. Перельман, А. И. Хром / А. И. Перельман, А. Б. Сучков, М. Я. Школьник, А. А. Каспаров // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/119/850.htm>

252. Петухова, Е. О. Дефосфотация сточных вод / О. Е. Петухова, О. И. Ручкина // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – № 2. – С. 123–141. – DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.11.

253. Плющев, В. Е. Натрий / В. Е. Плющев, И. Ф. Грибовская, М. Д. Дорфман. – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/080/347.htm>

254. ПНД Ф 14.1:2.101–97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200044249>

255. ПНД Ф 14.1:2.253–09 (М 01-46–2013) Методика измерений массовой концентрации алюминия, бария, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, свинца, селена, серебра, стронция, титана, хрома, цинка в пробах природных и сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием

атомно-абсорбционного спектрометра модификаций МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД. – СПб : ООО «Люмэкс». – 2 с.

256. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121–97 (ФР.1.31.2007.03794) Методические рекомендации по применению методики выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом – Текст : электронный. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293846/4293846478.htm>

257. ПНД Ф 14.1:2:3:4.123–97 (ФР.1Л1Л007.03796) Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПК_{полное}) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. – М. : Минист-во охраны окруж. среды и прир. ресурсов РФ, 1997. – 28 с.

258. ПНД Ф 14.1:2:4.157–99 (2013) Методика выполнения измерения массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природной, питьевой и сточной вод с применением системы капиллярного электрофореза “Капель”. – М.: Гос. комитет по охране окруж. среды, 1999. – 34 с.

259. ПНД Ф 14.1:2:4.215-06 (2011) Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. – М. : Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2011. – 18 с.

260. ПНД Ф 14.1:2:4.254–09 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/556339176>.

261. ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.63–09 (М 03-07–2014) Методика измерений массовой доли ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, ртути, свинца, хрома и цинка в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков

сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционных спектрометров модификаций МГА–915, МГА-915М, МГА-915МД – Текст : электронный. – Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов, 2021. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/437177075>

262. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36–002 (ФР.1.31.2007.03819). Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии – Текст : электронный. – Информационная система МЕГАНОРМ, 2021. – URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293797/4293797546.htm>

263. Погодин С. А. Кадмий / С. А. Погодин – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/057/461.htm>

264. Погодин, С. А. Свинец / С. А. Погодин, Ю. И. Раецкая, Л. А. Каспаров – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/100/288.htm>

265. Погодин, С. А. Калий / С. А. Погодин, И. А. Скульский – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/057/855.htm>

266. Погодин, С. А. Кобальт / С. А. Погодин, Ю. И. Раецкая – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/062/221.htm>

267. Пожаров, А. В. Использование экспресс-биотестирования для оценки антропоэкологической ситуации / А. В. Пожаров, С. А. Шелемотов // Экология. – 1992. – № 2. – С. 94–95.

268. Полисорб. Полисорб – современный энтеросорбент широкого спектра действия – Текст : электронный. URL: <https://www.polisorb.com/ru/polisorb/>

269. Попова, О. А. Изменчивость морфометрических показателей у речного окуня *Perca fluviatilis* L. в пределах ареала / О. А. Попова, В. Л. Андреев, Н. П. Макарова, Ю. С. Решетников // Биология речного окуня : Сб. науч. тр. ин-та эволюц. морфологии и экологии животных им. А. Н. Северцова. – М. : Наука, 1993. – С. 4–55.

270. Привезенцев, Ю. А. Гидрохимия рыбохозяйственных водоемов / Ю. А. Привезенцев. – М. : Изд-во РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2008. – 98 с.

271. Привольнев, Т. И. Влияние солености воды на водный обмен пресноводных рыб / Т. И. Привольнев // Обмен веществ и биохимия рыб. – М. : Наука, 1967. – С. 232–237.

272. Приказ Министерства промышленности, новых технологий и природных ресурсов Челябинской области № 128 от 12.03.2020 “Об установлении зоны санитарной охраны водозабора из Катенинского водохранилища на реке Караталаят (Караталыаят) – источника питьевого и хозяйственно бытового водоснабжения, расположенного на территории Варненского муниципального района Челябинской области.” – Текст : электронный. – 2021. – URL: <https://minprom.gov74.ru/minprom/activities/1/ZonaSanitariya/InfoRezyltat.htm>

273. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». С изменениями и дополнениями от: 12 октября 2018 г., 10 марта 2020 г. – Текст : электронный // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/420389120>

274. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 4.08.2009 № 695 «Об утверждении методических указаний по разработке нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов

рыбохозяйственного значения. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/902172637#7D60K4>

275. Природные сорбенты СССР / У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конохова [и др.]. – М. : Недра, 1990. – 206 с.

276. Провести комплексную ветеринарно-санитарную и экологическую оценку водохранилищ тепловых электростанций и дать научное обоснование мероприятиям по их рыбохозяйственному использованию : отчёт о НИР / Ю. Г. Грибовский, Д. Ю. Нохрин, Н. А. Давыдова, Г. И. Хасанова. – Челябинск : Уральский филиала ВНИИВСГЭ, 2005. – 106 с.

277. Протасовъ В. Соляныя озера въ Челябинскомъ уѣздѣ и маршрутъ для слѣдованія к нимъ // Екатеринбургская Недѣля. – 1891. – № 10. – С. 210-211.

278. Путятин, В. И. Влияние глобального потепления климата на испаряемость на территории Челябинской области / В. И. Путятин, Д. Ю. Нохрин / В сб. : Селекция, Семеноводство и технология плодово-ягодных культур и картофеля : сб. науч. тр. Т. XXII / сост. Н. В. Глаз, А. А. Васильев. – Челябинск, 2021. С. 103–112.

279. Путятин, В. И. Изменение относительной влажности воздуха на Южном Урале в свете глобального потепления климата / В. И. Путятин, Д. Ю. Нохрин / В сб. : Селекция, Семеноводство и технология плодово-ягодных культур и картофеля : сб. науч. тр. Т. XXII / сост. Н. В. Глаз, А. А. Васильев. – Челябинск, 2021. – С. 95–102.

280. Пучков, В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении) / В. Н. Пучков. – Уфа : ДизайнПолиграфСервис, 2010. – 280 с.

281. Рабинович, М. И. Фармакокоррекция тяжелых металлов в организме коров в техногенных провинциях Южного Урала / М. И. Рабинович // Ветеринария. – 1990. – № 11. – С. 40.

282. Разжевайкин, В. Н. Корреляционная адаптометрия. Модели и приложения к биомедицинским системам / В. Н. Разжевайкин, М. И. Шпитонков // Математическое моделирование. – 2008. – Т. 20, № 8. – С. 13-27.

283. Разработка рекомендаций по рациональной рыбохозяйственной эксплуатации Верхнеуральского водохранилища : отчёт о НИР / Г. П. Грибовский, С. П. Силивров, В. Н. Филатов [и др.]. – Челябинск : Уральский филиал ВНИИВСГЭ, 2000. – 112 с.

284. Распопов, П. Хромиты / П. Распопов – Текст : электронный // Ураловед. – 2016. – URL: <https://uraloved.ru/geologiya/khromity>

285. РД 52.18.191–89. Руководящий документ. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом – Текст : электронный. – Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов, 2021. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200048597>

286. РД 52.18.685-2006. Руководящий документ. Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии – Текст : электронный. – Информационная система МЕГАНОРМ, 2021 – URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293800/4293800627.pdf>

287. РД 52.24.495–2005 Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом – Текст : электронный. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293850/4293850855.htm>

288. РД 52.24.496–2018 Методика измерений температуры, прозрачности и определения запаха воды – Текст : электронный // StandartGOST.ru – бесплатные ГОСТы и магазин документов. – URL: https://standartgost.ru/g/%D0%A0%D0%94_52.24.496-2018

289. РД 52.24.420–2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом – Текст : электронный. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293837/4293837315.htm>

290. РД 52.24.420–2019 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим и амперометрическим методами. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2020. – 28 с.

291. РД 52.24.495–2017 Водородный показатель вод. Методика измерений потенциометрическим методом. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, 2017. – 17 с.

292. РД 52.24.496–2005 Температура, прозрачность и запах поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений – Текст : электронный // StandartGOST.ru – бесплатные ГОСТы и магазин документов. – URL: https://standartgost.ru/g/pkey-14293850891/%D0%A0%D0%94_52.24.496-2005.

293. Ремонтный завод Синарский (РЗС) // Заводы РФ. – Текст : электронный. – 2021. – URL: <https://xn--80aegj1b5e.xn--plai/factory/rzs>

294. Ресурсы поверхностных вод СССР : Гидрологическая изученность. Т. 12. Нижнее Поволжье и Западный Казахстан. Вып. 2. Урало-Эмбинский район; под ред. З. Г. Марковой. – Л. : Гидрометеиздат, 1966. – 152 с.

295. Рогозин, А. Г. О причинах высокого содержания меди и цинка в водах некоторых озер Южного Урала / А. Г. Рогозин, С. В. Гаврилкина // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 6. – С. 730–736. Rogozin, A. G., Gavrilkina S.V. Causes for high concentration of copper and zinc in the water of some lakes in the Southern Urals / A. G.Rogozin, S. V. Gavrilkina // Water Resources. – 2008. – V. 35, № 6. – P. 701-707. – DOI: 10.1134/S0097807808060092.

296. Романьков, Ю. И. Барий / Ю. И. Романьков – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/097/157.htm>.

297. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / под ред. В. А. Абакумова. – СПб. : Гидрометеиздат, 1992. – 319 с.

298. Руководство по краткосрочным тестам для выявления мутагенных и канцерогенных химических веществ : Совместное издание Программы ООН по окружающей среде, Междунар. орг. труда и ВОЗ. – М : Медицина, 1989. – 212 с.

299. Румянцев, Е. А. К вопросу антропогенного воздействия на фауну паразитов рыб в озерах / Е. А. Румянцев // Паразитология. – 2008. – Т. 42, № 4. – С. 300–307.

300. Румянцев, Е. А. Эволюция фауны паразитов рыб в озёрах / Е. А. Румянцев. – Петрозаводск : Инст-т биол. Карельского науч. центра РАН, 1996. – 187 с.

301. Рыбохозяйственный комплекс России: от стабилизации к развитию. Сильный комплекс сильной страны. – Текст : электронный. – Экспертный институт социальных исследований, 2018. – 26 с. URL: <http://eisr.ru/upload/iblock/0e4/0e4f71e534dffa9be34a0b9243abc089.pdf>.

302. Рылина, О. Н. Влияние кадмия на рыб при различных путях, сроках и количествах его поступления в организм : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.10 / Рылина Ольга Николаевна. – Санкт-Петербург, 1998. – 189 с.

303. Рыспекова, Н. Н. Металлотioneины и их роль в адаптации к действию повреждающих факторов (обзор литературы) / Н. Н. Рыспекова, А. Н. Нурмухамбетов, М. К. Балабекова, А. А. Аканов // Вестник КазНМУ. – 2014. – № 1. – С. 298–303.

304. Сабанеевъ, Л. П. Рыбы Россіи. Жизнь и ловля нашихъ прѣсноводныхъ рыбъ. – М : Изданіе редакціи сборника "Природа", 1874. – 425 с.

305. Сангаджиев, М. М. Типоморфизм состава и упорядоченности полевых шпатов различных типов горных пород : монография / М. М. Сангаджиев. – Москва, Берлин : Директ-Медиа, 2015. – 110 с.

306. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» – Текст : электронный. – URL: <https://meganorm.ru/Index2/1/4294848/4294848185.htm>

307. СанПиН 15-6/44 «Санитарные правила по санитарно-гельминтологической экспертизе рыбы и условиям обеззараживания ее от личинок дифиллоботриид и описторхисов» – Текст : электронный. – URL: http://www.libussr.ru/doc_ussr/usr_17687.htm

308. СанПин 2.3.2. 1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Продовольственное сырье и пищевые продукты». – Текст : электронный. – URL: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293855/4293855259.htm>

309. СанПиН 2.3.4.050-96 «Предприятия пищевой и перерабатывающей промышленности (технологические процессы, сырье). Производство и реализация рыбной продукции». – Текст : электронный. – URL: <https://www.meganorm.ru/Data2/1/4293855/4293855290.htm>.

310. СанПиН 3.2.1333–03 Профилактика паразитарных болезней на территории Российской Федерации – Текст : электронный. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293846/4293846643.htm>

311. Севрюков, Н. Н. Цинк / Н. Н. Севрюков. М. Я. Школьник. А. А. Каспаров, Г. Н. Красовский – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/121/022.htm>

312. Сединкин, А. Н. Эколого-фаунистический анализ возбудителей гельминтозов рыб Южного Урала и биологический метод их профилактики : дис. ... д-ра биол. наук : 03.00.20 / Сединкин Анатолий Николаевич. – Москва, 1987. – 347 с.

313. Седов, К. Р. Корреляционная адаптометрия как метод диспансеризации населения / К.Р. Седов, А. Н. Горбань, В. Т. Манчук // Вестник АМН СССР. – 1988. – № 10. – С.69–75.

314. Селезнева, А. В. Содержание растворенного неорганического фосфора в воде Куйбышевского водохранилища / А. В. Селезнева, К. В. Беспалова, В. А. Селезнев // Водное хозяйство России. – 2018. – № 2. – С. 35–44. – DOI: 10.35567/1999-4508-2018-2-3.

315. Сердюк, А. И. Ветеринарно-санитарная экспертиза продуктов животноводства биогеохимических провинций зоны Южного Урала : автореф. дис. ... докт. вет. наук : 16.00.06 / Сердюк Александр Иванович. – Москва, 1991. – 34 с.

316. Сердюк, А. М. Эндемические заболевания крупного рогатого скота в некоторых биогеохимических провинциях Южного Урала / А. И. Сердюк, В. А. Молоканов // Зоогигиенические мероприятия в хозяйствах различного типа : Сб. науч. тр. – Казань : Казанский вет. ин-т, 1991. – С. 39–45.

317. Силивров, С. П. К вопросу о современном состоянии гидроценоза Верхнеуральского водохранилища / С. П. Силивров, Т. В. Еремкина, Е. А. Цурихин, Н. В. Чечулина // Проблемы экологии Южного Урала : Сб. матер. IX Всеросс. научно-практич. конф. с междунар. уч. ; ред Г. В. Карпова. –2019. – С. 53–57.

318. Силивров, С. П. Перспективы рыбохозяйственного использования Ново-Мариинского водохранилища / С. П. Силивров, А. Г. Минеев, Т. В. Еремкина // Современное состояние водных биоресурсов : матер. V междунар. конф. / ред. Е. В. Пищенко, И. В. Морузи. – 2019. – С. 138–141.

319. Складов, В. Я. Научное обеспечение, резервы развития аквакультуры Юга России / В. Я. Складов // Рыбное хозяйство. – 2015. – № 5. – С. 55–60.

320. Скопинцев, Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). / Б. А. Скопинцев. – Л. : Гидрометеиздат, 1950. – 290 с.

321. Смагин, А. И. Исследование цитогенетической стабильности популяции рыб водоема-хранилища низкоактивных радиоактивных отходов / А. И. Смагин, Н. В. Лугаськова, Т. Б. Меньших // Проблемы радиоэкологии и пограничных дисциплин. – Вып. 7. – Екатеринбург, 2005. – С. 97–118.

322. Смирнов, А. В питьевой воде Среднего Урала избыток железа и недостаток йода / А. Смирнов. – – Текст : электронный // Еженедельник "Аргументы и Факты". – 2014. – № 12. – URL: <https://ural.aif.ru/society/1126630>.

323. Снитько, Л. В. Накопление тяжелых металлов фитопланктоном в озере Большое Миассово (Южный Урал) / Л. В. Снитько, А. Г. Рогозин, С. В. Гаврилкина // Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 218–222.

324. Современные проблемы водохранилищ и их водосборов : тр. VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Пермь, 30 мая – 2 июня 2019

г.): в 3 т.; ред. А. Б. Китаев, О. В. Ларченко [и др.]. Пермь : Перм. гос. нац. исслед. ун-т., 2019. – 256 с., 264 с., 250 с.

325. Сокол Э. В. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол Челябинских углей / Э. В. Сокол, Н. В. Максимова, Е. Н. Нигматулина, А. Э. Френкель. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 107 с.

326. Сокол, Э. В. Экогеохимическое состояние водохранилища Южноуральской ГРЭС / Э. В. Сокол, Д. Ю. Нохрин, Е. Н. Нигматулина, Ю. Г. Грибовский // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 6. – С. 715–729. Sokol, E.V. Environmental-geochemical state of the Yuzhnoural'skaya SDPP reservoir / E. V. Sokol, D. Yu. Nokhrin, E. N. Nigmatulina, Yu. G. Gribovskii // Water resources. – 2008. – V. 35, № 6. – P. 686–700. – DOI: 10.1134/S0097807808060080.

327. Соколов, Г. А. Железные руды / Г. А. Соколов – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/039/128.htm>

328. Соколов, Д. И. Изменение окисляемости и цветности воды под влиянием водохранилища / Д. И. Соколов // Вестн. Моск. ун-та. – 2013. – Сер. 5, География. – № 6. – С. 9–16.

329. Солодкий, Н. Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие / Н. Ф. Солодкий, В. В. Викторов, Е. Н. Солодкий, М. Н. Солодка, В. М. Погребенков; под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. – Челябинск : Изд-во Южно-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2018. – 332 с.

330. Сонненфельд, П. Рассолы и эвапориты : Монография / П. Сонненфельд. – М. : Мир, 1988. – 480 с.

331. Сорвачев, К. Ф. Основы биохимии питания рыб / К. Ф. Сорвачев. – М. : Легкая и пищ. пром-сть, 1982. – 247 с.

332. Состояние и перспективы использования минерально-сырьевой базы Уральского федерального округа – Текст : электронный // ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2009. – URL: <https://refdb.ru/look/1783913.html>

333. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Уральского федерального округа на 15.03.2021 – Текст : электронный // ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2021. – URL: <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/b4622236a427b834cf250275dbe9bca3.pdf>

334. Справочник перспективных технологий водоподготовки и очистки воды с использованием технологий, разработанных организациями оборонно-промышленного комплекса и учетом оценки риска здоровью населения – Текст : электронный. – 2019. – 73 с. URL: <http://www.minstroyrf.ru/upload/iblock/b23/Spravochnik-perspektivnykh-tekhnologiy-24.07.2019.docx>

335. Справочник по гидрохимии / под ред. А. М. Никанорова. – Л. : Гидрометеиздат, 1989. – 392 с.

336. Справочник по математическим методам в геологии / Д. А. Родионов, Р. И. Коган, В. А. Голубева [и др.]. – М. : Недра, 1987. – 335 с.

337. Старостин, В. И. Кобальтовые руды / В. И. Старостин – Текст : электронный // Большая российская энциклопедия. – 2004. – URL: <https://bigenc.ru/geology/text/2075873>.

338. Степанова, Н. Ю. Токсикологические исследования донных отложений на микробиотестах / Н. Ю. Степанова, О. К. Анохина, Л. К. Говоркова, В. З. Латыпова // 2 Съезд токсикологов России : Тез. докл. – Казань, 2003. – С. 108–110.

339. Страхов, Н. М. Основы теории литогенеза. Том 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли / Н. М. Страхов. – Москва, Изд-во АН СССР, 1960. – 212 с.

340. Строганов, Н. С. Проницаемость кожи пресноводных рыб / Н. С. Строганов, А. П. Лишманова // Некоторые проблемы гидробиологии : Тр. Моск. общ-ва испытателей природы. – 1968. – Т. 30. – С. 159–167.

341. Субетто, Д. А. Донные отложения озер: палеолимнологические реконструкции. – М. : Издательство РГПУ им. А. И. Герцена, 2009 г. – 344 с.

342. Суроямский участок титаномагнетитовых руд достался московской компании всего за 33 миллиона – Текст : электронный. – 2007. – URL: <http://uralpress.ru/art107115.htm>.

343. Сухаренко, Е. В. Рыбохозяйственная гидрохимия / Е. В. Сухаренко, С. С. Зинабадинова. – Керчь : КГМТУ, 2020. – 50 с.

344. Тавадзе, Ф. Н. Марганец / Ф. Н. Тавадзе, Г. Я. Жизневская – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.]. Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/073/643.htm>

345. Таловина, И. В. Геохимия гипергенных никелевых месторождений Урала : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук : 25.00.09 / Таловина Ирина Владимировна. – СПб, 2012. – 255 с.

346. Таратухин, В. А. Корма для карпа с добавкой цеолитового туфа / В. А. Таратухин, Л. К. Шимкульская // Рыбное хозяйство. – 1984. – № 9. – С. 35–36.

347. Тарновский, А. А. Геохимия донных отложений современных озер / А. А. Тарновский. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. – 172 с.

348. Таций, Ю. Г. Эколого-геохимическая оценка загрязнения окружающей среды в зоне действия Карабашского медеплавильного комбината / Ю. Г. Таций // Вестник Тюменского гос. ун-та. – 2012. – № 12. – С. 90–96.

349. Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Матер. 5-го Всерос. литологического совещ. (Екатеринбург, 14-16 октября 2008 г.). – Том I. – Екатеринбург : ИГГ УрО РАН, 2008. – 451 с.

350. Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли. Матер. 5-го Всерос. литологического совещ. (Екатеринбург, 14–16 октября 2008 г.). – Том II. – Екатеринбург : ИГГ УрО РАН, 2008. – 498 с.

351. Титарев, Е. Ф. Холодноводная аквакультура : Часть 1. Холодноводное форелевое хозяйство / Е.Ф. Титарев. – Рыбное : ДФ ФГОУ ВПО «АГТУ», 2005. – 123 с.

352. Томилина, И. И. Донные отложения как объект токсикологических исследований (обзор) / И. И. Томилина, В. Т. Комов // Биология внутренних вод – 2002. – № 2. – С. 20–26.

353. Трапезников, А. В. Радиоэкологическая ситуация в Уральском регионе : Учебно-методические рекомендации / А. В. Трапезников, В. Н. Трапезникова, И. М. Донник, И. А. Шкуратова. Екатеринбург, 2006. – 296 с.

354. Тряпицына, Г. А. Адаптационные реакции у рыб при хроническом радиационном воздействии / Г. А. Тряпицына, Е. А. Пряхин // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность : Сб. статей матер. междунар. научно-практич. конф. ; ред. Л. И. Лукина, Н. В. Лямина. – 2019. – С. 1636–1641.

