МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



НОВИКОВА ЛЮДМИЛА ВИКТОРОВНА

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ И ИНДЕКСЫ ДЛЯ СИСТЕМНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ВЛИЯНИЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ НА ЭКОСИСТЕМЫ МАЛЫХ РЕК

1.5.15. Экология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук, профессор
Степанова Н.Ю.

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1 ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ МАЛЫХ РЕК НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ РЕГИОНОВ РОССИИ 13
1.1 Нефтяное загрязнение пресноводных экосистем: источники, состав, особенности для малых рек 13
1.2 Поведение нефтяных загрязнителей в водных экосистемах 18
1.3 Химические формы и токсическое действие металлов, сопутствующих нефтяному загрязнению 28
1.4 Биоаккумуляция и трофический перенос загрязнителей в речных экосистемах: обоснование выбора биоиндикаторов 32
1.5 Диагностические маркеры и интегральные подходы к оценке загрязнения речных экосистем 38
1.5.1 Интегральные химические и биотические индексы качества водных экосистем 38
1.5.2 Геохимические и нормативные критерии качества донных отложений 42
1.5.3 Принцип совокупности доказательств как методологическая основа интегральной оценки состояния экосистем малых рек в условиях влияния нефтедобычи 45
1.6 Состояние изученности проблемы в нефтедобывающих регионах России 48
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 52
2.1 Объект исследования 52
2.2 Физико-географическая характеристика рек Шешма и Мёша 56
2.3 Отбор проб воды, донных отложений, биоты 59
2.4 Химико-аналитические исследования 60
2.5 Морфометрический анализ и пробоподготовка образцов рыбы 61
2.6 Обработка аналитических данных 63
2.7 Оценка состояния компонентов водных экосистем 66
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 72
3.1 Поверхностные воды 72
3.1.1 Химический состав и загрязнение вод 72
3.1.2 Многомерный анализ различий гидрохимического состава 76
3.1.3 Анализ главных компонент гидрохимических показателей 78
3.1.4 Кластерный анализ гидрохимических данных 80
3.1.5 Идентификация маркеров нефтепромыслового загрязнения по результатам многомерного анализа 84
3.1.6 Модели классификации проб воды по степени нефтепромыслового влияния 85

3.1.7 Оценка качества воды 88
3.2 Донные отложения 95
3.2.1 Фракционный анализ 96
3.2.2 Химический анализ донных отложений 97
3.2.3 Интегральный индекс нефтяного загрязнения донных отложений 109
3.3 Элементный состав двустворчатых моллюсков (*Bivalvia sp.*) и тканей рыб – леща (*Abramis brama*) и судака (*Sander lucioperca*) 113
3.3.1 Характеристика элементного состава двустворчатых моллюсков (*Bivalvia sp.)* 113
3.3.2 Характеристика состава тканей и органов бентофага леща (*Abramis brama*), хищника судака (*Sander lucioperca*) 118
3.4 Индикация влияния нефтедобывающей отрасли на водные экосистемы 140
3.5 Интегральная оценка влияния нефтедобывающей деятельности на речные экосистемы 141
3.5.1 Сводная характеристика маркеров нефтехимического загрязнения 141
3.5.2 Алгоритм выявления влияния нефтедобывающей деятельности на речные экосистемы 143
3.5.3. Разработка интегрального индекса качества речного объекта 145
3.5.4 Оценка нефтедобывающего влияния на реки по интегральному индексу качества речных экосистем 149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 159
ПРИЛОЖЕНИЕ А 202
ПРИЛОЖЕНИЕ Б 204
ПРИЛОЖЕНИЕ В 205
ПРИЛОЖЕНИЕ Г 209
ПРИЛОЖЕНИЕ Д 210
ПРИЛОЖЕНИЕ Е 212
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж 213

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Нефтедобывающая промышленность относится к видам хозяйственной деятельности, формирующим значимую техногенную нагрузку на водные объекты в районах разработки месторождений. В водные экосистемы попадает нефть и нефтепродукты, а также буровые растворы, поверхностно-активные вещества, пластовые воды, антиоксиданты, ингибиторы коррозии, нефтешламы и широкий спектр металлов, ассоциированных как с нефтью, так и с используемыми технологическими реагентами. Исследования последствий крупных разливов нефти и многолетней эксплуатации месторождений свидетельствуют о том, что нефтяное загрязнение водных экосистем способно сохраняться десятилетиями, сопровождаясь устойчивой деградацией донных сообществ, накоплением токсикантов в пищевых цепях и снижением экосистемных услуг водных объектов. Особую роль в системе загрязнения нефтью играют полициклические ароматические углеводороды и металлы: первые характеризуются устойчивостью, высокой липофильностью, а отдельные их представители обладают канцерогенными свойствами, вторые – способностью к накоплению в донных отложениях и биоте с нарушением трофических связей и регуляторных механизмов экосистем.

Несмотря на многолетнее всестороннее изучение, данное направление не теряет своей актуальности ввиду того что, во-первых, загрязнение водных объектов нефтью и нефтепродуктами по-прежнему является одной из наиболее масштабных экологических проблем. Во-вторых, многие месторождения нефти и газа на территории России разрабатываются длительное время; устаревание инфраструктуры, несмотря на предпринимаемые меры, приводит к аварийным разливам. В-третьих, при разработке месторождений сверхвязких нефтей активно апробируются новые технологии и реагенты, негативное влияние которых на окружающую среду изучено недостаточно полно. В-четвертых, ранее разработанные системы мониторинга, ориентированные на ограниченный набор традиционных гидрохимических показателей, не позволяют в полной мере идентифицировать отраслевой вклад нефтедобычи среди множества источников антропогенной нагрузки. С экологических позиций существенным ограничением сложившейся практики является использование в государственном мониторинге преимущественно стандартных показателей качества воды без привлечения специфических индикаторов нефтяного влияния. Диагностические критерии, разработанные на основе зарубежного материала, нередко некорректно работают в России, что обусловлено особенностями состава нефтей российских месторождений; кроме того, такие критерии не учитывают сложные ситуации смешанного загрязнения, характерные для многоотраслевых регионов. Это обуславливает необходимость

региональной адаптации и верификации маркеров применительно к условиям нефтедобывающих регионов России.

Отдельная сложность состоит в том, что нефтяное влияние нередко проявляется не сразу, а в форме отложенного экологического ущерба. Такой ущерб может становиться заметным спустя годы или десятилетия, когда загрязнители уже перераспределены между водой, донными отложениями и биотой, а на водный объект одновременно действуют и другие источники антропогенной нагрузки. В этих условиях особенно трудно не только зафиксировать факт хронического нефтяного влияния, но и обоснованно установить его источник и распределить ответственность за причинённый ущерб.

Современная экология водных экосистем опирается на интегральные подходы, объединяющие химические, токсикологические и биотические показатели в единую систему оценки. Одним из наиболее перспективных направлений является принцип совокупности доказательств (*Weight of Evidence*, принцип *WoE*), в рамках которого данные о химическом загрязнении, биоаккумуляции и состоянии сообществ гидробионтов интегрируются по нескольким независимым линиям доказательств. В зарубежной практике такие подходы успешно применяются, в отечественном мониторинге пресноводных экосистем нефтедобывающих регионов индексы, основанные на принципе *WoE* пока не получили достаточного распространения: оценка чаще базируется либо на отдельных гидрохимических показателях, либо на единичных биоиндикационных индексах без их системной интеграции и без использования специфических маркеров нефтедобычи. Отсутствие апробированных индикаторных систем, чувствительных к источнику загрязнения, снижает возможности объективной атрибуции экологического ущерба и справедливого распределения ответственности за его ликвидацию – особенно актуального вопроса в условиях многоотраслевого воздействия на водные объекты.

Совокупность перечисленных научных и прикладных пробелов обусловила выбор темы настоящего исследования и определила его экологическую направленность: выделение и обоснование маркерных показателей влияния нефтедобывающей деятельности на водные экосистемы малых рек, а также разработка интегрального индекса качества этих экосистем на основе метода совокупности доказательств.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени накоплен значительный объём научных данных, характеризующих влияние нефтедобывающей и нефтехимической промышленности на водные объекты и другие компоненты окружающей среды. В исследованиях Е. А. Тафеевой (2009), О. В. Гагариной и М. Б. Полозова (2013), Т. К. Валеева с соавторами (2024) рассмотрены техногенная нагрузка на нефтедобывающие территории, состояние поверхностных вод длительно эксплуатируемых нефтяных

месторождений и эколого-гигиеническая безопасность водотоков в зонах влияния нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Закономерности нефтяного загрязнения, токсическое действие нефти и её компонентов, их поведение в водной среде, а также техногенное преобразование природных геосистем в районах нефтедобычи отражены в работах V. S. Wilson и G. A. LeBlanc (2000), Б. А. Бачурина и А. А. Борисова (2009), Ю. А. Подавалова (2010), Я. И. Лебедь-Шарлевич с соавторами (2020). Экотоксикологическим эффектам морской нефтедобычи и влияние компонентов буровых растворов на гидробионтов посвящены исследования M. C. T. Scholten с соавторами (2000) и K. J. Edge с соавторами (2016).

Отдельное направление исследований связано с разработкой способов снижения нефтяного загрязнения. Технологические подходы к снижению влияния нефтесодержащих сточных вод разработаны А.А. Еськиным (2019), сорбционные материалы для локализации и удаления нефти и нефтепродуктов при аварийных разливах предложены М.А. Ивановой (2022). Подходы к оценке, прогнозированию и мониторингу загрязнения в зонах влияния нефтехимических и нефтедобывающих предприятий представлены в работах Е.С. Кулаковой (2015), А.Р. Мухаматдиновой (2019), М.А. Чижовой, Л.И. Хайруллиной и О.А. Тучковой (2015). Методологические основы интегральной оценки экологического риска с использованием принципа совокупности доказательств (Weight of Evidence, WoE) развиты в работах R. N. Hull и S. Swanson (2006), S. Gottardo с соавторами (2011), M. Piccardo с соавторами (2024).

Таким образом, предшествующие исследования охватывают оценку состояния отдельных компонентов окружающей среды, анализ экотоксикологических эффектов нефтедобычи, разработку технологий снижения загрязнения, вопросы экологического мониторинга и интеграции разнородных экологических данных. Вместе с тем в рассмотренных работах недостаточно разработан подход к идентификации влияния нефтедобычи на экосистемы малых рек, основанный на совместном анализе геохимических характеристик воды и донных отложений и показателей накопления элементов в гидробионтах с последующим объединением полученных данных в интегральный индекс на основе принципа совокупности доказательств. Необходимость восполнения данного научно-методического пробела определила направленность настоящего диссертационного исследования.

Целью работы является разработка комплексной системы биогеохимических маркеров и индексов для оценки влияния нефтедобывающей отрасли на абиотические и биотические компоненты экосистем малых рек на примере районов Республики Татарстан.

Задачи, решаемые в работе:

1. Обосновать выбор модельной и референтной рек, охарактеризовать химический состав поверхностных вод, выявить пространственную и сезонную изменчивость содержания

приоритетных загрязняющих веществ и установить геохимические маркеры влияния нефтедобывающей отрасли на качество воды.

2. Оценить степень загрязнения донных отложений тяжелыми металлами и полициклическими ароматическими углеводородами с применением геохимических индексов для идентификации индикаторных загрязняющих веществ.

3. Проанализировать элементный состав зообентоса (двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.*) как биоиндикаторов качества водной среды и оценить накопление маркерных элементов в тканях моллюсков модельной и референтной рек.

4. Оценить биоаккумуляцию металлов и ПАУ в органах и тканях рыб различных трофических групп – бентофага леща *Abramis brama* и хищника судака *Sander lucioperca*.

5. Разработать интегральный индекс качества речных экосистем (РИК), объединяющий нормированные субиндексы качества абиотических и биотических компонентов.

6. Разработать иерархический алгоритм диагностики влияния нефтедобычи на водные объекты для оценки их экологического состояния.

Объект исследования – водные экосистемы рек Мёши и Шешмы (Республика Татарстан): поверхностные воды, донные отложения, зообентос (двустворчатые моллюски *Bivalvia sp.*), ткани и органы рыб двух трофических уровней (лещ *Abramis brama*, судак *Sander lucioperca*).

Предмет исследования – содержание и распределение нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов и металлов в абиотических и биотических компонентах водных экосистем.

Научная новизна работы.

1. Разработана трехступенчатая система диагностики влияния нефтедобывающей деятельности на воды малых рек, включающая: скрининговый хлоридный порог C_{Cl} = 30,1 мг/л; интегральный индекс загрязнения вод, основанный на взвешенных концентрациях приоритетных геохимических маркеров Cl^-, Mo, Sr; а также вероятностную классификацию проб поверхностных вод по признаку нефтедобывающего влияния. Выделенные маркеры и разработанная система обеспечивают разграничение участков, не подвергшихся нефтедобывающему влиянию и вод, трансформированных под влиянием нефтедобычи в условиях высокого природного геохимического фона.

2. Обосновано разграничение литогенной (Fe–Mn-ассоциация) и нефтяной (Pb–Zn–Cd-ассоциация) составляющих элементного состава донных отложений. Предложен индекс загрязнения донных отложений с трехуровневой шкалой интерпретации уровней загрязнения, обеспечивающей количественное разграничение зон фонового (< 0,851), умеренного (0,851-2,311) и выраженного (≥ 2,311) влияния объектов нефтедобычи.

3. Для двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.* выявлена группа аккумулируемых элементов Ba–Sr–Zn, отражающая длительное влияние нефтедобывающей деятельности в условиях многокомпонентного загрязнения. У рыб двух трофических групп – бентофага леща *Abramis brama* и хищника судака *Sander lucioperca* – накопление Cd в тканях определено как приоритетный биоаккумуляционный маркер нефтедобывающей деятельности (лещ: $p < 0{,}001$, $\beta = 6{,}44$; судак: $p < 0{,}001$, $\beta = 5{,}18$). Показано, что содержание Pb у леща является дополнительным маркером с учетом размерно-возрастных характеристик.

4. Разработан интегральный индекс качества речных экосистем (РИК) для комплексной оценки влияния нефтедобывающей деятельности на малые реки, объединяющий нормированные субиндексы состояния поверхностных вод, донных отложений и зообентоса, а также интегральную оценку биоаккумуляции металлов у рыб. Индекс учитывает согласованный гидрохимический, седиментационный и биоиндикационный отклик и обеспечивает ранжирование участков водотоков по четырем уровням влияния (низкий, умеренный, повышенный и высокий).

Теоретическая значимость работы заключается в развитии теоретико-методологических основ экологического мониторинга рек посредством обоснования принципов выбора и интеграции диагностических маркеров в системе «вода – донные отложения – биота», а также в расширении представлений о закономерностях аккумуляции приоритетных загрязняющих веществ в абиотических и биотических компонентах речных экосистем, испытывающих влияние нефтедобывающей деятельности.

Практическая значимость работы:

1. Разработан алгоритм комплексной диагностики влияния нефтедобывающей деятельности на малые реки с использованием предложенного индекса качества речных экосистем. Он может быть использован в системе производственного и государственного экологического мониторинга в районах нефтедобычи. Структура алгоритма может быть адаптирована для малых рек других нефтедобывающих регионов при условии верификации состава диагностических маркеров и калибровки пороговых значений индексов.

2. Сформирован массив данных о содержании приоритетных загрязняющих веществ в поверхностных водах, донных отложениях и биоте рек Шешмы и Мёши, который может быть использован в качестве региональной информационной основы для последующих мониторинговых исследований и сравнительной оценки состояния малых рек.

3. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс при подготовке бакалавров по направлению 05.03.06 «Экология и природопользование» в рамках дисциплины «Экологический мониторинг». Материалы исследования используются при проведении практических занятий по комплексной оценке экологического состояния малых рек, включая

анализ качества поверхностных вод, донных отложений и биоты, расчет индексов, а также применение интегрального индекса качества речных экосистем (Справка о внедрении результатов диссертационной работы)

Методология и методы исследования.

Методология исследования базируется на комплексной экосистемной оценке нефтедобывающего воздействия на малые реки и принципе совокупности доказательств (Weight of Evidence). Сравнительный подход реализован посредством сопоставления состояния р. Шешмы, испытывающей влияние нефтедобывающей деятельности, с р. Мёшей, принятой в качестве референтного объекта вследствие сходства природно-климатических и гидрологических условий при отсутствии нефтедобычи в её бассейне.

Работа включала выбор объектов и участков наблюдений, отбор проб воды, донных отложений, зообентоса и рыб, определение содержания загрязняющих веществ, расчет экологических индексов, выявление маркерных показателей влияния нефтедобывающей деятельности и построение интегрального индекса качества речной экосистемы. В качестве биоиндикаторов исследовали двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.*, леща *Abramis brama* и судака *Sander lucioperca*.

В работе использованы полевые, лабораторные, химико-аналитические, расчетно-индексные, статистические и геоинформационные методы. Содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония); содержание полициклических ароматических углеводородов – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Flexar (PerkinElmer, США) с обращенно-фазной колонкой Brownlee Analytical C18. Анализ воды, донных отложений и биоты выполняли с применением аттестованных методик. Гранулометрический состав донных отложений определяли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размеров частиц Microtrac S3500 (Microtrac Inc., США); также определяли содержание органического вещества.

Оценку состояния компонентов речной экосистемы осуществляли с использованием индексов загрязнения и экологического риска PLI, PER, EF, I_{geo}, коэффициента опасности HQ, а также показателей биоаккумуляции BAF и MPI. Для обработки данных применяли параметрические и непараметрические методы статистики, многомерный дисперсионный анализ PERMANOVA, анализ главных компонент PCA, линейные смешанные модели LMM для натуральных логарифмов концентраций металлов, иерархическую кластеризацию и метод k-средних. Прогностические модели степени загрязнения и отнесения участков к классам влияния разрабатывали методами логистической регрессии, дискриминантного анализа и деревьев решений. Весовые коэффициенты субиндексов интегрального речного индекса качества определяли с использованием PCA; их устойчивость оценивали последовательным исключением

отдельных пространственных единиц. Статистическую обработку и моделирование выполняли в программной среде R версии 4.3.3, картографическую визуализацию – в ГИС QGIS версии 3.4.15.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Геохимическими маркерами влияния нефтедобывающей деятельности на качество поверхностных вод малых рек (на примере р. Шешма, Республика Татарстан), являются Cl^-, Mo, Sr, Cd и Pb. Трехступенчатая система диагностики, включающая скрининговый хлоридный порог (C_{Cl} = 30,1 мг/л), определенный с использованием алгоритма дерева решений; интегральный индекс загрязнения вод; вероятностную классификацию на основе бинарной логистической регрессии, позволяет надежно идентифицировать водные объекты, испытывающие влияние объектов нефтедобычи.

2. Донные отложения реки, подверженной длительному влиянию нефтедобычи (р. Шешма), характеризуются специфической техногенной геохимической ассоциацией Pb–Zn–Cd в сочетании с высоким содержанием нефтепродуктов и высокомолекулярных ПАУ. Индекс загрязнения донных отложений, рассчитанный на основе нормированных отклонений шести маркеров – нефтепродукты, сумма ПАУ, Cd, Cu, Pb, Zn – обеспечивает выделение зон влияния нефтедобывающего комплекса.

3. В тканях двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.* установлен специфический элементный комплекс Ba–Sr–Zn, ассоциированный с влиянием нефтедобычи. Приоритетным биоаккумуляционным индикатором загрязнения является Cd в тканях леща *Abramis brama* и судака *Sander lucioperca*. Содержание Pb у леща является дополнительным маркером с учетом размерно-возрастных характеристик.

4. Разработан алгоритм комплексной оценки нефтедобывающего влияния на малые речные экосистемы, включающий выявление приоритетных геохимических и биогеохимических маркеров. Предложенный интегральный индекс качества речных экосистем (РИК), основанный на принципе совокупности доказательств и объединяющий нормированные субиндексы загрязнения воды, донных отложений и бентоса с соответствующими весовыми коэффициентами и мультипликативным ихтиологическим корректором K_F, обеспечивает интегральную оценку выраженности нефтедобывающего влияния на речную экосистему.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов исследования обеспечивается репрезентативностью и воспроизводимостью экспериментального материала, применением нормативных методик ПНД Ф и методических указаний на всех этапах отбора, консервации, подготовки и анализа проб, а также использованием современного лабораторного оборудования, обеспечивающего высокую чувствительность, точность и воспроизводимость измерений. Качество полученных данных контролировалось в соответствии с требованиями применяемых методик, включая оценку точности результатов измерений.

Обоснованность выявленных закономерностей подтверждена применением методов статистической обработки и многомерного анализа данных, соответствующих задачам исследования, а также согласованностью результатов, полученных для различных компонентов речных экосистем.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.5.15 «Экология» (отрасль науки – химические) по п. 2 в части: «Комплексная оценка влияния промышленных объектов нефтегазовой отрасли на природные экосистемы. Принципы и механизмы системного экологического мониторинга».

Апробация работы. Материалы диссертации прошли апробацию на Всероссийской конференции молодых ученых «Экология: теория и практика» (Екатеринбург, 2013 г.), Международной конференции «Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: экологические вызовы XXI века» (Казань, 2017 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2018 г.; 2019 г.), Международной научно-практической конференции «Индикация состояния окружающей среды: теория, практика, образование» (Москва, 2018 г.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» (Киров, 2019 г.), III Международной научно-практической конференции «Географическое пространство: Сбалансированное развитие природы и общества» (Челябинск, 2023 г.), VII Международной научно-практической конференции «Современное состояние водных биоресуров и аквакультуры» (Новосибирск, 2024 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по теме «Особенности распределения и накопления металлов и ПАУ в абиотических и биотических компонентах водных экосистем с разным уровнем антропогенной нагрузки» (проект РФФИ № 18-35-00576 мол_а), молодежного гранта Русского географического общества «Снижение риска здоровью населения и повышение устойчивости развития нефтедобывающих регионов Республики Татарстан в условиях повышенной антропогенной нагрузки» (договор № 64/2013-Н7), субсидии государственного задания в сфере научной деятельности, проект № FZSM-2024-0004.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 научная работа, из них 4 статьи в рецензируемых научных журнала, входящих в перечень ВАК, 3 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 14 работ в журналах, сборниках и материалах Международных и Всероссийских научных конференций.

Личный вклад соискателя. Автор лично участвовал в планировании и проведении полевых экспедиционных работ, отборе и первичной обработке проб на всех исследуемых водотоках; подготовке публикаций; самостоятельно выполнил статистический анализ данных,

разработал авторские индексы ($ИЗ_{В}$, $ИЗ_{ДО}$, $ИЗ_{ЗБ}$, РИК) и классификационный алгоритм. Соавтором публикаций является научный руководитель д.б.н., Степанова Н.Ю..

Автор приносит благодарность научному руководителю, д.б.н., профессору Н.Ю. Степановой за научное руководство и помощь в подготовке диссертации к защите, коллегам: д.х.н., профессору Латыповой В.З., к.б.н., доценту Ахметзяновой Л.Г., инженеру Гайфутдиновой Н.Р. за помощь в проведении исследований и ценные рекомендации; к.ф.-м.н. Никоненковой Т.В. за помощь в реализации процедур рекурсивного исключения признаков в R и применении регрессии PLS при анализе взаимосвязей между металлами в тканях рыб и абиотическими компонентами; а также соавторам публикаций и коллегам по выполнению грантовых исследований – за совместную работу, обсуждение результатов и содействие в подготовке научных материалов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 214 страницах, содержит 39 рисунков и 28 таблиц, состоит из введения, 3 глав, заключения, списка цитируемой литературы, насчитывающего 431 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов, и 7 приложений.

ГЛАВА 1 ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ МАЛЫХ РЕК НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ РЕГИОНОВ РОССИИ

1.1 Нефтяное загрязнение пресноводных экосистем: источники, состав, особенности для малых рек

По уровню воздействия на гидросферу нефтяное загрязнение относится к числу наиболее значимых факторов воздействия на гидросферу, что обусловлено как составом самой нефти, так и разнообразием веществ, применяемых при разработке и эксплуатации месторождений [1-4]. По имеющимся оценкам, около 2-3 % от объема добычи нефти попадает в окружающую среду. Транспортировка загрязняющих веществ в водной фазе способствует их широкому распространению, так как вода является наиболее мобильным элементом геологической среды [2].

В качестве основных путей поступления нефти и нефтепродуктов в пресноводные экосистемы рассматривают незарегулированный поверхностный сток с производственных площадок (установки подготовки нефти, кустовые насосные станции, добывающие и поглощающие скважины), аварийные повреждения магистральных трубопроводов и сооружений очистки сточных вод, инфильтрацию загрязняющих веществ в подземные водоносные горизонты, а также сброс возвратных и попутных вод, образующихся при разработке месторождений [3-8].

Разработка нефтяных месторождений приводит к изменениям компонентов окружающей среды, повышает уровень потенциального экологического риска на региональном и глобальном уровнях. В качестве основных причин загрязнения на территории нефтепромыслов называют человеческий фактор, а также устаревание и износ оборудования, а также несовершенство применяемых технологий, в частности, повреждение нагнетательных и нефтесборных промысловых трубопроводов, негерметичность эксплуатационных колонн и шламонакопителей сточных вод, разгерметизация земляных амбаров. В настоящее время идет активное освоение месторождений тяжелых высоковязких битумных нефтей, что также сопровождается увеличением финансовых и энергетических затрат, а также экологических издержек. В водные экосистемы попадает как сама нефть, так и нефтепродукты (НП), буровые сточные воды, жидкая фаза бурового шлама, буровые растворы, химические реагенты, применяемые для воздействия на нефтяной пласт, ингибиторы коррозии, полимеры, щелочи, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и добавки к ним, пластовые воды, содержащие растворенные углеводороды, диспергированную нефть и газоконденсат [5,7,9]. Исследования в районах добычи сланцевой нефти в Канаде показали, что в водных экосистемах увеличивается содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), идентифицируются нафтеновые кислоты [10,11].

Процесс бурения сопровождается образованием большого количества отходов, включая буровые шламы, растворы, цементирующие растворы и другие химические вещества [12]. Химический состав буровых растворов разнообразен (таблица 1.1) и включает в себя базовую жидкость (нефть, воду или синтетические вещества), барит, бентонит и различные химические соединения, необходимые для придания раствору нужных свойств [13-17]. Нефтепромысловые растворы содержат следовые количества Pb, Cu, Ni, Cr, Mn, Co, Hg и Zn [18].

Таблица 1.1 – Отходы, образующиеся в процессе нефтедобычи (по [19])

Реагент	Состав
Буровой раствор	Нафтены, аммоний, биогенные и органические вещества, фенолы, элементы (Mn, Ni, Al, Fe, Ba), ионы Na, Cl, Ca, Mg, K, SO_4^{2-}, HCO^-_3, ПАВ, эмульгаторы, биоциды, смазывающие вещества, каустическая сода, органические полимеры
Отработанные буровые растворы, буровой шлам	Помимо перечисленных в разделе «буровой раствор» также привносятся алканы и ксилолы нефти (до 10 мг/дм^3); элементы Hg, Be, радиоактивные элементы U, Th, Cs

При бурении возможно нарушение герметичности водоносных горизонтов, что приводит к проникновению нефтяных углеводородов и буровых растворов в подземные воды [7].

Совместно с нефтью извлекаются попутные подземные воды – сложные смеси, в состав которых в различных объемных соотношениях присутствуют конденсационные, остаточные порово-капиллярные и пластовые воды. Конденсационные воды содержат множество элементов (мг/л): «B, Br, Sr, Ba, F (4-1) > Si, I (0,6) > Mn, Zn, Li, Rb (0-0,3) > Cu (0-0,1) > Cr, Bi (0,07-0,02) > Hg (0,006)» [19], а также органические вещества. Остаточные порово-капиллярные воды сильноминерализованы. Пластовые воды содержат как природные компоненты, такие как диспергированная нефть, органические кислоты (уксусная и пропионовая кислоты), неорганические соли, сера, сульфиды, ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы), алкилфенолы, ПАУ и родственные гетероциклические ароматические соединения, элементы (Pb, Cu, Ni, Cr, Mn, Co, Hg, Zn), природные радиоактивные элементы, растворенные газы, так и вещества, попавшие в результате разработки и эксплуатации месторождений: биоциды, ингибиторы коррозии, ингибиторы солеотложения, коагулянты, флокулянты, ПАВ, влияющие на стабилизацию водонефтяной эмульсии, водопоглотители, углеводородные растворители [18-26], а также сульфат-восстановительные бактерии [27]. Содержание в пластовых водах хлористого кальция приводит к образованию хлорорганических соединений [28]. Высокоминерализованные воды могут попадать в водоносные горизонты [20]. Основными источниками поступления металлов в подземные воды в районах нефтедобычи являются

конструктивные и эксплуатационные недостатки нефтедобывающего оборудования; утечки при распределении, хранении и транспортировке нефти и её производных [29].

В зарубежной литературе также вводится понятие OSPW (oil sands processed water) – вода, подвергшаяся воздействиям технологических процессов разработки и переработки нефтеносных песков и битумов – отделенная физическими и химическими методами от битума, собранная в отстойниках после естественного дренажа, а также свежая вода, используемая в нефтедобыче [30]. Как правило, данная вода содержит несколько основных классов загрязнителей, включая нафтеновые кислоты, полициклические ароматические углеводороды, группа BTEX (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы), фенолы, тяжелые металлы и другие элементы, что определяет её токсикологические свойства [30-43]. Металлы, присутствующие в технологической воде, могут впоследствии попадать в проточную воду [44,45].

Диспергаторы, используемые при ликвидации разливов нефти, как правило, состоят из анионных и неионных поверхностно-активных веществ, что позволяет разбить нефтяное пятно, но приводит в некоторых случаях к образованию более токсичных соединений [46,47]. Диспергированная нефть колонизируется бактериями в течение нескольких дней, а состав некоторых диспергаторов иногда усиливает биодеградацию, выступая в качестве дополнительного источника углерода и энергии для бактерий [48], но при этом отмечается ингибирование биодеградации ПАУ и серосодержащих соединений, например, дибензотиофенов [49].

Нефтепродукты, получаемые после перегонки сырой нефти, также содержат широкий спектр компонентов, среди которых углеводороды, тяжелые металлы (ТМ), красители, антиоксиданты, ингибиторы коррозии и др. [50]. Химический состав нефти и НП определяет как поведение этих веществ в компонентах пресноводных экосистем, так и спектр возможных токсических эффектов.

В состав нефти входит до 1 000 индивидуальных соединений, чаще всего органической природы: алифатические (парафиновые), циклоалкановые (в том числе нафтеновые), циклические ненасыщенные (ароматические) углеводороды, олефины, кислородные, сернистые и азотистые соединения, определяющие её растворимость и токсичность, а также металлы (рисунок 1.1) [19,44,45,51-58].

В составе тяжелых битумных нефтей преобладают нафтеновые и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены по массе; содержится большое количество других примесей, включая редкие цветные металлы, S, Al, Si, V, Fe и Ni [59-61]. Нефть сорбирует V, Mo, Br и Hg в концентрациях выше кларковых значений; Zn, Ni, Cu, As и Ag – в концентрациях, близких к кларковым [51,62]. Такие элементы, как Pb, Zn, Cd и Cu входят в состав сырой нефти и нефтепродуктов [63]. V и Ni входят в состав порфириновых комплексов – макроциклических

соединений, содержащих четыре пиррольных кольца и четыре атома азота. Концентрация V и Ni возрастает с увеличением доли тяжелой фракции нефти [64,65].

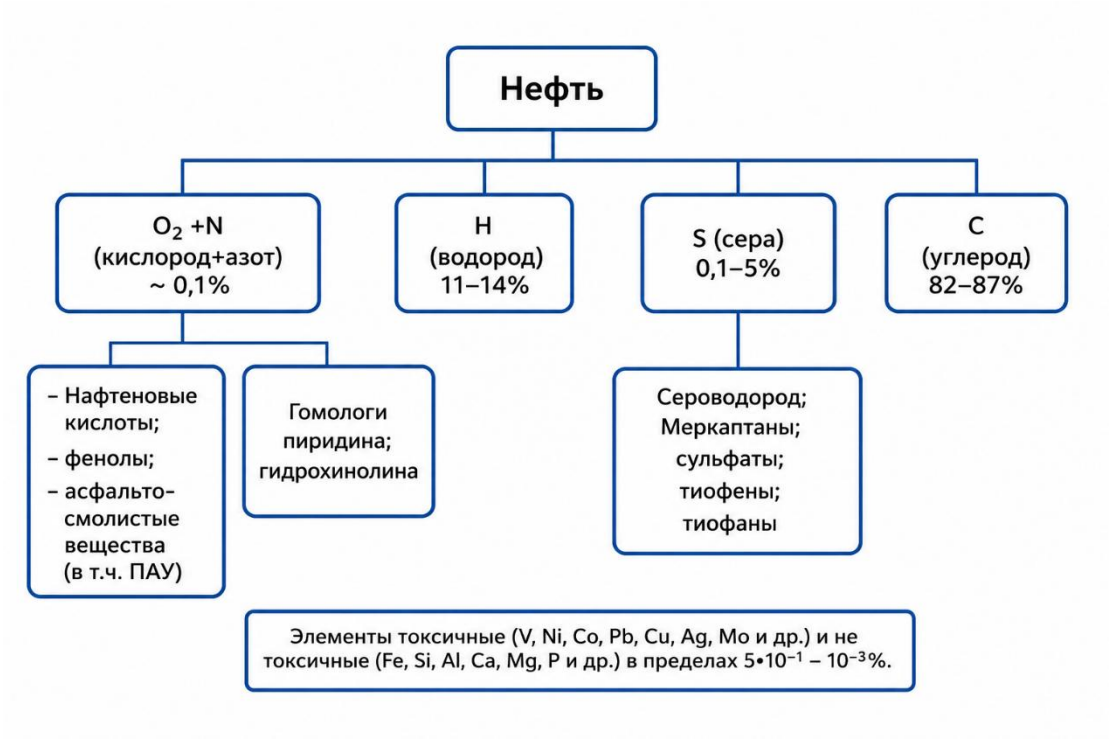


Рисунок 1.1 – Состав нефти

Г.А. Пономарева [66] указывает на ценность элементов платиновой группы, входящих в состав нефти и являющихся эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородного сырья. Автор также отмечает отсутствие Cr в нефти девона. Из-за низких концентраций металлов невозможно надежно идентифицировать соединения, в состав которых входят металлы; предполагается, что образующиеся металорганические соединения, присутствуют в виде хелатов и солей органических кислот [55]. В условиях гипергенеза происходит трансформация углеводородной составляющей нефти с образованием новых, более устойчивых и токсичных соединений, с доминированием в составе полимолекулярных (смолы, асфальтены) и молекулярных (эфиры, кислоты, галогеналканы, тиолы и т.п) форм [67]. В свою очередь полимолекулярные компоненты нефти служат естественным сорбентом ПАУ, ароматических аминов и других канцерогенных веществ, а также металлов [2].

Для пресноводных экосистем наибольшее экологическое значение имеют, с одной стороны, легкие фракции нефти (BTEX, низкомолекулярные алканы), определяющие острое токсическое действие в водной фазе; с другой – высокомолекулярные компоненты (смолы, асфальтены, ПАУ) и нафтеновые кислоты, склонные к накоплению в донных отложениях и биоте, а также сопутствующие металлы и металлоорганические комплексы [68,69]. Многообразие органических и неорганических компонентов нефти её физико-химические

свойства и спектр потенциальных экологических эффектов при поступлении в пресноводные экосистемы, что обосновывают включение этих групп соединений в систему оценки состояния малых рек нефтедобывающих регионов.

Нефтяное загрязнение представляет особую опасность для малых рек – из-за высокого отношения площади водосбора к объему стока каждая паводковая или ливневая ситуация приводит к кратковременному повышению концентраций загрязняющих веществ в русле, тогда как в крупных реках последствия сопоставимого поступления ослабляются вследствие разбавления и физического рассеяния.

Для малых рек нефтедобывающих регионов в целом характерно сочетание высокоинтенсивных точечных поступлений (аварийные разливы) с длительным диффузным поступлением загрязняющих веществ с водосборной территории. При нарушении водоохранного режима малые реки быстро утрачивают барьерную функцию и сами становятся вторичным источником загрязняющих веществ для расположенных ниже по течению водных объектов. Для большинства рек, дренирующих нефтепромысловые районы, по исследованиям Е.А. Шорниковой в бассейне реки Оби [70], характерен низкий потенциал самоочищения, обусловленный нарушениями в структуре микробного сообщества. Ручьи и верховья рек шириной менее 1 м, обладающие слабой самоочищающей способностью, характеризуются наиболее интенсивным накоплением углеводородов, преимущественно в илистых и глинистых грунтах, что приводит к снижению видового разнообразия и общей биомассы бентосных организмов [71]. Фиксируется рост содержания НП по мере увеличения срока разработки месторождения: наибольшая степень загрязнения характерна для участков вблизи месторождений со сроком эксплуатации более 15-20 лет [72,73].

В отличие от малых рек, крупные водотоки и водохранилища обладают существенно большей разбавляющей способностью и иными условиями самоочищения: при сопоставимых объемах нефтяных сбросов удельные концентрации в воде, как правило, ниже, а значительная часть загрязнения перераспределяется в поверхностную нефтяную пленку и подвергается выветриванию и физическому рассеянию.

Для малых рек нефтедобывающих районов Республики Татарстан приведенные выше механизмы формирования загрязнения реализуются на фоне высокой плотности нефтепромысловой инфраструктуры и длительных сроков разработки месторождений. В этих условиях формируется сочетание хронического диффузного поступления нефтяных углеводородов, ПАУ и сопутствующих металлов с эпизодическими аварийными поступлениями загрязняющих веществ, что в совокупности формирует устойчивый техногенный фон и повышенный риск нарушения структуры и функций экосистем малых рек региона.

1.2 Поведение нефтяных загрязнителей в водных экосистемах

При попадании в поверхностные воды нефть и нефтепродукты (рисунок 1.2), в зависимости от состава, определяющего плотность, вязкость, поверхностное натяжение, физических (скорости течения, силы ветра, температуры воды, солености, солнечной радиации, содержания планктона, взвешенных частиц и других параметров), химических и биологических факторов, распространяются и трансформируются в водной среде [54,74-77].

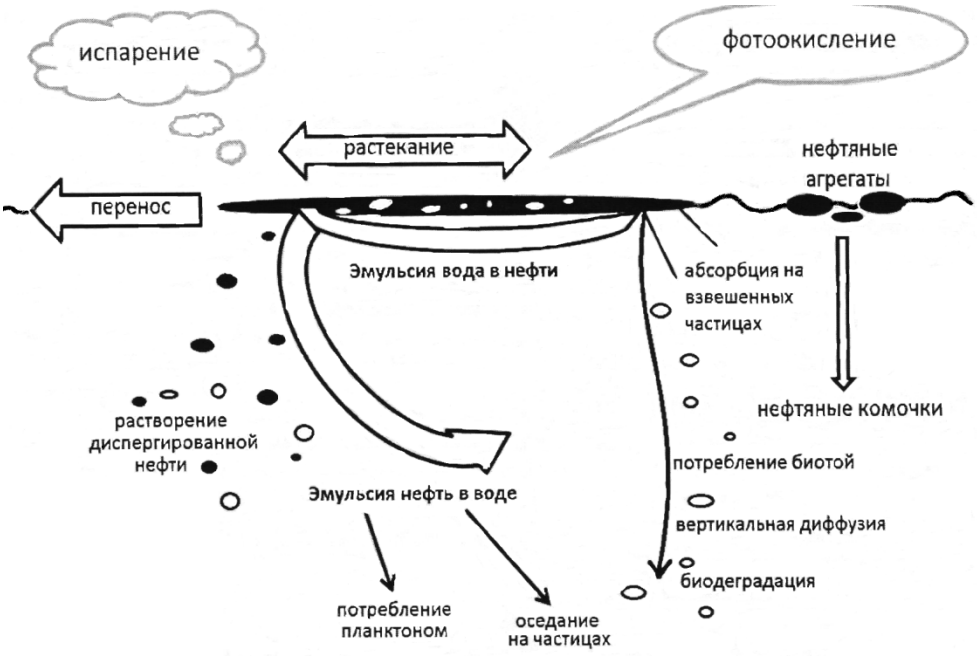


Рисунок 1.2 – Совокупность основных процессов, которым подвергается нефть в водной среде (цит. по [76])

Скорость растворения нефтяных компонентов зависит от гидродинамических и физико-химических условий вод [54]. На следующей стадии в нефти испаряются преимущественно насыщенные углеводороды с числом атомов углерода до C_{15}, происходит потеря алкильных групп в двух- и трехъядерных ПАУ. На этой стадии одновременно происходят испарение, растворение и образование эмульсий.

Эмульсии могут содержать до 90 % воды, что приводит к резкому увеличению объема разлитой нефти. В дальнейшем происходит биодеградация компонентов нефти и их осаждение. Все этапы взаимосвязаны между собой (рисунок 1.3) [54,76]. Под действием волнового процесса происходит разрушение пленки нефти с образованием мелких капель, которые вследствие большой удельной поверхности быстрее подвергаются физико-химической и микробиологической трансформации. Химические превращения нефти приводят к образованию

токсичных продуктов окисления с повышенной растворимостью (гидроперекиси, фенолы, карбоксильные кислоты, кетоны, альдегиды) [54].

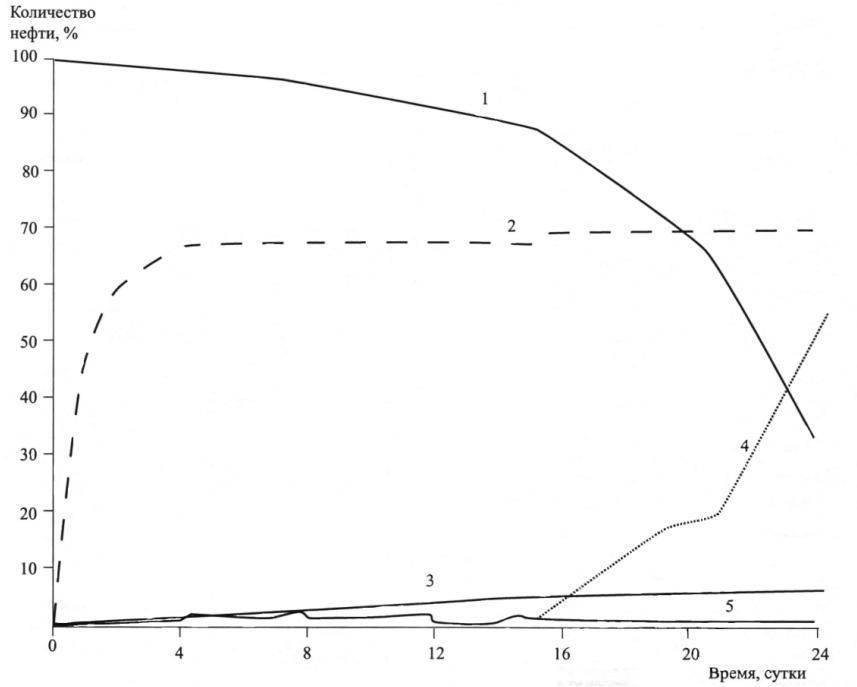


Рисунок 1.3 – Преобладание основных процессов, происходящих с разлитой нефтью в первые сутки после разлива: 1 – переход в водную фазу, 2 – естественное диспергирование, 3 – поверхностное растекание, 4 – затопление, 5 – испарение (цит. по [76])

Значительная часть нефти удаляется путем испарения (период полураспада – 2,3-2,9 мес.) [77]. В первую очередь испаряются насыщенные низкомолекулярные фракции C_4-C_{12}, легкие фракции ароматических соединений [54,78]. После аварийных разливов часть нефти переходит из поверхностной пленки в верхние слои водной толщи вследствие диспергирования и растворения. По оценкам, выполненным после разлива Exxon Valdez, в течение нескольких недель таким путем в водной толще перераспределялось около 20-30 % разлитой нефти; моделирование последствий разлива Hebei Spirit показало диспергирование 0,7-10 % нефти в первые дни после аварии [79]. Процессы самоочищения вод от нефти зависят от температуры. С повышением температуры наблюдается ускорение химического окисления компонентов: при 20-25 °С в течение 20 суток окисляется 50-80 % от общего количества поступившей нефти, при 5 °С – лишь 10-20 %. В анаэробной среде происходит сульфатредукция и метанообразование, что приводит к образованию токсичных веществ, таких как меркаптаны и сероводород [53].

Бактериальное разложение также зависит от сезона года, содержания биогенных веществ и состава нефти [80]. К нефтедеструктирующим бактериям относятся *Pseudomonas, Marinobacter, Alcanivorax, Sphingomonas, Rhodococcus* и др. [81]. Диспергированная нефть при

концентрации менее 2,5 ppm разлагается микроорганизмами в естественных условиях без добавления питательных веществ и бактерий [48]. Цианобактерии обеспечивают другие группы микроорганизмов (например, *Marinobacter sp.*) кислородом для разрушения алифатических и ароматических соединений [81]. Под действием микроорганизмов наиболее быстро трансформируются н-алканы и простые ароматические соединения, медленнее – ПАУ, цикло- и изоалканы. По мере усложнения молекулярной структуры скорость микробной деструкции снижается. Тяжелые фракции нефти, состоящие преимущественно из смол и асфальтенов, также трансформируются по-разному. Асфальтены устойчивы, а смолы, содержащие в своем составе циклические соединения с азотом, серой и кислородом, разлагаются некоторыми видами микроорганизмов. Окисление смол происходит под действием ферментов каталазы и дегидрогеназы, выделяемых микроорганизмами [82,83].

Биохимические процессы деградации нефти включают несколько типов ферментативных реакций, таких как гидролиз, ароматическое и алифатическое гидроксилирование, окислительное дезаминирование [54]. Скорость микробиологического разложения снижается в ряду: парафины > циклопарафины > ароматические углеводороды > тяжелые фракции нефти [53,54,74].

В донных отложениях накапливаются малолетучие хлорированные углеводороды, фосфорорганические соединения (ФОС) и ПАУ. Накопление нефтяных углеводородов зависит от сорбционной способности донных отложений (ДО) и возрастает при переходе от супесчаных к глинистым илам, при этом обратный переход загрязняющих веществ в воду из мелкодисперсных грунтов не превышает 10 % [78]. Интенсивность биохимической деградации в донных отложениях ниже, чем в водной среде [84].

Основное внимание при исследовании ДО следует уделять соединениям, которые могут адсорбироваться глинами, гидроксидами марганца или железа, встраиваться в кристаллические решетки второстепенных минералов, преимущественно карбонатов, сульфатов или оксидов; образовывать комплексы с органическими веществами или встраиваться в решетку первичных минералов (например, силикатов), а также обмениваться ионами с растворенными или взвешенными веществами с последующим осаждением в виде нерастворимых соединений. Немаловажную роль играет и размер частиц, входящих в состав ДО [85-88]. Согласно модели McLaren, перенос осадков в естественных условиях и изменение их сорбционных свойств могут проходить по двум сценариям: в направлении вниз по течению, осадок становится более тонкодисперсным, лучше отсортированным и более загрязненным либо, наоборот, более грубозернистым, хорошо отсортированным и менее загрязненным [89]. Наибольшей аккумулирующей способностью обладают пелитовые и илистые частицы размером менее 2 мкм.

Нефть в водной среде существует в виде масляной, адсорбированной, растворенной и эмульгированной форм [53,90]. Содержание эмульгированных компонентов, как правило, в два

раза превышает содержание растворенных компонентов; последние состоят на 80-90 % из ароматических углеводородов [53]. Доля ароматических углеводородов в эмульгированной форме со временем может достигать 40-45 %, среди них обнаруживаются фенантрен и четырех- и пяти-ядерные ПАУ типа хризена [78].

Водорастворимые компоненты нефти могут способствовать её эмульгированию [75]. Выделяют два типа эмульсий: прямые и обратные. Прямые эмульсии неустойчивы, характерны для нефти, содержащей ПАВ, и состоят из капель размером около 10 мкм [80]. Тяжелые фракции нефти образуют в водной среде устойчивые эмульсии, которые при длительном нахождении на поверхности трансформируются в смолисто-асфальтеновые комки в результате потери легких фракций углеводородов, окисления, оседания взвешенных частиц, поглощения минеральных веществ из водной среды, сохраняющиеся в составе ДО длительное время [53, 54]. В сорбированной фракции преобладают высокомолекулярные углеводороды, 3- и 5-ядерные ПАУ, смолы и асфальтены [78].

Полициклические ароматические углеводороды представляют собой класс стойких органических соединений, обладающих мутагенным, тератогенным, токсикогенным и канцерогенным действием [91]. Специфический структурный элемент некоторых ПАУ, называемый в литературе «областью залива», является активным центром окисления или образования ионных радикалов [92]. В настоящее время в перечень приоритетных ПАУ входит 16 веществ [93], часть из которых относится к предполагаемым канцерогенам [94] по данным Международного агентства по изучению рака (IARC): аценафтен, антрацен, бенз[g,h,i]перилен, хризен (2B), аценафтилен, бенз[a]антрацен (2A), бензо[b]флуорантен (2B), бенз[k]флуорантен (2B), бенз[a]пирен (1), флуорантен, индено[1,2,3-cd]пирен (2B), нафталин (2B), фенантрен, дибенз[a,h]антрацен (2A), флуорен и пирен. Физические свойства 16 приоритетных ПАУ приведены в Приложении А. Выделяют ПАУ биогенного, петрогенного (нефть, уголь) и пирогенного происхождения [95]. Пирогенные ПАУ образуются как в результате пиролиза или термического крекинга, так в результате неполного сгорания топлива, при лесных пожарах [96]. В пирогенных источниках преобладают ПАУ с высокой молекулярной массой, тогда как ПАУ с низкой молекулярной массой преобладают при петрогенном поступлении ПАУ в окружающую среду [94]. Образование биогенных ПАУ обусловлено деятельностью бактерий, водорослей и фитопланктона, при разложении растительного вещества [96]. В статье Hussein I. Abdel-Shafy [96] также отмечается, что ПАУ с пятью бензольными кольцами чаще встречаются в нефтяных углеводородах, так как длительный процесс образования углеводородов способствует упорядочиванию колец.

В водных экосистемах ПАУ распределяются между несколькими формами: растворенной, связанной с растворенным органическим веществом, а также ассоциированной с взвешенным

веществом (ВВ) и донными отложениями. Соотношение этих фракций определяется как индивидуальными свойствами соединений (растворимость, давление пара, гидрофобность и коэффициенты распределения), так и свойствами сорбентов – природой и содержанием органического углерода, минеральным составом и долей сажистого углерода. В водных системах с повышенным содержанием органического и сажистого углерода именно взаимодействие ПАУ с этими фазами во многом определяет их распределение между водой, взвесью и осадками, биодоступность и уровень потенциального воздействия на водные организмы [97]. Низкомолекулярные ПАУ (с двумя-тремя кольцами) и более полярные соединения (например, окисленные ПАУ) имеют более высокую растворимость в воде, более биодоступны и характеризуются соответственно более высокими скоростями поглощения [98-100], тогда как высокомолекулярные ПАУ накапливаются преимущественно во взвешенном веществе и ДО [101].