355. Тюрин, В. Г. Оценка воздействия прудовой аквакультуры на водные ресурсы / В. Г. Тюрин, В. Г. Семенов, А. Ф. Кузнецов // Вестник Чувашской государственной сельскохозяйственной академии. – 2020. – Т. 13, № 2 – С. 83–89.

356. Тяпкина, Е. В. Фармакология препаратов на основе природных алюмосиликатов и их применение в ветеринарии : автореф. дис. д-ра вет. наук : 06.02.03 / Тяпкина Евгения Викторовна. – Краснодар, 2018. – 48 с.

357. Указ Президента РФ от 01.12.2016 N 642 (ред. от 15.03.2021) «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» – Текст : электронный // КонсультантПлюс – 2021. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_207967

358. Уральшин, А. Г. Социально-гигиенический мониторинг: вчера, сегодня, завтра / А. Г. Уральшин, А. П. Гаврилов, М.А. Краюшкина. – Челябинск : ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Челябинской области», Территориальное управление Роспотребнадзора по Челябинской обл., 2006. – С. 138–142.

359. Усольцев, В.А. Реакция биопродуктивности насаждений на загрязнения от Карабашского медеплавильного комбината / В. А. Усольцев, Е. Л. Воробейчик, А. В. Борников [и др.] // Леса России и хозяйство в них. – 2011. – Т. 40, № 3. – С. 36–46.

360. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. – Пер. с англ. / Дж.-О. Ким, Ч.У. Мюллер, У.Р. Клекка и др ; ред. И .С. Енюков. – М. : Финансы и статистика, 1989. – 215 с.

361. Федорченко, В. И. Товарное рыбоводство / В. И. Федорченко, Н. П. Новоженин, В. Ф. Зайцев. – М. : ВО «Агропромиздат», 1992. – 207 с.

362. Филенко, О. Ф. Влияние донных грунтов на токсичность загрязняющих веществ / О. Ф. Филенко, М. В. Медянкина // Вестник Московского университета. – 2010. – Сер. 16 : Биология. – № 1. – С. 27–31.

363. Филенко, О. Ф. Традиционное и новое в эколого-рыбохозяйственном нормировании / О. Ф. Филенко // Токсикологический вестник. – 1999. – № 3. – С. 2–6.

364. Филенко, О. Ф. Экологическое предназначение биотестирования: информативность и универсальность / О. Ф. Филенко, В. А. Терехова // Биодиагностика и оценка качества природной среды: подходы, методы, критерии и эталоны сравнения в экотоксикологии : матер. междунар. симп. и школы (МГУ 25–26 октября 2016 г.). – М. : МГУ, 2016. – С. 232–238.

365. Формирование и регулирование качества воды рек Урала; ред. И. С. Шахова, А. М. Черняева, А. Н. Попова. – Красноярск, Сибирский НИИ гидротехники и мелиорации, 1976. – 167 с.

366. Формирование химического состава вод местного стока: Труды ГГИ. – Вып. 137, 1966. – 126 с.

367. ФР.1.34.2005.01904 Руководящий документ. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерения электрометрическим методом. – Ростов-на-Дону : ФГБУ «Гидрохимический институт», 2005. – 14 с.

368. Фраш, В. Н. Микроядерный тест, как краткосрочный метод выявления потенциальной онкогенности различных групп химических веществ / В. Н. Фраш, Н. Н. Ванчугова // Экспериментальная онкология. – 1987. – № 2. – С. 8–14.

369. Фрумин, Г. Т. Оценка экологически допустимых уровней содержания металлов в Ладожском озере / Г. Т. Фрумин, О. А. Черных, И. В. Бовыкин, Ю. А.

Трапезников, А. О. Румянцев, А. С. Григорьев // Экологическая химия. – 1998. – Т. 7, № 1. – С. 13.

370. Хафизов, А. Р. Современное водохозяйственное состояние водохранилищ бассейна реки Урал / А. Р. Хафизов, И. З. Гайсин, А. Ф., Хазипова, Л. А. Камалетдинова // Современные проблемы водохранилищ и их водосборов : Тр. VIII Всеросс. научно-практич. конф. с междунар. уч. – Пермь, 2021. – С. 231–236.

371. Хафизов, А. Р. Современное состояние и многолетние изменения гидрохимии Павловского водохранилища на реке Уфа / А. Р. Хафизов, Л. А. Камалетдинова, А. Ф., Хазипова, А. В. Комиссаров // Природообустройство. – 2022. – № 3. – С. 101–107. – DOI: 10.26897/1997-6011-2022-3-101-107.

372. Химия промышленных сточных вод; под ред. А. Дж. Рубина. Пер. с англ. – М. : Химия, 1983. – 360 с.

373. Худолей, В. В. Перспективы использования краткосрочных тестов для первичной профилактики рака / В. В. Худолей, Г. Б. Плисс // Вопросы онкологии. – 1984. – № 8. – С. 3–12.

374. Чеботина, М. Я. Геохимическая роль фито- и зоопланктона в извлечении химических элементов из водной среды / М. Я. Чеботина, Е. В. Поляков, В. П. Гусева, Н. А. Хлебников, В. Т. Суриков // ДАН. – 2011. – Т. 439, № 5. – С. 1138–1140.

375. Черкесова, Д. У. Токсическое воздействие нитритов на организм рыб / Д. У. Черкесова, А. Б. Шахназарова // Юг России: экология, развитие. – 2009. – № 4. – С. 148–152.

376. Чернышева, С. В. Копейский угольный район: реконструкция источников техногенного запыления / Чернышева С. В., Сокол Э. В., Максимова Н. В. // Минералогия техногенеза. – Миасс : Имин УрО РАН, 2005. – С. 214–228.

377. Чернышов, Е. В. Использование кормовых добавок с сорбционными свойствами в комбикормах для осетровых рыб : автореф. дис. ... канд. сельскохоз. Наук : 16.02.08 / Чернышов Евгений Викторович. – Майкоп, 2017. – 22 с.

378. Черняев, А. М. Гидрохимия малых, редких и рассеянных элементов (Южный Урал, Зауралье и Северный Казахстан) / А. М. Черняев, Л. Е. Черняева, В. Н. Бабченко. – Л. : Гидрометиздат, 1970. – 164 с.

379. Черняева, Л. Е. Гидрохимия озер: Урал и Приуралье / Л. Е. Черняева, А. М. Черняев, М. Н. Еремеева : Уральск. упр. гидрометеорол. службы. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1977. – 336 с.

380. Чертопруд, М. В. Бентос и перифитон – Текст : электронный / М.В. Чертопруд // Фонд знаний «Ломоносов» : Энциклопедия. – 2011. – URL: <http://www.lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:0133803>

381. Чихачёв, А. С. Использование ядерных aberrаций в эритроцитах рыб для мониторинга генетической безопасности в водоёмах / А. С. Чихачёв, Е. Ю. Кладас // Биосфера и человек: Сб. матер. регион. науч.-практ. конф. – Майкоп, 1997. – С. 72.

382. Чумляк / Вода России. Научно-популярная энциклопедия – Текст : электронный. 2021. – URL: https://water-rf.ru/Водные_объекты/3554/Чумляк

383. Шакирова, С. С. Содержание тяжелых металлов в зоне выбросов Южноуральской ГРЭС и ветеринарно-санитарная экспертиза молока : автореф. дис. ... канд. вет. наук : 16.00.04 / Шакирова Сауле Султановна. – Троицк, 1998. – 22 с.

384. Шаронова, О. М. Состав и строение ферросфер, образованных при промышленном сжигании угля Экибастузского бассейна / О. М. Шаронова, М. А. Федорчак, Е. В. Мазурова // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т. 10, № 2. – С. 175–185.

385. Шахмурзов, М. М. Содержание нитритов и нитратов в воде и рыбе рыбохозяйственных водоемов Кабардино-Балкарии / М. М. Шахмурзов, М. Х. Казанчев, В. Н. Гушин // Сб. науч. тр. ВНИИ вет. сан., гигиены и экол. – 1998. – Т. 104. – С. 64–67.

386. Шварцман, Л. А. Железо / Л. А. Шварцман, Л. В. Ванюкова, В. В. Ковальский – Текст : электронный // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.].

Гл. ред. А. М. Прохоров. Издание 3-е. – М. : Сов. энцикл., 1969–1978. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/039/173.htm>

387. Широкова, В. А. Классификации природных вод: прошлое, настоящее, будущее / В. А. Широкова // Вестник Тамбовского университета. Сер. : Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 1023–1027.

388. Шитиков, В. К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В. К. Шитиков, Г. С. Розенберг, Т. Д. Зинченко. – Тольятти : Самарский науч. центр РАН, 2003. – 463 с.

389. Шкуратова, И. А. Возрастная динамика накопления тяжелых металлов у крупного рогатого скота и методы коррекции / И. А. Шкуратова // Ветеринария Кубани. – 2007. – № 6. – С. 5–7.

390. Шкуратова, И. А. Фармакокоррекция минеральной недостаточности крупного рогатого скота с применением микроэлементов в мицеллярной форме / И. А. Шкуратова, М. В. Ряпосова, О. В. Соколова, О. А. Бусыгина // Актуальные проблемы и инновации в современной ветеринарной фармакологии и токсикологии : матер. V междунар. съезда ветер. фармакологов и токсикологов. – 2015. – С. 405–407.

391. Шпирт, М. Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М. Я. Шпирт, В. Р. Клер, И. З. Перциков. – М. : Химия, 1990. – 240 с.

392. Шульц, Р. С. Основы общей гельминтологии : в 2 томах / Р. С. Шульц, Е. В. Гвоздев. – М. : Наука, 1970 (Т. 1), 1972 (Т. 2). – 492 с., 516 с.

393. Экологическое и ветеринарно-санитарное состояние водохранилищ Челябинской области : монография; ред. Д. Ю. Нохрин. – Екатеринбург : Новый формат, 2020. – 226 с.

394. Юдин, М. Ф. Особенности накопления и распределения тяжелых металлов в системе "вода – донные отложения – гидробионты" / М. Ф. Юдин, А.Р. Таирова, Е. А. Красноперова. – Челябинск : Изд-во ЮУГАУ, 2017. – 214 с.

395. Юдович, Я. Э. Элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, А. В. Мерц. – Л. : Наука, 1985. – 239 с.

396. Ягафарова, Г. Г. Методика определения токсичности водных вытяжек различных объектов с применением прибора "Биотестер-2" / Г. Г. Ягафарова, Ю. А. Федорова, С. В. Леонтьева, Н. Н. Чиглинцева. – Уфа : Уфимский госуд. нефтяной технич. ун-т, 2015. – 24 с.
397. Яговкин, В. С. Месторождения уральских дунитов / В. С. Яговкин // Минеральное сырье Урала. – 2005. – № 4. – С. 16–19.
398. Якимов, В. Н. Основы анализа биомедицинских и экологических данных в среде R / В. Н. Якимов. Часть 1, 2 : Учебное пособие. – Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2019. – 97 с., 168 с.
399. Янин, Е. П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) / Е. П. Янин // Экологическая экспертиза. – 2007. – № 4. – С. 2–98.
400. Aas, W. Global and regional trends of atmospheric sulfur / W. Aas, A. Mortier, V. Bowersox // Scientific Reports. – 2019. – № 9. – P. 953.
401. Abdel-Baki, A. S. Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah, Saudi Arabia / A. S. Abdel-Baki, M. A. Dkhil, S. Al-Quraishy // Afr. J. Biotechnol. – 2011. – V. 10. – P. 2541–2547.
402. Abundance of elements in the earth's crust and in the sea : CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. 2016–2017. – P. 14–17.
403. Agrawal, S. J. Hematological responses in a freshwater fish to experimental manganese poisoning / S. J. Agrawal, A. K. Srivastava // Toxicology. – 1980. V. 17. – P. 97–100.
404. Ahilan, B. Effect of cobalt chloride and vitamin B12 on the growth and gonadal maturation on of goldfish, *Carassius auratus* / B. Ahilan, M. J. P. Jeyaseelan // Indian Journal of Fish. – 2001. – V. 48. – P. 369–374.
405. Alderdice, D. F. Osmotic and ionic regulation in teleost eggs and larvae / D. F. Alderdice // Fish Physiology; ed. W. S. Hoar, D. J. Randall. – Boston : Academic Press, 1988. – P. 407–466.

406. Alkalinity Calculator – Текст : электронный / U. S. Geological Survey. – URL: <http://or.water.usgs.gov/alk/index.html>

407. Amfo-Out, R. Correlation analysis of groundwater colouration from mountainous areas, Ghana / R. Amfo-Out, J. B. Agyenim, G. B. Nimba-Bumah // *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba*. – 2014. – V. 67, № 1. – P. 16–24. – DOI: 10.5755/j01.irem.67.1.4545.

408. Anbumani, S. Gamma radiation induced micronuclei and erythrocyte cellular abnormalities in the fish *Catla catla* / S. Anbumani, M. N. Mohankumar // *Aquatic Toxicology*. – 2012. – V. 122–123. – P. 125–132. – DOI: 10.1016/j.aquatox.2012.06.001.ir vadyba.

409. Anbumani, S. Nuclear and cytoplasmic abnormalities in the fish *Catla catla* (Hamilton) exposed to chemicals and ionizing radiation / S. Anbumani, M. N. Mohankumar // *Research Journal of Environmental Sciences*. – 2011. – V 5. – P. 867–877. – DOI: 10.3923/rjes.2011.867.877.

410. Andreeva, S. V. Variability of the structure of winter microbial communities in Chelyabinsk lakes // S. V. Andreeva, Y. Y. Filippova, E. V. Devyatova, D. Y. Nokhrin // *Biosystems Diversity*. – 2021. – V. 29, № 4. – P. 311–318/ – DOI: 10.15421/012139.

411. Andreji, J. Concentration of selected metals in muscle of various fish species / J. Andreji, I. Stránai, P. Massányi, M. Valent // *Journal of Environmental Science and Health*. – 2005. – V. 40, № 4. – P. 899–912. – DOI: 10.1081/ESE-200048297.

412. Annotated bibliography : effects of zinc on fish – Текст : электронный // The nature conservancy. – 2009. – URL: <https://www.nature.org/content/dam/tnc/nature/en/documents/biblio-zinc.pdf>

413. APHA = Pt-Co = Hazen Color – Текст : электронный. – HunterLab. – 2021. – URL: <https://support.hunterlab.com/hc/en-us/articles/201482609-APHA-Pt-Co-Hazen-Color>.

414. Arndt, A. Toxicity of manganese metallodrugs toward *Danio rerio* / A. Arndt, M. I. Borella, B. P. Espósito // *Chemosphere*. – 2014. – V. 96, № 1. – P. 46–50.

415. Arulampalam, P. Water quality and bacterial populations in a tropical marine cage culture farm / P. Arulampalam, F. M. Yusoff, A. T. Law, P. S. S. Rao // *Aquaculture Research*. – 1998. – V. 29. – P. 617–624.

416. Atekwanaa, E.A. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon / E.A. Atekwanaa, R.S. Rowe, Jr. D. D. Werkema // *Journal of Applied Geophysics*. – 2004. – V. 56, № 4. – P. 281–294. – DOI: 10.1016/j.jappgeo.2004.08.003.

417. Atema, J. Olfactory responses of yellowfin tuna (*Thunnus Albacares*) to prey odors: Chemical search image / J. Atema, K. Holland, W. Ikehara // *Journal of Chemical Ecology*. – 1980. – V. 78. – P. 457–465. – DOI: 10.1007/Bf0140.

418. Ayllon, F. Micronuclei and other nuclear lesions as genotoxicity indicators in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* / F. Ayllon, E. Garcia-Vazquez // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2001. – V. 49, № 3. – P. 221–225. – DOI: 10.1006/eesa.2001.2065.

419. Back, W. Techniques for mapping of hydrochemical facies / W. Back // *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*. – 1961. – V. 424-D. – P. 380–382.

420. Baldisserotto, B. Effects of dietary calcium and cadmium on cadmium accumulation, calcium and cadmium uptake from the water, and their interactions in juvenile rainbow trout / B. Baldisserotto, M. J. Chowdhury, C. M. Wood // *Aquatic Toxicology* – 2005. – V. 72. – P. 99–117.

421. Balimandawa, M. The mutagenicity of nitrite in the Salmonella/microsome test syshon / M. Balimandawa, C. de Meester, A. Leonard // *Mutat Res*. – 1994. – V. 321. – № 1-2. – P. 7–11. – DOI: 10.1016/0165-1218(94)90114-7.

422. Banerjee, R. The many faces of vitamin B12: catalysis by cobalamin dependent enzymes / R. Banerjee, S. W. Ragsdale // *Annal Review of Biochemistry*. – 2003. – V. 72. – P. 209–224.

423. Baran, A. An assessment of bottom sediment as a source of plant nutrients and an agent for improving soil properties // A. Baran, M. Tarnawski, M. Urbaniak // *Env. Eng. Manag. J.* – 2019. – V. 18. – P. 1647–1656.

424. Baran, A. Assessment of metal leachability and toxicity from sediment potentially stored on land / A. Baran, M. Tarnawski, B. Michalec // Water SA. – 2015. – V. 41, № 5. – P. 606–613. – DOI: 10.4314/wsa.v41i5.3.

425. Barata, E. N. A sterol-like odorant in the urine of mozambique tilapia males likely signals social dominance to females / E. N. Barata, J. M. Fine, P. C. Hubbard // Journal of chemical ecology. – 2008. – V. 34. – P. 438–449. – DOI: 10.1007/s10886-008-945.

426. Bargagli, R. Trace metals in Antarctica related to climate changes and increasing human impact / R. Bargagli // Rev. Environ. Contam. Toxicol. – 2000. – V. 166. – P. 129–173.

427. Barnhoorn, I. Sublethal effects of manganese on the carbohydrate metabolism of *Oreochromis mossambicus* after acute and chronic exposure / I. Barnhoorn, J. H. J. van Vuren, H. H. du Preez // S. Afr. J Zool. – 1999. – V. 34. – P. 102–107.

428. Barron, M. G. Calcium control of zinc uptake in rainbow trout / M. G. Barron, S. Albeke // Aquat. Toxicol. – 2000. – V. 50. – P. 257–264.

429. Baršienė, J. Environmental genotoxicity and cytotoxicity levels in fish from the North Sea offshore region and Atlantic coastal waters / J. Baršienė, A. Rybakovas, T. Lang // Mar. Poll. Bull. – 2013. – V. 68, № 1-2. – P. 106–116. – DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.12.011.

430. Benfey, T. J. Binucleated red blood cells in the peripheral blood of an Atlantic Salmon, *Salmo salar* L., alevin / T. J. Benfey, A. M. Sutterlin // J. of Fish Diseases. – 1984. – № 7. – P. 415–420. – DOI: 10.1111/j.1365-2761.1984.tb01208.x.

431. Bett, N. N. Evidence of olfactory imprinting at an early life stage in pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) / N. N. Bett, S. G. Hinch, A. H. Dittman, S. S. Yun // Scientific reports. – 2016. – № 6. – P. 363–393. – DOI: 10.1038/Srep36393.

432. Bhatnagar, A. Water quality management in aquaculture / A. Bhatnagar, S. N. Jana, S. K. Garg // Course manual of summer school on development of sustainable aquaculture technology in fresh and saline waters. – Hisar : CCS Haryana Agricultural, 2004. – P. 203–210.

433. Birge, W. J. Aquatic toxicity tests on inorganic elements occurring in oil shale / W. J. Birge, J. A. Black, A. G. Westerman, J. E. Hudson // Sampling, analysis and quality assurance ; ed. C. Gale. – Technical Information Service, Springfield, VA, 1980. – P. 519–553.
434. Blewett, T. A. Mechanisms of nickel toxicity to fish and invertebrates in marine and estuarine waters / T. A. Blewett, E. M. Leonard // Environ. Pollut. – 2017. – V. 223. – P. 311–322. – DOI: 10.1016/j.envpol.2017.01.028.
435. Blust, R. Cobalt. Homeostasis and toxicology of essential metals / R. Blust // Fish Physiology. – 2011. – V. 31. – P. 291–326.
436. Boeuf, G. Control of the somatic growth in turbot / G. Boeuf, D. Boujard, J. P. L. Ruyet // Journal of Fish Biology. – 1999. – V. 55. – P. 128–147.
437. Boeuf, G. How should salinity influence fish growth? / G. Boeuf, P. Payan // Comparative Biochemistry and Physiology. Part C : Toxicology & Pharmacology. – 2001. – V. 130. – P. 411–423.
438. Boğa, A. Morphological changes in *Xenopus laevis* embryos with lithium and evaluation of the Fetax Test / A. Boğa, S. Binokay, E. Kizilkanat // Turk. J. Biol. – 2000. – V. 24. – P. 177–188.
439. Bolorunduro, P. I. Water quality management in fish culture / P. I. Bolorunduro, A. Y. Abdullah. – National Agricultural Extension and Research Liaison Services, Zaria, Extension Bulletin, 1996. – 98 p.
440. Bowles, B. The origin and characteristics of colour in water / B. Bowles, D. Welsh, J. Saunders, S. Phillips. – Melbourne : Rural Water Commission of Victoria, 1986. – 98 p.
441. Boyce B. F. Functions of RANKL/RANK/OPG in bone modeling and remodeling / B. F. Boyce, L. Xing // Arch. Biochem. Biophys. – 2008. – V. 473, № 2. – P. 139–146. – DOI: 10.1016/j.abb.2008.03.018.
442. Boyd, C. E. Alkalinity and hardness: critical but elusive concepts in aquaculture / C. E. Boyd, C. S. Tucker // Journal of the World aquaculture society. – 2016. – V. 47, № 1. – P. 22–36. – DOI: 10.1111/jwas.12241.

443. Boyd, C. E. Water quality in warmwater fish ponds / C. E. Boyd. – Auburn : Auburn University, Agricultural Experiment Station, 1979. – 359 p.

444. Braham, R. P. Micronuclei and other erythrocyte nuclear abnormalities in fishes from the Great Lakes basin, USA / R. P. Braham, V. S. Blazer, C. H. Shaw, P. M. Mazik // Environ. and Mol. Mutagenesis. – 2017. – V. 58, № 8. – P. 570–581. DOI: 10.1002/em.22123.

445. Brenner, F. J. Effect of ferric hydroxide suspensions on blood chemistry in the common shiner, *Notropus cornutus* / F. J. Brenner, S. Corbett, R. // Transactions of the American Fisheries Society. – 1976. – V. 105. – P. 450–455.