Из-за своей гидрофобности ПАУ накапливаются в донных отложениях, при изменении условий может происходить вторичное загрязнение водной среды [102]. Широкий диапазон концентраций ПАУ могжет свидетельствовать о периодических поступлениях ПАУ в донные отложения [103]. Небольшие количества ПАУ попадают в поровую воду. Присутствие органических коллоидов в поровой воде приводит к сорбции на их поверхности ПАУ и увеличению подвижности и биодоступности последних [96].

Производные ПАУ могут образовываться, например, в результате таких реакций, как дегидратация и альдольная конденсация, и обладать различными уровнями токсичности и канцерогенности [100]. В окружающую среду попадают не только незамещенные ПАУ, но и их функционально замещенные и гетероциклические аналоги: нитрированные ПАУ, оксигенированные ПАУ, гидроксилированные ПАУ, серосодержащие ПАУ, амино-ПАУ [93, 100]. Окисленные ПАУ поступают в окружающую среду из петрогенных и пирогенных источников, а также образуются в результате трансформации ПАУ путем микробной деградации, фотолиза, фотохимического окисления [95, 98]. Нитрированные и серосодержащие ПАУ образуются в результате реакции ПАУ с оксидами азота и соединениями серы в атмосфере или в ходе промышленных процессов, несмотря на низкие концентрации в окружающей среде, они могут обладать значительной токсичностью. Введение атома азота в ароматическую структуру повышает полярность соединения и его растворимость в воде [91]. Оксигенированные ПАУ образуются путем присоединения кислородсодержащих функциональных групп к молекулам ПАУ. Эти производные могут обладать различными уровнями токсичности, а также способствуют образованию вторичных органических аэрозолей в атмосфере. Гидроксилированные ПАУ также могут быть как высокотоксичными, так и легко метаболизируемыми. Некоторые амино-ПАУ были идентифицированы как мощные мутагены и канцерогены [100].

Для многих элементов доля истинно растворенной формы в поверхностных водах невелика (часто менее нескольких процентов от общего содержания), основная часть связана с коллоидной и твердой фазами. Металлы, осаждаясь, не преобразовываются и не подвергаются деструкции, впоследствии при изменении физико-химических параметров (снижение Eh, pH, дефицит кислорода, взмучивании при ветровом воздействии, резком увеличении скорости потока, драгировании) мигрируют в водную толщу путем диффузии, ресуспендирования осадка, в результате воздействия биоты (например, биотурбация), или трофического переноса по пищевой цепи [82,104-114]. Многие металлы являются хорошими комплексообразователями, могут образовывать комплексы различной прочности, как с анионами, так и с молекулами органических соединений [110,115]. ТМ могут присутствовать в поверхностных водах в коллоидных, взвешенных и растворенных фазах, хотя концентрации растворенных форм обычно низки, в ДО в водорастворимой (хлориды, сульфаты, органические соединения), ионообменной и непрочно адсорбированной формах [116]. Растворимость металлов в воде определяется pH, типом и концентрацией лигандов, на которых может адсорбироваться металл, степенью окисления минеральных компонентов и окислительно-восстановительными условиями среды [117]. Металлы непрерывно мигрируют из одной среды в другую в разных формах [118], накапливаясь в наиболее инертных геохимических формах [115]. В ДО происходит миграция соединений из абиотической среды в водные организмы и далее по пищевой цепи [110].

Металлы выступают одним из маркеров регионального антропогенного воздействия [113,119,120]. Такие металлы, как Cr, Ni, Cd, Co, Pb, Zn и Mn мигрируют преимущественно в виде взвеси, тогда как Cu и Fe мигрируют преимущественно в растворенной форме [114]; Al, Ag, Cu, Fe, Hg – встречаются в природных водах в виде комплексов, а не свободных ионов; элементы As и Se, а также Cr, Mo, Sb и V в окислительных условиях вод и почв часто присутствуют в форме оксианионов [106]. Zn, в отличие от многих металлов, может находиться как в виде гидрокарбонатного или карбонатного комплексов, так и в свободном виде. При повышении температуры, увеличении pH до 8,4 наблюдается осаждение Cr в виде нерастворимого комплекса $[Cr(OH)_2]^+$ [121]. Е.С. Ваганова [121] отмечает, что в Волжском бассейне на концентрацию Fe и Cu влияют два фактора – атмосферные осадки и геологическая порода. Отмечается снижение концентрации Cu и Zn в течение лета, что автор объясняет смывом металлов в весенний период с полей. Миграция Fe и Ni из донных отложений усиливается с ростом температуры.

Металлы относятся стойким загрязнителям; их токсическое действие определяется концентрацией, химической формой, биодоступностью и физиологической ролью элемента [122]. Антропогенные формы металлов могут характеризоваться повышенной мобильностью и биодоступностью по сравнению с литогенными формами, поэтому более склонны к неблагоприятным воздействиям на водные виды [108].

В работе В.И. Отмахова [123] выделены три механизма самоочищения водной толщи: химический (образование труднорастворимых солей и гидроксидов; оксидов в результате окислительных процессов и гидролиза в водоемах с незначительным содержанием органических веществ; связывание металлов фенольными, карбоксильными группами, гуминовыми кислотами в водоемах со значительным содержанием органических веществ); физико-химический (сорбция глинистыми частицами, оксидами железа, марганца и алюминия); биологический. Биологическая доступность металлов зависит от их распределения между растворенной и твердой фазами, причем растворенные формы металлов обычно рассматриваются как наиболее биодоступные [106].

Нередко металлы выступают в качестве индикаторов нефтяного загрязнения, так, в исследовании D.M.S. Salem [86], проведенном в Суэцком канале, используемом для транзита нефтепродуктов, наиболее высокие концентрации установлены для Fe, Mn и Zn. Исследователь предполагает, что Fe и Mn имеют естественное происхождение и осаждаются в донных отложениях в результате поверхностного стока. Накопление Zn в районах интенсивной нефтедобычи B. Keshavarzi [124] связывает с образованием комплексных соединений с тяжелыми фракциями нефти (мазутом). Накопление Pb обычно обусловлено малой подвижностью форм. В исследовании E.I. Obiajunwa [125], напротив, высокие концентрации Fe, Sr, B и Pb связывают с расположением нефтебаз на побережье. Сунгатуллин Р.Х. [126] отмечает пространственную приуроченность ртутных аномалий и месторождений нефти. Также им предполагается, что аномалии Sb, Pb, Zn, V и Ni приурочены к местам нефтеностности. В районах нефтедобычи нередко отмечается накопление As, Sr, а в илистых грунтах – Pb. Также автор указывает на то, что As, Mn, Nb, P, Sn в Республике Татарстан преимущественно техногенного происхождения. В подземных водах Ханты-Мансийский автономный округ (ХМАО) наблюдается превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) по содержанию Cd, Cr, Pb. В 30 % проб, отобранных на территории Уренгойского нефтегазового месторождения, отмечалось повышенное содержание Zn и Cu [7]. В буровых отходах, нефтешламе месторождения Северные Бузачи наблюдаются высокие концентрации таких металлов, как Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, превышающие ПДК для песчаных и глинистых почв. В нефти данного месторождения повышено содержание V и Ni [127]. О вкладе добычи нефти и газа в содержание V пишет также Glenn S.M. [128]. В работе по исследованию площадки буровых скважин сухопутных месторождений на севере Сахалина в качестве основных загрязнителей выступают НП, металлы Ag, Ba, Zn, Pb, Sn, Mo, Ni, Cr, Cu, P [129]. M.P. Jonathan [130] предполагает, что высокие концентрации Cr, Cu и Ni связаны с нефтеперерабатывающей промышленностью, что также подтверждается в работе M. Javed [117]. Также в исследовании S. Yu с соавторами отмечено, что в ДО акваторий, испытывающих воздействие нефтетранспортной инфраструктуры, наблюдаются повышенные концентрации Cu, Zn и Pb [131]. В загрязненных

почвах вблизи Гувахати (Индия) были обнаружены такие металлы как Pb, Mn, Ni и Zn [81]. A. Bahadori [44] отмечает, что Ni и Cd присутствуют в сланцевых нефтях. В исследованиях, проведенных на реке Атабаски (Канада), на некоторых участках отмечается превышение рекомендованных нормативов по концентрациям Cd, Cu и Pb ниже по течению реки [132]. Содержание Cd в донных отложениях помимо нефтедобычи также связывают с интенсивным сельским хозяйством, где он выступает одним из компонентов удобрений [130]. A. Bahadori [44] и A.E. Gue с соавторами [45] отмечают, что большинство элементов (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb), естественно, присутствуют в нефтях и могут концентрироваться и увеличиваться с процессом экстракции. Л.М. Фокина [19] в своей работе выделила в качестве индикатора нефтяного загрязнения содержание B, обладающего устойчивыми миграционными формами во всех изученных природно-техногенных системах и не участвующего в процессах вывода из загрязненных растворов и при инфильтрации через зону аэрации, что также подтверждается исследованиями Sh. Song [133].

Sh. Song [133] отмечает, что, несмотря на то, что Li и Sr являются природными металлами, в районах нефтедобычи отмечается увеличение их концентрации. Повышение уровня Hg, As, Cu, Zn, Ba и V в районах нефтедобычи, может быть связано с использованием буровых растворов, в которых часто используются карбонат цинка и барит [134]. Hg содержится в сырой нефти в виде летучих элементарных форм, а также в виде оксида, хлорида, сульфида и селенида, которые могут растворяться в попутных водах.

Такие элементы как Pb, Ba, Co, Ti, Zn, Cu, As, Se могут образовывать как металлоорганические соединения, такие как, например, арил- и алкилсвинцовые $Pb(Alk)_4$, так и комплексы с органическими лигандами, входящими в состав нефти [65]. As и Se могут адсорбироваться на углероде, образующемся при сжигании нефти и удаляться с дымовым газом [135]. Помимо этого, As может попадать в грунтовые воды при использовании пестицидов. Увеличению содержания Ni в поверхностных водах способствует сжигание нефтяного газа на факелах [136]. В таблице 1.2 представлены некоторые металлоорганические соединения.

Таблица 1.2 – Металлоорганические соединения некоторых элементов

Элемент	Металлоорганические соединения
As	монометиларсоновая кислота, диметиларсиновая кислота, триметиларсин, триметиларсиноксид
Pb	тетраметилсвинец, триметилсвинец, диметилсвинец
Hg	ион метилртути, диметилртуть
Sn	бис(трибутилолово) оксид
Se	диметилселенид, селено-аминокислоты

Илы, загрязненные НП, могут обладать повышенной сорбционной способностью по отношению к отдельным элементам, что связано с трансформацией нефтепродуктов с образованием сложного набора металлоорганических соединений. В присутствии ионов аммония данный процесс усиливается. Сорбция Mn не изменяется в связи с тем, что он находится в нейтрально и слабощелочной среде преимущественно в виде коллоидной и псевдоколлоидной формы [137].

До 90 % общего содержания отдельных металлов может быть связано со взвешенными веществами: чем выше содержание взвешенных веществ, тем интенсивнее осуществляется перенос. Точная концентрация металлов в осадках (относительно воды) будет зависеть от химических свойств металла, состава донных отложений и состояния окружающей среды, кроме того, это распределение является динамическим. Размер частиц – основной фактор распределения тяжелых металлов. Наибольшей поглотительной способностью обладают частицы размером менее 0,01 мм. Максимально обогащены металлами мелкодисперсные илы с высоким содержанием органического вещества и содержанием пелитовой фракции более 30 %. С глубиной количество металлов возрастает. Их содержание определяется совокупностью факторов; ни один из них не позволяет однозначно определить направленность процессов сорбции, включающих в себя адсорбцию и поглощение, т.е. включение в трехмерную матрицу, и десорбции [89,106,114,138,139].

В иле наиболее подвижными являются Cu, Mn, Pb, слабоподвижными вследствие взаимодействия с алюмосиликатной матрицей осадка – Co, Ni и Fe. В песке, напротив, Ni приобретает подвижность, также подвижны Pb и Mn, тогда как Cu, Fe, Co слабоподвижны. Промежуточное положение занимает Zn, он ассоциируется с мелкозернистыми частицами и поглощается глинистыми минералами [85]. Pb обладает высокой сорбцией на поверхности глинистых частиц. Cd, Pb и Zn накапливаются в поверхностном окисленном слое, а Co и Ni, напротив, на границе смены окислительно-восстановительного потенциала (редокс-границе) [138-140]. Увеличение содержания органических соединений и подкисление среды приводит к накоплению Mn в отложениях [141]. В работе В.З. Латыповой с соавторами [142] отмечается, что содержание Cu в водных объектах Республики Татарстан (РТ) зависит от содержания гидроксидов железа, глинистых и органических веществ.

Несмотря на то, что металлы, связанные с Mn и Fe, относительно безопасны и не мобильны, они также могут быть освобождены в результате превращения микроорганизмами железа из нерастворимой формы (Fe (III)) в растворимую (Fe(II)) или в результате изменения величины окислительно-восстановительного потенциала до 0,24 В, когда начинается растворение гидроксидов железа и марганца [106,139,143]. Г.Ю. Толкачев [114] отмечает, что на

участках донных отложений, находящихся под воздействием загрязняющих веществ, элементы реже связываются с гидроксидами и чаще присутствуют в растворенных формах.

Растворенная фракция загрязнителей считается наиболее биодоступной [106]. Нефть оказывает негативное влияние на фауну речных систем, как в виде прямого летального воздействия (при концентрациях углеводородов в воде на уровне 1-100 мг/л), так и в виде нарушения физиологических процессов при поступлении в водную среду в сублетальных концентрациях [80].

При концентрации нефти порядка 0,001-0,01 мг/л наблюдается гибель планктона, при концентрации в донных отложениях более 82 мг/кг – снижение показателей зообентоса. Д.С. Воробьев [53] отмечает, что многие водные организмы способны накапливать углеводороды, а полихеты и вовсе перерабатывать тяжелые фракции. В ряде исследований отмечено аккумулирование углеводородов нефти в органах промысловых рыб [82], а наибольшую опасность представляют ПАУ.

Биомаркерный подход позволяет регистрировать влияние загрязнителей на ранних субклинических стадиях. Принимая во внимание, что загрязнители попадают в окружающую среду в виде смеси, их химические взаимодействия могут оказывать существенное влияние на водные организмы [144]. Использование комплекса биомаркеров, представляющих собой количественную меру изменения молекулярных или клеточных компонентов, процессов, структур и функций под влиянием загрязнения окружающей среды, позволяет проводить комплексную диагностику состояния водной среды [145,146]. Одним из широко используемых биомаркеров является фактор состояния (CF), отражающий условия питания, потребление энергии и характеризующий процессы метаболизма [147,148]. Данный индекс позволяет проводить скрининговые исследования на первоначальном этапе [149].

Нафтеновые кислоты, входящие в состав нефти и ее производных, приводят к подавлению иммунного ответа, нарушению репродуктивных функций, задержке развития и гистологическим изменениям [33,35,37,150-154].

Ткани водных организмов способны накапливать ряд элементов в биодоступной и, вероятно, более токсичной форме по сравнению с их распределением между водой и донными отложениями, что делает биомониторинг загрязнения гидробионтов важным инструментом оценки состояния водных экосистем. Мониторинг загрязнения тканей позволяет своевременно выявлять изменения состояния водных объектов и принимать соответствующие меры по снижению антропогенной нагрузки [149]. Токсичные вещества регулируют рост рыбы как прямо, так и косвенно: путем изменения метаболизма, увеличения потребления энергии для поддержания гомеостаза или просто снижения доступности пищи [145,155].

Хроническое взаимодействие рыб с водой, контактирующей с тяжелыми нефтями, приводит к снижению плодовитости и роста, нарушению развития эндокринной функции, увеличению деформаций эмбрионов и повышению транскрипции генов, связанных с метаболизмом ксенобиотиков, окислительным стрессом и апоптозом, угнетению биохимических параметров аминокислотного и энергетического обмена мозга, а также уменьшаются размеры и плотность нейронов [116,146,151,156,157]. При хроническом влиянии наблюдается снижение восприимчивости к инфекционным заболеваниям [158]. При концентрациях растворенных форм нефти 0,0002-0,01 мг/л наблюдается «снижение выживаемости икры и личинок», при концентрациях 0,0025-0,005 мг/л «наблюдается преждевременное вылупление предличинок и частичная их гибель на более поздних стадиях развития», при более высоких концентрациях происходит гибель икры, нарушение физиологического состояния рыб, их питания, размножения [116]

Нефтяное загрязнение приводит к нарушению обменных процессов, изменению биохимического и физиологического состояния, нарушению деятельности центральной нервной системы; при высоких концентрациях отмечается снижение плодовитости самок, увеличивающееся у каждого последующего поколения в несколько раз [116].

Для малых рек Республики Татарстан, дренирующих нефтепромысловые территории, соотношение процессов испарения, растворения, сорбции и биодеградации определяется свойствами нефти, гидрологическим режимом конкретных водотоков и малой глубиной русла. В таких условиях значительная часть малолетучих и гидрофобных компонентов нефти, включая высокомолекулярные ПАУ и сопутствующие металлы, связывается с тонкодисперсными ДО и взвешенным веществом, что усиливает роль бентоса как ключевого звена в перераспределении и индикации нефтяного загрязнения.

1.3 Химические формы и токсическое действие металлов, сопутствующих нефтяному загрязнению

Металлы относятся к числу наиболее устойчивых компонентов техногенного воздействия и существенно влияют на экотоксикологический профиль пресноводных экосистем нефтедобывающих регионов [7,19]. Их содержание и миграционные формы определяются как природными геохимическими условиями, так и специфическими техногенными источниками, связанными с добычей, подготовкой и транспортировкой нефти, что показано для ряда нефтепромысловых территорий [44,45]. Многие элементы одновременно способны к биоаккумуляции и проявлению токсических эффектов на разных уровнях организации водной биоты: на субклеточном, органном и популяционно-видовом уровнях, что обусловливает

возможность их использования как потенциальных индикаторов длительного нефтяного воздействия.

Токсическое действие металлов может усиливаться при повышенных энергетических затратах организма. Осаждение солей металлов на поверхности тела и жабрах рыб может ухудшать газообмен и сопровождаться повышенной секрецией слизи на поверхности тела и жабрах; длительное влияние может приводить к нарушению функций печени и почек, водно-солевого баланса и иммунного статуса [159].

Концентрация **Al** в окружающей среде зависит как от естественных процессов (растворение глин и алюмосиликатов), так и от осаждения выбросов промышленных объектов, в том числе нефтеперерабатывающих. В.П. Шугалей [160] также указывает на нарушение технологии водоподготовки как на один из возможных источников Al. Соединения Al могут накапливаться в почках, костной и нервной тканях; нарушать функции околощитовидных желез, холинергическую передачу нервного импульса, фосфорно-кальциевый обмен, транспорт Fe и синтез АТФ (аденозинтрифосфат), процессы фосфорилирования. Помимо этого, Al является антагонистом по отношению к Mg, Zn и Cu [160].

Повышенное содержание **Fe** может вызывать нарушения иммунного гомеостаза и гемопоэза [161,162]. Избыточное содержание Fe приводит к образованию железистых отложений на жабрах рыб [163]. Переходные металлы, такие как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn, стимулируют выработку активных форм кислорода (АФК), что может усилить их токсическое действие [117,163]. DMT1 (Fe^{2+}/H^{+} – симпортер) также переносит другие двухвалентные металлы, такие как Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, а также Cd^{2+} и Pb^{2+} [163].

Mn необходим для нормального функционирования обмена веществ, но в больших концентрациях способен вызывать нейротоксические и нейродегенеративные эффекты, приводя к двигательным и когнитивным нарушениям [164,165]. Растворимые формы двухвалентного Mn встречаются в воде при снижении концентрации растворенного кислорода и низких значениях pH [117]. Высокие концентрации Fe и Mn приводят к осаждению Fe [117]. Подобным образом действуют также соединения **Ni** (сульфаты и хлориды), приводя к развитию кардиотоксических эффектов [164].

Несмотря на отсутствие канцерогенных и мутагенных свойств, высокие концентрации **Ba** приводят к развитию гипертензивных эффектов [165]. **Co** необходим для нормального функционирования организма и входит в состав витамина B_{12}, но при его избытке развиваются заболевания коронарных артерий и другие нарушения сердечно-сосудистой системы [86, 164]. M. Javed и Usmani [117] предполагают, что Co обладает канцерогенными свойствами.

Тяжелые металлы, такие как Pb, Hg, Cd, Ni и Cr представляют высокую экологическую опасность ввиду их высокой токсичности, устойчивости и способности к биоаккумуляции. Даже

при относительно низких концентрациях их накопление в тканях может сопровождаться клеточными и тканевыми нарушениями, дисфункцией различных органов [86]. Они способны вызывать поражение нервной системы, печени и почек, анемию, сердечно-сосудистые нарушения и канцерогенные эффекты [166].

Мышьяк (As) встречается в воде в форме органических и неорганических соединений в нескольких степенях окисления (As^{+3} и As^{+5}), попадающих в организм в основном с пищей, и может метаболизироваться до монометиларсоновой и диметиларсиновой кислот. Другие органоарсеновые соединения арсената и арсенита, включая диметиларсеновую и монометиларсеновую кислоты, арсенобетаин образуются в результате микробиологических процессов в донных отложениях. Арсенобетаин, входящий в состав металлопротеидов, считается преобладающей формой у водных организмов, включая рыбу, и может составлять до 95 % общего содержания As. Его общее содержание может не зависеть от уровня загрязнения. В среднем за три дня из организма выводится до 50-80 % соединений [110,167]. При снижении pH As может адсорбироваться на поверхности минералов (например, аморфного железа) [168]. Тем не менее, As в тканях рыб преимущественно присутсвует в органической, менее токсичной форме, а неорганическая составляет не более 0,02-6,90 % [98]. Максимальная концентрация составляет 2,61 мк/г сырой массы [110]. Наибольшие концентрации As отмечаются у рыб, питающихся ракообразными и водорослями [169]. S. Squadrone [169] также отмечает, что As концентрируется преимущественно в мышечной ткани.

Хроническое влияние As ассоциировано с канцерогенностью и тяжелыми системными нарушениями (кожа, почки, печень, нервная система) [110,159,170,171]. Пятивалентная форма мышьяка (As^{+5}) может заменить P в многочисленных биохимических реакциях, что приводит к истощению АТФ; As^{+3} обладает высоким сродством к тиоловым группам и ингибирует активность глутатионредуктазы, тиоредоксинредуктазы и пируватдегидрогеназы [110].

Pb относится к крайне токсичным металлам. Одним из естественных источников его поступления является эрозия горных пород и почв. В водной среде он встречается в формах PbO, Pb^{+2} и Pb^{+4}. Причем концентрация свободного иона меньше суммы концентраций его комплексов с гидроксильными, карбонатными, бикарбонатными и сульфатными ионами [106]. На содержание Pb влияют карбонаты, хлораты и органические природные лиганды. Доля неорганических комплексов Pb в значительной степени определяется pH воды; концентрация комплексов может возрастать по мере поступления Pb.

Токсическое действие Pb зависит от его формы. Нерастворимые соединения Pb на поверхности жаберного эпителия могут переходить в растворимые формы в зависимости от pH и проникает в ткани. Его токсическое действие обусловлено высвобождением свободных радикалов; замещением Ca и Zn при взаимодействии с белками; снижением активности

сульфгидрильных и амидных групп ферментов, с которыми он связывается и изменяет их конфигурацию. Способность Pb замещать другие металлы обусловлена его способностью образовывать стабильные соединения с кислородом и серой, более устойчивые, чем соединения Zn и Ca. Pb подавляет активность дегидратазы δ-аминолевулиновой кислоты (ALAD), что приводит к усилению образования свободных радикалов [110,159,169,172], Pb также оказывает общее нейротоксическое и нефротоксическое действие, влияет на кроветворение и артериальное давление, а при хроническом воздействии рассматривается как канцероген [85,164,173]. Наиболее высокие концентрации Pb у рыб отмечаются в районах, расположенных вблизи горнодобывающих и металлургических предприятий [110].

Cd относится к иммунотоксичным элементам и поступает в окружающую среду вследствие добычи полезных ископаемых, переработки цветных металлов, производства и применения фосфорных удобрений, сжигания ископаемого топлива и отходов. Он содержится в воде на уровне 5-110 нг/л, а распределение Cd и его корреляция с фосфатом в океанической воде указывают на его поглощение фитопланктоном. Основная масса Cd в организме накапливается в печени и почках. В организм рыб Cd может поступать в виде растворимых соединений, включая $CdCl_2$. Комплексы Cd с цистеин-богатыми белками, прежде всего металлотионеинами, обладают гепато- и нефротоксичными свойствами. Также он способствует образованию свободных радикалов, заменяя Fe и Cu в различных цитоплазматических и мембранных белках, нарушает осморегуляцию, вызывает окисление белков, липидов, что может приводить к повреждению одноцепочечной ДНК и нарушению синтеза нуклеиновых кислот и белков [159,169,173,174]. Воздействие Cd связывают с повышением мутагенеза [110]. Исследования показывают, что кадмий нарушает метаболизм Ca и витамина D, способствует остеопорозу и атерогенным изменениям липидного профиля [110,164,175].

Cr занимает 7 место среди 20 самых опасных веществ; 5 место среди тяжелых металлов в Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, является канцерогеном [176]. В небольших количествах Cr необходим для поддержания функции гладкой мускулатуры тела и регуляции уровня глюкозы, а в более высоких, приводит к заболеваниям печени, почек и может проявлять генотоксическое и канцерогенное действие [85,66,164]. Шестивалентная форма легко проходит сквозь клеточные мембраны, превращаясь внутри клетки в трехвалентную, образующую комплексы с внутриклеточными макромолекулами, что может привести к мутагенным и токсическим эффектам [105,117,169]. Cr, Ni и Pb относятся к веществам, регулируемым в рамках Канадского закона об охране окружающей среды CEPA, и входят в перечень приоритетных загрязнителей Агентства по охране окружающей среды США [177].

Zn относится к потенциально опасным для биосферы элементам, однако является незаменимым микроэлементом. Его недостаток ухудшает заживление ран, снижает

работоспособность дыхательных мышц, вызывает иммунную дисфункцию, анорексию, дерматиты. Избыточное поступление Zn может приводить к сидеробластной анемии [85,164,178]. В дополнение к этому избыточное поступление Zn снижает иммунную функцию и уровни липопротеина высокой плотности [117].

Ионные формы **Cu** более токсичны по сравнению с её органическими комплексами. В организм Cu может поступать, в частности, в форме Cu^{+} [106]. Cu способна ингибировать пищеварительные ферменты, что может приводить к снижению перистальтики кишечника. Высокие концентрации Cu в воде могут приводить к нарушению жаберных функций [163].

Организмы располагают механизмами детоксикации, в том числе синтезом металлотионеинов. Эти белки связывают необходимые микроэлементы и потенциально токсичные двухвалентные элементы, такие как Cd и Hg [179,180].

Обобщение литературных данных по отдельным элементам позволяет выделить несколько групп металлов, представляющих наибольший интерес с точки зрения индикации нефтяного загрязнения малых рек. К ним относятся, во-первых, элементы, часто описываемые в связи с нефтяными углеводородами, нефтепромысловыми отходами и связанными с ними металлоорганическими формами V, Ni, As, Hg, Pb, Sn, Se и др. [19,65,135]; во-вторых, элементы, для которых в ряде исследований показано устойчивое повышение концентраций в районах добычи и транспортировки нефти по данным полевых исследований (Fe, Mn, Zn, Ba, Cu и др.) [7,86,124,126]; в-третьих, элементы с высокой способностью к биоаккумуляции и выраженными токсическими эффектами у гидробионтов (Pb, Cd, Cr, Ni, Cu и др.) [110,117]. Указанные группы формируют исходный перечень кандидатов для дальнейшего анализа распределения металлов в воде, донных отложениях и биоте малых рек нефтедобывающих регионов и отбора элементов с наибольшим индикаторным потенциалом при построении интегральной оценки качества.

Для малых рек нефтедобывающих районов РТ, включая бассейны Шешмы и Степного Зая, указанные группы металлов имеют особое значение вследствие сочетания природной литогенной нагрузки и длительного техногенного воздействия нефтедобычи и нефтепереработки. В этих условиях анализ распределения перечисленных групп элементов в воде, ДО и биоте малых рек Татарстана необходим для выявления индикаторных сочетаний, отражающих вклад нефтяного загрязнения и особенности регионального геохимического фона.

1.4 Биоаккумуляция и трофический перенос загрязнителей в речных экосистемах: обоснование выбора биоиндикаторов

Химическое определение содержания металлов в компонентах окружающей среды (в поверхностных водах, донных отложениях и др.) позволяет количественно оценить уровень

загрязнения, но само по себе не отражает совокупный биологический эффект и потенциальную токсичность для отдельных организмов и экосистем в целом. В этих целях используется биомониторинг, под которым понимают оценку воздействия природных и антропогенных химических веществ на окружающую среду и здоровье человека на основе анализа содержания загрязнителей и вызываемых ими эффектов в тканях и биологических жидкостях организмов [181]. Различают три взаимосвязанных процесса: биоконцентрирование (BCF), биоаккумуляция (BAF) и биомагнификация (BMF). В экологической токсикологии под биоконцентрированием обычно понимают накопление вещества организмом исключительно из водной фазы за счет обмена через поверхность тела и жабры, тогда как под биоаккумуляцией – суммарное накопление из воды и пищи, то есть с учетом трофического пути. Биомагнификация отражает дальнейшее увеличение концентраций загрязнителей по трофической цепи от кормовых объектов к хищникам более высоких трофических уровней.

Оценка биоаккумуляции может учитывать эффективность ассимиляции, то есть на соотношении между количеством металла, поступившим в организм, и долей, фактически удержанной в тканях. Эффективность ассимиляции зависит от химической формы вещества, условий окружающей среды, а также от скорости потребления пищи организмом, физиологии пищеварения и качества пищи в целом. Показано, что содержание металлов в цитозольной фракции и мягких тканях зоопланктона хорошо коррелирует с уровнями тех же элементов у растительноядных рыб [106]. Биоаккумуляция металлов в органах и тканях рыб может рассматриваться в качестве интегрального индикатора качества водоема [169,182]. В ряде работ [98,105,110,117,159,169,172,183-194] показано, что концентрация металлов в организме формируется как результат совокупности процессов: поглощения, внутритканевого распределения, депонирования и трансформации. ТМ аккумулируются различными видами рыб, а также различными органами по-разному. Накопление металлов в рыбе зависит от экзогенных факторов (геохимический фон, тип водного объекта, форма нахождения металла, температура), функционального состояния организма, типа питания, репродуктивного состояния, размера, пола и возраста, содержания липидов в тканях, а также от количества и типов лигандов, связывающих металлы в организме. Показано, что в теплый период года накопление металлов усиливается вследствие повышения скорости метаболизма и учащения дыхания [184,195]; те же факторы во многом объясняют более интенсивное накопление металлов у мелких особей [105,172]. Одним из источников поступления могут служить растворенные формы металлов: на начальной стадии содержание металлов может возрастать экспоненциально, затем, по мере заполнения «внешних адсорбционных участков» (*the external adsorption sites*), скорость накопления снижается и становится ограниченной внутренней диффузией и обеспеченностью внутритканевых лигандных систем; в дальнейшем концентрации металлов в тканях могут стабилизироваться на уровне,

связанном с их содержанием в окружающей среде [117]. Определенную роль играют и процессы биотрансформации и детоксикации, за счет которых рыбы могут частично регулировать содержание металлов в тканях [159].

Металлы поступают в организм гидробионтов двумя основными путями: через покровные структуры (жабры, кожа) в результате ионного обмена и транспорта через липофильные мембраны, а также при захвате взвешенных частиц и поступлении пищи с последующим переносом через кишечный эпителий [105,106,163,190]. В организме металлы не подвергаются деструкции и не меняют форму нахождения. Эссенциальные металлы участвуют в физиологических процессах (обмен веществ, биосинтез ДНК и РНК, поддержание функционирования гормональной системы), но при повышенном содержании могут вызывать токсические эффекты: гистопатологические изменения, изменения в метаболизме, гематологии, содержании глюкозы в крови, гликогена в мышцах [86,133,164-166,170,191,196]. Высокие уровни накопления металлов часто отмечаются в печени, что связывают с высоким содержанием металлотионеинов, формирующих устойчивые комплексы с ионами металлов [166,197]. Повышенные концентрации металлов в коже во многих случаях обусловлены присутствием слизи, которая не полностью удаляется перед анализом [198].

Согласно оценкам Hosseini с соавторами [187], до 90 % риска для здоровья при употреблении рыбной продукции связано именно с поступлением металлов с рыбной продукцией. По данным Cui и соавторов [185] и Кожахметовой с соавторами [192] Cu и Zn относятся к наиболее распространенным элементам в тканях рыб. Cu участвует в синтезе ряда ферментов и гемоглобина, её наибольшие концентрации выявляются в селезенке, сердце и печени [191,199], тогда как Zn, обладающий высокой биологической активностью, преимущественно накапливается в почках [199], печени [190] и жировой ткани [185]. Значительное содержание цинка в жабрах при дефиците кислорода связывают с его участием в составе карбоангидразы, катализирующей распад угольной кислоты [174]. Повышенное содержание Zn и Cu в гонадах в период нереста рассматривается как отражение образования металлоорганических комплексов, необходимых для созревания половых продуктов [191]. Отмечено, что совместное действие Zn и Cu усиливает токсический эффект Hg, а комбинации с Cd приводят к значительному росту смертности [105,174].

По данным Alhashemi с соавторами [198] Mn, V и Pb характеризуются высокой биодоступностью. Марганец, обладая антагонистическими свойствами по отношению к Cu и Al, в то же время при избытке способен вызывать неврологические эффекты [172,180]. Показано более интенсивное накопление Cd и Mn в жабрах [198]; для Mn также описано депонирование в костях и чешуе [190]. Содержание Ca контролирует процессы утилизации Zn тканями и органами растительноядных рыб [191]. А.Н. Кожахметова с соавторами [192] отмечают высокую

способность к аккумуляции Fe и Pb; железо, играющее ключевую роль в аэробном метаболизме, в наибольших количествах обнаруживается в органах с интенсивным кровоснабжением (гемовое железо) [105,172,191]. Свинец может поступать в организм алиментарным путем [190]; по данным M. Özturk [200], максимальные концентрации Cr, Fe и Pb выявлены в кишечнике, который обычно реже рассматривается как объект анализа.

Хром в целом характеризуется меньшей способностью к накоплению, чаще депонируется в почках [105,190], при этом его совместное действие с Mn и Fe негативно отражается на размерных характеристиках рыб [172]. Для Cd в ряде водоемов (р. Волга, Кременчугское водохранилище) установлено преимущественное депонирование в почках [180,201]. В.П. Болотов [190] отмечает, что превышение содержания Cd в печени в 2-4 раза может отражать естественные процессы накопления и не обязательно свидетельствует о техногенном загрязнении. Ni, как правило, концентрируется в жабрах и почках [172]; кожа может аккумулировать Fe, Zn, Ni и Pb [201]. Исследование M. Özturk [200] показало, что мышцы рыб, как правило, накапливают металлы в наименьших концентрациях, что имеет значение при оценке риска для потребителей.

Учитывая ключевую роль ДО и взвеси в формировании биодоступной фракции металлов, особое значение для биомониторинга приобретает группа организмов, непосредственно контактирующих с придонной средой и обладающих выраженной способностью к фильтрации воды и захвату частиц.

Двустворчатые моллюски (*Unionidae, Corbiculidae* и др.) характеризуются донным фильтрационным образом жизни, фильтруют большие объемы воды через жаберный аппарат и эффективно аккумулируют биодоступные формы металлов из воды, взвеси, ДО, пищевых частиц и органического детрита [118]. Металлы поступают к ним как в растворенной форме через жабры и покровные ткани, так и в составе частиц осадков и взвеси через пищеварительный тракт [202]. Для этих моллюсков показано накопление металлов как в мягких тканях, так и на поверхности раковины [118]; например, представители *Unionidae* аккумулируют в жабрах Al, V, Cr, Co, Ni, Mo, тогда как в пищеварительной системе доминируют Be, V, Ni и Pb [177]. Элементы Fe, Mn, Zn, Cu, Co и Ni являются эссенциальными элементами, однако при концентрациях выше физиологического диапазона проявляют токсичность [203].

Показано, что биоаккумуляция у двустворчатых моллюсков носит выраженный видо- и металлоспецифичный характер и определяется геохимическими условиями, свойствами осадков, возрастом, размерами, полом, уровнем питания, репродуктивным состоянием и общим физиологическим статусом животных [202]. В ряде исследований установлено, что концентрации Cd, Cu и Zn в тканях моллюсков часто превышают уровни в окружающей среде, тогда как Pb, по-видимому, менее биодоступен [204]. Gundacker [204] показал, что *Anodonta sp.*

и *R. ovata* хорошо отражают загрязнение тонкодисперсными донными отложениями, тогда как *Viviparus sp.* в большей степени реагирует на металлы во взвешенной и растворенной фазах. Полученные данные указывают на необходимость учитывать видовую и трофическую специфику организмов при интерпретации результатов. Близкие по экологии юниониды (*Anodonta sp*. и *U. pictorum*) могут различаться по ведущим путям поступления и метаболизма металлов [204].

Работы по *Unionidae, Corbicula fluminea* и *Meretrix meretrix* показывают, что распределение элементов между органами двустворчатых контролируется, в том числе, синтезом металлотионеинов и особенностями белкового обмена, что обусловливает избирательное накопление Cr и Cu в теле, мантии и жабрах, тогда как Ni и Zn в большей степени концентрируются в жаберных тканях; высокие уровни Zn, Cu и Mn связывают с сочетанием высоких констант поглощения и относительно низких скоростей выведения [202,205]. Для пресноводных двустворчатых моллюсков неоднократно показана тесная корреляция между содержанием металлов в донных отложениях и тканях, что позволяет рассматривать их как информативные объекты для оценки уровня загрязнения, фракционного состава металлов и потенциальных рисков для здоровья населения [206]. Воздействие нефтесодержащих донных отложений сопровождается изменениями содержания общего водорастворимого белка, активности трансаминаз и ферментов аминокислотного обмена у мидий [84]. Эти изменения подтверждают пригодность моллюсков для биомониторинга.

Вместе с тем донные фильтрующие организмы отражают в первую очередь локальную биодоступность загрязнителей в придонной зоне, тогда как оценка трофического переноса и интегральной нагрузки на более высокие уровни пищевой цепи требует привлечения рыб различных трофических групп.

Рыбы являются важными объектами оценки состояния водоемов. Они занимают более высокий трофический уровень по сравнению с беспозвоночными, присутствуют практически во всех типах водных экосистем, их реакции на изменения среды и патологические изменения в органах достаточно хорошо изучены [173,180,196,207]. Кроме того, в результате поедания загрязненной рыбы металлы и ПАУ могут переноситься на более высокие трофические уровни [172]. Показано, что многие хищные рыбы, в том числе судак, получают металлы как из пелагической, так и из бентонической подсистем, однако при высоком уровне загрязнения ДО именно бентос может выступать доминирующим источником поступления [208]. Хищные виды рыб, так же как бентосные организмы, накапливают металлы в более высоких концентрациях: в первом случае это связано преимущественно с трофическим переносом, во втором – с проглатыванием мелкодисперсного осадочного материала [110,185,187,188,196,209]. По данным А.Л. Марченко [193], бентосоядные рыбы концентрируют Zn, Mn и Cd; увеличение солености

среды дополнительно способствует накоплению Zn и Mn. Интенсивность накопления возрастает с ростом концентрации элементов в воде [209], однако в работе Т.А. Шеиной [210] подчеркивается, что даже в относительно загрязненных водоемах уровень накопления отдельных металлов может быть ниже, чем в водоемах с более благоприятными визуальными характеристиками, что отражает сложное сочетание факторов, определяющих биодоступность.

Современные подходы рассматривают накопление элементов в организме как баланс между поглощением из воды и пищи и выведением из организма [211]; перенос большинства металлов трактуется как физиологический процесс, реализующийся по ряду специфических путей, многие из которых характеризуются насыщаемой транспортной кинетикой [212]. Распределение металлов между органами и тканями зависит от пути воздействия и также может служить индикатором загрязнения [149]. У рыб металлы в основном аккумулируются в жабрах и печени, где они могут депонироваться до частичной детоксикации при участии металлотионеинов [197]. Относительно низкие концентрации металлов в мышцах могут быть связаны с меньшей ферментативной активностью и уровнем связывающих белков. Анализ мышечной ткани оправдан необходимостью оценки риска для человека как потребителя [145,149,184]. Следует учитывать и комбинированное действие элементов: смеси Zn и Ni, Zn и Cu могут проявлять токсичность, в несколько раз превосходящую ожидаемую по арифметической сумме индивидуальных эффектов [116].

Гистопатологический анализ жабр широко используется как биомаркер в биомониторинге. Жабры выполняют ключевые функции газообмена и ионообмена, участвуют в осморегуляции и экскреции азотистых соединений и имеют большую площадь контакта с водой, что обусловливает их чувствительность к изменениям химического состава среды [172,173]. В работах по биомониторингу обычно анализируют печень, жабры и мышцы: считается, что содержание металлов в жабрах в большей степени отражает содержание металлов в воде; жабры выполняют функцию первичного барьера, тогда как печень аккумулирует элементы, поступающие преимущественно с кормом; исследование мышц необходимо для оценки риска для населения [172,173]. По В.П. Болотову [190], способность тканей к накоплению металлов уменьшается в ряду: скелет → печень, почки, селезенка → кишечник, мозг, гонады, сердце → мышцы; подобная иерархия согласуется с тем, что печень, почки и жабры более метаболически активны по сравнению с мышечной тканью [105,188].

В отношении органических загрязнителей, прежде всего ПАУ, показано, что из-за высокой липофильности они накапливаются преимущественно в жировой ткани, а биотрансформация происходит главным образом в печени и желчных протоках [213,214]. Возможен частичный вывод ПАУ за счет биотрансформации с участием ферментов конъюгации, в первую очередь в печени [214]. Рыбы накапливают ПАУ вне зависимости от пола и размера;

при этом уровни зависят от трофического уровня, характера питания, содержания липидов и скорости метаболизма [98,214,215]. Концентрации ПАУ в тканях рыб и моллюсков, как правило, значительно превышают их содержание в окружающей среде, однако за счет выраженного потенциала биоувеличения ПАУ по пищевой цепи обычно не наблюдается [96]. Накопление нафталина и метилнафталинов в мышечной ткани рыб рассматривают как результат нефтяного загрязнения [216].

Накопленные ПАУ ассоциированы с нарушениями сердечной деятельности, повреждениями ДНК, эмбриотоксичностью, изменениями поведения и физиологических функций [96,217]. Образование ДНК-аддуктов и ингибирование систем репарации может приводить к мутациям и неоплазиям, в том числе в печени рыб [92]. Показано, что ПАУ могут выступать агонистами арил-углеводородного рецептора и влиять на показатели репродукции, сроки нереста и общие индексы здоровья (соматический индекс печени, гонадосоматический индекс, гематокрит) [21,116]. Для ряда приоритетных ПАУ установлены пороговые концентрации в воде (порядка 1 мкг/л) и донных отложениях (10-100 мг/кг), при превышении которых отмечаются неблагоприятные эффекты у гидробионтов [116].

Двустворчатые моллюски, бентофаги и хищные рыбы занимают взаимодополняющие позиции в речной трофической сети и отличаются по путям и временному горизонту биоаккумуляции. Указанные различия служат основанием для использования в системе биомониторинга, включающей двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.*, леща (*Abramis brama*) и судака (*Sander lucioperca*), для оценки биоаккумуляции и трофического переноса загрязнителей в речных экосистемах.

Для малых рек нефтедобывающих районов Татарстана выбор биоиндикаторов и биомаркеров определяется сочетанием длительного нефтяного воздействия и характерных для малых водотоков колебаний водности и температурного режима. В этих условиях целесообразно использовать виды бентосных беспозвоночных и рыб, способные длительно обитать в прибрежно-донной зоне и аккумулировать загрязняющие вещества, что позволяет использовать их как интеграторы воздействия смеси нефтяных углеводородов, ПАУ и сопутствующих металлов и как основу для разработки интегральных показателей качества малых рек региона.

1.5 Диагностические маркеры и интегральные подходы к оценке загрязнения речных экосистем

1.5.1 Интегральные химические и биотические индексы качества водных экосистем

Репрезентативная и надежная система мониторинга и оценки качества вод важна для контроля уровня загрязнения. Использование интегральных индексов и экспертных оценок

качества воды в долгосрочной перспективе позволяет прослеживать тенденции изменения состояния водных экосистем, сопоставлять состояние различных водных объектов в пространстве и во времени, а также корректировать экологическую политику [218].

В настоящее время в России в системе государственного мониторинга качества вод используют интегральный показатель – УКИЗВ (удельный комбинаторный индекс загрязненности воды) [219], в основе расчета которого лежит использование данных длительных и непрерывных рядов наблюдений, что при ограниченной сети гидрохимических постов не позволяет получить репрезентативную информацию о качестве воды малых рек. Другим существенным недостатком УКИЗВ является сравнение фактического содержания замеряемого показателя с ПДК, использование которых вызывает много нареканий – в ряде случаев они необоснованно завышены [220] или занижены и могут быть недостижимы в силу высокого геохимического фона. Кроме того, индекс УКИЗВ не предусматривает учета биологических показателей качества воды [221-224], не позволяет оценивать качество трансграничных водных объектов [225].

Другим распространенным индексом является индекс загрязнения вод (ИЗВ), представляющий собой среднюю долю превышения ПДК по строго ограниченному количеству ингредиентов [226-229]. В работе А.Н. Шарова [230] предложен индекс экологического качества EQR.

Трофический статус, вызывающий наибольший интерес как в России, так и за рубежом, оценивается при помощи показателя E-TRIX, учитывающего содержание соединений азота, фосфора, отклонение насыщения воды кислородом и содержание хлорофилла *a* [226]. Обзор и сравнение применяемых индексов на территории России приведены в работах В.А. Зубарева [231] и О.В. Гагариной [222,223].

За рубежом, как правило, используется ряд индексов, объединенных общим названием «индекс качества воды (Water Quality Index, WQI)», но с разным принципом расчета – формулы различаются набором весовых коэффициентов, перечнем используемых обязательных параметров, нормализацией параметров, частотой превышения. Перечень показателей зависит от особенностей местного законодательства и существующих экологических проблем [218,221-224,232-239]. Единый индекс до сих пор не выработан. К примеру, индекс, применяемый во Вьетнаме (на основе модели Бхаргава) учитывает водность объекта, а перечень контролируемых показателей определяет разрешенный тип использования водного ресурса [239]. В работе W. Sun et al. в данном индексе учитываются сезоны года, а выбор показателей основан на анализе главных компонент PCA, что позволило снизить финансовые затраты без ущерба для самого показателя [240]. В странах СНГ можно выделить Армянский индекс качества воды (АИКВ) [241,242], являющийся модификацией энтропийного индекса качества воды, также активно применяемого армянскими учеными [243-245].

Расчет индекса основан на соотношении фактического состояния и исходного «фонового» состояния, что ограничивает возможности его использования особенно при оценке состояния малых рек. Мультипликативный химический индекс CJ позволяет оценить уровень загрязнения воды по 100-балльной непрерывной шкале. Ограничением расчета индекса является узкий перечень определяемых показателей: группа азота, фосфаты, температура воды, содержание кислорода, БПК (биохимическое потребление кислорода), pH и электропроводность [225].

Донные отложения представляют собой геохимический барьер, в котором аккумулируются органические и неорганические загрязнения, включая металлы, позволяющий оценивать долговременное загрязнение, способный при изменении условий выступать источником вторичного загрязнения воды и оказывать негативное влияние на все звенья водных экосистем и здоровье человека (рисунок 1.4) [86,122,246-250].

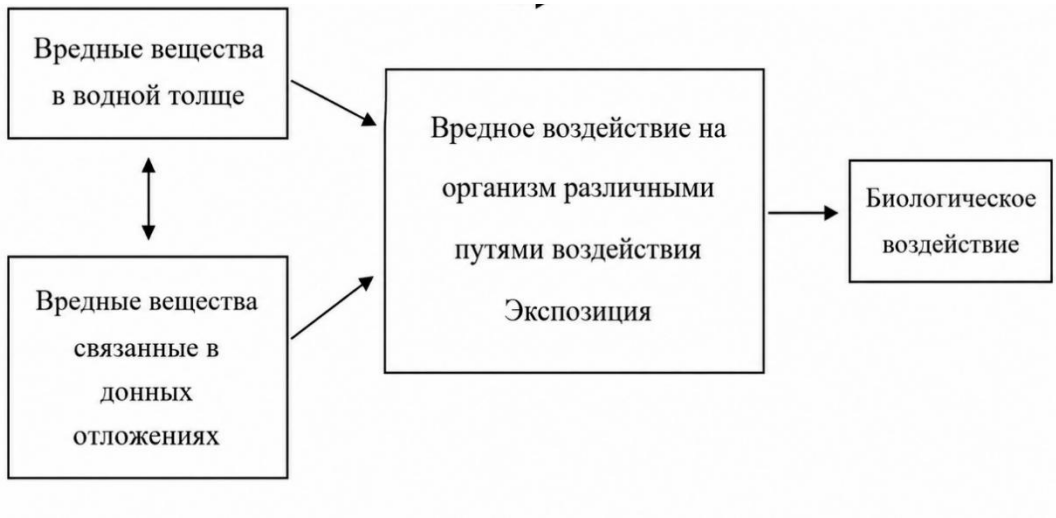


Рисунок 1.4 – Распределение веществ в водной среде (цит. по [119])

Вместе с тем в работе О.Ф. Филенко [88] указывается, что донные осадки могут ослаблять токсическое действие химических веществ, повышая показатели выживаемости и плодовитости *D. magna* в лабораторном эксперименте.

Большая часть загрязняющих веществ поступает в ДО не от стационарных источников, а в виде смыва с поверхности водоразделов, с пылевыми частицами [249,250].

Мониторинг ДО стал неотъемлемой частью программ управления водными ресурсами [246,247,251,252]. В разных странах реализуются свои подходы к оценке качества и токсичности донных отложений (таблица 1.3).

В России реализуется подход, включающий две составляющие: химическую и биологическую в виде биотестирования с использованием беспозвоночных или биоиндикации (изменение видового разнообразия, численности основных и индикаторных видов). Детально

данный подход, а также методические рекомендации по его реализации рассмотрены в работе Е.Н. Бакаевой с соавторами [254].