446. Brezonik, P. L. The Influence of water chemistry on trace metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms / P. L. Brezonik, S. O. King, C. E. Mach // Metal ecotoxicology: Concepts and application ; ed. M. C. Newman, A. W. McIntash. – N.Y.: Lewis Publishers, 1991. – P. 2–31.

447. Brix, K. V. The mechanisms of nickel toxicity in aquatic environments: an adverse outcome pathway analysis / K. V. Brix, C. E. Schlekat, E.R. Garman // Environ. Toxicol. Chem. – 2017. – V. 36, № 5. – P. 1128–1137. – DOI: 10.1002/etc.3706.

448. Brown, L. Aquaculture for veterinarians : fish husbandry and medicine / L. Brown. – Oxford : Pergamon Press, 1993. – 300 p.

449. Brown, L. D. Interval estimation for a proportion / L. D. Brown, T. T. Cai, A. Das Gupta // Statistical Science. – 2001. – V. 16, № 2. – P. 101–133. – DOI: 10.1214/ss/1009213286.

450. Burgdorf-Moisuk, A. Clinical and physiologic effects of sodium chloride baths in goldfish (*Carassius auratus*) / A. Burgdorf-Moisuk, M. A. Mitchell, M. Watson // Journal of Zoo and Wildlife Medicine. – 2011. – V. 42, № 4. – P. 586–592. – DOI: 10.1638/2010-0156.1.

451. Calamari, D. Nickel and freshwater fish / D. Calamari, R. Lloyd, J. F. Solbf // Water quality for freshwater fish: further advisory criteria // G. Howells ed. – Amsterdam : Gordon and Breach Science Publishers, 1994. – P. 31–54.

452. Caldeira, K. Ocean model predictions of chemistry changes from carbon dioxide emissions to the atmosphere and ocean / K. Caldeira, M. E. Wickett // Journal

of Geophysical Research: Oceans. – 2005. – V. 110. – C09S04. – DOI: 10.1029/2004JC00.

453. Camargo, J. A. Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates / J. A. Camargo, A. Alonso, A. Salamanca // *Chemosphere*. – 2005. – V. 58. – P. 1255–1267.

454. Camilleri, C. Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*) / C. Camilleri, S. J. Markich, B N. Noller [et al.] // *Chemosphere*. – 2003. – V. 50, № 3. – P. 355–364.

455. Carpenter, S.R. Eutrophication of aquatic ecosystems: bistability and soil phosphorus / S.R. Carpenter // *PNAS*. – 2005. – V. 102, № 29. – P. 10002–10005. – DOI: 10.1073/pnas.0503959102.

456. Carrasco, K. R. Assessment of the piscine micronucleus test as an in situ biological indicator of chemical contaminant effects / K. R. Carrasco, K. L. Tilbury, M. S. Myers // *Journal Canadien des Sciences Halieutiques et Aquatiques*. – 1990. – V. 47, № 11. – P. 2123–2136. – DOI: 10.1139/f90-237.

457. Çavas, T. Detection of cytogenetic and DNA damage in peripheral erythrocytes of goldfish (*Carassius auratus*) exposed to a glyphosate formulation using the micronucleus test and the comet assay / T. Çavas, S. Könen // *Mutagenesis*. – 2007. – V. 22. – P. 263–268. – DOI: 10.1093/mutage/gem012.

458. Çavaş, T. Induction of micronuclei and nuclear abnormalities in *Oreochromis niloticus* following exposure to petroleum refinery and chromium processing plant effluents / T. Çavaş, S. Ergene-Gözükara // *Aquatic Toxicology*. – 2005. – V. 74, № 3. – P. 264–271. – DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.06.001.

459. Charlesworth, S. Trace elements in urban environments: A review / S. Charlesworth, E. De Miguel, A. Ordycez ; ed. C. Poletto, S. Charlesworth // *Sedimentology of Aqueous Systems* – Wiley-Blackwell, 2010. – P. 108–128. – DOI:10.1002/9781444317114.

460. Chivers, D. P. Chemical alarm signalling in aquatic predator-prey systems: a review and prospectus / D. P. Chivers, R. J. F. Smith // *Ecoscience*. – 1998. – № 5. – P. 338–352. – DOI: 10.1080/11956860.1998.1168.

461. Chojnacka, K. Bioaccumulation / K. Chojnacka, M. Mikulewicz // Encyclopedia of toxicology, 2014. – P. 456–460. – DOI:10.1016/b978-0-12-386454-3.01039-3.

462. Chung, L. The biology and artificial propagation of farm fishes / L. Chung, Y. K. Lee, S. T. Chang [et al.] // IDRC Manuscript Rep. – 1980. – V. 15. – P. 100–101.

463. Cirillo, G. Chemistry and biochemistry of sulfur natural compounds: key intermediates of metabolism and redox biology / G. Cirillo, A. Francioso, A. Baseggio Conrado, L. Mosca, M. Fontana // Hindawi : Oxidative medicine and cellular longevity. – 2020. – V. 2020. – Article ID 8294158. – P. 1–27. – DOI: 10.1155/2020/8294158.

464. Clingerman, J. J. Summerfelt use of avoidance response by rainbow trout to carbon dioxide for fish self-transfer between tanks / J. J. Clingerman, P. M. Bebak, S. T. Mazik // Aquac. Eng. – 2007. – V. 37. – P. 234–251. – DOI: 10.1016/j.aquaeng.2007.07.001.

465. Codina, J. C. Comparison of microbial test for the detection of heavy metal genotoxicity / J. C. Codina, C. Pérez-Torrente, A. Pérez-García // Archives of Environ. Contam. and Toxicol. – 1995. – V. 29, № 2. – P. 260–265.

466. Color of water fact sheet – Текст : электронный. – SWAMP – Guidance compendium for watershed monitoring and assessment. – 2021. – URL: https://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3159.pdf

467. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 laying down methods of sampling and analysis for the official control of the levels of nitrates in certain foodstuffs. OJ L 364. 20.12.2006. – 5 p.

468. Commission Regulation (EU) 2015/1005 of 25 June 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of lead in certain foodstuffs. – 5 p.

469. Commission Regulation (EU) No 488/2014 of 12 May 2014 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs. – 5 p.

470. Condor, A. Heavy metals and arsenic in water, sediment and the muscle of *Oncorhynchus mykiss* from the Tishgo river in the Central Andes of Peru / A. Condor, M. Custodio, F. Chanamé // Journal of Ecological Engineering. – 2021. – V. 22, № 4. – P. 156–166. – DOI:10.12911/22998993/134045.

471. Cossarini-Dunier, M. Effect of manganese ions on the immune response of carp (*Cyprinus carpio*) against *Yersinia ruckeri* / M. Cossarini-Dunier, A. Demael, D. Lepot, V. Guerin // Dev. Comp. Immunol. – 1988. – V. 12. – P. 573–579.

472. Costa, P. M. Genotoxic damage in *Solea senegalensis* exposed to sediments from the Sado Estuary (Portugal): effects of metallic and organic contaminants / P. M. Costa, J. Lobo, S. Caeiro // Mutation Research. – 2008 – V. 654, № 1. – P. 29–37. – DOI: 10.1016/j.mrgentox.2008.04.007.

473. da Silva Souza, T. Micronucleus test and observation of nuclear alterations in erythrocytes of *Nile tilapia* exposed to waters affected by refinery effluent / T. da Silva Souza, C. S. Fontanetti // Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis – 2006. – V. 605, № 1-2. – P. 87–93. – DOI: 10.1016/j.mrgentox.2006.02.010.

474. Dabiri, S. M. H. Extraction of hydroxyapatite from fish bones and its application in nickel adsorption / S. M. H. Dabiri, A. A. Rezaie, M. Moghimi, H. Rezaie // BioNanoScience. – 2018. – V. 8, № 3. – P. 823–834. – DOI: 10.1007/s12668-018-0547-y.

475. Dalsgaard, J. Farming different species in RAS in Nordic countries: current status and future perspectives / J. Dalsgaard, I. Lund, R. Thorarinsdottir [et al.] // Aquacultural Engineering. – 2013. – V. 53. – P. 2–13.

476. Dalzell, D. J. B. The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills a comparison of two grades of iron sulphate / D. J. B. Dalzell, N. A. A. MacFarlane // Journal of Fish Biology – 1999. – V. 55, № 2. – P. 301–315.

477. Danley, M. L. Hankins Effects of carbon dioxide exposure on intensively cultured rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* / M. L. Danley, P. B. Kenney, P. M. Mazik // Physiological responses and fillet attributes : J. World Aquac. Soc. – 2005. – V. 36. – P. 249–261.

478. Davidson, J. Heavy metal and waste metabolite accumulation and their potential effect on rainbow trout performance in a replicated water reuse system operated at low or high system flushing rates / J. Davidson, C. Good, C. Welsh // *Aquacultural Engineering*. – 2009. – V. 41. – P. 136–145.

479. Davies, F. G. A Hand book of environmental health and pollution hazards / F. G. Davies. – Oxford : University of California Press, 1991. – 904 p.

480. Davis, D. A. Dietary mineral requirements of fish and shrimp / D. A. Davis, D. M. Gatlin // *Proceedings of the Aquaculture Feed Processing and Nutrition Workshop, Thailand and Indonesia*; ed. D. M. Akiyama, R. Tan. – Singapore : American Soybean Association, 1991. – P. 49–67.

481. De Leeuw, J. The Gifi system of nonlinear multivariate analysis / J. de Leeuw // *Data analysis and informatics*. – 1984. – V. III. – P. 415–424.

482. Debnath, M. Effects of water borne iron on spawn of Indian major carps (*Catla catla* (Ham.), *Labeo rohita* (Ham.) and *Cirrhinus mrigala* (Ham.)) / M. Debnath, R. K. Saha, D. Kamilya // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2012. – V. 89. – P. 1170–1174.

483. Dempster, A. P. Maximum likelihood from incomplete data via the EM algorithm / A. P. Dempster, N. M. Laird, D. B. Rubin // *J. of the Royal Statistical Society*. – 1977. – Series B (Methodological). – V. 39, № 1. – P. 1–38.

484. Derby, C. D. Neural processing, perception, and behavioral responses to natural chemical stimuli by fish and crustaceans / C. D. Derby, P. W. Sorensen // *Journal of chemical ecology*. – 2008. – V. 34. – P. 898–914. – DOI: 10.1007/s10886-008-948.

485. Derkho, M.A. Features of cathode-anion composition of water in the reservoir subject to anthropogenic contamination / M. A. Derkho, L. G. Mukhamedyarova, D. Yu. Nokhrin [et al.] // *E3S Web of Conferences*. – 2021. – V. 282. – P. 07003. – DOI: 10.1051/e3sconf/202128207003.

486. Diaconescu, C. Effects of cooking methods on the heavy metal concentrations in the fish meat originating from different areas of Danube river / C.

Diaconescu, L. Urdes, Ş. Diaconescu, D. Popa // Scientific Papers, Animal Science, Series D. – 2012. – V. LV. – P. 265-267.

487. Dixon, D. R. Marine invertebrate ecogenotoxicology: A methodological overview / D. R. Dixon, A. M. Pruski, L. R. J. Dixon, A. N. Jha // Mutagenesis. – 2002. – V. 17, № 6. – P. 495–507. DOI: 10.1093/mutage/17.6.495.

488. Dolci, G. S. Could hypoxia acclimation cause morphological changes and protect against Mn-induced oxidative injuries in silver catfish (*Rhamdia quelen*) even after reoxygenation? / G. S. Dolci, H. Z. Rosa, L. T. Vey // Environ Pollut. – 2017. – V. 224. – P. 466–475.

489. Dolci, G. S. Moderate hypoxia is able to minimize the manganese-induced toxicity in tissues of silver catfish (*Rhamdia quelen*) / G. S. Dolci, V. T. Dias, K. Roversi // Ecotoxicol Environ Safe. – 2013. – V. 91, № 1. – P. 103–107.

490. Domingo, J. L. Influence of cooking processes on the concentrations of toxic metals and various organic environmental pollutants in food: a review of the published literature / J. L. Domingo // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2010. – V. 51, №1. – P. 29–37. – DOI: 10.1080/10408390903044511.

491. Doudoroff, P. Some experiments on the toxicity of complex cyanides to fish / P. Doudoroff // Sewage and Industrial Wastes. – 1956. – V. 28. – P. 1020–1040.

492. Duddridge, J. E. Heavy metals in river sediments—calculation of metal adsorption maxima using Langmuir and Freundlich isotherms / J. E. Duddridge, M. Wainwright // Environmental Pollution. – Series B. Chemical and Physical – 1981. – V. 2, № 5. – P. 387–397.

493. Eisler, R. Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review / R. Eisler. – Patuxent Wildlife Research Center U.S. Fish and Wildlife Service Laurel, 1986. – 38 p.

494. Eisler, R. Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review / R. Eisler. – Patuxent Wildlife Research Center U.S. Fish and Wildlife Service Laurel, 1988. – 146 p.

495. Eisler, R. Nickel hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review / R. Eisler. – Patuxent Wildlife Research Center U.S. Fish and Wildlife Service Laurel, 1998. – 95 p.

496. Eisler, R. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review / R. Eisler. – Patuxent Wildlife Research Center U.S. Fish and Wildlife Service Laurel, 1993. – 126 p.

497. Emsley, J. Nature's building blocks. An A–Z guide to the elements / J. Emsley. – Oxford : University Press, 2003. – P. 333–339.

498. Emsley, J. The hidden strength of hydrogen / J. Emsley // New Scientist. – 1981. – V. 91. – P. 291–292.

499. Ersoy, B. Effects of cooking methods on the heavy metal concentrations of the african catfish (*Clarias gariepinus*) / B. Ersoy // Journal of food biochemistry. – 2011. – V. 35, № 2. – P. 351–356. – DOI: 10.1111/j.1745-4514.2010.00386.x.

500. Falfushynska, H. I. Various responses to copper and manganese exposure of *Carassius auratus gibelio* from two populations / H. I. Falfushynska, L. L. Gnatyshyna, O. B. Stoliar, Y. K. Nam // Comp. Biochem. Physiol. C. – 2011. – V. 154, № 3. – P. 242–253.

501. Fatima, M. . Histopathology and bioaccumulation of heavy metals (Cr, Ni and Pb) in fish (*Channa striatus* and *Heteropneustes fossilis*) tissue: a study for toxicity and ecological impacts / M. Fatima, N. Usmani // Pakistan Journal of Biological Sciences. – 2013. – V. 16. – P. 412–420. – DOI: 10.3923/pjbs.2013.412.420.

502. Fatima, M. Assessment of genotoxic induction and deterioration of fish quality in commercial species due to heavy–metal exposure in an urban reservoir / M. Fatima, N. Usmani, M. Hossain // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 2014. – V. 67, № 2. – P. 203–213. – DOI: 10.1007/s00244-014-0024-8.

503. Ferreira, F. M. Dietary sulfur amino acids can spare taurine in rock bream *Oplegnathus fasciatus* / F. M. Ferreira, H. Yun, Y. Park, S. Lee, G. Park, S. C. Bai // Fisheries and Aquatic Sciences. – 2015. – V. 18, № 3. – P. 249–255. – DOI: 10.5657/FAS.2015.0249.

504. Fischer, T.P. The emissions of CO₂ and other volatiles from the world's subaerial volcanoes / T.P. Fischer, S. Arellano, S. Carn // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9. – 18716. – DOI: 10.1038/s41598-019-54682-1.

505. Fish and fishery products hazards and controls guidance; 4th ed. – U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, 2011. – 468 p.

506. Fish, J. T. Groundwater water treatment for iron and manganese reduction and fish rearing studies applied to the design of the Ruth Burnett Sport Fish Hatchery / J. T. Fish // *Aquacult. Eng.* – 2009. – V. 41, № 2. – P. 97–108.

507. Fivelstad, S. A. B. Stefansson Effects of carbon dioxide on Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) smolts at constant pH in bicarbonate rich freshwater / S. A. B. Fivelstad, H. Olsen, H. Kløften, S. Ski // *Aquaculture*. – 1999. – V. 178. – P. 171–187.

508. Fivelstad, S. A. B. Stefansson Long-term sublethal effects of carbon dioxide on Atlantic salmon smolts (*Salmo salar* L.): ion regulation, haematology, element composition, nephrocalcinosis and growth parameters / S. A. B. Fivelstad, T. Olsen, G. Asgard // *Aquaculture*. – 2003. – V. 215. – P. 301–319.

509. Fivelstad, S. A major water quality problem in smolt farms: combined effects of carbon dioxide, reduced pH and aluminium on Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) smolts: physiology and growth / S. Fivelstad, R. Waagbø, S.F. Zeitz, [et al.] // *Aquaculture*. – 2003. – V. 215. – P. 339–357.

510. Flefel, H. E. Chemical composition and water quality of some rivers of the Sverdlovsk oblast (Ural, Russia) / H. E. Flefel, D. Yu. Nokhrin, I. M. Donnik // *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*. – 2019. – V. 23, № 4. – P. 659–666. – DOI: 10.21608/EJABF.2019.60919.

511. Flefel, H. E. Determine heavy metals in water, aquatic plants, and sediment in water systems / H. E. Flefel, D. Yu. Nokhrin, I. M. Donnik // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – V. 222. – № 02028. – P. 1–11. DOI: 10.1051/e3sconf/202022202028.

512. Förstner, U. Heavy metal accumulation in river sediments: a response to environmental pollution / U. Förstner, G. Müller // *Geoforum*. – 1973. – V. 4, № 2. – P. 53–61.
513. Fort, D. J. Toxicity of sulfate and chloride to early life stages of wild rice (*Zizania palustris*) / D. J. Fort, M. B. Mathis, R. Walker // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2014. – V. 33. – P. 2802–2809.
514. Frazee, J. M. Geochemical pattern analysis: method of describing the Southeastern Limestone regional aquifer system / J. M. Frazee // *Studies of Hydrogeology of the Southeastern United States. Special Publications*. – 1982. – V. 1. – P. 46–58.
515. Gabriel, D. Effects of subchronic manganese chloride exposure on tambaqui (*Colossoma macropomum*) tissues: oxidative stress and antioxidant defenses / D. Gabriel, A. P. K. Riffel, I. A. Finamor // *Arch Environ Contam Toxicol*. – 2013. – V. 64, № 1. – P. 659–667.
516. Galloway, J. N. Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: A conceptual model / J. N. Galloway, S. A. Norton, M. R. Church // *Environmental Science & Technology*. – 1983. – V. 17. – P. 541–545. – DOI: 10.1021/Es00117a002.
517. Galouchko, V. Contour maps software 3DField and 3DSurface – Текст : электронный / V. Galouchko. – 2012. – URL: <http://3dfmaps.com>
518. Garrigues, P. Cytogenetic monitoring in fish erythrocytes sampled along a pollution / P. Garrigues, P. den Besten, A. Lehar // *Marine biomonitoring programmes. The Society for Environmental Toxicology & Chemistry*, 2002. – 265 p.
519. Ghosh, S. Impact of fluoride toxicity on fresh water fishes: a mini review / S. Ghosh, D. Ghosh // *Int. J. of Advance and Innovative Research*. – 2019. – V. 6, № 2 (II). – P. 13–18.
520. Giesy, J. P. Jr. Frequency distribution of trace metal concentrations in five freshwater fishes / J. P. Jr. Giesy, J. G. Wiener // *Trans. Am. Fish. Soc.* – 1977. – V. 106. – P. 393–403.

521. Gifi, A. *Nonlinear Multivariate Analysis* / A. Gifi. – N.Y.: John Wiley & Sons, 1990. – 579 p.
522. Goncalves, S. F. An ecotoxicological analysis of sediment quality in European Atlantic harbor emphasizes the current limitation of the Water Framework Directive / S. F. Goncalves, R. Calado, N. C. M. Gomes // *Mar. Pollut. Bull.* – 2013. – V. 72. – P. 197–204. – DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.04.003.
523. Gonzalez R. J. The disruption of sodium balance in brookchar, *Salvelinus fontinalis* (Mitchell), by manganese and iron / R. J. Gonzalez, R. S. Grippo, W. A. Dunson // *J. Fish. Biol.* – 1990. – V. 37, № 1. – P. 765–774.
524. Gorban, A. N. General laws of adaptation to environmental factors: from ecological stress to financial crisis / A. N. Gorban, E. V. Smirnova, T. A. Tyukina // *Math. Model. Nat. Phenom.* – 2009. – V. 4, № 6. – P. 1–53. – DOI: 10.1051/mmnp/20094601.
525. Greenwood, N. N. *Chemistry of the elements* / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford : Butterworth–Heinemann, 1997. – 1362 p. – DOI: 10.1016/C2009-0-30414-6.
526. Grizzle, J. M. Effects of environmental calcium and sodium on post harvest survival of juvenile striped bass / J. M. Grizzle // *J. Aq. Anim. Health.* – 1990. – № 2. – P. 104–108.
527. Grosell, M. Copper uptake across rainbow trout gills: mechanism of apical entry / M. Grosell, C. M. Wood // *J. Exp. Biol.* – 2002. – V. 205. – P. 1179–1188.
528. Hakalahti-Siren, T. Control of freshwater fish louse, *Argulus coregoni*: a step towards an integrated management strategy / T. Hakalahti-Siren, V. N. Mikheev, E. T. Valtonen // *Dis. Aquat. Organ.* – 2008. – V. 82. – P. 67–77.
529. Hammer, Ø. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis / Ø. Hammer, D. A. T. Harper, P. D. Ryan // *Palaeontologia Electronica.* – 2001. – № 1. – P. 1–9.
530. Hedayati, A. Acute toxicity of waterborne manganese to *Rutilus caspicus* (Yakovlev, 1870) – gill histopathology, immune indices, oxidative condition

and saltwater resistance // A. Hedayati, S. M. Hoseini, M. Ghelichpour // *Toxicol. Environ. Chem.* – 2015. – V. 96. – P. 1535–1545.

531. Heddle, J. A. Micronuclei as an index of cytogenetic damage: past, present and future / J. A. Heddle, M. C. Cimino, M. Hayashi [et al.] // *Environ. Mol. Mutagen.* – 1991. – V. 18. – P. 277–291. – DOI: 10.1002/em.2850180414.

532. Hernroth, B. Manganese induced immune suppression of the lobster *Nephrops norvegicus* / B. Hernroth, S. P. Baden, K. Holm // *Aquat. Toxicol.* – 2004. – V. 70. – P. 223–231.

533. Hinckley, E.S. A shift in sulfur-cycle manipulation from atmospheric emissions to agricultural additions / E.S.Hinckley, J. T. Crawford, H. Fakhraei // *Nature Geoscience.* – 2020. – V. 13. – P. 597–604. – DOI: 10.1038/s41561-020-0620-3.