Таблица 1.3 – Подходы к оценке качества и токсичности донных отложений (обобщено по [253]

Подход	Детали		Страна
Метод ступенчатой триады	Оценка качества	Сравнение с национальными стандартами качества	Нидерланды
	Оценка риска	Включает три аспекта: – воздействие на человека во время рыболовства, потребления рыбы и т.д. – риск для экосистемы и, возможно, биоаккумуляция – риск, связанный с судоходством и ресуспендированием осадков.	
	Определение приоритетов	Разработка мероприятий по санации	
Одновременная триада	Химия	Сравнение с национальными стандартами качества	Фландрия, Бельгия
	Экотоксикологический тест	Оценка замедления роста зеленых водорослей *R. subcapitata*, смертности *T. platyurus* и донных ракообразных *H. azteca*.	
	Биологические показатели	Расчет «*Biotic Sediment Index*», целью которого является выявление видов, чувствительных к загрязнению. Морфологические исследования (наличие аномалий) головной капсулы *C. riparius*	
Химический подход на основе использования национальных критериев качества	В системе оценки качества воды были определены пределы для металлов, ПХБ (полихлорированные бифенилы) и ПАУ в донных отложениях с разделением на 3 класса качества		Франция
	LAWA – пределы, определенные на основе экотоксикологического подхода		Германия
Химический подход без установления национальных стандартов	Химический анализ ДО с использованием фоновых и контрольных значений для оценки качества.		Швейцария

Поскольку оценка компонентного состава ДО не позволяет оценить возникающие ассоциации загрязняющих веществ, комплексно охарактеризовать синергетические и антагонистические эффекты и их токсический эффект на обмен веществ в организмах Hollert [246] предлагает использовать биотестирование.

За рубежом для интегральной оценки состояния рек широко используются биотические индексы, основанные на структуре сообществ рыб и макрозообентоса, прежде всего индекс биотической целостности (IBI) [255] в различных модификациях, описанных в [256,257] и семейство таксон ориентированных индексов типа BMWP / IBMWP [258-261].

Эти методы требуют детальной таксономической информации, достаточного числа станций, поскольку состав сообществ может существенно варьировать вдоль русла, а также

наличия устойчивых, хорошо репрезентированных сообществ. Использование данных индексов в нефтезагрязненных реках позволяет учитывать изменения видового состава и характеризовать состояние экосистемы, а не непосредственно уровень загрязнения; без параллельных химических и биоаккумулятивных данных интерпретация таких индексов становится неоднозначной. В связи с этим в настоящей работе классические биотические индексы, основанные на видовой структуре сообществ (IBI, BMWP и их производные), не применяются; биологическая линия доказательств LoE в рамках методологии *WoE* представлена показателями биоаккумуляции у выбранных индикаторных видов рыб и двустворчатых моллюсков.

1.5.2 Геохимические и нормативные критерии качества донных отложений

Наряду с интегральными индексами качества воды, в практической оценке загрязнения водных экосистем широко используются нормативные критерии – предельно допустимые концентрации в воде, а также пороговые уровни содержания загрязнителей в донных отложениях, основанные на вероятности возникновения биологических эффектов (*Sediment Quality Guidelines, SQG*). Эти нормативы задают референсную шкалу для интерпретации как химических данных, так и расчетных индексов.

В отношении качественных характеристик **воды** основой нормативной оценки служат ПДК для приоритетных загрязняющих веществ, устанавливаемые в зависимости от категории водопользования и используемые в системе государственного мониторинга качества вод. В практической оценке качества поверхностных вод РТ используются нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы ПДК вредных веществ, утвержденные на федеральном уровне [262,263]. ПДК по отдельным веществам задают референсный уровень для интерпретации химических данных в водной фазе и используются как нормативная основа при сопоставлении результатов химического анализа с интегральными индексами качества воды и биологическими показателями [116,221,222].

Для **элементного состава** на федеральном уровне также отсутствуют прямые нормативы для донных отложений, однако используется широкий спектр геохимических индексов и нормативов, позволяющих количественно оценивать степень загрязнения и потенциальный экологический риск [264,265]. В международной практике широко применяются пороговые уровни TEL/PEL (Threshold Effect Level/Probable Effect Level) и ERL/ERM (Effect Range Low/ Effect Range Median), основанные на сопоставлении концентраций металлов в осадках с частотой наблюдаемых биологических эффектов, а также интегральный показатель m-ERM-Q (mean ERM quotient), характеризующий совокупное действие нескольких элементов [266-268]. Наряду с ними для пресноводных и прибрежных экосистем повсеместно используются расчетные

геохимические индексы – коэффициент обогащения (EF), индекс геоаккумуляции (I_{geo}), коэффициент загрязнения (CF), интегральный индекс антропогенной нагрузки (PLI) и индекс потенциального экологического риска (PER) [269], основанные на сопоставлении фактических концентраций металлов с фоновыми или референсными значениями и, в случае PER, с учетом относительной токсичности отдельных элементов.

Для РТ разработаны и утверждены региональные нормативы «Фоновое содержание тяжелых металлов в донных отложениях поверхностных водных объектов» [270], которые опираются на статистически обоснованный фон, дифференцированный с учетом гранулометрического состава и содержания органического вещества (ОВ) в осадках. Для каждого элемента и типа ДО (реки, водохранилища, озера) задаются два ключевых параметра: среднее фоновое содержание ($C_ф$), относительно которого рассчитываются показатели загрязнения, и верхний предел фонового содержания (C_{lim}), превышение которого рассматривается как выход за пределы естественной вариабельности. Если фактическая концентрация металла в пробе превышает C_{lim}, для данного элемента вычисляют коэффициент загрязнения $К_з$ как отношение фактического содержания (C_i) к фоновой величине ($C_ф$); значения $К_з < 3$ трактуются как умеренное загрязнение, $3 \leq К_з < 6$ – как значительное, $К_з \geq 6$ – как высокое загрязнение, тогда как при концентрациях ниже C_{lim} ДО считаются незагрязненными. Интегральная степень загрязнения $C_з$ определяется как сумма коэффициентов загрязнения по всем анализируемым металлам в пробе и интерпретируется с учетом числа элементов (N): $C_з < 2N$ соответствует умеренной, $2N \leq C_з < 4N$ – значительной, $C_з \geq 4N$ – высокой степени загрязнения; при этом расчеты проводят раздельно для валовых и подвижных форм металлов, а итоговую оценку степени загрязнения принимают по максимальному значению $С_з$, что позволяет учитывать как общий геохимический фон, так и потенциально биодоступную фракцию загрязнителей.

В воде содержание **нефтепродуктов** не должно превышать 0,05 мг/л [262]. Региональные нормативы РТ по содержанию НП в ДО опираются на статистически обоснованные фоновые значения, дифференцированные по типам осадков (реки и водохранилища, озера) с учетом гранулометрического состава (доля частиц < 0,01 мм) и содержания органического вещества. Для каждого типа отложений устанавливаются два ключевых параметра: среднее фоновое содержание НП ($C_ф$), используемое в качестве базового уровня для расчета степени загрязнения, и верхний предел фонового содержания (C_{lim}), превышение которого свидетельствует о выходе фактической концентрации за пределы естественной вариабельности и служит основанием для отнесения осадков к загрязненным [271,272].

Нормирование и интерпретация содержания **ПАУ** в ДО имеет свои особенности. В России нормативы по ПАУ установлены только для бенз(а)пирена: в воде – 0,005 мг/л; в донных отложениях – 20 мкг/кг [116], также он выступает в качестве маркера присутствия других ПАУ,

что обусловлено его высокой устойчивостью, миграционной активностью и способностью накапливаться в живых организмах, но подобный подход не позволяет оценить качественный и количественный состав всей смеси ПАУ [57,93]. Нормативы для индивидуальных ПАУ представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Нормативы содержания ПАУ, нг/г в пересчете на с.м. (сухую массу) [цит. по [273]]

ПАУ	Принципы ISQG[1]	Уровень PEL
Нафталин	34,6	391
Аценафтилен	5,87	128
Аценафтен	6,71	88,9
Флуорен	21,2	144
Фенантрен	86,7	544
Антрацен	46,9	245
Флюорантен	113	1 490
Пирен	153	1 400
Benz[a]антрацен	74,8	693
Хризен	108	846
Бензо[b]флуорантен	2 300	4 500
Бензо[j,k]флуорантен	2 300	4 500
Бензо[a]пирен	88,8	763
Дибенз[a,h]антрацен	6,22	135
16 приоритетных ПАУ	1000	–

Примечание: ISQG – временные руководящие уровни качества ДО

Для диагностики источника ПАУ M.B. Yunker [274] предлагает следующие критерии: отношение концентрации алкилзамещенных ПАУ (диметилфенантрена) к концентрации незамещенного ПАУ – фенантрена; увеличение доли нестабильных ПАУ (например, флуорантена) относительно стабильных ПАУ (например, пирена) может указывать на наличие антропогенного источника, такого как горение (рисунок 1.4). Такие ПАУ как аценафтен или аценафтилен появляются при горении, а кадален и ретен имеют растительное происхождение. Нафталин свидетельствует о наличии свежих, невыветренных углеводородов [103]. Содержание дибенз[a,h]антрацена коррелирует с НП в ДО [275]. Бенз[a]пирен, бенз[ghi]перилен, дибенз[a,h]антрацен могут указывать на горение дизельного и бензинового топлива [99]. ПАУ, такие как хризен и фенантрен, могут входить в состав высшей водной растительности, а пирен в состав гуминовых веществ [275]. Для защиты морской рыбы Агентство по охране окружающей среды США (U.S. EPA) предложена суммарная концентрация ПАУ – 1 000 нг/г с.м. [276].

Следовательно, нормативные критерии и индексы, будучи по своей природе однолинейными инструментами, выступают необходимым исходным уровнем, но требуют последующей интеграции в рамках многолинейных подходов (принцип WoE/LoE) для адекватной характеристики комплексного загрязнения нефтедобывающих акваторий.

1.5.3 Принцип совокупности доказательств как методологическая основа интегральной оценки состояния экосистем малых рек в условиях влияния нефтедобычи

Основоположником интегральной оценки состояния ДО на основе нескольких независимых линий доказательств является P.M. Chapman. В основе разработанного им подхода «*Sediment Quality Triad*» (*SQT*) лежало одновременное сопоставление трех типов данных: химического состава осадков, результатов лабораторных токсикологических тестов и структуры донных сообществ [277], которые в совокупности давали комплексную оценку риска, что позволяло не только выявить деградацию бентосной экосистемы, но и обосновать причинно-следственные связи [278]. В последующих работах Chapman [279] подход был обобщен от узкой «триады» к более общему принципу совокупности доказательств (принцип WoE), применимому не только к ДО, но и к оценке качества среды в целом. Chapman указывает, что подход изначально не задумывался как жесткая структура и возможно расширение подхода в зависимости от поставленных целей [279]. Под подходом WoE понимается любой процесс, используемый для агрегирования информации из разных линий научных доказательств (*LoE*) с целью вывода о вероятности и величине вреда [280-283]. Интеграция множества линий доказательств включает три шага: отбор релевантных данных, присвоение весов отдельным фрагментам (по направлению, силе и качеству) и взвешивание «тела доказательств» по каждой гипотезе [284]. Авторы подчеркивают, что интеграция LoE может осуществляться разными методами – от экспертного и критериально ориентированного суждения, логических таблиц и последовательных «деревьев решений» до числовых индексов и статистических процедур (мета-анализ, байесовские факторы). Для WoE-процедуры формулируются четыре принципа качества: прозрачность, ясность, согласованность, разумность; без их соблюдения интегральные выводы по принципу WoE дают методологически недостаточно обоснованную основу для принятия решений [280]. Принцип WoE снижает риск односторонней интерпретации выводов, что возможно при использовании только химического анализа или только биотестов [285].

Под LoE понимается любая пара показателей воздействия и эффектов, которая предоставляет доказательства для оценки конкретной конечной точки оценки (*assessment endpoint*); как правило, линия доказательств использует один или несколько измеряемых конечных точек; если фокус LoE – эффект (например, тест на токсичность), сопряженный показатель воздействия может быть количественным (концентрации загрязнителей) или категориальным (контроль/модель) [280]. В Федеральном плане действий по загрязненным участкам Канады FCSAP [286] подчеркивается, что необходимо рассматривать именно пары «экспозиция-отклик», что позволяет прямо связывать показатели воздействия с биологическими откликами. Каждую LoE оценивают по трем основным признакам [280]:

1. Величина отклика (*magnitude of response*) – включает размер эффекта (отклонение от контроля), пространственный и временной масштаб и, по возможности, вероятность ущерба.

2. Доказанность причинно-следственной связи (*evidence for causality*) – оценивается, насколько наблюдаемые эффекты могут быть отнесены именно к местным загрязнителям, а не к альтернативным стрессорам.

3. Экологическая релевантность (*ecological relevance*) – анализируется уровень организации (индивид, популяция, сообщество), к которому относится линия доказательств, и степень представительности выбранных измеряемых параметров.

Неопределенность (*качество данных, чувствительность методов, пространственно-временная репрезентативность, специфичность к стрессору*) рассматривается не как отдельный атрибут, а как интегральная характеристика оценки величины и причинности для каждой LoE.

Также рекомендуется использовать данные из четырех категорий: косвенные токсикологические данные из литературы; косвенные биологические данные (полевые исследования из литературы); специфические токсикологические исследования (лабораторные тесты); специфические биологические исследования (полевые обследования). Чем больше используется разнородных LoE и чем более они согласованы, тем более надежными считаются выводы и тем ниже неопределенность [286].

Принцип WoE в настоящее время закреплен не только на уровне отдельных исследовательских подходов, но и в ряде национальных и международных руководств по оценке экологического риска. В Канаде в рамках программы Federal Contaminated Sites Action Plan [280] официальное руководство по экологической оценке риска предписывает использовать несколько LoE и принцип WoE для интеграции химических, токсикологических и биологических данных при характеристике риска для экосистем на загрязненных участках. В США отдельные методические документы U.S. EPA по оценке загрязненных ДО (включая руководства по токсикологическим тестам и биоаккумуляции) Принцип WoE используется как рамка для совместной интерпретации данных химического анализа, токсичности и биоаккумуляции при принятии решений об управлении участками [287]. Обновленные австралийско-новозеландские руководства по качеству пресных и морских вод [288] содержат специальный раздел о принципе WoE, где прямо рекомендуется опираться более чем на одну LoE (химические, биологические и другие показатели) при принятии решений по управлению состоянием водных экосистем. Европейская Водная рамочная директива 2000/60/EC [289] термин принцип WoE практически не использует, однако реализует концептуально близкий принцип: экологический статус водного объекта определяется как интегральная категория, основанная на совокупной оценке биологических качественных элементов, а также гидроморфологических и физико-химических

показателей [290], что по сути соответствует институционализированной системе нескольких линий доказательств.

Несмотря на широкое признание, принцип WoE подвергается обоснованной критике. Ключевая проблема связана с субъективностью присвоения весов отдельным LoE: при отсутствии формализованных, статистически обоснованных процедур взвешивания итоговая оценка может существенно зависеть от экспертного мнения, что снижает воспроизводимость результатов между разными исследовательскими группами [284,291]. Второй существенный недостаток – проблема несогласованности LoE, когда химические, токсикологические и биологические данные дают противоречивые сигналы о степени загрязнения одного и того же участка; в этом случае простое суммирование или усреднение показателей может маскировать реальный экологический риск, а интерпретация требует дополнительных логических правил или экспертных решений [292,293]. Отмечается также, что значимость и вклад каждой LoE могут варьировать в зависимости от локальных условий (тип осадков, гидрологический режим, видовой состав сообществ), что затрудняет универсализацию весовых схем между разными водными объектами [284,291].

Классический метод триад требует модификации при анализе хронического нефтяного загрязнения, характеризующегося сложной и изменчивой смесью компонентов. Показано, что включение дополнительной LoE, включающей специфические биомаркеры (ферментативные, генотоксические, гистопатологические показатели у рыб и беспозвоночных), а также биоаккумуляцию, существенно повышает чувствительность WoE-оценки к нефтяному загрязнению по сравнению с использованием только химических и общетоксикологических данных [294]. В работе Onwueme [295], напротив, предложено усечение метода триад и использование двух линий доказательств: экологической (*EcoLoE*) и химической (*ChemLoE*). ChemLoE включает измерения концентраций нефти, НП, ПАУ и сопутствующих металлов с последующим расчетом интегрального риска по стандартным формулам. EcoLoE объединяет две независимые экологические реакции на загрязнение: изменение структуры донного сообщества по индексам *AMBI* (морской биотический индекс AZTI), *M-AMBI* (многомерный *AMBI*) и потерю мангрового покрова. Еще один вариант адаптации Triad-подхода к условиям нефтегазодобычи предложен Manfra с соавторами [285], где для оценки опасности ДО в районе офшорных газовых платформ применяется количественный WoE-модуль, интегрирующий четыре линии доказательств (химический анализ донных отложений, биоаккумуляцию в полихете *Hediste diversicolor*, биомаркеры раннего стресс-ответа и батарею биотестов поровой воды) в единый индекс риска.

Адаптированный вариант метода триад позволяет более полно отражать множественность путей воздействия нефтяных углеводородов на водные экосистемы и учитывать эффекты

сублетальных концентраций, которые не всегда фиксируются стандартными тестами острой токсичности [285,294,295].

В настоящей диссертации в качестве самостоятельных LoE, отражающих один из аспектов состояния экосистемы и обладающих собственным набором индикаторов, критериев и методов, выступают:

- химический состав воды – интегральные индексы и нормативные критерии;
- химический состав ДО – геохимические индексы (*EF, I_{geo}, CF, PLI, PER*) и нормативно-фоновые критерии, а также международные *SQG* (*TEL/PEL, ERL/ERM, m-ERM-Q*);
- биологический отклик организмов – показатели биоаккумуляции и биомаркеры у индикаторных видов, выбранных для исследуемых водных объектов.

Данный подход позволил адаптировать метод к специфике хронического нефтяного загрязнения малых рек.

Такое выделение независимых линий доказательств соответствует общепринятому в экологической оценке рисков WoE-подходу, в котором химические, токсикологические и биологические данные рассматриваются как взаимодополняющие *LoE* для интегральной оценки состояния экосистемы [279,280-284]. Для условий хронического нефтяного загрязнения малых рек это особенно важно, поскольку совместное присутствие металлов, НП и ПАУ, а также множественность путей воздействия (прямая токсичность, биоаккумуляция, трофическая передача) не могут быть адекватно охарактеризованы одним химическим индексом. Следовательно, именно интеграция трех указанных *LoE* в единый обобщенный индикатор качества экосистемы в рамках WoE-подхода представляется перспективным направлением для малых рек нефтедобывающих регионов.

1.6 Состояние изученности проблемы в нефтедобывающих регионах России

В российских нефтедобывающих регионах к настоящему времени накоплен значительный, но во многом фрагментарный массив данных о состоянии водных экосистем, подвергающихся хроническому воздействию нефти и сопутствующих загрязнителей [26,73,296,297]. В наибольшей степени разработаны направления, связанные с геохимией ДО и элементным составом биоты крупных водотоков и водохранилищ, а также региональные исследования малых рек в районах интенсивной добычи нефти Западной Сибири, тогда как комплексные межсредовые исследования малых рек Поволжья и РТ остаются явно недостаточно развитыми [99,298-301].

Исследования, выполненные на материале бассейна Волги и её водохранилищ, сформировали своего рода «волжскую школу» изучения техногенного загрязнения металлами

[53,180,209,302-304]. Работы Т.И. Моисеенко с соавторами показали [180], что в системе «вода – ДО – рыба» формируются устойчивые ассоциации совместно мигрирующих и аккумулирующихся микроэлементов, различающиеся по участкам бассейна: Sr–Cd–Al–Cr–Ni для Нижней Волги, Hg–Zn и Mn–Pb для Верхней Волги. Геохимические исследования ДО Волжско-Камского бассейна выявили типичную иерархию содержаний элементов (Fe > Zn > Mn/Cu > Ni) и сезонное повышение их концентраций в осенний период [191,303]. Установлено, что в последние годы в воде Волжско-Камского бассейна отмечается увеличение концентрации Zn в 2-3 раза: средние значения около 30 мкг/л при максимумах до 140 мкг/л [191,303]. Показано, что оксигидроксиды железа выступают сезонно активным сорбционным барьером, временно фиксирующим подвижные формы металлов и определяющим их перераспределение между водой и ДО [305].

Большинство указанных исследований выполнено для крупных водотоков и зарегулированных акваторий (водохранилища Волги и Камы, нижняя Волга), тогда как для малых рек нефтедобывающих районов Поволжья сопоставимые по глубине и пространственному охвату работы практически отсутствуют.

Данные по ПАУ в бассейне Волги представлены существенно менее полно, чем по металлам, и относятся главным образом к ДО и поверхностной пленке крупных водохранилищ в зонах урбанизированного и промышленного влияния, тогда как для малых рек нефтедобывающих районов сведения о распределении ПАУ в ДО и биоте единичны [99,306,307]. В результате по малым притокам Камы, дренирующим нефтедобывающие территории, отсутствует сопоставимый по качеству и охвату массив данных; доступная информация ограничивается главным образом ведомственным мониторингом [308-313].

Наиболее детально нефтяное загрязнение малых рек изучено для Западной Сибири, прежде всего в ХМАО, где многолетняя высокая плотность нефтедобычи обусловила устойчивое комплексное воздействие на речные и пойменные экосистемы [26,73,299]. В работах, выполненных на территории Среднего Приобья, реализован комплексный подход к диагностике состояния водотоков, включающий гидрохимические, токсикологические и биологические показатели, а также анализ многолетней динамики загрязнения [26,314]. При этом в ряде исследований показано, что длительное антропогенное воздействие приводит к устойчивым изменениям не только химического состава вод, но и структуры водных биоценозов, что подтверждает комплексный характер влияния нефтедобычи на экосистемы малых рек [314].

Вместе с тем прямой перенос выявленных в Западной Сибири закономерностей на условия Поволжья и РТ методологически ограничен. Во-первых, гидрологические и морфологические особенности малых рек ХМАО (слабый уклон, высокая заболоченность) существенно отличаются от малых рек лесостепной и степной зон Поволжья,

характеризующихся иным режимом стока, большей расчлененностью рельефа. Во-вторых, нефти, добываемые в ХМАО (Западная Сибирь), в целом относятся к категориям легких или средних по плотности, малосернистых или сернистых, с относительно высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов и меньшей долей тяжелых смолисто-асфальтеновых компонентов по сравнению с рядом других регионов России [315]. В РТ, напротив, преобладают девонские и карбоновые нефти тяжелого и среднетяжелого типов с повышенным содержанием серы и смолисто-асфальтеновых компонентов, нередко характеризующиеся высокой вязкостью (вплоть до сверхвязких нефтей на отдельных месторождениях) и более высоким содержанием ароматических и полярных фракций [316]. Поэтому количественные пороговые значения и структуры индексов, разработанные для сибирских водотоков, требуют самостоятельной региональной верификации при применении к малым рекам Татарстана и Поволжья.

Республика Татарстан является одним из старейших и крупнейших центров нефтедобычи в европейской части России: промышленная добыча нефти ведется с 1940-х годов и в настоящее время разведано более 3 тыс. залежей нефти, входящих в состав 127 месторождений, при этом основные месторождения сосредоточены в юго-восточных районах и приурочены к девонским и карбоновым отложениям и, как правило, высокосернисты и высоковязки [317]. Нефтедобыча в РТ на протяжении последних лет удерживается на стабильно высоком уровне около 34-36 млн т в год, из которых малыми нефтяными компаниями добывается около 7 млн т, что обеспечивает региону одно из ведущих мест среди субъектов Российской Федерации по объему добычи углеводородов [318,319]. Нефтедобывающая отрасль Татарстана характеризуется высокой степенью зрелости ресурсной базы и устойчивым вовлечением в разработку как крупнейших месторождений, так и распределенной сети локальных участков недропользования.

Нефтепромысловая инфраструктура (скважины, трубопроводы, пункты подготовки нефти, шламовые амбары) размещенная в непосредственной близости к малым водотокам формирует хроническое техногенное давление на прилегающие водные экосистемы. Крупнейшие притоки Камы в границах нефтедобывающих районов РТ Шешма и Степной Зай относятся к малым равнинным рекам со смешанным, преимущественно снеговым питанием и ярко выраженным весенним половодьем при устойчивой летне-осенней и зимней межени. Их бассейны характеризуются сравнительно небольшим слоем годового стока около 100-145 мм и невысокими меженными расходами, что в сочетании с ограниченной емкостью руслового и пойменного звена снижает разбавляющую способность водотоков и повышает уязвимость к хроническому техногенному (в том числе нефтяному) загрязнению [320,321]. Опубликованные данные о состоянии этих рек крайне ограничены: в литературе преобладают разрозненные сведения о химическом составе воды из системы государственного мониторинга, ориентированной на оценку соответствия качества воды нормативам, а не на целостную

экосистемную диагностику. Сведения о содержании ПАУ и НП в донных отложениях, о распределении металлов по фракциям, а также о структурных и функциональных характеристиках ихтиофауны и зообентоса непосредственно в зонах нефтедобычи Татарстана носят единичный, несистемный характер.

В то же время в ряде зарубежных юрисдикций интеграция химических, токсикологических и биологических данных в рамках принципа WoE уже стала стандартом при оценке риска для экосистем загрязненных водотоков и ДО. На этом фоне отечественная практика экологической оценки водных объектов по-прежнему в значительной степени ориентирована на раздельное использование химических, геохимических и биологических показателей, тогда как формализованные схемы их совместной интерпретации для малых рек нефтедобывающих регионов разработаны недостаточно.

Для малых рек нефтедобывающих территорий данное ограничение существенно, поскольку хроническое загрязнение в них проявляется длительным совместным присутствием нефтяных углеводородов, приоритетных ПАУ и сопутствующих металлов в воде, ДО и биоте. В этих условиях отдельное применение химических индексов воды, геохимических показателей ДО или биологических тестов может приводить к неполной либо противоречивой интерпретации состояния экосистемы [284,285,292,293]. Поэтому актуальной задачей становится разработка интегрального показателя, который опирался бы на существующие нормативные и индексные подходы, но одновременно был бы встроен в логику принципа WoE как инструмент согласованной интеграции нескольких независимых LoE.

Проведенный литературный обзор и анализ состояния изученности проблемы в нефтедобывающих регионах обосновывают необходимость разработки комплексной системы диагностических маркеров нефтяного влияния на абиотические и биотические компоненты малых рек нефтедобывающих регионов, центральным элементом которой является интегральный индекс качества речных экосистем (РИК).

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе представлены материалы и методы исследования, направленные на количественную оценку влияния нефтедобывающей деятельности на компоненты речных экосистем бассейнов рек Шешмы и Мёши. Охарактеризованы объекты и районы исследования, программа отбора проб поверхностных вод, донных отложений, двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp*. и рыб – леща *Abramis brama* и судака *Sander lucioperca*. Приведены методики пробоподготовки, химико-аналитического определения содержания приоритетных загрязняющих веществ, включая металлы и ПАУ, а также методы определения гранулометрического состава и содержания ОВ в донных отложениях. Представлены примененные нормативные и лабораторные процедуры, расчетные эколого-геохимические индексы и методы многомерного статистического анализа, использованные для оценки нефтедобывающего воздействия и обоснования диагностических показателей.

2.1 Объект исследования

При выборе объектов исследования руководствовались четырьмя методологическими критериями, направленными на минимизацию влияния неспецифических факторов загрязнения: отсутствие искусственного регулирования стока; в бассейне отсутствуют значительные антропогенные нагрузки в виде крупных населенных пунктов; влияние иных отраслей промышленности, кроме связанных непосредственно с добычей нефти, ограничено. Кроме того, для повышения достоверности полученных выводов применялся сравнительный метод, включающий использование контрольного объекта, находящегося в аналогичных физико-географических условиях. В качестве объекта сравнения выбрана р. Мёша, схожая по гидрологическим и климатическим характеристикам с реками юго-востока РТ, в бассейне которой нефтедобыча отсутствует.

На юго-востоке РТ, испытывающем влияние нефтедобывающей деятельности на компоненты природной среды, протекают две крупные реки: Степной Зай и Шешма, обладающие сходными характеристиками (таблица 2.1). Оценка по установленным критериям дала следующие результаты:

Критерий 1. Наличие задокументированной нефтедобычи в водосборном бассейне. Оба водотока протекают в зоне активной разработки нефтяных месторождений, относятся к одному климатическому поясу с умеренно континентальным климатом, имеют смешанное, преимущественно снеговое питание и сходную залесенность бассейнов (24-25 %).

Таблица 2.1 – Характеристики рек Республики Татарстан [320-324]

Параметр	р. Шешма	р. Степной Зай	р. Мёша
Длина, км	234,1	211,3	186,4
Площадь водосбора, тыс. км^2	5,9	5,2	4,5
Количество притоков, шт.	67	68	45
Средний многолетний расход воды в устье, м^3/сек	21,6	15,6	17,9
Средний многолетний меженный расход воды в устье, м^3/сек	8,80	6,15	6,10
Густота речной сети, км/км^2	0,34	0,31	0,35
Питание	Питание смешанное, на долю снегового приходится около двух третей	смешанное, преимущественно снеговое (62 %)	смешанное, преимущественно снеговое (70 %)
Минерализация	Вода гидрокарбонатно-хлоридно-кальциевая с общей минерализацией 200-400 мг/л весной и 500-700 мг/л зимой и летом	В верховьях гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевая, с минерализацией 300-600 мг/л, ниже по течению гидрохимический тип изменяется от гидрокарбонатно-хлоридно-кальциевой до хлоридно-гидрокарбонатно-натриевой	Вода гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевая, мягкая (1,5-3,0 мг-экв/л) весной, жесткая (6-9 мг-экв/л) зимой и летом. Общая минерализация 200-300 мг/л весной и 700-1000 мг/л зимой и летом
Залесенность, %	24	25	17

Критерий 2. Отсутствие искусственного регулирования стока.

На р. Степной Зай сооружено Заинское водохранилище емкостью 63 млн м^3, обеспечивающее водоснабжение Заинской ГРЭС. Водохранилище кардинально меняет гидрологический режим реки: трансформирует тепловой баланс, увеличивает время водообмена, создает условия для седиментации взвешенных частиц, накопления тяжелых металлов и ПАУ в зоне подпора. В этих условиях содержание загрязняющих веществ в воде и донных отложениях определяется как нефтепромысловым влиянием, так и гидравлическими характеристиками водохранилища. Р. Шешма не испытывает значимого гидротехнического

регулирования, что позволяет рассматривать наблюдаемые концентрации показателей как непосредственный отклик речной системы на поступление загрязняющих веществ с водосбора.

Критерий 3. Ограниченность иных (не нефтяных) источников антропогенной нагрузки.

В бассейне р. Степной Зай расположены четыре крупных города: Альметьевск, Бугульма, Заинск, Лениногорск – с суммарной численностью населения свыше 400 тыс. чел.. Сточные воды коммунального хозяйства и промышленных предприятий этих городов вносят в реку органические вещества, биогенные элементы, ТМ, СПАВ и другие загрязнители. Разделить вклад нефтяных и коммунально-промышленных источников в подобных условиях методологически невозможно. В бассейне р. Шешмы крупные города и значительные промышленные узлы, не связанные с нефтяной отраслью, отсутствуют; антропогенное влияние ограничено нефтедобычей и сельским хозяйством, которое также активно развито в бассейне контрольной реки.

Критерий 4. Сопоставимость с рекой сравнения.

Согласно таблице 2.1 р. Шешма и р. Мёша близки по длине (234,1 и 186,4 км), площади водосбора (5,90 и 4,50 тыс. км²), среднемноголетнему меженному расходу (8,80 и 6,10 м³/с), типу питания (преимущественно снеговое) и структуре землепользования (доля пашни 45-49 %, лесистость 17-24 %). Гидрохимический тип воды обеих рек – гидрокарбонатно-кальциевый; реки относятся к одному физико-географическому региону, что снижает влияние климатических и геолого-литологических артефактов при сравнении. Р. Степной Зай, напротив, имеет иную геохимическую специфику: в нижнем течении тип минерализации воды изменяется от гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевой до хлоридно-гидрокарбонатно-натриевой, что само по себе может имитировать характерные для нефтедобычи хлоридно-натриевые сигнатуры пластовых вод и делать межречное сравнение некорректным.

Река Степной Зай формально удовлетворяет лишь первому критерию. Три из четырех ограничений: искусственное регулирование стока водохранилищем, коммунально-промышленная нагрузка и изменчивость гидрохимического типа воды по длине реки несовместимы с требованием стабильности фонового гидрохимического состава, что делает её непригодной для выявления специфических маркеров нефтяного загрязнения. В связи с этим в качестве модельного объекта выбрана р. Шешма – водоток с документально подтвержденным нефтепромысловым влиянием, незарегулированным стоком и ограниченным вкладом посторонних антропогенных источников; в качестве референтного объекта – р. Мёша, сопоставимая с р. Шешмой по физико-географическим условиям, но расположенная вне зоны нефтедобычи. Использование р. Мёши в качестве референтного объекта неизбежно приводит к консервативной оценке нефтяного влияния, поэтому зафиксированные межречные различия

скорее недооценивают, чем преувеличивают фактический масштаб нефтепромыслового влияния.

Бассейны обеих рек имеют сходное распределение площадей под разными классами поверхностей земли (таблица 2.2, рисунок 2.1):

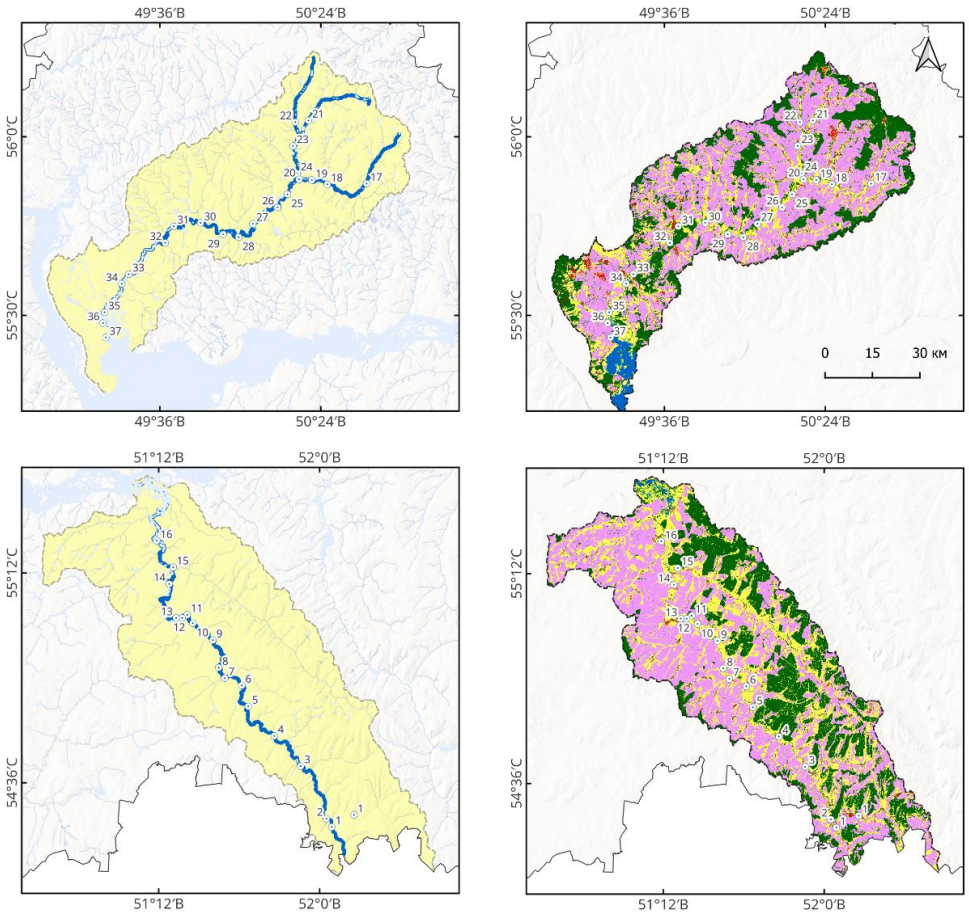


Рисунок 2.1 – Распределение площадей под разными классами поверхностей земли: сверху – бассейн р. Мёша, снизу – бассейн р. Шешма

Таблица 2.2 – Классы земного покрова по данным ESA WorldCover 10m v200 [325]

Классы земного покрова по данным ESA WorldCover 10m v200	Площадь, км^2 ; доля, %			
	р. Мёша		р. Шешма	
Земли под древесно-кустарниковой растительностью	0	*0 %*	0	*0 %*
Земли, занятые травянистой растительностью	1 017	*21,7 %*	1 773	*28,6 %*
Пахотные земли:	2 297	*49,0 %*	2 806	*45,3 %*
Земли населенных пунктов:	74	*1,60 %*	37	*0,60 %*
Голая или разреженная растительность	2	*0,10 %*	6	*0,10 %*
Земли водного фонда	124	*2,60 %*	23	*0,40 %*
Травянистые водно-болотные угодья:	12	*0,30 %*	10	*0,20 %*
Древесный покров (леса и лесостепи):	1 158	*24,7 %*	1 536	*24,8 %*
Итого	4 685	*100 %*	6 191	*100 %*

Оба рассматриваемых объекта находятся в сходных климатических условиях, характеризующихся умеренным континентальным климатом с холодной зимой и теплым летом. Близость расположения обеспечивает сходные погодные условия, снижающие влияние климатических особенностей региона на различия в состоянии водоемов. Р. Мёша и р. Шешма относятся к равнинным рекам, сток которых формируется преимущественно за счет атмосферных осадков в летний и зимний периоды. Несмотря на незначительные отличия в рельефе бассейнов, гидродинамические процессы обеих рек сопоставимы, что снижает вероятность появления систематических отклонений, вызванных геологическими факторами.

2.2 Физико-географическая характеристика рек Шешма и Мёша

Физико-географическая и гидрологическая характеристика бассейнов рек Шешма и Мёша приведена по материалам научно-прикладного справочника «Основные гидрологические характеристики рек бассейна Нижней Волги», «Государственного реестра особо охраняемых природных территорий в Республике Татарстан», гидрографического справочника «Водные объекты Республики Татарстан», электронной энциклопедии «*Tatarica*», а также издания «Ландшафты Республики Татарстан. Региональный ландшафтно-экологический анализ» под редакцией О.П. Ермолаева [323,324,326-328].

Морфометрия русла и рельеф водосборов

Шешма и Мёша относятся к категории средних равнинных рек и морфологически во многом схожи, хотя различаются протяженностью и площадью бассейна. Шешма – левый приток Камы субмеридионального направления протяженностью 234,1 км с площадью водосбора около 6,04 тыс. км^2; р. Мёша, впадающая в Камский залив Куйбышевского водохранилища, короче – 186,4 км при меньшей площади бассейна 4,18 тыс. км^2 [323,324,326-328].

Оба водосбора представляют собой возвышенные расчлененные равнины, но характер расчленения выражен по-разному. Бассейн Шешмы – волнистая равнина с системой асимметричных террасированных долин, балок и оврагов; эрозионная расчлененность достигает в среднем 81,6 м, а у с. Слобода Архангельская – максимальных 127 м. Бассейн Мёши описан как холмистая равнина, расчлененная долинами притоков, балками и оврагами [324,326].

Долины обеих рек демонстрируют закономерное расширение от истока к устью. У р. Шешмы в верховьях долина V-образная, шириной 0,9-1,2 км, ниже по течению приобретает трапецеидальную форму и расширяется до 3-4 км. У р. Мёши аналогичная тенденция выражена ещё контрастнее: ширина долины увеличивается от 30 м в верховьях до 4-5 км в нижнем течении. Русла обоих водотоков сильно меандрируют, а на пойме сформированы многочисленные

старичные понижения: у р. Шешмы – как результат длительной боковой миграции русла и накопления аллювия, у р. Мёши – в виде широкой двусторонней поймы с ложбинами, промоинами и озерами-старицами, особенно выраженными в низовьях [326,327].

Морфометрия самого русла также сопоставима по масштабу изменчивости. Ширина русла Шешмы на большей части протяжения составляет 50-60 м; глубина изменяется от 2-3 м на плесах до 0,5-0,9 м на перекатах, скорость течения – от 0,1-0,2 м/с до 0,4-0,8 м/с соответственно, продольный уклон русла – 0,3-0,4 ‰. У Мёши морфометрические параметры варьируют в более широком диапазоне: ширина русла – от 2-10 м в верховьях до 15-60 м в нижнем течении, глубина – от 2 до 6 м, скорость течения в межень не превышает 0,2-0,6 м/с, а в период паводка может возрастать до 2,3 м/с [326,327].

Гидрологический режим и водный баланс

Питание обеих рек определяется преимущественно снеговым режимом с выраженным весенним половодьем, на которое приходится 60-70 % годового стока. Для весеннего половодья р. Шешмы характерны резкий подъем уровней, короткий пик и относительно быстрый спад водности; вклад подземного питания в общий водный баланс незначителен. У р. Мёши средний многолетний слой годового стока составляет 162 мм, из которых 113 мм формируется именно в период весеннего половодья [324,326].

Расходные характеристики также сопоставимы по порядку величин. Среднемноголетний расход воды р. Шешмы равен 11,7 $м^3/с$ при модуле поверхностного стока 3,8 $л/(с·км^2)$; среднемноголетний меженный расход в устье – 8,8 $м^3/с$. У р. Мёши среднегодовой расход воды в устье выше – 20,3 $м^3/с$. Расход воды 50%-й обеспеченности у р. Шешмы составляет 21,6 $м^3/с$ (годовой объем стока – 681,18 млн $м^3$, водообеспеченность – 0,115 $м^3/км^2$), тогда как у р. Мёши объем стока – 564,49 млн $м^3$, водообеспеченность – 0,124 $м^3/км^2$ [323,324,326,327,328].

Подземное питание и модуль годового стока обнаруживают у обеих рек пространственную неоднородность. У р. Шешмы модули подземного питания снижаются от 5-10 $л/(с·км^2)$ в верхней и средней частях бассейна до 1 $л/(с·км^2)$ в нижней его части. У р. Мёши, напротив, зафиксирован направленный тренд роста: модуль половодного стока увеличивается с запада на восток от 2,9 до 3,2 $л/(с·км^2)$, а модуль годового стока – с юго-запада на северо-восток от 4,1 $л/(с·км^2)$ у с. Сокуры до 4,8 $л/(с·км^2)$ у с. Новые Зюри [323,324,326,327].

Климатические условия увлажнения бассейнов близки: среднегодовое количество осадков у р. Шешмы составляет 460-480 мм, при этом слой поверхностного стока достигает порядка 115 мм; у р. Мёши сумма осадков несколько выше – 500-520 мм. Густота речной сети у р. Шешмы сравнительно невысока – в среднем 0,23 $км/км^2$, максимум 0,34 $км/км^2$, тогда как у р.

Мёши густота речных долин варьирует в более широком диапазоне – 0,1-0,6 км/км^2 [323,324,326,327].

Вынос взвешенных наносов у обоих водотоков демонстрирует значительную пространственную изменчивость, связанную с интенсивностью эрозионных процессов на водосборе. У р. Шешмы модуль выноса наносов колеблется в пределах 10-50 т/(км²·год). У р. Мёши диапазон существенно шире и контрастнее – от практически нулевых значений (0-10 т/(км²·год)) на залесенных водоразделах до 100-250 т/(км²·год) на интенсивно распаханных склонах [323,327,328].

Литологическое строение и почвенный покров

Литологическая структура бассейна р. Шешмы изменяется по её длине: в верхней и средней частях преобладают алевритовые и супесчаные отложения, замещаемые ниже по течению суглинками. Почвы здесь преимущественно глинистого и тяжелоглинистого гранулометрического состава, что обеспечивает их повышенную сорбционную способность в отношении загрязняющих веществ; в почвенном покрове доминируют выщелоченные черноземы, а серые и темно-серые лесные почвы приурочены главным образом к водораздельным и приводораздельным поверхностям. В геоботаническом отношении бассейн относится к остепненно-равнинной части Закамско-Заволжских луговых степей, лесистость территории составляет около 24 % [326,327].

Почвенный покров бассейна р. Мёши устроен более дифференцированно по элементам рельефа. В долине реки распространены среднеподзолистые почвы на среднечетвертичных аллювиальных песках; водораздельные поверхности заняты сильноподзолистыми почвами. На склонах водоразделов (преимущественно у крутых коренных берегов) и на возвышенных плато южной и юго-западной экспозиции залегают дерново-карбонатные почвы тяжелого механического состава с низкой водопроницаемостью, по делювиальным шлейфам правобережных склонов и надпойменным террасам сформированы темно-серые суглинистые почвы, а в поймах преобладают дерново-насыщенные почвы на легком аллювиальном субстрате. Несмотря на более сложную дифференциацию, итоговый гранулометрический состав почв бассейна р. Мёши, как и в бассейне р. Шешмы, преимущественно глинистый и тяжелосуглинистый, что определяет высокую способность почв удерживать загрязняющие вещества и переносить их с поверхностным стоком. Естественная растительность бассейна р. Мёши представлена темнохвойно-широколиственными и широколиственными лесами, а также пойменными лугами; лесистость водосбора составляет 17 %, что ниже, чем в бассейне р. Шешмы [324,326].

Хозяйственное освоение и природно-ресурсная специфика

Ключевое отличие бассейна р. Шешмы – его нефтегазоносность. Девонские нефти здесь характеризуются повышенной сернистостью, парафинистостью и смолистостью, а нефти каменноугольных и турнейских горизонтов отличаются большей плотностью и также повышенным содержанием серы, парафинов и смол; в среднем течении реки отмечены проявления природных битумов, а пластовые воды нефтеносных комплексов представлены высокоминерализованными хлоркальциевыми рассолами при упруговодонапорном типе залежей. Бассейн Мёши, напротив, характеризуется высокой степенью сельскохозяйственной освоенности [324,326].

2.3 Отбор проб воды, донных отложений, биоты

В ходе экспедиционных выездов в течение 2013-2024 гг. были отобраны пробы поверхностных вод, ДО, образцы тканей и органов бентофага леща (*Abramis brama*) и хищника судака (*Sander lucioperca*), двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.* для химико-аналитических исследований. Отбор проб воды, ДО, образцов тканей и органов рыб проводился в соответствии с методиками, рекомендованными для целей мониторинга. Выбор мест отбора осуществляли с учетом рельефа местности, расположения населенных пунктов и промышленных площадок в соответствии с РД 52.24.309-2016, РД 52.24.354-2020 [329,330].

Пробы поверхностных вод отбирались в р. Шешма на 37 станциях (110 проб) и в р. Мёша на 21 станции (122 пробы) в соответствии с требованиями ГОСТ Р 59024-2020 и РД 52.24.353-12 с глубины 0,5 м от поверхности воды (Приложение Б) [331,332]. Пробы ДО дночерпателем Петерсена были отобраны в 21 точке отбора на р. Мёше и в 19 в бассейне р. Шешмы в соответствии с ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 [333] и Р 52.24.815-2014 [334]. Отбор биологического материала рыб проводили в соответствии с руководством U.S. EPA [335]. Для элементного анализа были отобраны 63 экземпляра леща (*Abramis brama*) возрастом от 5 до 12 лет: 41 экземпляр на р. Шешме и 22 на р. Мёше; 41 экземпляр судака (*Sander lucioperca*) возрастом от 5 до 8 лет: 25 экземпляров на р. Шешме и 16 экземпляров на р. Мёше. Возраст рыб определялся по чешуе и поперечным спилам лучей грудного плавника по стандартной методике [336]. Для анализа использовали жабры, печень и мышечную ткань – органы с принципиально различными функциями накопления металлов: жабры как орган первичного контакта с водой, печень как детоксикационный орган, мышечная ткань как индикатор хронического накопления.

Двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp*. отбирали на мелководных участках рек в 7 точках отбора на р. Шешме и в 9 точках отбора на р. Мёше с поверхности ДО вручную; на участках,

недоступных для ручного сбора, применяли дночерпатель Петерсена. Отбор проводили с учетом приуроченности моллюсков к донным биотопам; в полевом журнале фиксировали координаты станции, дату отбора и тип донного субстрата. Для элементного анализа в каждой точке формировали смешанную пробу из особей, выровненных по длине раковины в диапазоне 50-70 мм.

2.4 Химико-аналитические исследования

Химико-аналитические исследования проб выполнялись на базе лаборатории кафедры прикладной экологии Казанского (Приволжского) федерального университета (КФУ). В работе использовали методики пробоподготовки и определения загрязняющих веществ в пробах воды и ДО, рекомендованные нормативными документами (Приложение В, таблица В.1). Для обеспечения корректности количественных определений градуировку аналитического оборудования выполняли с использованием аттестованных растворов стандартных образцов (ГСО, ГСОРМ). Контроль качества результатов измерений осуществляли в соответствии с требованиями применявшихся аттестованных методик. Результаты аналитических определений использовали в последующей обработке при условии соответствия результатов диапазонам измерений и метрологическим характеристикам соответствующих методик. Элементный состав (As, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) поверхностных вод, ДО, тканей рыб определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре ICPE 9000 (Shimadzu, Япония). Для анализа воды применялись методики ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 [337] и М-02-1109-08 [338], для ДО и биоты – М-02-902-157-10 [339] и ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 [340]. В воде р. Шешмы дополнительно определяли бензол, толуол, м- и о- ксилолы, фенол как индикаторы влияния нефтедобывающей деятельности методом газовой хроматографии [341,342].

Для оценки содержания ПАУ навеску ДО массой 4 г предварительно просушенных, перетертых, просеянных через сито с размером ячеек 0,1 мм, экстрагировали ацетонитрилом дважды по 10 $см^3$ в течение 1 ч на шейкере. Образцы фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищали на хроматографической колонке с силикагелем MN Kieselgel с диаметром частиц 0,015-0,04 мм. Содержание ПАУ (антрацен, аценафтилен, аценафтен, бензо[a]пирен, бенз[b]флуорантен, бензо[k]флуорантен, бензо[g,h,i]перилен, дибенз[a,h]антрацен, пирен, флуорен, флуорантен, фенантрен, хризен, нафталин) в образцах донных отложений и пробах рыбы определяли на жидкостном хроматографе Flexar (Perkin Elmer, США) с обратно-фазной колонкой Brownlee Analytical C18, где в качестве подвижной фазы

использовали смесь ацетонитрила и воды, обнаружение проводили с помощью флуоресцентного и ультрафиолетового детекторов.

Гранулометрическое определение фракционного состава ДО проводилось на лазерном анализаторе размеров частиц Microtrac S-3500 (Microtrac Inc., США) после предварительного высушивания аликвоты усредненной пробы [343]. Содержание ОВ оценивали по потере массы при прокаливании (ППП) [344]. Содержание органического углерода определяли по ГОСТ 26213-2021 [345].

Для снижения влияния различий в свойствах матрицы ДО на сопоставимость концентраций металлов применяли регрессионную стандартизацию по показателям матрицы: содержанию Mn (C_{Mn}), Fe (C_{Fe}), доле органического вещества (OM) и глинистой фракции ($Clay$). Для содержания каждого элемента (C_{Me}) строили линейную модель вида: $C_{Me} = a + b \times C_{Mn} + c \times C_{Fe} + d \times OM + f \times Clay$, после этого для каждой пробы рассчитывали прогноз при фактических характеристиках матрицы и при стандартных значениях (Mn_{std} = med(Mn), Fe_{std} = med(Fe), OM_{std} = 6,3 %, $Clay_{std}$ = 7,0 %). Стандартизированная концентрация металла в пробе определяется как $C_{corr} = C_{fact} - C_{pred,fact} + C_{pred,std}$, что позволяло сопоставлять пробы, приведенные к условно сопоставимым параметрам гранулометрического и органического состава ДО.