534. Hoseini, S. M. Plasma metabolites, ions and thyroid hormones levels, and hepatic enzymes' activity in Caspian roach (*Rutilus rutilus caspicus*) exposed to waterborne manganese / S. M. Hoseini, H. Aliakbar, M. Ghelichpour // *Ecotoxicol. Environ. Safe.* – 2004. – V. 107. – P. 84–89.

535. Hosfeld C. D. Long-term separate and combined effects of environmental hypercapnia and hyperoxia in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) smolts / C. D. Hosfeld, A. Engevik, T. Mollan, [et al.] // *Aquaculture.* – 2008. – V. 280. – P. 146–153.

536. Hounslow, A. Water quality data: analysis and interpretation / A. Hounslow. – CRC Press, 1995. – 416 p.

537. Huque, R. Comparative study of raw and boiled silver pomfret fish from coastal area and retail market in relation to trace metals and proximate composition / R. Huque, M. K. Munshi, A. Khatun // *International Journal of Food Science.* – 2014. – P. 1–6. – DOI: 10.1155/2014/826139.

538. Hussain, B. Fish eco-genotoxicology: comet and micronucleus assay in fish erythrocytes as in situ biomarker of freshwater pollution / B. Hussain, T. Sultana, S. Sultana // *Saudi Journal of Biological Sciences.* – 2018. – V. 25, № 2. – P. 393–398. – DOI: 10.1016/j.sjbs.2017.11.048.

539. Hwang, P. P. Effect of environmental salinity on intracellular organization and junctional structure of chloride cells in early stages of teleosts development / P. P. Hwang, R. Hirano // *Journal of Experimental Zoology*. – 1985. – V. 236. – P. 115–126.

540. Hwang, P. P. Tung YC, Chang MH. Effect of environmental calcium level on calcium uptake in tilapia larvae (*Oreochromis mossambicus*) / P. P. Hwang, Y. C. Tung, M. H. Chang // *Fish Physiology and Biochemistry*. – 1996. – V. 15. – P. 363–370.

541. Ikuta, K. Effects of low pH on the reproductive behavior of salmonid fishes / K. Ikuta, Y. Suzuki, S. Kitamura // *Fish physiology and biochemistry*. – 2003. – V. 28. – P. 407–410. – DOI: 10.1023/B:Fish.0000030607.7556.

542. Ingersoll, C. G. Calculation and evaluation of sediment effect concentrations for the amphipod *Hyaella azteca* and the midge *Chironomus riparius* / C. G. Ingersoll, P. S. Haverland, E. L. Brunson [et al.] // *J. Great Lakes Res.* – 1996. – V. 22, № 3. – P. 602–623. – DOI: /10.1016/S0380-1330(96)70984-X.

543. Inmaculada, R. The influence of pH and salinity on the toxicity of heavy metals in sediment to the estuarine clam *Ruditapes philippinarum* / R. Inmaculada, D. T. Ángel, J. M. Forja, G. P. Abelardo // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2004. – V. 23, № 5. – P. 1100–1107.

544. IPCS International Programme on Chemical Safety: Nickel, nickel carbonyl, and some nickel compounds // *Health and Safety Guide*. – № 62. – Geneva : WHO, 1991. – 16 p.

545. Isibor, P. O. *Nilonema gymnarchi* (Nematoda: Philometridae) and trace metals in *Gymnarchus niloticus* of Epe lagoon in Lagos State, Nigeria / P. O. Isibor, B. Akinsanya, T. Sogbamu [et al.] // *Heliyon*. – 2020. – V. 9. – e04959. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e04959.

546. Islam, M. S. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country / M. S. Islam, M. K. Ahmed, M. Raknuzzaman [et al.] // *Ecological Indicators*. – 2015. – V. 48. – P. 282–291.

547. Jackson, D. A. Stopping rules in principal component analysis: a comparison of heuristical and statistical approaches / D. A. Jackson // *Ecology*. – 1993. – V. 74, № 8. – P. 2204–2214. – DOI: 10.2307/1939574.

548. Jakimska, A. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, Part II: Metal concentrations in animal tissues / A. Jakimska, P. Konieczka, K. Skóra, J. Namieśnik // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2011. – V. 20, № 5, – P. 1127–1146.

549. Jezierska, B. Influence of pH on embryonic development of common carp (*Cyprinus carpio* L.) / B. Jezierska, M. Witeska // *Archives of Polish Fisheries*. – 1995. – № 3. – P. 85–94.

550. Jezierska, B. The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters / B. Jezierska, M. Witeska // *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*; ed. H. E. Allen, M. M. Häggblom, S. Stefaniak. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. – P. 107–114. – DOI: 10.1007/978-1-4020-4728-2_6.

551. Jha, A. N. Genotoxicological studies in aquatic organisms: an overview / A. N. Jha // *Mutation Research*. – 2004. – V. 552, № 1–2. – P. 1–17. – DOI: 10.1016/j.mrfmmm.2004.06.034.

552. Jiraungkoorskul, W. Evaluation of micronucleus test's sensitivity in freshwater fish species / W. Jiraungkoorskul, P. Kosai, S. Sahaphong // *Research Journal of Environmental Sciences*. – 2007. – V. 1, № 2 – P. 56–63. – DOI: 10.3923/rjes.2007.56.63.

553. Johansson, C. Road traffic emission factors for heavy metals / C. Johansson, M. G. Norman, L. Burman // *Atmospheric Environment*. – 2009. – V. 43, № 31. – P. 4681–4688. – DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.024.

554. Johnson, D. W. Avoidance of low pH in selection of spawning sites by brook trout (*Salvelinus fontinalis*) / D. W. Johnson, D. A. Webster // *Journal of the Fisheries Board of Canada*. – 1977. – V. 34. – P. 2215–2218. – DOI: 10.1139/f77-293.

555. Joliffe, I. T. *Principal component analysis* / I. T. Joliffe. – N.Y.: Springer-Verlag, 2002. – 487 p.

556. Joseph, K. B. An introduction to water chemistry in freshwater aquaculture / K. B. Joseph, R. W. Soderberg, D. E. Terlizzi. – N.R.A.C., Fact Sheet, 1993. – 170 p.

557. Jurkić, L. M. Biological and therapeutic effects of ortho-silicic acid and some ortho-silicic acid-releasing compounds: New perspectives for therapy / L. M. Jurkić, I. Cepanec, S. K. Pavelić // Nutrition & Metabolism. – 2013. – № 10. – P. 1–12. – DOI: 10.1186/1743-7075-10-2.

558. Karjalainen, J. Sulfate toxicity to early life stages of European whitefish (*Coregonus lavaretus*) in soft freshwater / J. Karjalainen, M. Mäkinen, A. K. Karjalainen // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2021. – V. 208. – P. 111763. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111763.

559. Kiani, M. Recycling lake sediment to agriculture: Effects on plant growth, nutrient availability, and leaching / M. Kiani, H. Raave, A. Simojoki // Sci. Total Environ. – 2021. – V. 753. – P. 141984.

560. Kinne, O. Effects of sulphuric water pollutants on fertilisation, embryonic development, and larvae of the herring, *Clupea harengus* / O. Kinne, H. Rosenthal // Marine Biology. – 1967. – V. 1. – P. 65–83.

561. Kleinhappel, T. K. The impact of water pH on association preferences in fish / T. K. Kleinhappel, O. H. P. Burman, E. A. John // Ethology. – 2019. – V. 125, № 4. – P. 195–202. – DOI: 10.1111/eth.12843.

562. Kodama, F. Mutagenic effect of sodium nitrite on cultured mouse cells / F. Kodama, M. Umeda, T. Tsutsui // Mutat Res. – 1976. – V. 40. – P. 119–124.

563. Kolarevic, J. Performance and welfare of Atlantic salmon smolt reared in recirculating or flow through aquaculture systems / J. Kolarevic, G. Baeverfjord, H. Takle // Aquaculture. – 2014. – V. 432. – P. 15–25. – DOI: 10.1016/j.aquaculture.2014.03.033.

564. Kolde, R. Package ‘pheatmap’: pretty heatmaps version 1.0.12. 2018. – Текст : электронный / R. Kolde. – URL: <https://cran.r-project.org/web/packages/pheatmap/pheatmap.pdf>

565. Kousar, S. Determination of arsenic induced nuclear abnormalities in peripheral blood erythrocytes of carps using micronucleus test / S. Kousar, M. Javed // *The Journal of Animal & Plant Sciences*. – 2016. – V. 26, № 5. – P. 1501–1506.

566. Kousar, S. Studies on induction of nuclear abnormalities in peripheral blood erythrocytes of fish exposed to copper / S. Kousar, M. Javed // *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. – 2015. – V. 15. – P. 879–886. – DOI: 10.4194/1303-2712-v15_4_11.

567. Kroupova, H. Nitrite influence on fish: a review / H. Kroupova, J. Machova, Z. Svobodova // *Vet. Med. (Czech)*. – 2005. – V. 50, № 11. – P. 461–471.

568. Kumar, S. Histopathology effects of acutely toxic levels of copper and zinc on gills, liver and kidney of *Punctius conchoni* (Ham.) / S. Kumar, S. C. Pant // *Ind. J. Expt. Biol.* – 1981. – V. 19. – P. 191–194.

569. Kuznetsova, A.I. Comparison of Zn, Cu, Pb, Ni, Cr, Sn, Mo concentrations in tissues of fish (roach and perch) from lake Baikal and Bratsk reservoir, Russia / A. I. Kuznetsova, O. V. Zarubina, G. A. Leonova // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2002. – V. 24. – P. 205–213.

570. Kwain, W. H. Effects of temperature on development and survival of rainbow trout, *Salmo gairdneri*, in acid waters / W. H. Kwain // *Journal of the Fisheries Board of Canada*. – 1975. – V. 32. – P. 493–497.

571. Lacoul, P. Relationships between aquatic plants and environmental factors along a steep 27 Himalayan altitudinal gradient / P. Lacoul, B. Freedman // *Aquatic Botany*. – 2006. – V. 84. – P. 3–16.

572. Lahnsteiner, F. Treatment of ichthyophthiriasis in rainbow trout and common carp with common and alternative therapeutics / F. Lahnsteiner, T. Weismann // *J. Aq. Anim. Health*. – 2007. – V. 19. – P. 186–195.

573. Landolt, M. Visceral granuloma and nephrocalcinosis in trout / M. Landolt // *The Pathology of Fishes*; ed. W. E. Ribelin, G. Migaki. – Madison : The University of Wisconsin Press, 1975. – P. 793–801.

574. Langguth, H. R. Die Grundwasserverhältnisse Bereich des Velberter Sattels Rheinisches Schiefergebirge, Der Minister fuer Ernaehrung, Landwirtschaft und Foerster / H. R. Langguth. – Dusseldorf : N.R.W., 1966. – 127 p.

575. Larsson, A. Fish physiology and metal pollution: result and experiences from laboratory and field studies / A. Larsson, C. Haux // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 1985. – V. 9. – P. 250–281.

576. Lead in Aquatic Environments. – London : International Lead Association, 2010. – 16 p.

577. Leduc, A. O. H. C. Effects of acidification on olfactory-mediated behaviour in freshwater and marine ecosystems: a synthesis / A. O. H. C. Leduc, P. L. Munday, G. E. Brown, M. C. O. Ferrari // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences.* – 2013. – V. 368. – 20120447. – DOI: 10.1098/Rstb.2012.0.

578. Lee, J.-W. Toxic effects of lead exposure on bioaccumulation, oxidative stress, neurotoxicity, and immune responses in fish: a review / J.-W. Lee, H. Choi, U.-K. Hwang // *Environmental Toxicology and Pharmacology.* – 2019. – V. 68. – P. 101–108. – DOI: 10.1016/j.etap.2019.03.010.

579. Lewbart, G. A. Emergency and critical care of fish / G. A. Lewbart // *Vet. Clin. Exot. Anim.* – 1998 – V. 1. – P. 233–249.

580. Lewis, W. M. Toxicity of nitrite to fish: a review / W. M. Lewis, D. P. Morris // *Transactions of the American Fisheries Society.* – 1986. – V. 115, № 2. – P. 183–195. – DOI: 10.1577/1548-8659(1986)115<183:TONTF>2.0.CO;2.

581. Libralato, G. Toxicity assessment within the application of in situ contaminated sediment remediation technologies: A review / G. Libralato, D. Minetto, G. Lofrano [et al.] // *Science of the Total Environment.* – 2018. – V. 621. – P. 85–94. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.229.

582. Lin, J.-G. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments / J.-G. Lin, S.-Y. Chen // *Environment International.* – 1998. – V. 24, № 3. – P. 345–352.

583. Liu, S. The ultramicrostructural observation on ripe gonad and erythrocyte of carp-allotetraploid hybrids / S. Liu, Y. Sun, G. Zou [et al.] // *Progress in Natural Science.* – 2003. – V. 13. – P. 194–197.

584. Loyless, J. C. A sodium bicarbonate dosing methodology for pH management in freshwater-recirculating aquaculture systems / J. C. Loyless, R. F. Malone // *Progressive Fish-Culturist.* – 1997. – V. 59. – P. 198–205.

585. Makori, A. J. Effects of water physico-chemical parameters on tilapia (*Oreochromis niloticus*) growth in earthen ponds in Teso North Sub-County, Busia County / Makori, A. J., P. O. Abuom, R. Kapiyo // Fisheries and Aquatic Sciences. – 2017. – V. 20, № 1. – P. 1–10.

586. Malhotra, N. Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish / N. Malhotra, T.-R. Ger, B. Uapipatanakul // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – e1126. – DOI:10.3390/nano10061126.

587. Manisera, M. Identifying the component structure of satisfaction scales by nonlinear principal components analysis / M. Manisera, A. J. Van der Kooij, E. Dusseldorp // Quality technology & quantitative management. – 2010. – V. 7, № 2. – P. 97–115. – DOI: 10.1080/16843703.2010.11673222.

588. Mankiewicz-Boczek, J. Application of microbiotest battery for complete toxicity assessment of rivers / J. Mankiewicz-Boczek, G. Nałecz-Jawecki, A. Drobniwska // Ecotoxicol. Environ. Saf. – 2008. – V. 71. – P. 830–836. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2008.02.023.

589. Martinez, C. B. R. Acute morphological and physiological effects of lead in the neotropical fish *Prochilodus lineatus* / C. B. R. Martinez, M. Y. Nagae, C. T. B. V. Zaia, D. A. M. Zaia // Braz. J. Biol. – 2004. – V. 64, № 4. – P. 797–807. – DOI: 10.1590/S1519-69842004000500009.

590. Matsumoto, S. T. Genotoxicity and mutagenicity of water contaminated with tannery effluents, as evaluated by the micronucleus test and comet assay using the fish *Oreochromis niloticus* and chromosome aberrations in onion root-tips / S. T. Matsumoto, M. S. Mantovani, M. I. A. Malaguttii // Genetics and Molecular Biology. – 2006. – V. 29, № 1. P. 148–158. – DOI: 10.1590/S1415-47572006000100028.

591. Mazerolle, M. J. Landscape resistance to frog movements / M. J. Mazerolle, A. Desrochers // Canadian Journal of Zoology. – 2005. – V. 26, № 83. – P. 455–464.

592. McDonald, D. G. The interaction of environmental calcium and low pH on the physiology of the rainbow trout, *Salmo gairdneri* I. Branchial and renal net ion and H⁺ fluxes / D. G. McDonald // Journal of Experimental Biology. – 1983. – V. 102. – P. 123–140.

593. Mehlis, M. Smells like sib spirit: kin recognition in three-spined sticklebacks (*Gasterosteus aculeatus*) is mediated by olfactory cues / M. Mehlis, T. C. M. Bakker, J. G. Frommen // *Animal cognition*. – 2008. – V. 11. – P. 643–650. – DOI: 10.1007/s10071-008-0154-3.

594. Menni, R. C. Subtle relationships: freshwater fishes and water chemistry in 25 southern South America / R. C. Menni, S. E. Gomez, F. L. Armengol // *Hydrobiology*. – 1996. – V. 328. – P. 173–197.

595. Miller R. G. The Jackknife – a review / R. G. Miller // *Biometrika*. – 1974. – V. 61, № 1. – P. 1–15.

596. Misra, S. G. Metallic pollution / S. G. Misra, D. M. Mani. – New Delhi : 1st ed. Asish Publishing Inc., 1992. – 161 p.

597. Mitryasova, O. Environmental and geochemical parameters of bottom-sediment from the Southern Bug Estuary / O. Mitryasova, P. Koszelnik, R. Grucarokosz // *J. Ecol. Eng.* – 2021. V. 22, № 2. – P. 244–255. – DOI: 10.12911/22998993/131120.

598. Moiseenko, T. I. Distribution and bioaccumulation of heavy metals (Hg, Cd and Pb) in fish: influence of the aquatic environment and climate / T. I. Moiseenko, N. A. Gashkina // *Environ. Res. Lett.* – 2020. – V. 15. № 11. – P. 115013.

599. Molleda, M. I. Water quality in recirculating aquaculture systems (ras) for arctic charr (*Salvelinus alpinus* L.) culture / M. I. Molleda. – División de Cultivos Marinos, Centro de Investigaciones Pesqueras, 2008. – 49 p.

600. Molokwu, C. N. Effect of water hardness on egg atchability and larval viability of *Clarias gariepinus* / C. N. Molokwu, G. C. Okpokwasili // *Aquaculture International*. – 2002. – V. 10. – P. 57–64.

601. Montaser, M. Toxicity of heavy metals on fish at Jeddah coast KSA: metallothionein expression as a biomarker and histopathological study on liver and gills / M. Montaser, M. E. Mahfouz, S. A. M. El-Shazly // *World J. Fishes Mar. Sci.* – 2010. – V. 2. – P.174–185.

602. Monteiro, V. In vivo and in vitro exposures for the evaluation of the genotoxic effects of lead on the Neotropical freshwater fish *Prochilodus lineatus* / V.

Monteiro, D. G. S. M. Cavalcante, M. B. F. A. Viléla [et al.] // *Aquatic Toxicology*. – 2011 – V. 104, № 3-4. – P. 291–298. – DOI: 10.1016/j.aquatox.2011.05.002.

603. Moore, J. W. Heavy metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment / J. W. Moore, S. Ramamoorthy. – New York / Berlin : Springer-Verlag, 1983. – 270 p.

604. Morgan, C. O. Hydrochemical facies in the 400 foot and 600 foot sands of the Baton Rouge Area, Louisiana. U.S. / C. O. Morgan, M. D. Winner // *Geol. Surv.* 1962. Prof Paper 450-B. P. B120–121. U.S. EPA. Study of hazardous air pollutant emission from electric utility steam generating units: Final report to Congress. EPA, 1998. – 453/R-98-004a.

605. Morgan, J. W. Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury / J. W. Morgan, E. Anders // *PNAS*. – 1980. – V. 77, № 12. – P. 6973–6977. – DOI: 10.1073/pnas.77.12.6973.

606. Mount, D. R. Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fathead minnows) / D. R. Mount, D. D. Gulley, J. R. Hockett // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 1997. – V. 16. – P. 2009–2019.

607. Mukherjee, S. Evaluation of growth and bioaccumulation of cobalt in different tissues of common carp, *Cyprinus carpio* (Actinopterygii Cypriniformes: Cyprinidae), fed cobalt-supplemented diets / S. Mukherjee, A. Kaviraj // *Acta Ichthyological Piscator*. – 2009. – V. 39. – P. 87–93.

608. Muniz, I. P. Freshwater acidification: its effects on species and communities of freshwater microbes, plants and animals / I. P. Muniz // *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Section B: Biological Sciences*. – 1990. – V. 97. – P. 227–254. – DOI: 10.1017/S0269727000005364.

609. Narracci, M. A test battery approach for ecotoxicological characterization of Mar Piccolo sediment in Taranto (Ionian Sea, southern Italy) / M. Narracci, R. A. Cavallo, M. L. Acquaviva // *Environ. Monit. Assess.* – 2009. – V. 148. – P. 307–314. – DOI: 10.1007/s10661-008-0161-5.

610. Nasri, F. Sublethal cobalt toxicity effects on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) / F. Nasri, S. Heydarnejad, A. Nematollahi // Croatian Journal of Fisheries. – 2019. – V. 77. – P. 243–252. – DOI: 10.2478/cjf-2019-0018.
611. Nath, K. Toxicity of manganese and its impact on some aspects of carbohydrate metabolism of a freshwater teleost *Colisa fasciatus* / K. Nath, N. Kumar // Sci. Total. Environ. – 1987. – V. 67. – P. 257–262.
612. Nath, S. Levels of toxic metals in edible fish from a wetland of India / S. Nath, M. Bhoumik // International Journal of Environmental Sciences. – 2013. – V. 3, № 5. – P. 1509–1515. – DOI:10.6088/ijes.2013030500021.
613. Nchedo, A. C. Effect of pH on hatching success and larval survival of African catfish (*Clarias gariepinus*) / A. C. Nchedo, O. G. Chijioke // Nature and Science. – 2012. – № 10. – P. 47–52.
614. Nepomuceno, J. C. Detection of micronuclei in peripheral erythrocytes of *Cyprinus carpio* exposed to metallic mercury / J. C. Nepomuceno, I. Ferrari, M. A. Spano, A. J. Cento // Environ. and Mol. Mutagenes. – 1997. – V. 30, № 3. – P. 293–297. – DOI: 10.1002/(sici)1098-2280(1997)30:3<293::aid-em7>3.0.co;2-m.
615. Nersesyan, A. K. The nature of "broken egg" events in exfoliated human cells / A. K. Nersesyan // Acta Cytologica. – 2006. – V. 50, № 5. – P. 598–599.
616. Nielsen, M. H. Genotoxic impact on the environment / M. H. Nielsen, J. Rank // Mutat. Res. Environ. Mutagen. and Relat. Subj. – 1996. – V. 360, № 3. – P. 297–298.
617. Nirchio, M. Genotoxic effects of mercury chloride on the Neotropical fish *Andinoacara rivulatus* (Cichlidae: Cichlasomatini) / M. Nirchio, O. J. C. Ventimilla, P. F. Q. Cordero [et al.] // Rev. biol. trop. – 2019. – V. 67, № 4. – P. 745–754. – DOI: 10.15517/rbt.v67i4.34133.
618. Noga, E. J. Fish disease diagnosis and treatment / E. J. – Mosby : St. Louis, 1996. – 295 p.
619. Nyika, J. Hydrogeochemical analysis and spatial distribution of groundwater quality in Roundhill landfill vicinity of South Africa / J. Nyika, E. Onyari

// Air, Soil and Water Research. – 2019. – V. 12. – P. 1–8. – DOI: 10.1177/1178622119872771.