После построения моделей оценивали мультиколлинеарность предикторов, распределение остатков, однородность дисперсии остатков и корректность линейной спецификации. Результаты диагностики учитывали при интерпретации коэффициентов детерминации и стандартизированных концентраций. Модели применяли преимущественно для снижения влияния свойств осадочной матрицы – гранулометрического состава, содержания ОВ и Fe–Mn-ассоциации – при сравнении проб ДО между станциями.

2.5 Морфометрический анализ и пробоподготовка образцов рыбы

Морфометрические показатели – масса, длина и коэффициент упитанности – служат интегральными индикаторами хронической антропогенной нагрузки на рыб. Длину рыб измеряли с точностью до 1 мм, массу тела – с точностью до 1 г. Возраст определяли по чешуе и поперечным спилам лучей грудного плавника. Для анализа использовали особей в возрасте от 5 до 12 лет.

Длина леща в Мёше варьировала от 27 до 47 см, в среднем составила 36±2 см, масса менялась в пределах 405-1125 г и в среднем составила 744 ± 52 г; длина судака варьировала от 43 до 55 см и в среднем составила 49 ± 1 см, средняя масса составляла 1696 ± 174 г, минимальное

и максимальное значения массы равнялись 672 и 2229 г соответственно. Длина леща в р. Шешме варьировала от 22 до 41 см и в среднем составила 31 ± 1 см, масса изменялась в пределах от 251 до 2284 г и в среднем составила 733 ± 88 г; масса судака изменялась от 900 до 3064 г и составил в среднем 1569 ± 238 г при средней длине 45 ± 1 см (таблица 2.3) [346-350].

Коэффициент упитанности (CF_1) рассчитывали по формуле Фультона (2.1):

$$CF_1 = \frac{W_t}{L^3} \times 100\,, \qquad (2.1)$$

где W_t – масса рыбы, г;

L – длина тела, см.

Таблица 2.3 – Возрастные и морфометрические характеристики леща и судака

Река	Вид	Длина, см	Масса, г	Возраст, лет	CF_1
р. Мёша	Лещ	36 ± 2	744 ± 52	5-10	1,68 ± 0,11
	Судак	49 ± 1	1696 ± 174	5-8	1,35 ± 0,08
р. Шешма	Лещ	31 ± 1	733 ± 88	5-12	2,13 ± 0,13
	Судак	45 ± 1	1569 ± 238	5-7	1,70 ± 0,18

Для статистической обработки морфометрических данных использовали критерий Манна-Уитни (для непараметрических распределений) и t-критерий Стьюдента (при подтверждении нормальности критерием Шапиро-Уилка); уровень статистической значимости принимали равным $\alpha = 0,05$

Пробоподготовку образцов тканей рыб для определения ПАУ проводили по следующей схеме: навеску гомогенизированной биологической ткани массой 10 г обрабатывали 50 см³ спиртового раствора гидроксида калия и подвергали ультразвуковой обработке в течение 25 мин. ПАУ экстрагировали ацетонитрилом, объединённые экстракты упаривали до объёма 2 см^3 и очищали на стеклянной колонке с силикагелем и безводным сульфатом натрия. Очищенные экстракты анализировали методом ВЭЖХ с флуоресцентным и ультрафиолетовым детектированием.

Ткани рыб представляют собой органическую матрицу, в которой элементы находятся в связанном состоянии. Для определения содержания элементов необходимо разрушить или существенно ослабить органическую матрицу, перевести элементы в раствор и минимизировать влияние мешающих компонентов. Одним из наиболее распространенных способов разрушения органической матрицы является кислотная минерализация – полное окисление органических веществ до летучих продуктов. Для ускорения процесса пробоподготовки в работе использовали ультразвуковую кислотную обработку проб рыб. Анализ литературных данных [351-353]

показывает, что ультразвуковая обработка способствует возникновению кавитации в жидкой среде, которая является одним из факторов ускорения физико-химических процессов. Такое действие кавитации обусловлено изменением физических и химических свойств среды, температуры, вязкости, химического количественного и качественного состава.

Пробоподготовку образцов тканей рыб проводили следующим образом: навеска массой 3 г заливалась 6 $см^3$ раствора азотной кислоты концентрацией 5 моль/$дм^3$ и 2 $см^3$ перекиси водорода. Полученную смесь дважды подвергали ультразвуковой обработке продолжительностью 30 мин каждая при температуре 56 °С. После охлаждения оставшийся раствор фильтровали, а фильтрат доводили 0,1 моль/$дм^3$ раствором азотной кислоты до объема 50 $см^3$.

Пробоподготовка образцов двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.* проводили методом кислотной минерализации с использованием сильных окислителей для полного разрушения органической матрицы. Навеска массой 3 г заливалась 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и выдерживалась при комнатной температуре в течение 12 часов. Перед нагреванием к смеси добавляли 2 $см^3$ перекиси водорода. Смесь выпаривали на песчаной бане до объема 5$см^3$, затем охлаждали. Процедуру выпаривания повторяли до полного разложения органической матрицы. Оставшийся раствор фильтровали и доводили 0,1 моль/$дм^3$ раствором азотной кислоты до объема 50 $см^3$.

2.6 Обработка аналитических данных

Статистическая обработка результатов проводилась в программах Statistica 8.0 и RStudio (язык R, версия 4.3.3). Проверку на нормальность проводили критерием Шапиро-Уилка, межгрупповые различия оценивали U-критерием Манна-Уитни для данных с распределением отличным от нормального; для данных, соответствующих предпосылкам параметрических методов применяли *t*-критерий Уэлча. Для оценки статистической значимости различий между речными системами по комплексу показателей применяли пермутационный многомерный дисперсионный анализ (PERMANOVA).

В связи с преобладанием распределений, отличных от нормальных гидрохимических показателей межгрупповые различия оценивали непараметрическим критерием Манна-Уитни. Для контроля частоты ложных обнаружений при множественных межгрупповых сравнениях и попарном корреляционном анализе *p*-значения корректировали методом Бенджамин-Хохберга (BH). Перед PCA и кластерным анализом количественные переменные стандартизировали; при наличии пропусков в гидрохимической матрице для PCA применяли восстановление значений методом главных компонент. Для анализа PERMANOVA дополнительно оценивали

однородность многомерных дисперсий групп; результаты использовали при комплексной интерпретации многомерной структуры гидрохимических данных.

Картографический материал оформлен в QGIS версии 3.4.15.

Для выявления структуры данных и идентификации маркерных показателей применяли комплекс многомерных методов:

- PCA – для снижения размерности и выявления главных осей изменчивости данных. Матрицы «проба х показатель» предварительно логарифмировали ($\log_{10}$) и стандартизировали. Результаты PCA интерпретировали по долям объясненной дисперсии, факторным нагрузкам переменных и положению объектов в пространстве главных компонент; дополнительно оценивали влияние потенциально влиятельных наблюдений.

- иерархическая кластеризация (HCA) методом Уорда (*Ward.D2*) и кластеризация *k*-средних (*k-means*). Оптимальное число кластеров определяли с помощью «метода локтя» *Elbow plot*. Валидацию кластерных решений проводили по трем метрикам: Silhouette Score, Davies-Bouldin index, Calinski-Harabasz index.

- неметрическое многомерное шкалирование (NMDS) выполняли функцией *metaMDS* пакета *vegan* в среде R (евклидово расстояние; *k* = 2; *trymax* = 200; *PC rotation*). Качество ординационного решения оценивали по значению стресс-функции.

- анализ главных координата (PCoA) выполнялась функцией *cmdscale* из базового R (*k = 2, eig = TRUE*) по матрице евклидовых расстояний.

- анализ избыточности на основе расстояний (дистанционно-базированный редунданс-анализ – db-RDA) применяли для оценки вклада фактора «хозяйственная деятельность в бассейне реки» в структуру многомерного этот фактор рассматривали как объясняющую переменную.

Для идентификации элементов-индикаторов нефтедобывающей деятельности применяли линейные смешанные модели, в которых зависимой переменной являлись логарифмированные концентрации элементов. К фиксированным эффектам относили факторы «река» и тип ткани, их взаимодействие, а также длину и возраст рыб. Поскольку каждая особь была представлена образцами мышц, жабр и печени, идентификатор рыбы включали в модель в качестве случайного интерсепта. Для каждого элемента и вида оценивали сходимость модели и сингулярность случайного эффекта, коллинеарность фиксированных предикторов, распределение условных остатков по Q-Q-графикам, зависимость остатков от предсказанных значений и наличие потенциально влиятельных наблюдений. В случаях, когда дисперсия случайного эффекта была близка к нулю и модель характеризовалась сингулярностью, оценки фиксированных эффектов дополнительно сопоставляли с оценками линейной модели без случайного эффекта. Результаты

моделей интерпретировали совместно с данными межгрупповых сравнений, тканеспецифичных профилей накопления и многомерного анализа.

Модель имела вид (2.2):

$$\log(C_{ij}) = \beta_0 + \beta_R \cdot R_i + \beta_T \cdot T_j + \beta_{R\times T} \cdot (R_i \times T_j) + \beta_L \cdot L_i + \beta_A \cdot A_i + u_i + \varepsilon_{ij}, \quad (2.2)$$

где C_{ij} – концентрация металла в j-й ткани i-й рыбы, мг/кг;

R_i – фактор «река» с уровнями «Мёша» и «Шешма»;

T_j – фактор «ткань» с уровнями «жабры», «печень» и «мышцы»;

L_i и A_i – длина и возраст рыбы;

u_i – случайный интерсепт индивидуальной особи (ID_{Fish});

ε_{ij} – остаточная ошибка.

β – коэффициенты фиксированной части линейной смешанной модели.

В фиксированную часть модели включали факторы «река» (Мёша/Шешма) и «ткань», их взаимодействие, а также длину и возраст рыб как количественные ковариаты. Идентификатор рыбы (ID_{Fish}) включали в качестве случайного интерсепта u_i , учитывающего зависимость измерений, выполненных в различных тканях одной особи, и межиндивидуальную вариабельность. В качестве базового уровня факторов принимали р. Мёшу. В качестве зависимой переменной использовали натуральный логарифм концентрации металла; преобразование применяли для уменьшения асимметрии распределений и повышения устойчивости параметрических оценок. Значимость эффектов оценивали тестами типа III (функцию *Anova* пакета *car*).

Для построения моделей переноса металлов из абиотических сред (вода, донные отложения) в ткани рыб применяли регрессию на частичных наименьших квадратах (PLS-регрессию). Предикторами служили концентрации металлов в воде и ДО, зависимыми переменными являлись логарифмированные концентрации металлов в тканях рыб. Число латентных компонент выбирали по минимуму ошибки кросс-валидации *RMSEP* (корень среднеквадратической ошибки прогнозирования). Качество моделей оценивали по коэффициенту детерминации при перекрестной проверке R^2_{CV}, сопоставлению наблюдаемых и расчетных значений, графикам ошибок прогнозирования и анализу структуры остатков. Показатели с $VIP > 1{,}0$ интерпретировали как предикторы с повышенным вкладом в PLS-модель, а не как индивидуально статистически значимые независимые факторы.

Для разработки количественной системы оценки риска загрязнения вод применили логистическую регрессию и дерево решений построенное алгоритмом CART.

Модели обучали на 83 пробах воды: 42 – р. Мёша, 41 – р. Шешма, для которых были

доступны значения всех отобранных в модель показателей и устойчивое отнесение к кластерам, выделенным по результатам PCA и кластерного анализа. Зависимая переменная кодировалась бинарно: 1 = нефтедобывающая территория (воды р. Шешма), 0 = условно фоновые воды (воды р. Мёши). В качестве независимых переменных выбраны три гидрохимических показателя: Cl^-, Mo и Sr, выделенные в предшествующем многомерном анализе как маркеры нефтепромыслового влияния. Для нормализации распределения концентраций применяли логарифмическое преобразование (log_{10}) с последующей стандартизацией методом z-стандартизации. Логистическую регрессию реализовывали в рамках обобщенной линейной модели (GLM) с функцией связи logit;. параметры модели оценены методом максимального правдоподобия (2.3)

$$ln\frac{P}{1-P} = \beta_0 + \beta_1 C_{Cl} + \beta_2 C_{Mo} + \beta_3 C_{Sr}\,. \qquad (2.3)$$

Дерево решений построено алгоритмом CART (параметр сложности cp = 0,01, минимальное число наблюдений в узле *minsplit = 5*). Качество моделей оценено стандартными метриками классификации: точность (Accuracy), чувствительность/полнота (Sensitivity), специфичность (Specificity), точность прогнозов (Precision), F_1-Score, AUC (площадь под ROC-кривой).

Диагностически значимые показатели нефтедобывающего влияния выделяли из полного набора гидрохимических, геохимических и биотических переменных по результатам многомерного статистического анализа и последующего регрессионного моделирования. На этапе предварительного анализа использовали методы ординации и кластеризации для выявления структуры данных и различий между модельной и референтной реками. Для отдельных компонентов экосистемы состав маркерных показателей уточняли с использованием LMM, PLS-регрессии, логистической регрессии, дерева решений и дискриминантного анализа.

2.7 Оценка состояния компонентов водных экосистем

Для **оценки качества воды** использовали УКИЗВ согласно РД52.24.643-2002 [219] и индекс качества воды WQI, рассчитываемый по *Weighted Arithmetic Water Quality Index Method* [238]. Индекс WQI рассчитывали по формуле (2.4). Качество воды ухудшается при увеличении значения WQI.

$$WQI = \sum Q_i \times W_i \Big/ \sum W_i. \qquad (2.4)$$

Шкала оценки качества (Q_i) рассчитывается по формуле (2.5)

$$Q_i = 100[(V_i - V_0)/(S_i - V_0)], \qquad (2.5)$$

где V_i – концентрация i-го параметра в анализируемой воде, мг/л;

V_0 – «идеальное» значение i-го параметра; для большинства показателей принимается равным 0, за исключением pH и растворенного кислорода;

S_i – нормативное значение i-го параметра, мг/л.

Весовой коэффициент (W_i) каждого параметра рассчитывается по формуле (2.6)

$$W_i = K/S_i, \quad (2.6),$$

где К – константа пропорциональности, рассчитываемая по формуле (2.7)

$$K = 1/\sum(1/S_i). \quad (2.7)$$

При **оценке качества ДО**, обусловленного химическими свойствами элементов, применяются 3 основных подхода [354]: 1. Сравнение со стандартом 2. Сравнение с фоном (EF, I_{geo}) 3. Оценка риска развития неблагоприятных эффектов (коэффициент опасности HQ, PLI, PER, суммарный показатель загрязнения Z_c.

Коэффициент обогащения (EF) рассчитывали как отношение нормированной по Fe концентрации элемента в пробе ($(Me/Fe)_{образец}$) к соответствующему фоновому отношению ($(Me/Fe)_{фон}$) по формуле 2.8:

$$EF = \frac{(Me/Fe)_{образец}}{(Me/Fe)_{фон}}. \quad (2.8)$$

При расчете EF в качестве нормирующих элементов используются металлы естественного происхождения (Al, Fe и др), что позволяет минимизировать изменчивость, обусловленную гранулометрическим составом, географическим положением.

В качестве фона использовали значения тяжелых элементов в ДО, определенные по нижнему квартилю. Используемая градация представлена в таблице 2.4. Если EF > 1,5, то наблюдается антропогенное влияние [354]. При значениях от 0,5 до 1,5 можно предположить, что содержание элемента преимущественно обусловлено литогенными источниками, т.е. имеет естественное происхождение [355].

Для оценки **индекса геоаккумуляции** (I_{geo}) используется формула (2.9), предложенную Мюллером [354, 356].

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1{,}5B_n}\right), \quad (2.9)$$

где C_n – измеренная концентрация металла (n), мг/кг;

B_n – фоновая концентрация того же металла, мг/кг;

1,5 – поправочный коэффициент используется для коррекции литогенного эффекта.

Мюллер выделяет 7 классов от 0 до 6 класса (таблица 2.4).

В качестве фоновых концентраций металлов использовали значения геохимического фона предложенные в СТО 52 08 31 [357], для As – значение, установленное в стандартном образце.

Оценка побочных биологических эффектов основывалась на «концентрации эффекта» по **коэффициенту опасности** (HQ) рассчитываемому по формуле (2.10) [354], а также по показателю потенциального экологического риска, описанного ниже.

$$HQ = \frac{SCC}{SQG}, \qquad (2.10)$$

где SCC – содержание металла в ДО, мг/кг;

SQG – предельно допустимый уровень, устанавливаемый на уровне 10 процентилей, мг/кг

SQG для ряда металлов: As = 8,2, Cd = 1,2, Cr = 81; Cu = 34; Ni = 20,9; Pb = 46,7, Zn = 150, Hg = 0,15 мг/кг взят из Long [358]. Шкала интерпретации неканцерогенных эффектов включает четыре класса (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Градации геохимических индексов и показателей риска

Показатель, значение показателя		Расшифровка	Показатель, значение показателя		Расшифровка
Коэффициент обогащения EF	Степень обогащения		Индекс геоаккумуляции I_{geo}	Класс	
	EF< 2	незначительная		$I_{geo} \leq 0$	незагрязненные
	2 ≤ EF< 5	умеренная		0<I_{geo}<1	переходный: от незагрязненных до умеренно загрязненных
	5≤EF< 20	значительная		1<I_{geo}<2	умеренно загрязненные
	20≤EF<40	очень высокая		2<I_{geo}< 3	переходный: от умеренно до сильно загрязненных
	EF > 40	экстремальная		3<I_{geo}<4	сильно загрязненные
				4<I_{geo}<5	переходный: от сильно загрязненных до чрезмерно загрязненных
				I_{geo}>5	чрезмерно загрязненные
Потенциальный экологический риск PER	Уровень риска		Коэффициент опасности (HQ)	Уровень риска	
	<150	низкий		HQ < 0,1	минимальный, эффекты не наблюдаются
	150 – 300	умеренный		0,1<HQ<1	низкий
	300 – 600	высокий		1<HQ< 10	средний, отмечаются побочные эффекты
	>600	серьезный		HQ >10	высокий

Для оценки качества ДО используется также **интегральный индекс антропогенной нагрузки (PLI)** предложенный Thomilson в модернизации Paramasivam [85], рассчитываемый для шести металлов (Cu, Cd, Cr, Ni, Pb и Zn) по формуле 2.11:

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \ldots \times CF_n)^{1/n}, \quad (2.11)$$

где CF_n – коэффициент загрязнения – отношение содержания каждого металла в исследуемой пробе к его фоновому содержанию.

Данный показатель рассчитывается по формуле (2.12), предложенной Hakanson (1980) [355]

$$CF_n = \frac{C_{sample}}{C_{background}}, \quad (2.12)$$

Оценка загрязнения включает в себя 2 класса: PLI >1 – загрязнение существует; PLI < 1 – загрязнения нет. Загрязнение по отдельным металлам оценивается по классификации: CF < 1 – низкий уровень загрязнения; 1 < CF < 3 – умеренное загрязнение; 3 < CF < 6 – значительное загрязнение; CF > 6 – очень сильное загрязнение.

Индекс потенциального экологического риска (PER) [359] позволяет оценить степень загрязнения тяжелыми металлами ДО. Он отражает чувствительность биоты к токсическим веществам и характеризует совокупный отклик биоты на общее загрязнение. Классификация PER представлена в таблице 2.4. Для расчета использовали показатели, представленные в формуле 2.13:

$$C_f^i = \frac{C^i}{C_n^i} \rightarrow C_d = \sum C_f^i \rightarrow E_r^i = T_r^i \times C_f^i \rightarrow PER = \sum E_r^i, \quad (2.13)$$

где C^i – содержание элемента в образце, мг/кг;

C_n^i – фоновое содержание металла, мг/кг;

C_d – степень загрязнения одним элементом;

E_r^i – потенциал экологического риска от одного элемента;

T_r^i – индекс биологической токсичности и составляет для отдельных элементов $T_r^{Zn} = 1$; $T_r^{Cr} = 2$; $T_r^{Cu} = T_r^{Ni} = T_r^{Pb}$=5; $T_r^{As} = 10$; $T_r^{Cd} = 30$ [124].

Суммарный показатель загрязнения (Z_c) [360], отражающий аддитивное превышение фонового уровня группой ассоциирующихся элементов, характеризует уровень техногенного загрязнения ДО и рассчитывается по формуле 2.14:

$$Z_c = \sum K_c - (n-1), \quad (2.14)$$

где $К_с$ – коэффициент концентрации, рассчитываемый как отношение фактической концентрации элемента к его фоновому содержанию;

n – количество элементов.

Совокупность химических элементов, упорядоченная по значениям $К_с$ образует формулу техногенной геохимической аномалии. Средняя интенсивность полиэлементной геохимической аномалии выражается в виде коэффициента среднего накопления химических элементов (R_x) (2.15).

$$R_x = \frac{\sum K_c}{n}. \quad (2.15)$$

Индекс загрязнения металлами (MPI), показывающий накопление металлов в жизненно важных органах, рассчитывается по уравнению (2.16) [196]:

$$MPI = (Cf_1 \times Cf_2 \times \dots \times Cf_n)^{1/n}. \quad (2.16)$$

Коэффициент биоаккумуляции (BAF) рассчитывали по уравнению (2.17):

$$BAF = \frac{C_f}{C_w}, \quad (2.17)$$

где C_f – концентрация металлов в рыбе, мг/кг;

C_w – концентрация металлов в воде, мг/л.

Уровень неканцерогеного риска был рассчитан с использованием коэффициента опасности для оценки неканцерогенного риска (THQ) по формуле [361]:

$$THQ = (M_c \cdot IR \cdot 10^{-3} \cdot EF \cdot ED) \cdot (R_f D \cdot BW \cdot AT_n)^{-1}, \quad (2.18),$$

где EF – частота воздействия, 365 дней/год;

ED – продолжительность воздействия, 30 лет;

RfD – референтная доза отдельного металла, мг/кг сут (таблица 2.5);

AT_n – время усреднения неканцерогенов, 365 дней/год · ED;

BW – средняя масса тела, 70 кг [362].

Таблица 2.5 – Референтные дозы элементов, мг/кг сут

Элемент	RfD	Элемент	RfD
As	0,0003	Ni	0,05
Cd	0,001	Zn	0,3
Cr	0,003	Pb	0,011
Cu	0,04	Sr	0,6
Fe	0,7	V	0,005
Mn	0,14	Ba	0,2

Для оценки суммарного неканцерогенного риска для здоровья рассчитывали индекс опасности (HI) как сумму значений THQ (2.19):

$$HI = \sum THQ_i. \qquad (2.19)$$

Для интегральной оценки состояния речных экосистем использовался индекс качества речных экосистем РИК, построенный в соответствии с принципом *WoE*. Индекс объединял нормированные субиндексы состояния поверхностных вод, загрязнения ДО и накопления приоритетных элементов в двустворчатых моллюсках; весовые коэффициенты субиндексов определяли на основе результатов анализа главных компонент. Ихтиологические показатели, не имеющие пространственной привязки к отдельным створам, учитывались на уровне речного объекта посредством корректирующего коэффициента K_F. Подробный алгоритм разработки субиндексов, обоснование состава маркеров, вычисление весовых коэффициентов и результаты апробации РИК приведены в разделе 3.5.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Поверхностные воды

3.1.1 Химический состав и загрязнение вод

По результатам наблюдений pH обеих рек находится в пределах 7,9-8,5, что соответствует слабощелочной реакции воды. Значения минерализации также находятся в сходном диапазоне и изменяются от 575 до 865 мг/л (таблица 3.1). К устью концентрации большинства определяемых показателей возрастают, что указывает на аккумуляцию загрязняющих веществ в продольном профиле реки. Содержание Cl^- в воде реки Мёши статистически значимо (по критерию Манна-Уитни, $p < 0,05$) возрастает вниз по течению с 11 до 17 мг/л. Устьевая часть подвержена влиянию Куйбышевского водохранилища, что обусловливает изменение содержания хлоридов и сульфатов, концентрации которых превышают ПДК как в среднем, так и в нижнем течении [363,364]. Доля проб с превышением ПДК составляет 64,8 % в р. Мёше и 62,4 % в р. Шешме. Содержание NO_3^- по течению обеих рек изменяется примерно одинаково – увеличивается в 2,4 раза по сравнению с верховьем, при этом кратность превышения ПДК незначительна. Эта закономерность может быть обусловлена процессами денитрификации, ассимиляции водной биотой и разбавлением и может быть использована для нормирования – отсутствие снижения содержания других показателей может указывать на их поступление из промежуточных источников. В абсолютных величинах в р. Шешме содержание NO_3^- выше, но ниже содержание нитритов и ионов аммония по сравнению с р. Мёшей, что свидетельствует о возможной активизации процессов нитрификации. Содержание Cl^- в реке Шешме нарастает от 52,5 до 80,6 мг/л, что превышает аналогичный показатель в р. Мёше примерно в 5,5 раза и согласуется с влиянием нефтедобывающей деятельности и возможным вкладом высокоминерализованных промысловых вод в речной сток. Вода в р. Шешме также характеризуется содержанием взвешенных веществ, в 6 раз превышающим соответствующее значение в р. Мёше [325]. Число показателей с превышением ПДК в р. Шешме по течению реки остается постоянным. Это отличает р. Шешму от р. Мёши и указывает на хроническое диффузное поступление загрязняющих веществ, потенциально связанное с нефтедобывающей деятельностью и сельскохозяйственным освоением водосбора. Значимые отличия ($p < 0,05$ по критерию Манна-Уитни) между реками отмечены по содержанию гидрокарбонат- и NO_3^-, сухого остатка, минерализации, Cl^-, СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества), ХПК (химическое потребление кислорода) и ВВ, которые статистически значимо выше в р. Шешме; а также по содержанию ионов аммония и нитрит-ионов в р. Мёше.