620. Oades, J. M. Colour and turbidity in water. J. M. Oades // Predictions in water quality ; ed. E. M. O'Loughlin, P. Cullen. – Canberra : Australian Academy of Science, 1982. – P. 159–179.

621. Obeidat, A. M. Characteristics and genesis of the groundwater resources associated with oil shale deposits in the Azraq and Harrana Basins, Jordan / A. M. Obeidat, O. Rimawi // J. of Water Resource and Protection. – 2017. – V. 9. – P. 121–138. – DOI: 10.4236/jwarp.2017.92010.

622. Okocha, R. C. Overview of cadmium toxicity in fish / R. C. Okocha, O.B. Adedeji // Journal of Applied Sciences Research. – 2011. – V. 7. – P. 1195–1207.

623. Oksanen, J. Package 'vegan'. Community Ecology Package Version 2.5-7. 2020 / J. Oksanen, F. G. Blanchet, M. Friendly, R. Kindt, P. Legendre. – Текст : электронный. – URL: <https://github.com/vegandevs/vegan>

624. Osborne, J. W. Improving your data transformations: applying the Box–Cox transformation / J. W. Osborne // Practical Assessment, Research & Evaluation. – 2010. – V. 15, № 12. – P. 1–9. DOI: 10.7275/qbpc-gk17.

625. Pagenkopf, G. K., Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness / G. K. Pagenkopf // Environ. Sci. Technol. – 1983. – V. 17. – P. 342–347.

626. Palermo, F. F. Bioaccumulation of nickel and its biochemical and genotoxic effects on juveniles of the neotropical fish *Prochilodus lineatus* / F. F. Palermo, W. E. Risso, J. D. Simonato, C. B. R. Martinez // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – V. 116. – P. 20–28. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.02.032.

627. Palmer, M. W. Ordination methods – an overview / M. W. Palmer – Текст : электронный. – 2021. – URL: <http://ordination.okstate.edu/overview.htm>

628. Panichev, N. A. Influence of different cooking procedure on the Hg concentration in fish / N. A. Panichev, S. E. Panicheva // Fisheriessciences.com. – 2016. – V. 10, № 1. – P. 69.

629. Panichev, N.A. Concentration of total mercury in convenience fish products and cooked fish / N. A. Panichev, S. E. Panicheva // African journal of chemistry. – 2019. – V. 72. – P. 150–153. – DOI: 10.17159/0379-4350/2019/v72a19.
630. Pannatier, Y. VARIOWIN – Software for spatial data analysis in 2D / Y. Pannatier. – Springer Verlag, 1996. – 91 p.
631. Partridge, G. J. Effects of manganese on juvenile mullet (*Argyrosomus japonicus*) cultured in water with varying salinity – implications for inland mariculture / G. J. Partridge, A. J. Lybery // Aquaculture. – 2009. – V. 290. – P. 311–316.
632. Perelló, G. Effects of various cooking processes on the concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in foods / G. Perelló, R. Martí-Cid, J. M. Llobet, J. L. Domingo // J. Agric. Food Chem. – 2008. – V. 56, № 23. – P. 11262–11269. – DOI: 10.1021/jf802411q.
633. Perera, P. A. C. T. Bioaccumulation of cadmium in freshwater fish: an environmental perspective / P. A. C. T. Perera, S. P. Kodithuwakku, T. V. Sundarabharathy, U. Edirisinghe // Insight Ecology. – 2015. – V. 4, № 1. – P. 1–12.
634. Persaud, D. Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario / D. Persaud, R. Jaagumagi, A. Hayton. Toronto : Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, 1993. – 27 p.
635. Petrin, Z. Contrasting effects of anthropogenic and natural acidity in streams: a meta-analysis / Z. Petrin, G. Englund, B. Malmqvist // Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences. – 2008. – V. 275. – P. 1143–1148. – DOI: 10.1098/rspb.2008.0023.
636. Peuranen, S. The effects of iron, humic acids and low pH on the gills and physiology of brown trout, *Salmo trutta* / S. Peuranen, P. J. Vuorinen, M. Vuorinen, A. Hollender // Annales Zoologica Fennici. – 1994. – V. 31. – P. 389–396.
637. Piper, A. M. A graphic procedure in geochemical interpretation of water analyses / A. M. Piper // Trans. Am. Geophys. Union. – 1944. – V. 25. – P. 914–923.
638. Playle, R. C. Copper accumulation on gills of fathead minnows: influence of water hardness, complexation and pH of the gill micro-environment / R. C. Playle, R. W. Gensemer, D. G. Dixon // Environm. Toxicol. Chem. – 1992. – V. 11. – P. 381–391.

639. Poppi, D. A. Redefining the requirement for total sulfur amino acids in the diet of barramundi (*Lates calcarifer*) including assessment of the cystine replacement value / D. A. Poppi, S. S. Moore, B. D. Glencross // *Aquaculture*. – 2017. – V. 471. – P. 213–222. – DOI: 10.1016/j.aquaculture.2017.01.009.

640. Protecting farm structures and fish stocks – Текст : электронный. – Food and Agriculture Organization of the United Nation : Fisheries and Aquaculture Division. – 2021. – URL: https://www.fao.org/fishery/docs/CDrom /FAO_Training/FAO_Training/General/x6709e/x6709e05.htm.

641. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. – Текст : электронный. – Austria, Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2016. – URL: <https://www.R-project.org>.

642. Rabalais, N. N. Nitrogen in aquatic ecosystems / N. N. Rabalais // *Ambio*. – 2002. – V. 31. – P. 102–112.

643. Rafferty, N. E. Olfactory mate recognition in a sympatric species pair of three-spined sticklebacks / N. E. Rafferty, J. W. Boughman // *Behavioral Ecology*. – 2006. – V. 17. – P. 965–970. – DOI: 10.1093/beheco/arl030.

644. Rajinder, R.K. A review study on fluoride toxicity in water and fishes: current status, toxicology and remedial measures / R.K. Rajinder, K. A. Saxena, A. Saxena, M. Batra // *Int. J. of Environment Agriculture and Biotechnology*. – 2017. – V. 2, № 1. P. 456–466. – DOI: 10.22161/ijeab/2.1.58.

645. Ramsay, D. S. Clarifying the roles of homeostasis and allostasis in physiological regulation / D. S. Ramsay, S. C. Woods // *Psychol. Rev.* – 2014. – V. 121, № 2. – P. 225–247. – DOI: 10.1037/a0035942.

646. Rao, C. R. The use and interpretation of principal component analysis in applied research / C. R. Rao // *Sankhya*. – 1964. – V. A, № 26. – P. 329–358.

647. Ravikumar, P. A comparative study on usage of Durov and Piper diagrams to interpret hydrochemical processes in groundwater from SRLIS river basin Karnataka, India / P. Ravikumar, R. K. Somashekar, K. L. Prakash // *Elixir Earth Sci.* – 2015. – V. 80. – P. 31073–31077.

648. Ribelin, W. G. *The Pathobiology of Fishes* / W. G. Ribelin. – Madison : University of Wisconsin Press, 1975. – 793–799 p.

649. Roig, N. Assessment of sediment ecotoxicology status as a complementary tool for the evaluation of surface water quality: the Ebro River Basin case study / N. Roig, J. Sierra, M. Nadal // *Sci. Total Environ.* – 2015; V. 503–504. – P. 269–278. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.125.

650. Rose, B. D. Potassium homeostasis / B. D. Rose, T. W. Post. – New York : Clinical Physiology of Acid-Base and Electrolyte Disorders. Mc.Graw-Hill, 2001. – 372–402 p.

651. Rotili, D. A. Determination of methionine requirement of juvenile silver catfish (*Rhamdia quelen*) and its effects on growth performance, plasma and hepatic metabolites at a constant cystine level / D. A. Rotili, S. Rossato, I. L. de Freitas, S. G. Martinelli, J. R. Neto, R. Lazzari // *Aquaculture Research.* – 2017. – V. 49, № 2. – P. 858–866. – DOI: 10.1111/are.13530.

652. Rousselet, G. A. The percentile bootstrap: a primer with step-by-step instructions in R / G. A. Rousselet, C. R. Pernet, R. R. Wilcox // *Advances in Methods and Practices in Psychological Science.* – 2021. – V. 4, № 1. – P. 1. – DOI: 10.1177/2515245920911881.

653. Sandoval, C. Copper toxicity in fish / C. Sandoval – Текст : электронный // *Fish pathology.* – 2020. – URL: <https://fishhistopathology.com/home/2020/09/04/copper-toxicity-in-fish>

654. Sanyal, T. Toxicity and bioaccumulation of chromium in some freshwater fish / T. Sanyal, A. Kaviraj, S. Saha // *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal.* – 2017. – V. 23, № 7. P. 1655–1667. – DOI: 10.1080/10807039.2017.1336425.

655. Scheingraber, S. Rapid saline infusion produces hyperchloremic acidosis in patients undergoing gynecologic surgery / S. Scheingraber, M. Rehm, C. Sehmisch, U. Finsterer // *Anesthesiology.* – 1999. – V. 90. – P. 1265–1270.

656. Schindler, D. W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes / D. W. Schindler // *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences.* – 2012. – V. 279, № 1746. – P. 4322–4333. – DOI: 10.1098/rspb.2012.1032.

657. Schmid, W. The micronucleus test / W. Schmid // *Mutat. Res.* – 1975. – V. 31. – P. 9–15. – DOI: 10.1016/0165-1161(75)90058-8.

658. Scott, D.M. The effect of high pH on ion balance, nitrogen excretion and behaviour in freshwater fish from an eutrophic lake: a laboratory and field study / D. M. Scott, M. C. Lucas, R. W. Wilson // *Aquatic Toxicology*. – 2005. – V. 73. – P. 31–43.
659. Sergeant, E. S. G. Epitools epidemiological calculators – Текст : электронный / E. S. G. Sergeant // Ausvet Pty Ltd., 2021. – URL: <http://epitools.ausvet.com.au/content.php?page=CIProportion>
660. Sharma, J. Effect of manganese on haematological parameters of fish, *Garra gotyla gotyla* / J. Sharma, S. Langer // *Journal of Entomology and Zoology Studies*. – 2014. – V. 2, № 3. – P. 77–81.
661. Sharma, M. S. Behavioural and genotoxic effects of paracetamol after subchronic exposure to *Cyprinus carpio* / M. S. Sharma, S. C. Verma, P. K. Sharma // *Journal of entomology and zoology studies*. – 2019. – V. 7. – P. 22–25.
662. Sigler, W. F. Fluoride intoxication in fish: A review / W. F. Sigler, J. M. Neuhold // *Journal of Wildlife Diseases*. – 1972. – V. 8. – P. 252–254.
663. Signorell, A. Package ‘DescTools’: Tools for Descriptive Statistics Version 0.99.40 / A. Signorell, K. Aho, A. Alfons. – – Текст : электронный. – 2021. URL: <https://cran.r-project.org/web/packages/DescTools/DescTools.pdf>
664. Simkova, A. Morphometric correlates of host specificity in *Dactylogyrus* species (Monogenea) parasites of European Cyprinid fish / A. Simkova, Y. Desdevises, M. Gelinar, S. Morand // *Parasitology*. – 2001. – V. 123. – P. 169–177. – DOI: 10.1017/S0031182001008241.
665. Slaninova, A. Fish kill caused by aluminium and iron contamination in a natural pond used for fish rearing: a case report / A. Slaninova, J. Machova, Z. Svobodova // *Veterinarni Medicina*. – 2014. – V. 59, № 11. – P. 573–581.
666. Slukovskii, Z. I. Geochemical indicators of technogenic pollution of bottom sediments of small rivers in an urbanized environment / Z. I. Slukovskii, S. A. Svetov // *Geography and Natural Resources*. – 2016. – V. 37, № 1. – P. 32–38. – DOI: 10.1134/S1875372816010054.
667. Smagin, A. I. Study of fish from the Techa river waste storage reservoir with micronuclei testing method / A. I. Smagin, N. V. Lugas'kova, T. B. Men'shikh // *Известия Челябинского научного центра*. – 2005. – Т. 27, № 1. – С. 105–109.

668. Smith, E. J. Effect of lime neutralized iron hydroxide suspensions on survival, growth, and reproduction of the fathead minnow (*Pimephales promelas*) / E. J. Smith, J. L. Sykora, M. A. Shapiro // Journal of the Fisheries Research Board of Canada. – 1973. – V. 30. – P. 1147–1153.

669. Sneath, P. H. Numerical taxonomy: the principles and practice of numerical classification / P. H. Sneath, R. R. Sokal. – San Francisco : W. H. Freeman, 1973. – 573 p.

670. Sokal R. R. Biometry: the principles and practice of statistics in biological research / R. R. Sokal, F. J. Rohlf. – N-Y : Freeman & Co, 1995. – 850 p.

671. Spade, S. Effects of increasing water hardness on egg diameter and hatch rates of striped bass eggs / S. Spade, B. Bristow // North American Journal of Aquaculture. – 1999. – V. 61, № 3. – P. 263–265. – DOI: 10.1577/1548-8454(1999)061<0263:EOIWHO>2.0.CO;2.

672. Spencer, C. The micronutrient elements / C. Spencer // Chemical Oceanography [V. 2]; ed. J.P. Riley, G. Skirrow. – London : Academic Press, 1975. – P. 245–295.

673. Standal, H. Effects of Acute Iron Overload on Atlantic Salmon (*Salmo salar*) and Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) / H. Standal, K. A. Rørvik, H. Lien, III. Andersen // Biological Trace Element Research. – 1997. – V. 59. – P. 13–22.

674. Standard methods for the examination of water and wastewater / A. E. Greenberg, L. S. Clesceri, A. D. Eaton; ed. M.A.H. Franson. – Washington : American Public Health Association, 1992. – 324 p.

675. Steinberg, C. Ecology of humic substances in freshwaters: determinants from geochemistry to ecological niches / C. Steinberg. – Berlin : Springer Science & Business Med, 2013. – 440 p.

676. Stockham, S. L. Monovalent electrolytes and osmolality / S. L. Stockham, M. A. Scott. – Ames, Iowa : State University Press, Fundamentals of Veterinary Clinical Pathology, 2002. – 351–355 p.

677. Stoddard, J. L. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe / J. L. Stoddard, D. S. Jeffries, A. Lukewille // Nature. – 1999. – V. 401. – P. 575–578.

678. Stone, N. M. Understanding your fish pond water analysis report / N. M. Stone, H. K. Thomforde. – Cooperative Extension Program, University of Arkansas at Pine Bluff, US Department of Agriculture and county governments cooperating, 2004. – P. 1–4.

679. Summerfelt, S. T. Design implication of carbon dioxide production within biofilters contained in recirculating salmonid culture systems / S. T. Summerfelt, M. J. Sharrer // *Aquacultural Engineering*. – 2004. – V. 32. – P. 171–182.

680. Summerfelt, S. T. Effects of alkalinity on ammonia removal, carbon dioxide stripping, and system pH in semi-commercial scale water recirculating aquaculture systems operated with moving bed bioreactors / S. T. Summerfelt, A. Zühlke, J. Kolarevic [et al.] // *Aquacultural Engineering*. – 2015. – V. 65. – P. 46–54. – DOI: 10.1016/j.aquaeng.2014.11.002.

681. Swain, S. Significance of water pH and hardness on fish biological processes: a review / S. Swain, P. B. Sawant, N. K. Chadha // *Int. J. Chem. Stud.* – 2020. – V. 8, № 4. – P. 330–337. – DOI: 10.22271/chemi.2020.v8.i4e.9710.

682. Swingle, H. S. Standardization of chemical analysis of water and ponds muds / H. S. Swingle // *F. A. O. Fisheries review*. – 1997. – V. 44. – P. 342–397.

683. Synthetic amorphous silica and silicates : SIDS initial assessment report. – Berlin : UNEP publications, 2004. – 254 p.

684. Tarnawski, M. The effect of bottom sediment supplement on changes of soil properties and on the chemical composition of plants / M. Tarnawski, A. Baran, T. Koniarz // *Geol. Geophys. Environ.* – 2015. – V. 41. – P. 285–292.

685. Tasneem, S. Induction of micronuclei and erythrocytic nuclear abnormalities in peripheral blood of fish *Cyprinus carpio* on exposure to karanjin / S. Tasneem, R. Yasmeen // *Iranian Journal of Toxicology*. – 2018. – V. 12, № 2. – P. 37–43. – DOI: 10.29252/arakmu.12.2.37.

686. Technical guidance for screening contaminated sediments. – NY : New York State Department of Environmental Conservation, Division of Fish and Wildlife Marine Resources, 1993. – 39 p.

687. The physiology of fishes : [5th ed.] ; ed. S. Currie, D. H. Evans. – Boca Raton : CRC Press, 2020. – 256 p.

688. Thornton, I. Lead: The Facts. Ian Allan Printing / I. Thornton, R. Rautiu, S. Brush. – Hersham : Ian Allan Printing, 2001. – 192 p.

689. Tkatcheva, V. Physiological and biochemical effects of lithium in rainbow trout / V. Tkatcheva, N. M. Franklin, G. B. McClelland // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 2007. – V. 53, № 4. – P. 632–6388. – DOI: 10.1007/s00244-006-0173-5.

690. Timpano, A. J. Salinity as a limiting factor for biological condition in mining-influenced central Appalachian headwater streams / A. J. Timpano, S. H. Schoenholtz, D. J. Soucek, C. E. Zipper // Journal of the American Water Resources Association. – 2015. – V. 51. – P. 240–250.

691. Tomilina, I. I. Toxicological and teratogenic assessment of bottom sediments from the Rybinsk Reservoir / I. I. Tomilina, L. P. Grebenyuk, G. M. Chuiko // Inland Water Biology. – 2011. – V. 4, № 3. – P. 373–382. – DOI: 10.1134/S1995082911030187.

692. Toth, T. Mercury and nickel contents in fish meat / T. Toth, M. Kopernicka, E. Harangozo // Scientific Papers : Animal Science and Biotechnologies. – 2016. – V. 49, №. 2. – P. 23–27.

693. Tripathi, N. Genotoxic alterations induced by fluoride in Asian catfish, *Clarias batrachus* (Linn.) / N. Tripathi, S. Bajpai, M. Tripathi // Fluoride. – 2009. – V. 42, № 4. – P. 292–296.

694. Tuzuki, B. L. L. Effects of manganese on fat snook *Centropomus parallelus* (Carangaria: Centropomidae) exposed to different temperatures / B. L. L. Tuzuki, A.C. Frederico, L. N. Delunardo] // Neotrop. ichthyol. – 2017. – V. 15, № 4. – e170054. – DOI: 10.1590/1982-0224-20170054.

695. Twibell, R. G. Dietary sulfur amino acid requirement of juvenile yellow perch fed the maximum cystine replacement value for methionine / R. G. Twibell, K. A. Wilson, P. B. Brown // J. Nutr. – 2000. – V. 130, № 3. – P. 612–616. – DOI: 10.1093/jn/130.3.612. PMID: 10702593.

696. UNEP: Final review of scientific information on lead. – United Nations Environment Program, Chemical Branch, DTIE, 2010. – 228 p.

697. Van der Kooij, A. J. Categorical principal components analysis / A. J. Van der Kooij, J. J. Meulman // *SPPS Categories 10.0* – Chicago: SPSS Inc., 1999. – P. 103–126, 221–237.

698. Vasiliev, A. A. Long-term tendencies in climate change of the Urals due to global warming / A. A. Vasiliev, L. V. Ufimtseva, N. V. Glaz, D. Yu. Nokhrin // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – V. 222. – 05001. – DOI: 10.1051/e3sconf/202022205001.

699. Venkatramreddy, V. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review / V. Venkatramreddy, S. S. Vutukuru, P. B. Tchounwou // *Rev. Environ. Health*. – 2009. – V. 24, № 2. – P. 129–145.

700. Vieira, M. C. Acute toxicity of manganese in gold fish *Carassius auratus* is associated with oxidative stress and organ specific antioxidant responses / M. C. Vieira, R. Torronteras, F. Córdoba, A. Canalejo // *Ecotoxicol Environ Safe*. – 2012. – V. 78, № 1. – P. 212–17.

701. Wadhia, K. Low-cost ecotoxicity testing of environmental samples using microbiotests for potential implementation of water framework directive / K. Wadhia, K. C. Thompson // *Trends Anal. Chem.* – 2007. – V. 26. – P. 307–322. – DOI: 10.1016/j.trac.2007.01.011.

702. Wang, A.-J. Heavy metal accumulation during the last 30 years in the Karnaphuli river estuary, Chittagong, Bangladesh / A.-J. Wang, A. Kawser, Y.-H. Xu [et al.] // *Springer Plus*. – 2016. – V. 5, № 1. – P. 2079.

703. Wang, B. Amitosis-like nuclear division in erythrocytes of triploid rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* / B. Wang, Y. Liu, X. Chen, Z. Fan // *J. of Fish Biology*. – 2010. – V. 76. – P. 1205–1211. – DOI: 10.1111/j.1095-8649.2010.02556.x.

704. Watanabe, T. Trace minerals in fish nutrition / T. Watanabe, V. Kiron, S. Satoh // *Aquaculture*. – 1997. – V. 151. – P. 185–207.

705. Water quality criteria for european freshwater fish : Report on cadmium and freshwater fish. – Rome : Food And Agriculture Organization Of The United Nations, 1977. – 34 p.

706. Weiss, L. C. Rising pCO₂ in freshwater ecosystems has the potential to negatively affect predator-induced defenses in *Daphnia* / L. C. Weiss, L. Pötter, A. Steiger // *Current Biology*. – 2018. – V. 28. – P. 327–332. – DOI: 10.1016/j.cub.2017.12.022.

707. Wepener, V. Effect of manganese and iron at a neutral and acidic pH on the hematology of the banded tilapia (*Tilapia sparrmanii*) / V. Wepener, J. H. J. VanVuren, H. H. Du Preez // *Bull Environ Contam Toxicol*. – 1992. – V. 49, № 1. – P. 613–619.

708. Whitaker, M. Calcium at fertilization and in early development / M. Whitaker // *Physiological reviews*. – 2006. V. 86. – P. 25–88.

709. Wiener, J. G. Concentrations of Cd, Cu, Mn, Pb and Zn in fishes in a highly organic softwater pond, J. P. Jr. Giesy // *J. Fish. Res. Bd. Can.* – 1979. – V. 36. – P. 270–279.

710. Wilcox, R.R. Applying contemporary statistical techniques / R.R. Wilcox. – San Diego : Academic Press Inc (Verlag), 2003. – 680 p. – DOI: 10.1016/B978-0-12-751541-0.X5021-4.

711. Wilkie M. P. Ammonia excretion and urea handling by fish gills: present understanding and future research challenges / M. P. Wilkie // *J. Exp. Zool.* – 2002. – V. 293, № 3. – P. 284–301.

712. Wilkinson, L. The history of the cluster heat map / L. Wilkinson, M Friendly // *The American Statistician*. – 2009. – V. 63, № 2. – P. 179–184. – DOI: 10.1198/tas.2009.0033.

713. Wilson, R. P. Protein and amino acid requirements of fishes / R. P. Wilson, J. E. Halver // *Annual Review of Nutrition*. – 1986. – № 6. P. 225–244.

714. Wisenden, B. D. Olfactory assessment of predation risk in the aquatic environment / B. D. Wisenden // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*. – 2000. – V. 355. – P. 1205–1208. – DOI: 10.1098/rstb.2000.0.

715. Witt, M. Geostatistical methods for estimation of toxicity of marine bottom sediments based on the Gdańsk Basin area / M. Witt, M. Kobusińska, J. Maciak, E.

Niemrycz // *Ocean. and Hydro.* – 2014. – V. 43, № 3. – P. 247–256. – DOI: 10.2478/s13545-014-0139-6.

716. Wood, C. M. Homeostasis and toxicology of essential metals / C. M. Wood, A. P. Farrell, C. J. Brauner // *Fish physiology series.* – V. 31A. – NY : Academic Press, 2012a, – 497 p.

717. Wood, C. M. Homeostasis and toxicology of non-essential metals / C. M. Wood, A. P. Farrell, C. J. Brauner // *Fish physiology series.* – V. 31B. NY: Academic Press, 2012b. – 507 p.

718. Wood, C. M. The physiological problems of fish in acid waters / C. M. Wood, R. Morris, E. W. Taylor. – *Acid Toxicity and Aquatic Animals* : [1st ed.]. – Cambridge University Press, 1989 – P. 125–152.

719. Woody, C. A. Effects of copper on fish and aquatic resources / C. A. Woody, S. L. O’Neal. – Alaska : Fisheries Research and Consulting Anchorage, 2012. – 27 p.

720. Yamatani, K., Saito K. et al. (1998): Relative contribution of Ca²⁺ dependent mechanism in glucagon-induced glucose output from the liver / K. Yamatani, K. Saito // *Arch. Biochem Biophys.* – 1998. – V. 355. – P. 175–180.

721. Yi, Y. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze river basin / Y. Yi, Z. Yang, S. Zhang // *Environmental Pollution.* – 2011. – V. 159, № 10. – P. 2575–2585.

722. Yokel R. A. Manganese flux across the blood-brain barrier / R. A. Yokel // *Neuromol Med.* – 2009. – V. 11, № 4. – P. 297–310.

723. Yoshioka, K. KyPlot – a user-oriented tool for statistical data analysis and visualization / K. Yoshioka // *Computational Statistics.* – 2002. – V. 17, № 3. – P. 425–437. DOI: 10.1007/s00180020011.

724. Zak, D. Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation / D. Zak, M. Hupfer, A. Cabezas [et al.] // *Earth-Science Reviews.* – 2021. – V. 212. – e103446. – DOI: 10.1016/j.earscirev. 2020.103446.

725. Zaki, M. S. Effect of cadmium toxicity on Vertebrates / M. S. Zaki, Z.A. Zakaria, I. A. El-M. Eissa, A. I. N. Eldeen // *Electronic Physician*. – 2016. – V. 8, № 2. – P. 1964–1965. – DOI: 10.19082/1964.

726. Zaniboni-Filho, E. Water pH and *Prochilodus lineatus* larvae survival / E. Zaniboni-Filho, A. P. O. Nuner, D. A. Reynalte-Tataje, R. L. Serafim // *Fish physiology and biochemistry*. – 2009. V. 35. – P. 151–155.

727. Zhang, Z. B. Comparison between the lower Nansi Lake and its inflow rivers in sedimentary phosphorus fractions and phosphorus adsorption characteristics / Z. B. Zhang, X. B. Tan, L. L. Wei // *Environmental Earth Sciences*. – 2012. – V. 66, № 5. – P. 1569–1576.

728. Zhu, L. Observation on erythrocyte in artificial autotriploid and allotriploid of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) / L. Zhu, J. Gui, S. Liang, Y. Jiang // *Acta Hydrobiologica Sinica*. – 1992. –V. 16. P. 84–86.

729. Ziani D. Water quality assessment for drinking and irrigation using major ions chemistry in the semiarid region: case of Djacer Spring, Algeria / D. Ziani, B. Abderrahmane, A. Boumazbeur, L. Benaabidate // *Asian Journal of Earth Sciences*. – 2017. – V. 10, № 1. – P. 9–21. – DOI: 10.3923/ajes.2017.9.21.

730. Zinc in freshwater – Текст : электронный // Toxicant default guideline values for protecting aquatic ecosystems. – Australian Government Initiative, 2020. – URL: <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/toxicants/zinc-2000>

731. Zinkutė, R. Variation of trace element accumulation in topsoil near the Vilnius-Kaunas highway / R. Zinkutė, E. Brannvall, R. Taraškevičius // *Geologija*. Vilnius. – 2007. – V. 58. – P. 1–9.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А.

Нормативы качества воды водоёмов рыбохозяйственного значения

Таблица А.1 – Нормативы качества воды водоёмов рыбохозяйственного значения [273, 274]

№ п/п	Показатели	ПДК, мг/дм ³	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Общие показатели				
1	Водородный показатель рН	Не должен выходить за пределы 6,5 – 8,5		
2	Минерализация	Нормируется согласно категориям рыбохозяйственных водных объектов или его участков		
Главные ионы, мг/дм ³				
3	Сульфат-анион (SO ₄ ²⁻)	100	сан.-токс.	4
4	Хлорид-анион (Cl ⁻)	300	сан.-токс.	4э
5	Кальций (Ca)	180	сан.-токс.	4э
6	Магний (Mg)	40	сан.-токс.	4
7	Натрий (Na)	120	сан.-токс.	4э
8	Калий (K)	50 10 для водоемов с минерализацией до 100 мг/л	сан.-токс.	4э
Растворённые газы, мг/дм ³				
9	Раствор. кислород (O ₂)	В летний период не менее 6 мг/дм ³		
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество				
10	Аммоний-ион (NH ₄ ⁺)	0,5 (в пересчете на азот 0,4)	токс.	4
11	Нитрит-анион (NO ₂ ⁻)	0,08 (0,02 в пересчете на азот нитритов)	токс.	4э
12	Нитрат-анион (NO ₃ ⁻)	40 (9 в пересчете на азот нитратов)	токс.	4э
13	Фосфат-ион (PO ₄ ³⁻) по Р	0,153 (0,05 по Р) олиготрофные 0,460 (0,15 по Р) – мезотрофные 0,613 (0,20 по Р) – эвтрофные	сан.	4э
14	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	2,1		

Продолжение таблицы А.1

№ п/п	Показатели	ПДК, мг/дм ³	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³				
14	Литий (Li)	0,08	токс.	4
16	Фторид-анион (F ⁻)	0,75 (0,05 в дополнение к фоновому содержанию)	токс.	3
17	Марганец двухвал. (Mn ²⁺)	0,010	токс.	4
18	Железо (Fe)	0,100	токс.	4
19	Кобальт (Co)	0,010	токс.	3
20	Никель (Ni)	0,010	токс.	3
21	Медь (Cu)	0,001	токс.	3
22	Цинк (Zn)	0,010	токс.	3
23	Бромид-анион (Br ⁻)	1,35	сан.	4
24	Стронций (Sr)	0,400	токс.	3
25	Кадмий (Cd)	0,005	токс.	2
26	Барий (Ba)	0,74	токс. орг.	4
27	Свинец (Pb)	0,006	токс.	2

Приложение Б.

Программное обеспечение в химико-аналитическом анализе проб

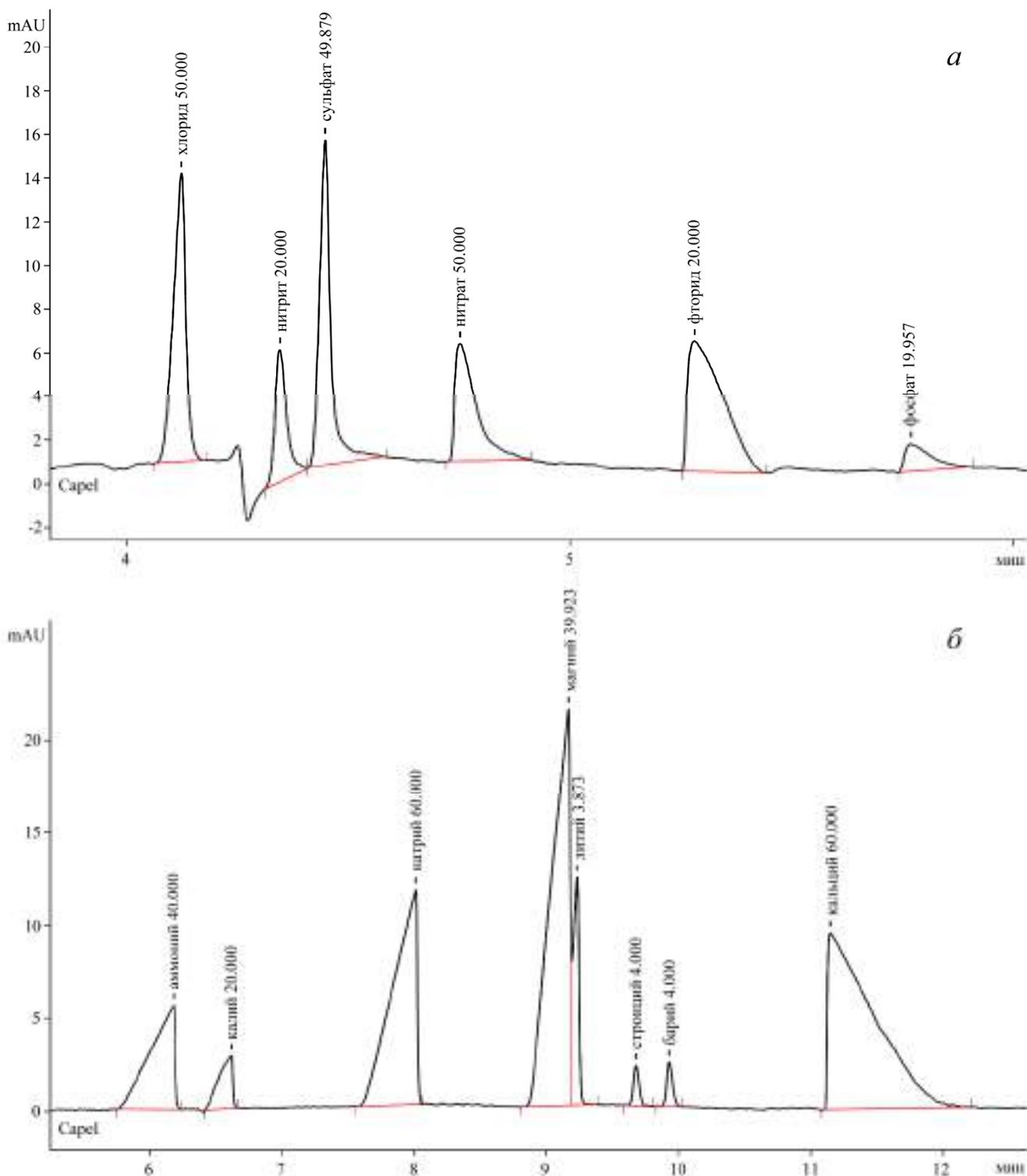
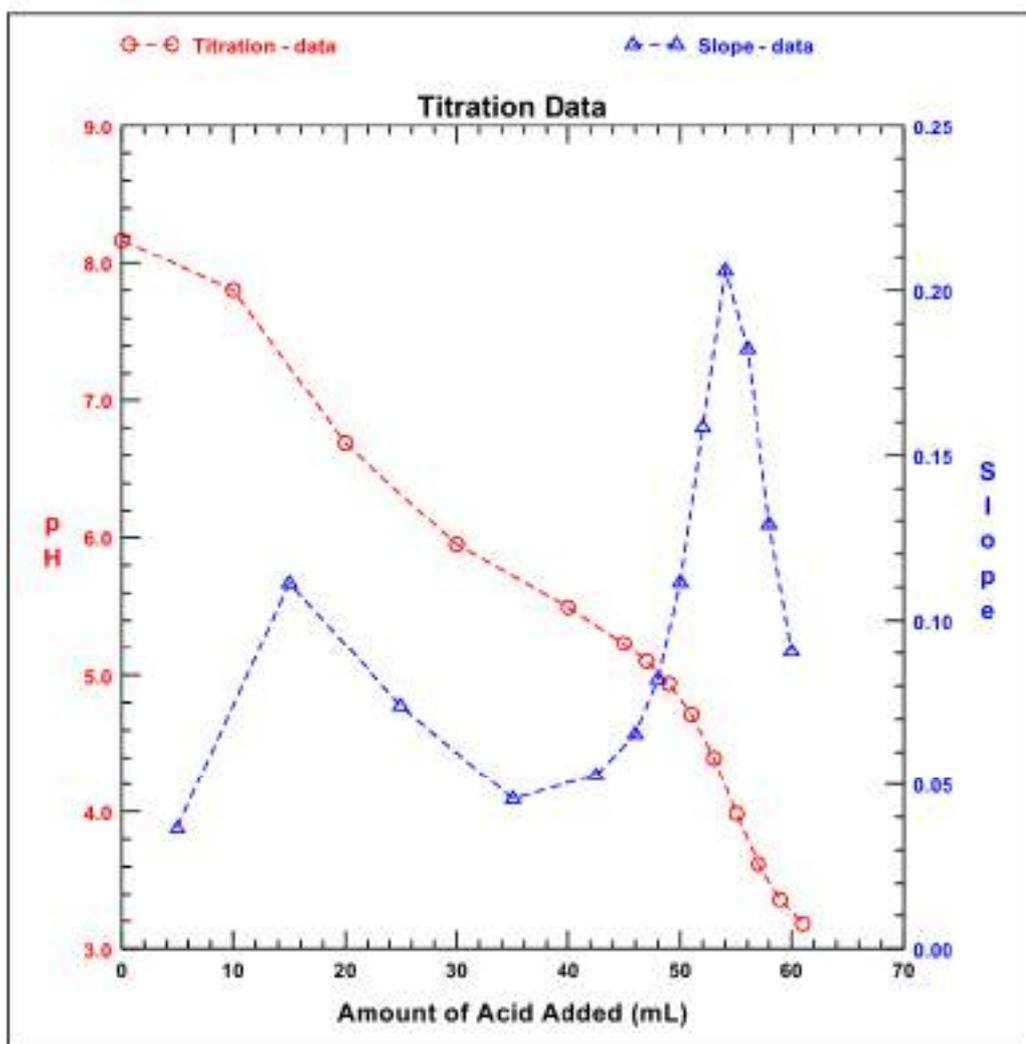


Рисунок Б.1 – Электрофореграммы анионного (а) и катионного (б) состава градуировочной смеси № 1, полученные в ходе работы с системой капиллярного электрофореза «Капель-103Р» в пакете Мультихром для Windows



Results from
Inflection Point
Method:

Inflection Point Method		
The inflection point method determines endpoints by finding the greatest change in the measured pH per unit volume of acid added. [reporting tips]		
Carbonate endpoint:	N/A	N/A
Bicarbonate endpoint:	pH 4.19	54.00 mL
ANC:	21.82 meq/L	1091.9 mg/L as CaCO ₃
<i>Advanced Speciation (from alkalinity and sample pH)</i>		
Hydroxide:	0.00 meq/L	0.0 mg/L as OH ⁻
Carbonate:	1.00 meq/L	29.9 mg/L as CO ₃ ²⁻
Bicarbonate:	20.82 meq/L	1270.4 mg/L as HCO ₃ ⁻

Рисунок Б.2 – Результат расчёта щёлочности и концентрации гидрокарбонат-иона по точке перегиба кривой титрования в программе Alkalinity Calculator (озеро Шамеля)

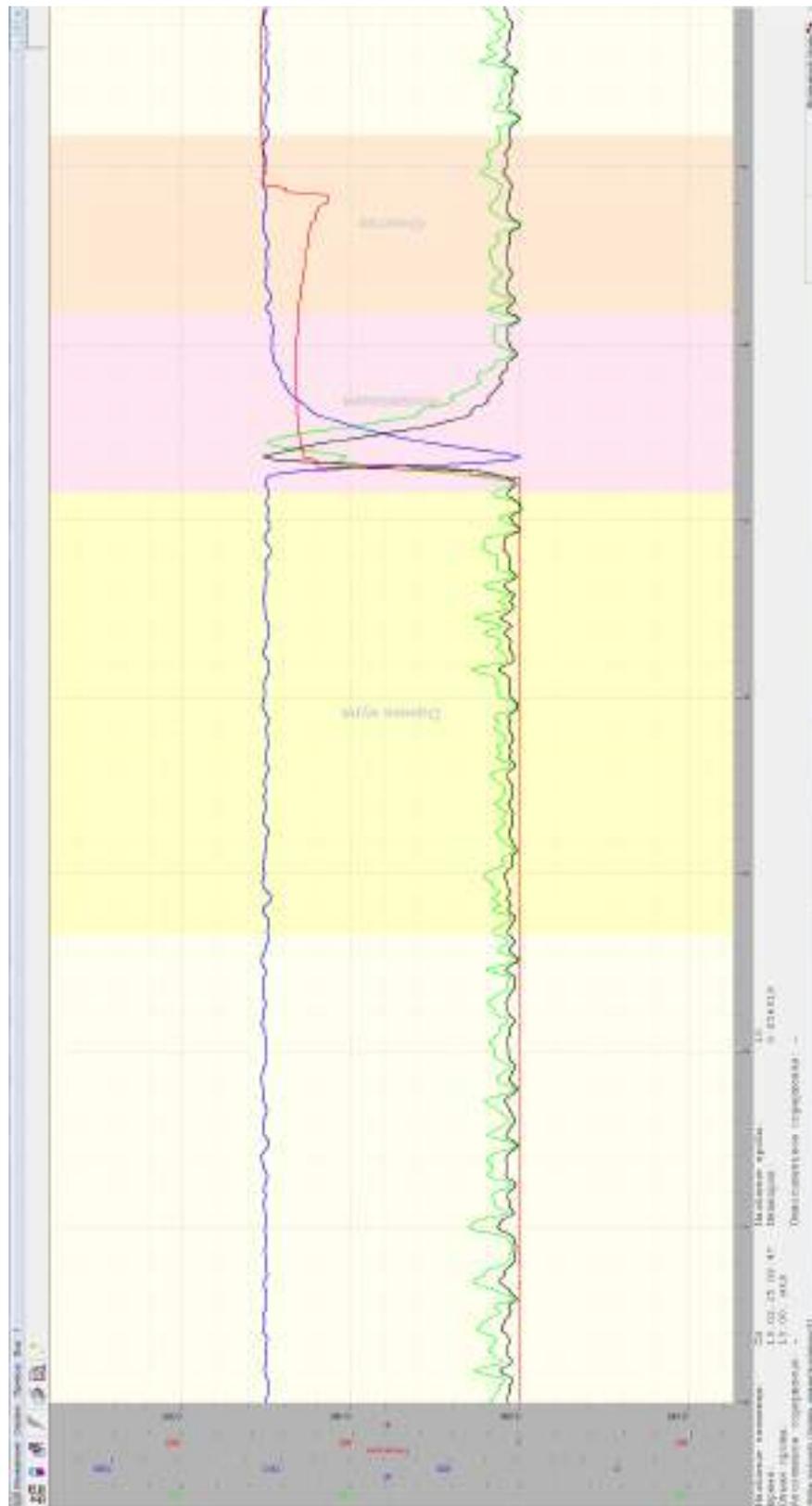


Рисунок Б.3 – Пример работы в программе МГА: атомно-абсорбционное определение Cd в градуировочном растворе

Приложение В.
Полный список изученных водоёмов и водотоков Урала

Таблица В.1 – Полный список изученных водоёмов и водотоков Урала

№ водоёма	Название	№ водоёма	Название	№ водоёма	Название
Озёра (Челябинская обл.)		Озёра (Челябинская обл.)		Реки (Челябинская обл.)	
1	Акакуль	36	Силач	70	Теча
2	Алабуга	37	Синеглазово	71	Увелька
3	Анбаш	38	Смолино	72	Уй
4	Аракуль	39	Сугомак	73	Урал
5	Аткуль	40	Сугояк	74	Чумляк
6	Б. Аллаки	41	Терень-Куль	Реки (Свердловская обл.)	
7	Б. Касли	42	Тёмное	75	Балтым
8	Б. Кисегач	43	Тулак	76	Брусянка
9	Б. Кременкуль	44	Тургояк	77	Исеть
10	Б. Кункуль	45	Увильды	78	Манчаж
11	Б. Наного	46	Чебакуль	79	Позаришка
12	Б. Сунукуль	47	Чебаркуль	80	Пышма
13	Второе	48	Чукчалы	81	Серебрянка
14	Горькое (сол.)	49	Хамиат	82	Тура
15	Горькое	Озёра (Башкортостан, Свердловская обл., Курганская обл.)		83	Уфа
16	Долгое			Водохранилища (Челябинская обл.)	
17	Еткульское				
18	Инышко	50	Балтым	84	Аргазинское
19	Иртяш	51	Калкан	85	Верхнеуральское
20	Иткуль	52	Колесниково	86	Долгобродское
21	Калды	53	Майлык	87	Катенинское
22	Карабалык	54	Шамеля	88	Магнитогорское
23	Катай	Реки (Челябинская обл.)		89	Троицкое
24	Кулат (сол.)	55	Ай	90	Шершнёвское
25	Кулат	56	Аткус	91	Южноуральское
26	Кум-Куль	57	Атлян	Пруды (Челябинская обл., Курганская обл.)	
27	Куракли-Маян	58	Бишкиль		
28	Курлады	59	Зюзелга	92	Богородский
29	Лаврушино	60	Кабанка	93	Карасёвский
30	М. Агардяш	61	Кызыл-Чилик	94	Новостройка
31	М. Ирдяги	62-64	Миасс	95	Косулино
32	Маян	65-66	Сак-Элга	96	Пруд на Безымянной балке
33	Мышты	67	Сим		
34	Первое	68	Синташта		
35	Половинное	69	Тесьма		

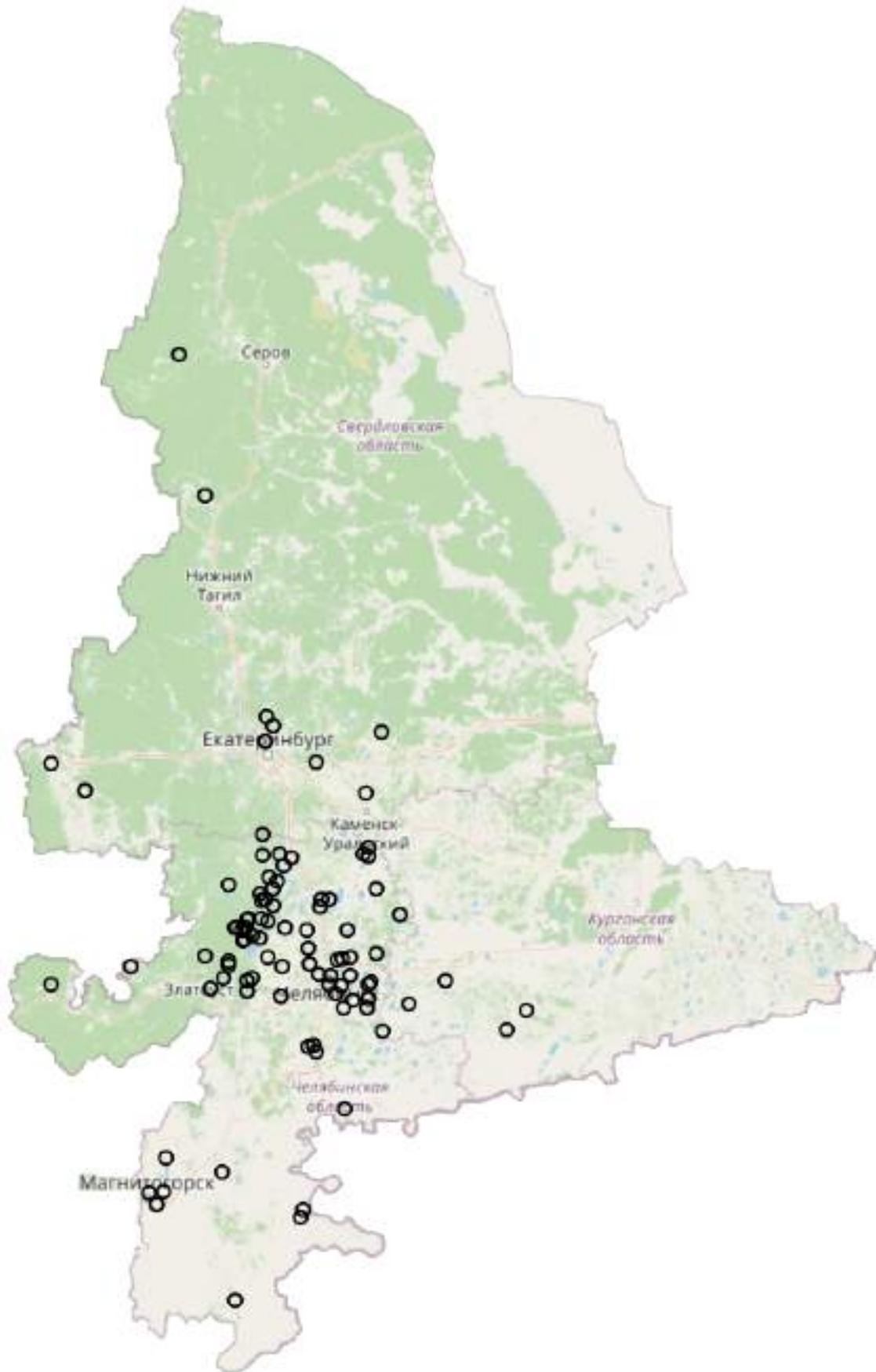


Рисунок В.1 – Расположение изученных водных объектов на карте Челябинской, Свердловской и Курганской областей

Приложение Г.

Химический состав воды ряда уральских озёр, рек, водохранилищ и прудов

Таблица Г.1 – Химический состав ряда озёр Челябинской области

№ п/п	Показатели	Куракли- Маян	Маян	Сугояк	Чеба-куль	Чебаркуль	
		№ водоёма в списке	27	32	40	46	47
		Год (<i>n</i> проб)	2017-18 (2)	2017-18 (2)	2019 (8)	2012 (6)	2016 (3)
Общие показатели							
1	Водородный показатель, рН	7,66	8,58*	8,59*	8,47	7,28	
2	Жесткость общ., °Ж	7,03	9,30	6,92	25,3	5,01	
3	Минерализация, мг/дм ³						
	- сухой остаток	713	979	–	–	–	
4	- сумма ионов (TDS)	1136	1278	1218	4622	485	
5	Цветность, °Цв.	144,3	47,3	–	15,4	–	
6	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	9,92	10,56	10,46	14,10	4,09	
7	Эл. провод. удел., мкСм/см	1296	1563	1809	–	514	
Главные ионы, мг/дм ³							
8	HCO ₃ ⁻	601,9	612,1	617,0	860,8	249,7	
9	CO ₃ ²⁻	1,80	15,6	20,9	21,1	0,27	
10	SO ₄ ²⁻	11,9	101,7*	68,9	291,9*	45,5	
11	Cl ⁻	199,2	197,0	268,7	1714*	52,2	
12	Ca ²⁺	38,4	38,3	18,1	58,3	39,6	
13	Mg ²⁺	62,2*	89,9*	73,2*	272,2*	36,9	
14	Na ⁺	202,2*	199,2*	298,4*	1358*	45,4	
15	K ⁺	10,0	17,1	6,8	13,0	8,5	
Растворённые газы, мг/дм ³							
16	O ₂	3,17*	4,59*	10,93	7,7	8,5	
17	CO ₂	20,2	2,4	6,0	4,0	20,6	
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество							
18	NH ₄ ⁺	2,69*	1,83*	0,01	16,9*	<0,10	
19	NO ₂ ⁻	0,472*	<0,01	<0,01	0,79*	<0,10	
20	NO ₃ ⁻	0,58	0,95	0,97	1,90	0,76	
21	Фосфаты	1,07*	1,11*	0,50	3,1*	0,78*	
22	Окисляемость, мгО/дм ³	28,45	17,15	8,20	12,5	9,13	
23	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	2,85*	2,07	–	2,14*	–	
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³							
24	Li ⁺	–	–	–	–	–	
25	F ⁻	1,28*	0,890*	1,70*	9,05*	4,14*	
26	Si	4,31	7,83	0,29	–	0,77	
27	Mn	0,071*	0,237*	0,030*	0,023*	<0,001	
28	Fe	0,151*	0,130*	0,051	0,061	0,124*	
29	Co	0,019*	0,029*	0,018*	0,035*	<0,001	
30	Ni	0,005	0,005	0,021*	0,028*	<0,002	
31	Cu	0,011*	0,006*	0,0036*	0,007*	0,010*	
32	Zn	0,022*	0,047*	0,019*	0,072*	0,027*	
33	Sr ²⁺	0,500*	1,01*	0,151	0,667*	0,490*	
34	Cd	0,0056*	0,0113*	0,0006	0,005	<0,001	
35	Ba ²⁺	–	–	–	–	0,041	
36	Pb	0,018*	0,035*	0,015*	0,015*	<0,009	

Примечание. Здесь и далее * отмечены превышения ПДК_{ВР}.

Таблица Г.2 – Химический состав рек Челябинской области

№ п/п	Показатели	Ай	Аткус	Атлян	Бишкиль	Зюзелга	Кабанка
	№ водоёма в списке	55	56	57	58	59	60
	Год (<i>n</i> проб)	2015 (1)	2016 (1)	2012 (6)	2001 (1)	2014 (1)	2001 (1) 2002 (1)
Общие показатели							
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	–	–	–	–	53,4	–
2	Водородный показатель, рН	7,67	6,90	7,32	7,65	8,05	8,93*
3	Жесткость общ., °Ж	3,28	2,40	3,85	6,84	6,05	5,27
4	Минерализация, мг/дм ³						
	- сухой остаток	195	–	–	–	360	–
5	- сумма ионов (TDS)	265	200	345	689	570	443
6	Цветность, °Цв.	–	33,1	258	–	238,1	–
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	2,81	1,88	3,89	7,46	4,83	5,61
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	–	–	–	–	–	–
Главные ионы, мг/дм ³							
9	HCO ₃ ⁻	171,4	114,7	244,2	455,2	291,7	165,7
10	CO ₃ ²⁻	0,42	0,05	0,27	1,18	1,86	10,6
11	SO ₄ ²⁻	24,3	29,1	7,8	61,2	100,9*	81,3
12	Cl ⁻	3,1	1,6	5,8	2,4	14,3	34,4
13	Ca ²⁺	42,6	31,6	52,5	51,1	70,7	35,5
14	Mg ²⁺	14,0	10,0	15,0	52,2*	30,7	42,5*
15	Na ⁺	4,3	3,6	4,0	60,5	48,1	67,2
16	K ⁺	1,4	2,5	4,2	2,6	1,8	3,4
Растворённые газы, мг/дм ³							
17	O ₂	–	–	–	–	10,02	7,61
18	CO ₂	5,9	23,5	18,7	15,8	4,1	0,4
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество							
19	NH ₄ ⁺	0,06	0,01	2,05*	0,14	0,13	0,14
20	NO ₂ ⁻	0,210*	0,263*	1,90*	1,46*	0,01	1,01*
21	NO ₃ ⁻	1,43	0,21	1,30	2,23	0,90	0,31
22	Фосфаты	–	–	4,65*	0,18	0,08	0,25
23	Окисляемость, мгО/дм ³	5,90	7,96	15,7	6,71	18,4	7,58
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	–	–	2,20*	–	3,70*	4,60*
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³							
25	Li ⁺	–	–	–	0,004	–	0,023
26	F ⁻	1,33*	1,66*	–	0,055	–	0,384
27	Si	2,1	4,11	–	–	7,5	–
28	Mn	0,010	–	0,084*	–	0,048*	0,029*
29	Fe	0,020	–	0,067	–	0,063	0,321*
30	Co	<0,002	–	0,017*	–	<0,007	0,0008
31	Ni	<0,004	–	0,015*	–	<0,003	0,011*
32	Cu	0,009*	–	0,0017*	–	<0,007	0,018*
33	Zn	0,020*	–	0,024*	–	0,005	0,027*
34	Sr ²⁺	0,390	0,433*	0,179	–	0,45*	0,314
35	Cd	<0,0001	–	3,8*	–	<0,0008	0,003
36	Ba ²⁺	0,080	0,203	–	<0,010	1,10*	0,236
37	Pb	<0,026	–	0,0064*	–	<0,005	0,028*

Таблица Г.2 – Продолжение 1

№ п/п	Показатели	Кызыл-Чилик	Миасс между вдхр.	Миасс г. Челябинск	Миасс ниже г. Челябинск
		61	62	63	64
		Год (<i>n</i> проб)	2018 (1)	2008 (6)	2008(14)
Общие показатели					
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	–	–	–	–
2	Водородный показатель, рН	8,31	7,40	7,37	6,86
3	Жесткость общ., °Ж	7,60	3,19	4,23	4,52
4	Минерализация, мг/дм ³ - сухой остаток	420	–	–	–
5	- сумма ионов (TDS)	838	274	412	513
6	Цветность, °Цв.	–	–	–	–
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	7,44	2,56	3,28	3,55
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	1122	–	–	–
Главные ионы, мг/дм³					
9	HCO ₃ ⁻	448,3	156,3	182,3	237,0
10	CO ₃ ²⁻	2,7	0,45	0,40	0,10
11	SO ₄ ²⁻	85,6	41,8	92,4	71,6
12	Cl ⁻	96,6	9,1	25,5	42,3
13	Ca ²⁺	34,5	35,2	51,7	55,3
14	Mg ²⁺	71,5*	17,4	20,1	21,5
15	Na ⁺	89,1	9,1	31,6	53,3
16	K ⁺	4,2	2,2	4,0	6,8
Растворённые газы, мг/дм³					
17	O ₂	12,08	6,10	7,44	4,17*
18	CO ₂	3,4	4,8	10,0	>30
Биогенное (мг/дм³) и органическое вещество					
19	NH ₄ ⁺	0,06	0,34	0,48	0,01
20	NO ₂ ⁻	<0,010	0,030	0,865*	1,83*
21	NO ₃ ⁻	1,29	0,32	0,84	19,9
22	Фосфаты	1,11*	0,57	0,70*	2,21*
23	Окисляемость, мгО/дм ³	11,14	5,07	2,11	4,56
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,42*	1,91	4,76*	2,40*
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм³					
25	Li ⁺	–	0,107*	0,097*	0,013
26	F ⁻	1,11*	0,191	0,496	1,08*
27	Si	1,03	–	–	–
28	Mn	0,009	0,005	0,049*	0,050*
29	Fe	0,027	0,073	0,122*	0,462*
30	Co	<0,002	<0,002	0,010	<0,003
31	Ni	0,014*	0,023*	0,011*	0,054*
32	Cu	0,0010	0,005*	0,012*	0,011*
33	Zn	0,013*	0,002	0,019*	0,069*
34	Sr ²⁺	0,642*	0,211	0,248	0,300
35	Cd	–	<0,002	0,013*	0,019*
36	Ba ²⁺	–	0,097	0,113	0,018
37	Pb	<0,005	<0,009	0,008*	<0,025

Таблица Г.2 – Продолжение 2

№ п/п	Показатели	Сак-Элга	Сак-Элга	Сим	Синташта	Тесьма
		до загрязн.	после загр.			
		№ водоёма в списке	65	66	67	68
Год (n проб)		2016 (1)	2016 (1)	2015 (1)	2018 (1)	2020 (1)
Общие показатели						
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	–	–	–	–	–
2	Водородный показатель, рН	5,89*	4,37*	8,22	8,35	5,18*
3	Жесткость общ., °Ж	3,28	7,43	6,42	6,55	0,43
4	Минерализация, мг/дм ³					
	- сухой остаток	245	557	204	620	–
5	- сумма ионов (TDS)	250	475	293	797	47
6	Цветность, °Цв.	8,6	15,5	5,6	54,6	95,7
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	0,26	<0,01	3,28	4,73	0,47
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	–	–	345	1197	53
Главные ионы, мг/дм ³						
9	HCO ₃ ⁻	15,9	<0,1	200,1	281,9	28,7
10	CO ₃ ²⁻	<0,01	<0,01	1,72	3,85	<0,01
11	SO ₄ ²⁻	155,9*	315,3*	9,7	123,6*	2,00
12	Cl ⁻	9,9	9,1	2,6	156,9	0,52
13	Ca ²⁺	40,0	63,2	58,1	69,0	7,87
14	Mg ²⁺	15,6	64,2*	11,6	37,8	0,47
15	Na ⁺	9,1	11,2	1,8	110,5	0,77
16	K ⁺	2,2	1,8	0,2	3,9	0,94
Растворённые газы, мг/дм ³						
17	O ₂	11,9	6,9	–	–	–
18	CO ₂	>30	<0,1	1,9	1,9	>30
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество						
19	NH ₄ ⁺	0,06	0,75*	0,36	<0,01	0,92
20	NO ₂ ⁻	0,02	5,57*	<0,01	2,51*	<0,01
21	NO ₃ ⁻	1,05	1,40	1,66	3,25	0,83
22	Фосфаты	0,05	0,39	–	0,50	<0,01
23	Окисляемость, мгО/дм ³	2,26	4,14	1,56	8,58	2,48
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	1,47	5,35*	–	–	–
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³						
25	Li ⁺	–	–	–	–	–
26	F ⁻	0,046	0,042	3,55*	0,013	0,234
27	Si	6,4	4,8	1,64	1,8	3,40
28	Mn	0,550*	1,68*	0,007	0,007	–
29	Fe	0,053	2,89*	0,040	0,173*	0,033
30	Co	0,020*	0,030*	–	–	–
31	Ni	0,034*	0,130*	–	–	–
32	Cu	0,006*	0,847*	<0,0012	–	–
33	Zn	2,89*	4,42*	0,107*	–	–
34	Sr ²⁺	0,082	0,040	0,189	1,09*	0,200
35	Cd	0,003	0,019*	–	–	–
36	Ba ²⁺	0,121	1,13*	0,095	0,060	0,193
37	Pb	<0,001	0,006	–	–	–

Таблица Г.2 – Продолжение 3

№ п/п	Показатели	Теча	Увелька	Уй	Урал	Чумляк
	№ водоёма в списке	70	71	72	73	74
	Год (<i>n</i> проб)	2012 (3) 2014 (1)	2001 (1) 2002 (1)	2003 (1) 2008 (1)	2006 (1)	2012 (1)
Общие показатели						
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	47,4	–	0,012	–	1,76
2	Водородный показатель, рН	7,74	8,71*	7,80	7,67	8,56*
3	Жесткость общ., °Ж	5,92	5,63	5,79	3,08	9,42
4	Минерализация, мг/дм ³ - сухой остаток	490	–	–	–	1760
5	- сумма ионов (TDS)	615	515	577	331	2176
6	Цветность, °Цв.	65,3	–	–	–	14,8
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	4,01	6,1	4,67	3,10	10,26
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	–	–	–	–	–
Главные ионы, мг/дм ³						
9	HCO ₃ ⁻	244,2	239,9	251,0	214,7	626,1
10	CO ₃ ²⁻	0,78	9,1	1,4	1,1	15,4
11	SO ₄ ²⁻	148,9*	81,9	95,4	26,0	337,6*
12	Cl ⁻	40,1	31,0	64,3	8,5	516,8*
13	Ca ²⁺	71,6	42,5	56,6	31,4	38,2
14	Mg ²⁺	28,5	42,7*	36,0	18,4	91,4*
15	Na ⁺	52,7	60,8	61,4	27,6	509,3*
16	K ⁺	6,6	3,6	4,3	1,5	14,0
Растворённые газы, мг/дм ³						
17	O ₂	9,98	6,96	10,17	–	–
18	CO ₂	6,9	0,5	15,6	9,7	2,5
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество						
19	NH ₄ ⁺	0,32	0,03	0,03	0,12	0,38
20	NO ₂ ⁻	2,18*	0,90*	0,53*	0,01	0,44*
21	NO ₃ ⁻	1,44	0,21	1,63	1,24	6,03
22	Фосфаты	1,54*	1,11*	3,05*	0,11	–
23	Окисляемость, мгО/дм ³	5,76	7,98	4,84	–	9,76
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,20*	3,90*	4,86*	–	–
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³						
25	Li ⁺	–	0,050	0,009	0,025	–
26	F ⁻	–	0,479	0,787*	0,235	6,18*
27	Si	14,7	–	–	–	13,5
28	Mn	<0,007	0,060*	0,016*	0,111*	0,007
29	Fe	0,055	0,702*	0,062	0,125*	0,047
30	Co	<0,008	0,0013	0,019*	<0,005	0,010
31	Ni	<0,005	0,0115*	0,015*	<0,005	0,041*
32	Cu	0,004*	0,027*	0,015*	0,008*	0,010*
33	Zn	0,021*	0,016*	0,078*	0,010	0,007
34	Sr ²⁺	0,260	0,295	0,426*	0,130	0,094
35	Cd	0,0015	0,0015	<0,0017	<0,001	0,004
36	Ba ²⁺	1,00*	0,197	0,153	0,169	0,198
37	Pb	<0,005	0,028*	0,013*	<0,003	0,040*

Таблица Г.3 – Химический состав рек Свердловской области

№ п/п	Показатели	Балтым	Брусянка	Исеть	Манчаж	Позаришка
	№ водоёма в списке	75	76	77	78	79
	Год (<i>n</i> проб)	2017 (1)	2017 (1)	2017 (1)	2017 (1)	2017 (1)
Общие показатели						
1	Водородный показатель, рН	7,09	7,28	6,80	7,18	7,13
2	Жесткость общ., °Ж	3,27	3,86	3,24	6,03	8,99
3	Минерализация, мг/дм ³	148	227	138	335	509
	- сухой остаток					
4	- сумма ионов (TDS)	284	357	279	535	839
5	Цветность, °Цв.	17,9	31,4	25,4	4,5	57,5
6	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	2,37	3,30	1,52	5,15	5,22
7	Эл. провод. удел., мкСм/см	332	393	385	544	928
Главные ионы, мг/дм ³						
8	HCO ₃ ⁻	144,6	201,3	92,7	314,2	318,4
9	CO ₃ ²⁻	0,09	0,21	0,03	0,27	0,27
10	SO ₄ ²⁻	33,0	32,8	75,2	49,1	218,4*
11	Cl ⁻	26,1	20,7	29,1	11,8	63,4
12	Ca ²⁺	47,4	57,5	44,1	99,6	103,2
13	Mg ²⁺	11,0	12,0	12,6	12,9	46,7*
14	Na ⁺	9,8	13,7	13,2	8,9	65,3
15	K ⁺	5,2	2,3	2,0	1,6	11,9
Растворённые газы, мг/дм ³						
16	CO ₂	18,9	16,8	23,6	>30	>30
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество						
17	NH ₄ ⁺	0,28	0,18	0,46	0,14	0,41
18	NO ₂ ⁻	0,15*	0,16*	1,10*	0,38*	2,04*
19	NO ₃ ⁻	1,84	11,3	4,44	24,1	2,23
20	Фосфаты	0,02	0,20	0,14	0,53	0,43
21	Окисляемость, мГО/дм ³	5,62	5,52	7,49	1,47	5,09
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³						
22	F ⁻	0,10	0,14	0,45	0,14	0,15
23	Si	4,07	4,25	2,71	5,44	3,64
24	Mn	0,013*	0,016*	0,013*	0,013*	0,019*
25	Fe	0,064	0,045	0,097	0,045	0,029
26	Co	0,105*	0,121*	0,138*	0,043*	0,317*
27	Ni	0,086*	0,086*	0,035*	0,069*	0,103*
28	Cu	0,008*	0,010*	0,006*	0,003*	0,012*
29	Zn	0,084*	0,187*	0,063*	0,107*	0,057*
30	Sr ²⁺	0,20	0,25	0,28	4,60*	0,67*
31	Cd	0,0047	0,0047	0,0031	0,0015	0,0063*
32	Ba ²⁺	0,21	0,44	0,13	2,11*	1,84*
33	Pb	0,083*	0,083*	0,062*	0,106*	0,106*

Таблица Г.3 – Продолжение

№ п/п	Показатели	Пышма	Серебрянка	Тура	Уфа
	№ водоёма в списке	80	81	82	83
	Год (n проб)	2017 (1)	2020 (1)	2017 (1)	2017 (1)
Общие показатели					
1	Водородный показатель, рН	7,66	5,66*	7,99	8,00
2	Жесткость общ., °Ж	3,87	0,53	2,41	3,53
3	Минерализация, мг/дм ³				
	- сухой остаток	272	–	115	192
4	- сумма ионов (TDS)	337	78	191	292
5	Цветность, °Цв.	25,1	21,5	33,1	7,8
6	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	2,00	0,75	1,32	2,95
7	Эл. провод. удел., мкСм/см	396	82	250	312
Главные ионы, мг/дм ³					
8	HCO ₃ ⁻	122,0	45,8	80,5	180,0
9	CO ₃ ²⁻	0,31	<0,01	0,41	0,96
10	SO ₄ ²⁻	87,7	1,55	46,1	25,5
11	Cl ⁻	31,9	0,11	8,3	8,4
12	Ca ²⁺	50,3	8,16	35,5	56,4
13	Mg ²⁺	16,5	1,54	7,8	8,7
14	Na ⁺	18,2	6,41	5,7	6,9
15	K ⁺	4,8	0,59	0,9	1,6
Растворённые газы, мг/дм ³					
16	CO ₂	4,3	>30	1,3	2,9
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество					
17	NH ₄ ⁺	0,10	2,18*	0,15	0,03
18	NO ₂ ⁻	1,06*	2,22*	2,24*	0,16*
19	NO ₃ ⁻	2,86	0,94	0,58	1,49
20	Фосфаты	0,27	< 0,01	0,25	0,23
21	Окисляемость, мгО/дм ³	5,17	1,26	7,44	2,06
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³					
22	F ⁻	0,16	1,90*	0,08	0,10
23	Si	0,66	6,68	1,41	0,46
24	Mn	0,013*	–	0,019*	0,019*
25	Fe	0,029	0,045	1,91*	0,037
26	Co	0,061*	–	0,024*	0,036*
27	Ni	0,052*	–	0,035*	0,035*
28	Cu	0,003*	–	0,003*	0,002*
29	Zn	0,084*	–	0,084*	0,106*
30	Sr ²⁺	0,08	< 0,010	0,16	0,58*
31	Cd	0,0015	–	0,0015	0,0047
32	Ba ²⁺	0,09	< 0,010	0,15	0,34
33	Pb	0,083*	–	0,083*	0,133*

Таблица Г.4 – Химический состав водохранилищ Челябинской области

№ п/п	Показатели	Аргазинское	Верхне- уральское	Долго- бродское	Катенинское
	№ водоёма в списке	84	85	86	87
	Год (<i>n</i> проб)	2007 (10) 2008 (10)	2000 (15)	2008 (18)	2015 (3)
Общие показатели					
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	–	–	–	12,7
2	Водородный показатель, рН	7,36	8,17	7,48	8,09
3	Жесткость общ., °Ж	3,12	3,05	0,57	6,16
4	Минерализация, мг/дм ³				
	- сухой остаток	–	–	–	–
5	- сумма ионов (TDS)	248	311	52,0	757
6	Цветность, °Цв.	–	–	–	41,0
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	2,32	3,07	0,53	5,80
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	–	–	–	927
Главные ионы, мг/дм³					
9	HCO ₃ ⁻	124,0	195,3	21,5	352,9
10	CO ₃ ²⁻	0,35	1,1	0,03	2,55
11	SO ₄ ²⁻	52,7	23,8	15,7	124,1
12	Cl ⁻	8,6	12,7	0,67	72,3
13	Ca ²⁺	32,4	30,0	7,63	63,2
14	Mg ²⁺	18,3	18,9	2,28	36,6
15	Na ⁺	7,7	23,7	1,56	98,6
16	K ⁺	2,1	4,4	0,95	3,0
Растворённые газы, мг/дм³					
17	O ₂	7,75	7,72	–	–
18	CO ₂	14,1	4,9	1,2	4,4
Биогенное (мг/дм³) и органическое вещество					
19	NH ₄ ⁺	0,246	0,005	0,425	0,030
20	NO ₂ ⁻	0,258*	0,024	0,088*	0,040
21	NO ₃ ⁻	0,495	0,020	0,702	0,700
22	Фосфаты	0,514	0,039	0,419	0,300
23	Окисляемость, мгО/дм ³	5,23	–	8,05	9,47
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,75*	–	–	–
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм³					
25	Li ⁺	0,055	–	0,014	0,06
26	F ⁻	0,834*	–	0,125	0,271
27	Si	–	–	–	1,0
28	Mn	0,0414*	0,0354*	0,0418*	0,048*
29	Fe	0,363*	0,183*	0,224*	0,085
30	Co	0,0043	0,0070	< 0,0061	<0,003
31	Ni	0,0328*	0,0126*	0,0087	<0,003
32	Cu	0,0254*	0,0303*	0,0131*	0,004*
33	Zn	0,0169*	0,0681*	0,0108*	0,018*
34	Sr ²⁺	0,138	–	0,042	0,350
35	Cd	0,0033	–	< 0,0019	<0,001
36	Ba ²⁺	0,038	–	0,053	0,060
37	Pb	0,0050	0,0586*	< 0,0045	<0,016

Таблица Г.4 – Продолжение

№ п/п	Показатели	Магнито- горское	Троицкое	Шершнёвское	Южно- уральское
	№ водоёма в списке	88	89	90	91
	Год (<i>n</i> проб)	2006 (10)	2003 (10) 2004 (3) 2008 (9)	2001 (12) 2003-4 (4, 4) 2007-8 (10, 6)	2001 (9) 2002 (9) 2004 (3)
Общие показатели					
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	–	–	–	–
2	Водородный показатель, рН	7,55	7,79	7,90	8,62*
3	Жесткость общ., °Ж	4,89	5,37	3,45	4,13
4	Минерализация, мг/дм ³				
	- сухой остаток	–	–	–	–
5	- сумма ионов (TDS)	437	573	303	435
6	Цветность, °Цв.	–	–	–	–
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	3,70	4,26	2,79	4,25
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	–	–	–	–
Главные ионы, мг/дм³					
9	HCO ₃ ⁻	220,6	251,2	186,7	239,7
10	CO ₃ ²⁻	1,0	1,6	1,6	8,6
11	SO ₄ ²⁻	64,5	109,5	31,1	49,9
12	Cl ⁻	30,2	53,8	7,4	17,8
13	Ca ²⁺	55,1	57,9	38,4	42,6
14	Mg ²⁺	26,1	30,1	18,9	24,7
15	Na ⁺	28,0	58,5	13,3	36,1
16	K ⁺	7,5	4,7	2,7	5,3
Растворённые газы, мг/дм³					
17	O ₂	5,66*	7,66	7,56	6,64
18	CO ₂	15,2	14,1	7,1	2,9
Биогенное (мг/дм³) и органическое вещество					
19	NH ₄ ⁺	0,038	0,082	0,270	0,090
20	NO ₂ ⁻	0,146*	0,956*	0,092*	0,430*
21	NO ₃ ⁻	2,92	1,66	0,493	0,901
22	Фосфаты	0,400	1,84*	0,895*	2,93*
23	Окисляемость, мгО/дм ³	–	4,77	6,20	6,77
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	3,33*	3,45*	3,96*	3,24*
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм³					
25	Li ⁺	0,005	0,034	0,011	0,021
26	F ⁻	0,665*	1,01*	0,569	0,435
27	Si	–	–	–	–
28	Mn	0,0501*	0,0393*	0,0418*	0,0497*
29	Fe	0,162*	0,441*	0,368*	0,743*
30	Co	< 0,002	0,0117*	0,0017	0,0028
31	Ni	< 0,003	0,0325*	0,0090	0,0063
32	Cu	0,0056*	0,0239*	0,0217*	0,0221*
33	Zn	0,0230*	0,182*	0,0955*	0,0473*
34	Sr ²⁺	0,128	0,388	0,228	0,312
35	Cd	< 0,001	< 0,0015	< 0,0021	0,0018
36	Ba ²⁺	0,0787	0,0795	0,0572	0,183
37	Pb	< 0,003	0,0102*	< 0,037	0,0303*

Таблица Г.5 – Химический состав прудов Челябинской и Курганской областей

№ п/п	Показатели	Богород-	Кара-	Ново-	Пруд	Пруд на
		ский	сёвский	стро-	Косулино	Безымян-
		пруд	пруд	стройка		ной балке
	№ водоёма в списке	92	93	94	95	96
	Год (<i>n</i> проб)	2016 (1)	2016 (2)	2004 (1)	2018 (1)	2015 (4)
Общие показатели						
1	Взвешенные вещ-ва, мг/дм ³	–	–	–	–	–
2	Водородный показатель, рН	6,38	7,27	6,50	6,60	6,85
3	Жесткость общ., °Ж	1,42	3,83	11,12	5,44	4,17
4	Минерализация, мг/дм ³					
	- сухой остаток	105	222	–	500	264
5	- сумма ионов (TDS)	115	317	1049	556	407
6	Цветность, °Цв.	62,2	55,5	–	87,4	–
7	Щёлочность общ., ммоль/дм ³	0,73	3,29	2,36	4,42	3,54
8	Эл. провод. удел., мкСм/см	–	–	–	584	429
Главные ионы, мг/дм ³						
9	HCO ₃ ⁻	44,5	190,3	144,0	269,5	216,0
10	CO ₃ ²⁻	<0,01	0,19	0,03	0,06	0,08
11	SO ₄ ²⁻	32,2	47,4	520,6	107,8	49,7
12	Cl ⁻	0,6	6,3	70,3	21,8	27,6
13	Ca ²⁺	18,4	34,0	163,6	60,4	45,6
14	Mg ²⁺	6,1	26,0	35,9	29,5	23,0
15	Na ⁺	2,9	6,7	101,6	39,9	28,8
16	K ⁺	2,9	1,9	8,9	7,5	3,8
Растворённые газы, мг/дм ³						
17	O ₂	9,1	10,4	–	–	7,2
18	CO ₂	>30	16,4	>30	>30	>30
Биогенное (мг/дм ³) и органическое вещество						
19	NH ₄ ⁺	0,340	<0,01	0,04	0,40	<0,50
20	NO ₂ ⁻	0,080	0,175*	0,025	0,594*	0,03
21	NO ₃ ⁻	0,490	1,02	0,26	3,89	1,58
22	Фосфаты	0,022	0,28	3,24*	0,29	1,71*
23	Окисляемость, мгО/дм ³	9,87	8,69	3,28	30,14	12,51
24	БПК ₅ , мгО ₂ /дм ³	–	5,40*	–	–	–
Микроэлементы и тяжелые металлы, мг/дм ³						
25	Li ⁺	–	–	<0,010	–	–
26	F ⁻	0,274	0,686	0,450	2,22*	5,68*
27	Si	5,60	1,70	–	10,96	2,60
28	Mn	0,034*	0,030*	0,013*	0,018*	0,070*
29	Fe	0,143*	0,078	1,424*	0,047	0,038
30	Co	<0,001	<0,001	0,003	0,015*	0,005
31	Ni	0,0530*	0,0355*	0,0203*	0,0021	0,0011
32	Cu	0,0340*	0,0135*	0,0160*	0,0023*	0,0063*
33	Zn	0,011*	0,061*	0,039*	0,027*	0,029*
34	Sr ²⁺	0,086	0,382	0,200	1,54*	0,440*
35	Cd	<0,001	0,0050	0,0170*	0,0019	0,0018
36	Ba ²⁺	0,023	0,396	<0,050	0,097	0,570
37	Pb	<0,001	0,0015*	0,052*	–	0,004

Приложение Д.

Программный код для расчётов по корреляционной адаптометрии
в программно-статистической среде R

Данное приложение содержит демонстрационный набор данных и коды для программно-статистической среды R, которые позволят провести комплекс расчётов по корреляционной адаптометрии от загрузки данных в пакет до расчёта псевдозначений складного ножа. Для работы потребуются следующие установленные пакеты: qgraph, boot, car.

1. Набор данных. Содержание металлов в костной ткани плотвы из Пруда на Безымянной балке (контроль), в мг/кг сух. вещ-ва

Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
15,79	11,48	2,45	6,12	2,89	58,15	3,17
20,87	13,41	4,22	8,79	4,97	69,10	5,46
9,31	7,09	0,55	3,73	2,63	54,67	1,93
7,85	16,38	0,78	3,31	5,81	37,63	1,37
12,24	11,80	2,14	4,47	2,53	54,26	0,93
9,54	6,93	1,48	3,69	0,86	37,43	1,28
9,63	7,00	1,49	4,95	1,76	36,62	1,93
8,92	14,30	2,10	2,89	1,22	31,74	0,60
9,05	8,72	3,25	2,65	2,83	38,87	0,69
8,89	12,82	1,56	5,17	1,84	36,97	1,35

2. Загрузка данных в R

```
# копирование содержимого таблицы в буфер обмена
# в пакете R вставка данных из буфера обмена с заголовком (header=TRUE)
mydata<-read.table("clipboard", dec="," h=T)
# просмотр данных, проверка правильности
mydata
```

3. Корреляционные плеяды

```
# построение корреляционного графа с толщиной линий, пропорциональной абсолютному значению корреляции Спирмена (от 0 до 1). Отрицательные корреляции обозначены пунктирными линиями.
corMat<-cor(mydata, method = "spearman", use="pairwise.complete.obs")
Graph_cor<-qgraph(corMat, graph="cor", layout="circle", negDashed=TRUE, minimum=0, maximum=1)
```

4. Расчёт веса корреляционного графа (ВКГ) и средней абсолютной корреляции (САК)

```
# программирование функции для вычисления ВКГ (wg) с подсчётом количества показателей в
наборе (nvar), использованием корреляции Спирмена (method="spearman"), с произвольным
пороговым значением (mycutoff) и возможностью перебора строк для бутстрепа (indices)
wg<-function(data, indices, mycutoff=0) {
nvar<-length (data)
i=data[indices,]
mycor<-abs(cor(i, method="spearman"))
cutoffcor<-mycor[mycor>=mycutoff]
(sum(cutoffcor)- nvar)/2
}
```

```
# вычисление ВКГ для данных с пороговым значением 0 (по умолчанию)
```

```
wg(mydata)
```

```
[1] 7.728795
```

```
# вычисление средней абсолютной корреляции с пороговым значением 0 (по умолчанию)
```

```
aac<-Mean.abs.cor<-2*wg (mydata) / length (mydata) / (length (mydata)-1)
```

```
mac
```

```
[1] 0.3680378
```

5. Поиск наилучшего нормализующего преобразования для ВКГ и САК

```
# нахождение параметра  $\lambda$  преобразования Бокса – Кокса для наилучшего приближения
распределения данных к нормальному. Для получения в точности одинакового с нашим
значения в ресэмплинге используем для генератора случайных чисел начальное значение 123.
```

```
library(car)
```

```
library(boot)
```

```
set.seed(123)
```

```
mydata.boot <- boot (mydata, wg, R=99999)
```

```
powerTransform(mydata.boot$t)
```

```
Estimated transformation parameter
```

```
Y1
```

```
-0.6463467
```

```
# визуальная оценка эффективности преобразования: построение гистограмм распределения
бутстреп-реплик функции ВКГ для непреобразованных и преобразованных данных
```

```
hist (mydata.boot$t, col="gray")
```

```
x.tr=bcPower(mydata.boot$t,-0.6463467)
```

```
hist (x.tr, col="gray")
```

выбор преобразующей функции для всех выборок в исследовании. Далее понадобится одно единственное значение λ для одинакового преобразования всех наборов данных. Его можно получить как среднее или медианное значение λ , вычисленное в отдельных выборках. В нашем исследовании средняя $\lambda = -0.43$, что близко к -0.5 .

6. Применение наилучшего преобразования

```
# Программирование функции для вычисления преобразованных значений ВКГ.
wg.tr<-function(data, indices, mycutoff=0) {
  nvar<-length (data)
  i=data[indices,]
  mycor<-abs(cor(i, method="spearman"))
  cutoffcor<-mycor[mycor>=mycutoff]
  x=(sum(cutoffcor)- nvar)/2
  y=x
  y
}
```

В предпоследней строке выражение $y=x$ должно быть заменено на нужное преобразование. а) Это может быть полученное на предыдущем этапе среднее значение λ . Тогда выражение будет: $y=(x^\lambda-1)/\lambda$. В данном исследовании: $y=(x^{-0.43}-1)/(-0.43)$.

б) Или это может быть близкое к идеальному преобразование, взятое из таблицы:

lambda λ	y=
-2	$1/x^2$
-1	$1/x$
-0,5	$1/\sqrt{x}$
0	$\ln(x)$
0,5	\sqrt{x}
1	x
2	x^2

В нашем исследовании $\lambda \approx -0.5$, поэтому $y=1/\sqrt{x}$.

```
wg.tr<-function(data, indices, mycutoff=0) {
  nvar<-length (data)
  i=data[indices,]
  mycor<-abs(cor(i, method="spearman"))
  cutoffcor<-mycor[mycor>=mycutoff]
  x=(sum(cutoffcor)- nvar)/2
  y=1/sqrt(x)
```

```

у
}

```

```
# Проверка работы функции
```

```
> wg.tr(mydata)
```

```
[1] 0.359703
```

7. Получение псевдозначений складного ножа

```
# программирование универсальной функции для вычислений любых функций от данных
(theta) методом складного ножа
```

```
JackKnife <- function (x, theta, percent, ...)
```

```
{
```

```
n <- nrow(x)
```

```
u <- rep(0, n)
```

```
for (i in 1:n) {
```

```
u[i] <- theta(x[-i,], ...)
```

```
}
```

```
theta.hat <- theta(x, ...)
```

```
pseudo.values <- n*theta.hat - (n-1)*u
```

```
theta.jack <- mean(pseudo.values)
```

```
jack.se <- sqrt(sum((pseudo.values - theta.jack)^2)/(n*(n-1)))
```

```
jack.bias <- (n-1)*(mean(u)-theta.hat)
```

```
alpha <- (100-percent)/100
```

```
LCL <- theta.jack-abs(qt(p=alpha/2, df=n-1))*jack.se
```

```
UCL <- theta.jack+abs(qt(p=alpha/2, df=n-1))*jack.se
```

```
return(list(theta.hat = theta.hat,
```

```
theta.jack = theta.jack,
```

```
jack.bias = jack.bias,
```

```
jack.se = jack.se,
```

```
leave.one.out.estimates = u,
```

```
pseudo.values = pseudo.values,
```

```
percent.CI = percent,
```

```
confidence.interval.percent=c(LCL, UCL)))
```

```
}
```

```
# получение результатов ресэмплинга с использованием функции складного ножа для
преобразованных данных.
```

```
> (jk.res<-JackKnife (mydata, wg.tr, 95))
```

```
$theta.hat
```

```

[1] 0.359703


```

8. Выборочные сравнения

Результат. Псевдозначения `jk.res$pseudo.values` являются индивидуальными значениями преобразованной функции ВКГ, которые можно использовать далее в выборочных сравнениях. В нашем исследовании мы использовали их в двухфакторном дисперсионном анализе, который можно провести в любом доступном пакете, включая базовые функции среды R.

Приложение Е.

Акт внедрения

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «ЧелГУ»

доктор физико-математических наук,

профессор



И.В. Бычков

2023 г.

АКТ

внедрения в учебный процесс результатов диссертационной работы

Нохрина Дениса Юрьевича «Оценка экологического и ветеринарно-санитарного состояния рыбохозяйственных водоёмов на Урале» в практику кафедры микробиологии, иммунологии и общей биологии биологического факультета ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

Мы, нижеподписавшиеся члены комиссии, в составе председателя – декана биологического факультета, доцента кафедры микробиологии, иммунологии и общей биологии, кандидата биологических наук, доцента Сташкевич Дарьи Сергеевны, доцента кафедры микробиологии, иммунологии и общей биологии, доктора биологических наук, доцента Филипповой Юлии Юрьевны и доцента кафедры микробиологии, иммунологии и общей биологии, кандидата биологических наук Дерябиной Ларисы Викторовны, удостоверяем, что:

1) Материалы, полученные Нохриным Д.Ю. в ходе работы над диссертацией, вошли в состав практикума: «Нохрин, Д. Ю. Лабораторный практикум по биостатистике / Д. Ю. Нохрин. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2018. – 289 с. (Классическое университетское образование). ISBN 978-5-7271-1487-2», который используется в качестве основного учебного пособия в ходе преподавания дисциплины «Основы биометрического анализа и планирование эксперимента» для обучающихся направления подготовки 06.03.01 «Биология» программ бакалавриата направленностей: «Биоэкология», «Биофизика», «Генетика», «Микробиология», «Гистология и гистологическая техника».

2) Результаты диссертационной работы Нохрина Д.Ю. внедрены в учебный процесс кафедры микробиологии, иммунологии и общей биологии с 04 сентября 2023 года (Протокол № 1 от 04 сентября 2023) – в содержание лекций и практических/лабораторных занятий следующих дисциплин:

– «Оценка экологического состояния водных экосистем» (для обучающихся направления подготовки 06.03.01 «Биология» программы бакалавриата направленности «Биоэкология»);

– «Экологический мониторинг» (для обучающихся направления подготовки 06.03.01 «Биология» программы бакалавриата направленности «Биоэкология»);

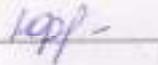
– «Компьютерные технологии в биологии. Математическое моделирование биологических процессов» (для обучающихся направления подготовки 06.04.01 программ магистратуры направленностей: «Микробиология и вирусология», «Биотехнология», «Медико-биологические науки», «Гистология», «Биология развития», «Радиационная биология», «Экология», «Генетика»).

Декан биологического факультета, доцент
кафедры микробиологии, иммунологии
и общей биологии, к.б.н., доцент



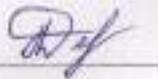
Д.С. Сташкевич

Доцент кафедры микробиологии, иммунологии
и общей биологии, д.б.н., доцент



Ю.Ю. Филипова

Доцент кафедры микробиологии, иммунологии
и общей биологии, к.б.н.



Л.В. Дерябина