Таблица 3.1 – Химический состав поверхностных вод, мг/л [325,365]

Показатель	$ПДК_{рх}$[1]	р. Шешма	р. Мёша
Взвешенные вещества	–	**121 ± 18,24[2]** **164**	**20,9 ± 1,97** **12,1**
Сухой остаток	–	**605 ± 16,8** **622**	**538 ± 21,7** **534**
Минерализация	–	**758 ± 23,4** **772**	**616 ± 24,7** **670**
Гидрокарбонат-ион	–	**364 ± 12,4** **370**	**278 ± 10,6** **301**
Ионы аммония	0,5	**0,15 ± 0,03** **0,03**	**0,14 ± 0,02** **0,09**
Нитрат-ион	40	**8,77 ± 0,69** **9,10**	**5,64 ± 0,32** **5,58**
Нитрит-ион	0,08	**0,06 ± 0,009** **0,04**	**0,08 ± 0,008** **0,06**
Хлориды	300	**63,5 ± 2,51** **68,8**	**11,3 ± 0,36** **11,0**
Сульфат-ион	100	135 ± 9,01 129	144 ± 6,84 131
Фосфат-ионы	0,15	0,09 ± 0,01 0,10	0,05 ± 0,007 0,03
Нефтепродукты	0,05	0,04 ± 0,005 0,02	0,03 ± 0,003 0,02
$БПК_5$	2,1	1,38 ± 0,18 1,39	1,37 ± 0,07 1,22
СПАВ	0,1	**0,01 ± 0,002** **0,01**	**0,003 ± 0,0005** **нпо**
ХПК	–	**19,2 ± 1,91** **19,2**	**13,2 ± 0,67** **11,8**

Примечание: данные представлены в виде M±m/Me, где M – среднее арифметическое, m – ошибка среднего арифметического (стандартная ошибка), Me – медиана. [1]предельно допустимая концентрация в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (ПДКрх); [2] жирным выделены статистически значимо различающиеся показатели ($p < 0,05$)

Содержание НП не превышало установленный норматив в воде обеих рек (0,04 ± 0,005 мг/л в р. Шешме и 0,03 ± 0,003 мг/л в р. Мёше) [325], что не позволяет выявить выраженное влияние объектов нефтедобычи в местах отбора проб. При этом факт присутствия НП в обеих реках указывает на фоновый характер загрязнения, связанный, вероятнее всего, с диффузным поверхностным стоком с территории водосбора. В таких условиях НП перестают быть надежными индикаторами влияния нефтяной отрасли и должны рассматриваться как один из показателей общей антропогенной нагрузки в бассейне.

Наиболее распространенные ароматические углеводороды, хорошо растворяющиеся в воде – бензол и его гомологи (толуол и ксилол) [58] могут выступать косвенным индикатором антропогенного загрязнения поверхностных вод. В р. Шешме в отобранных пробах воды

отмечено превышение нормативов по содержанию м-ксилола (до 2 ПДК), концентрация бензола составляла 0,85 ПДК (таблица 3.2). В 67 % отобранных проб воды в р. Шешме и ее притоках зафиксированы концентрации фенола близкие к ПДК, в среднем его содержание составило 0,001 ± 0,0001 мг/л, что ниже суммарного содержания фенола в низовье р. Мёши [363].

Таблица 3.2 – Ароматические углеводороды в р. Шешме, мг/л

Показатель	Содержание	Показатель	Содержание
Бензол	0,18 ± 0,04	о-ксилол / м-ксилол	0,02 ± 0,001 / 0,03 ± 0,01
Толуол	0,07 ± 0,01	фенол	0,001 ± 0,0001

Примечание: данные представлены в виде M±m

Сравнение элементного состава воды исследуемых рек показало, что статистически значимые различия между реками установлены по ряду элементов: в р. Мёше статистически значимо выше содержание Mn; тогда как в р. Шешме – содержание Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Sr, Zn и Pb [363]. Наибольшая кратность превышения ПДК установлена для растворенных в воде р. Шешмы форм Cu и Mn: от 3 до 8 ПДК. Mn – единственный показатель в р. Шешме с четко выраженным монотонным увеличением по течению реки, что может быть связано с выщелачиванием элемента из донных отложений или с притоком содержащих Mn грунтовых вод. При этом среднее содержание Mn в р. Мёше превышает содержание в р. Шешме в 1,8 раза (рисунок 3.1) [325].

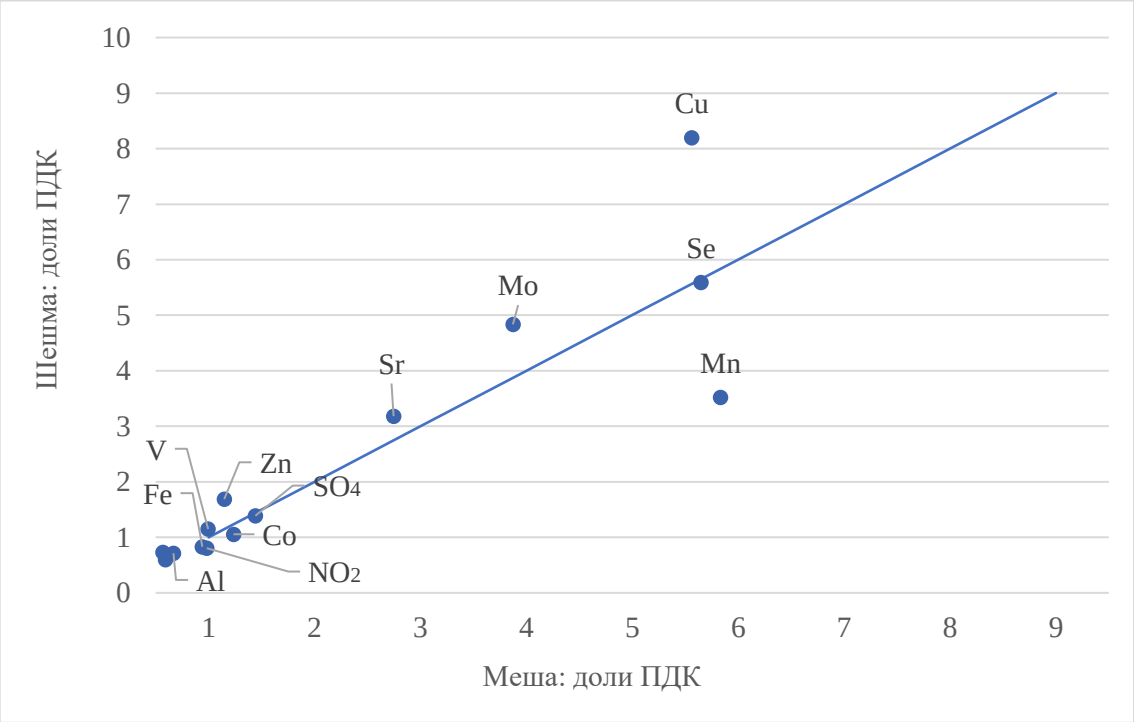


Рисунок 3.1 – Кратность превышения ПДК [325]

В р. Шешме, напротив, кратность превышения ПДК по Cu в среднем в 1,5 раза выше, чем в р. Мёше [325]. В свою очередь, если рассматривать изменение Cu по течению реки, то кратность роста концентрации от верховья к нижнему течению (1,4-кратное → 3,1-кратное → 16,5-кратное превышение ПДК) составляет 11,8 раза. Для р. Шешмы также свойственно высокое содержание Cu, однако выраженный тренд не выявлен, что может свидетельствовать о том, что источники поступления принципиально различны по природе: в р. Мёше это может быть связано с локальным источником, у р. Шешмы – диффузный. Содержание Se в обеих реках превышает ПДК в среднем примерно в 5 раз [325].

В верховьях р. Шешмы источником Al предположительно является геохимическое выщелачивание из глинисто-алюмосиликатных пород, так как отмечается постепенное снижение его содержания к устьевой части. В р. Мёше, напротив, явный тренд не выявлен и содержание относительно стабильно по течению реки.

Cd и Pb формируют геохимическую ассоциацию, характерную для р. Шешмы, предположительно связанную с нефтедобывающей деятельностью. Так среднее содержание Cd в 75 раз выше в р. Шешме – 1,29 мкг/л против 0,017 мкг/л в р. Мёше (таблица 3.3) [325].

Таблица 3.3 – Содержание элементов в воде, мкг/л [325]

Элемент	$ПДК_{рх}$	р. Шешма	р. Мёша
1	2	3	4
Al	40	52,9 ± 11,4 29,1	26,7 ± 1,89 23,4
As	50	9,63 ± 1,33 4,34	11,4 ± 1,79 6,82
Ba	740	**68,2 ± 0,47[1]** **67,8**	**54,6 ± 0,75** **54,9**
Cd	5	**1,29 ± 0,30** **0**	**0,017 ± 0,008** **0**
Co	10	8,33 ± 1,20 0,05	12,4 ± 1,45 17,1
Cr	70	**0,80 ± 0,15** **0,45**	**0,70 ± 0,22** **0**
Cu	1	**6,83 ± 0,90** **3,20**	**5,56 ± 0,91** **1,50**
Fe	100	77,9 ± 5,19 75,8	94,1 ± 16,6 41,8
Mn	10	**33,1 ± 2,29** **26,9**	**58,3 ± 3,66** **54,0**
Mo	1	**4,84 ± 0,09** **4,91**	**3,87 ± 0,15** **3,76**
Ni	10	4,89 ± 0,78 0,30	5,92 ± 1,04 0

Продолжение таблицы 3.3

1	2	3	4
Pb	6	**6,11 ± 1,19** **0**	**0,34 ± 0,11** **0**
P	–	11,31 ± 4,23 0	15,09 ± 4,24 2,55
Se	2	11,2 ± 0,25 11,4	11,3 ± 0,27 11,3
Sr	400	**1272 ± 27,5** **1267**	**1098 ± 69,8** **1032**
V	1	1,15 ± 0,04 1,15	1,00 ± 0,05 0,98
Zn	10	**14,1 ± 1,47** **10,3**	**11,5 ± 1,54** **1,42**

Примечание: данные представлены в виде M±m/Me, жирным выделены статистически значимо различающиеся показатели (p < 0,05)

При множественных межречных сравнениях гидрохимических показателей *p*-значения корректировали методом Бенджамини-Хохберга для контроля доли ложных обнаружений. После коррекции статистически значимыми оставались различия по ключевым показателям нефтепромыслового воздействия, включая Cl^-, Mo, Sr, Cd и Pb.

3.1.2 Многомерный анализ различий гидрохимического состава

По результатам многофакторного анализа PERMANOVA, включающего факторы «хозяйственная деятельность в бассейне реки» и «сезон», гидрохимический состав исследуемых водотоков статистически значимо различается как между сезонами (F = 10,25; p = 0,001), так и между реками (F = 15,34; p = 0,001). Сезонность объясняет 11,0 % общей вариабельности гидрохимических показателей, а тип хозяйственного освоения водосбора – 5,5 %, тогда как остаточная вариация составляет 81,3 % (таблица 3.4) [325].

Таблица 3.4 – Результаты анализа PERMANOVA [325]

Источник вариации	R^2	Статистическая значимость	Интерпретация
Сезон	11,0 %	p < 0,001	основной фактор: сезонная изменчивость гидрохимического состава
Реки Мёша / Шешма	5,5 %	p < 0,001	вторичный фактор: различие в типе хозяйственной деятельности в водосборе
Остаточная вариация	81,3 %	–	неучтенные факторы

Ограниченный суммарный вклад факторов указывает на существенное влияние неучтенных источников вариации: гидрохимический режим природных водотоков определяется совокупностью трудно учитываемых факторов, включая диффузный поверхностный сток, аэрогенный привнос загрязняющих веществ и климатическую изменчивость.

Дополнительная оценка однородности многомерных дисперсий выявила статистически значимые различия внутригрупповой гидрохимической вариабельности между речными системами и сезонами. В связи с этим результаты PERMANOVA интерпретировали совместно с данными ординации и непараметрических межгрупповых сравнений, учитывая, что выявленная многомерная дифференциация гидрохимического состава может быть обусловлена как различиями групповых профилей, так и неодинаковой внутригрупповой вариабельностью.

В использованном сравнительном дизайне группы были определены до проведения статистического анализа: р. Шешма рассматривалась как водоток с документированным нефтепромысловым воздействием, а р. Мёша – как сопоставимый референтный водоток, расположенный вне зоны нефтедобычи. Поэтому результаты PERMANOVA подтверждают статистическую значимость межречных различий гидрохимического состава при различном характере хозяйственного освоения бассейнов.

Визуализация методами NMDS и PcoA согласуется с выявленной многомерной дифференциацией: пробы двух рек занимают различные области ординационного пространства при ограниченном перекрытии (рисунок 3.2).

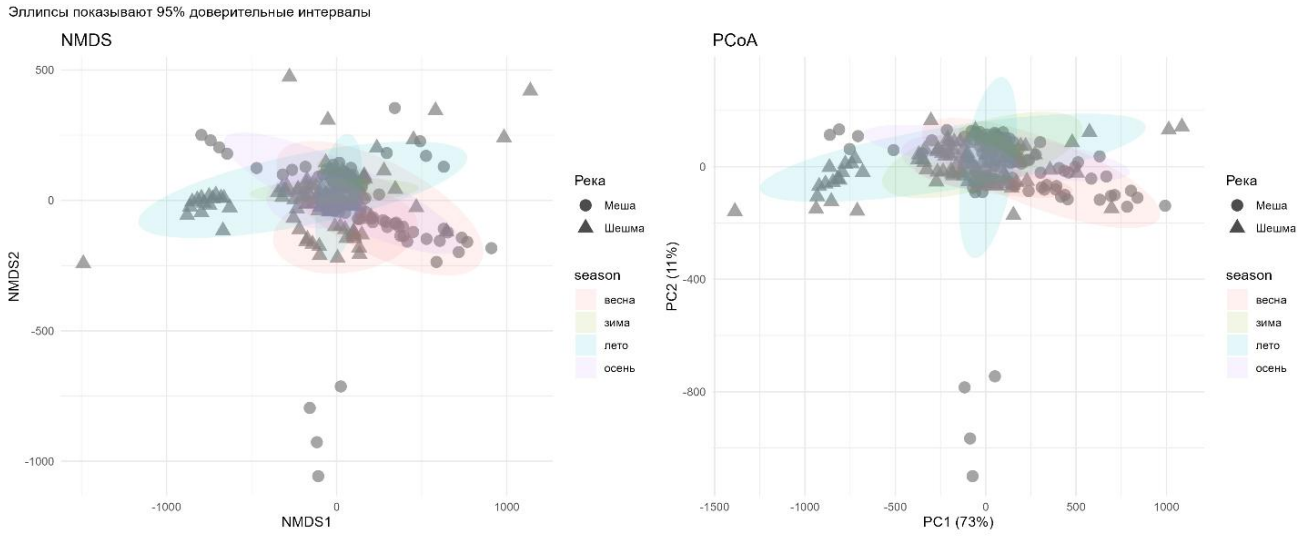


Рисунок 3.2 – Результаты ординации методами nMDS (неметрическое многомерное шкалирование) и PcoA (анализ главных координат) [325]

Для уточнения межречных различий выполнен попарный анализ PERMANOVA для пары рек Мёша и Шешма, который также выявил статистически значимые различия гидрохимического состава ($F_{1.220}$ = 19,04; R^2 = 0,077; p = 0,001) [325]. Это означает, что при прямом сопоставлении двух водотоков фактор принадлежности к реке объясняет около 7,7 % общей вариабельности гидрохимических данных. Невысокое значение R^2 при высокой статистической значимости не противоречат друг другу и характерны для многомерных экологических данных, где статистически значимые межгрупповые различия могут сочетаться с высокой внутригрупповой дисперсией.

На ординационных диаграммах NMDS (рисунок 3.2) пробы р. Мёши образуют компактное облако точек в центральной области пространства, что в пределах рассматриваемой выборки отражает сравнительно меньшую внутригрупповую гидрохимическую вариабельность и согласуется с использованием р. Мёши в качестве реки сравнения [325]. Выборка р. Шешмы, напротив, формирует широкое рассеянное облако с многочисленными выбросами, что может отражать повышенную внутригрупповую вариабельность гидрохимического состава, потенциально связанную с антропогенной нагрузкой.

Сезонность является основным структурирующим фактором, объясняя 11,0 % суммарной вариабельности (F = 10,25; p = 0,001). Сезонная дифференциация выборки более выражена для р. Шешмы. Весенние и осенние пробы тяготеют к центру ординационного пространства; летние смещены в положительном направлении оси PC1/NMDS1 и отличаются максимальными значениями показателей и повышенной вариабельностью; зимние – минимальными концентрациями и низкой межпробной изменчивостью для обоих водотоков [325].

Поскольку сезонный вклад превышает межречные различия, сопоставимое сравнение гидрохимического состава между реками требует синхронного отбора проб в одинаковые сезоны. При статистическом исключении сезонного фактора межречные различия сохраняют высокую значимость, что подтверждает определяющую роль характера антропогенной нагрузки в водосборных бассейнах.

3.1.3 Анализ главных компонент гидрохимических показателей

На рисунке 3.3, представлены результаты PCA, согласно которым пробы двух рек занимают разные области ординационного пространства с ограниченным визуальным перекрытием. Первые две главные компоненты объясняют 54,7 % суммарной вариации гидрохимических показателей. Конфигурация факторных нагрузок переменных указывает на

наличие нескольких взаимосвязанных гидрохимических градиентов, которые могут отражать сочетанное влияние природных и антропогенных факторов [325].

Перед PCA количественные показатели стандартизировали. Неполноту гидрохимической матрицы учитывали методом PCA-импутации; потенциально экстремальные наблюдения оценивали в многомерном пространстве и не исключали автоматически, поскольку они могли отражать реальные проявления антропогенного воздействия.

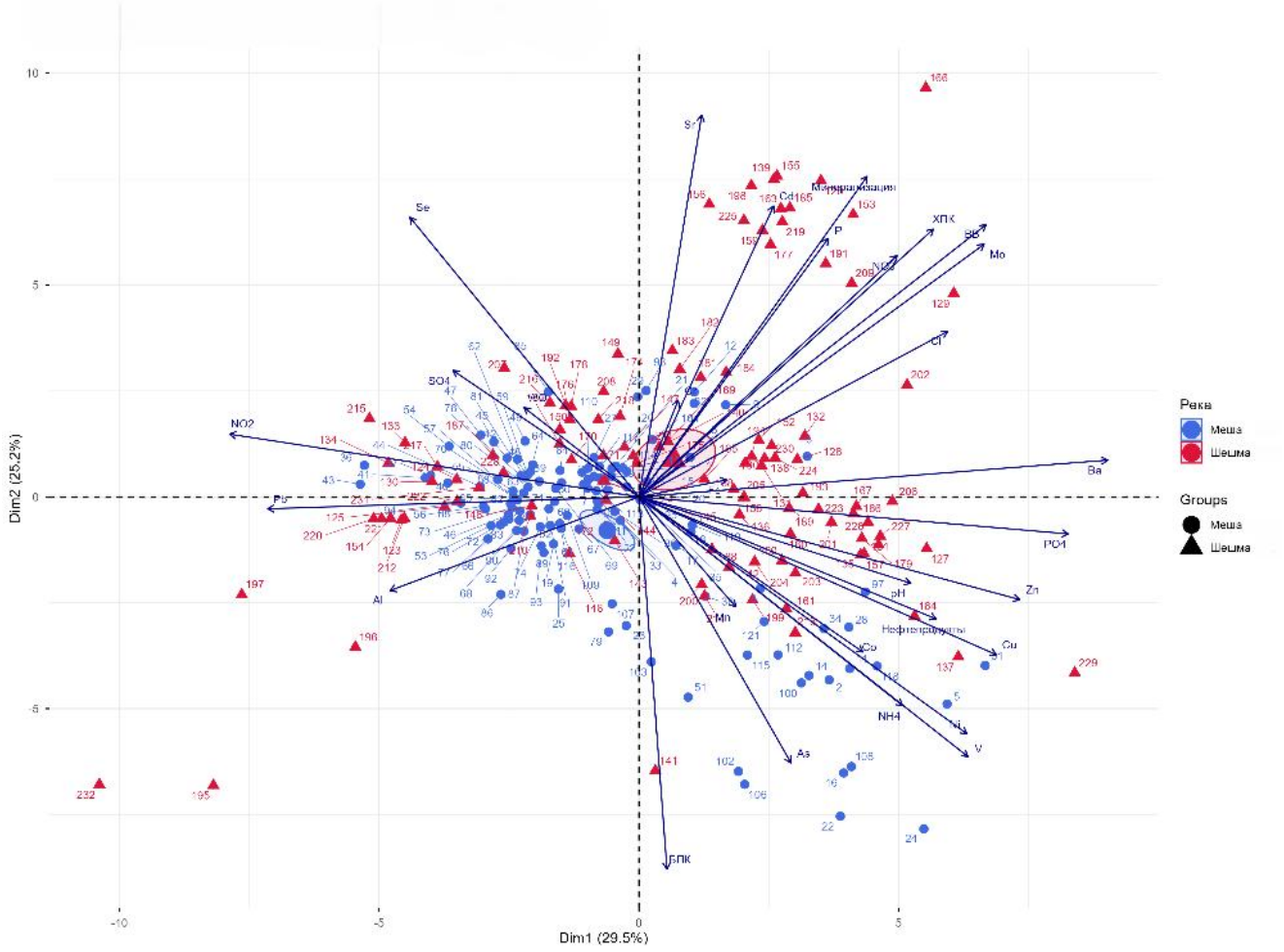


Рисунок 3.3 – Результаты анализа главных компонент (PCA) (пробы р. Шешмы обозначены красными треугольниками, р. Мёши – синими кругами; векторы отображают факторные нагрузки исходных переменных и направление их связи с главными компонентами; выделенные контуром области соответствуют наиболее типичным (модальным) значениям показателей) [325]

Первая главная компонента (PC1), связанная с межречным разделением проб, имеет наибольшие вклады Ba (9,63 %), NO_2^- (7,34 %), Zn (6,36 %), Pb (6,04 %), Cu (5,60 %) и Mo (5,22 %), что позволяет интерпретировать её как ось антропогенной нагрузки. Вторая главная

компонента (PC2) описывает вторичную дифференциацию выборки; наибольший вклад в неё вносят Sr (11,27 %), $БПК_5$ (10,73 %), Se (6,04 %), Cd (6,54 %), ХПК (5,54 %) и As (5,48 %) [325].

Наибольший вклад в PC1 вносит Ba (9,63 %; $\cos^2 = 0{,}853$) – признанный маркер техногенного влияния в районах нефтегазодобычи, широко применяемый в составе буровых растворов в качестве утяжелителя [366,367] и высвобождающийся при микробном окислении углеводородов [368]. Отрицательная нагрузка NO_2^- на оси PC1 (вклад 7,34 %) отражает влияние сельскохозяйственной деятельности, характерной для водосборных бассейнов обоих водотоков. Zn и Pb вносят сопоставимый вклад в PC1 – 6,36 % и 6,04 % соответственно – при высоких коэффициентах качества представления ($\cos^2 = 0{,}563$ и 0,535) [325].

В структуре PC2 выделяются Sr и Cd с вкладами 11,27 % и 6,54 % и высокими значениями $\cos^2$ (0,851 и 0,494 соответственно), свидетельствующими об их хорошей представленности данной компонентой [325].

Гидрохимические профили исследуемых водотоков различаются. Данные по р. Мёше сосредоточены преимущественно в области отрицательных значений обеих осей (Dim1 и Dim2) ординационного пространства (рисунок 3.3), что соответствует более низким концентрациям Ba, Cu, Zn, Pb и в целом меньшей антропогенной нагрузке по сравнению с р. Шешмой. Гидрохимический состав р. Мёши отличается также более низкой межпробной вариабельностью [325].

Несмотря на сопоставимые значения $БПК_5$ в обеих реках (различие не превышает 1 %), медианное значение ХПК в р. Шешме превышает соответствующий показатель р. Мёши в 1,6 раз, что свидетельствует о присутствии органических соединений, резистентных к биохимическому окислению. Вклад ХПК составляет 5,54 % в PC2 и 3,80 % в PC1 при удовлетворительном качестве представления на обеих осях ($\cos^2 = 0{,}418$ и 0,336 соответственно); вклад $БПК_5$ в PC2 составляет 10,73 % ($\cos^2 = 0{,}810$) [325].

3.1.4 Кластерный анализ гидрохимических данных

Для углубленного анализа многомерных данных о качестве воды применялись два метода кластеризации: иерархическая кластеризация (HC) с алгоритмом объединения Ward.D2 (рисунок 3.4) и метод к-средних (*K-means*) (рисунок 3.5). На обоих графиках результаты кластеризации представлены в пространстве первых двух главных компонент – PC1 и PC2, объясняющих 29,5 % и 25,2 % суммарной дисперсии соответственно [325]. Сопоставление результатов двух методов позволяет оценить устойчивость кластерных решений и выявить устойчивые закономерности в структуре данных, которые воспроизводятся независимо от метода. На основании метода Elbow plot было определено, что оптимальное число кластеров составило три [325].



Рисунок 3.4 – Иерархическая кластеризация методом Ward.D2 (HC) (точки данных различаются по цвету и форме символа в соответствии с принадлежностью к реке и выделенному кластеру; границы кластеров обозначены контурными линиями) [325]

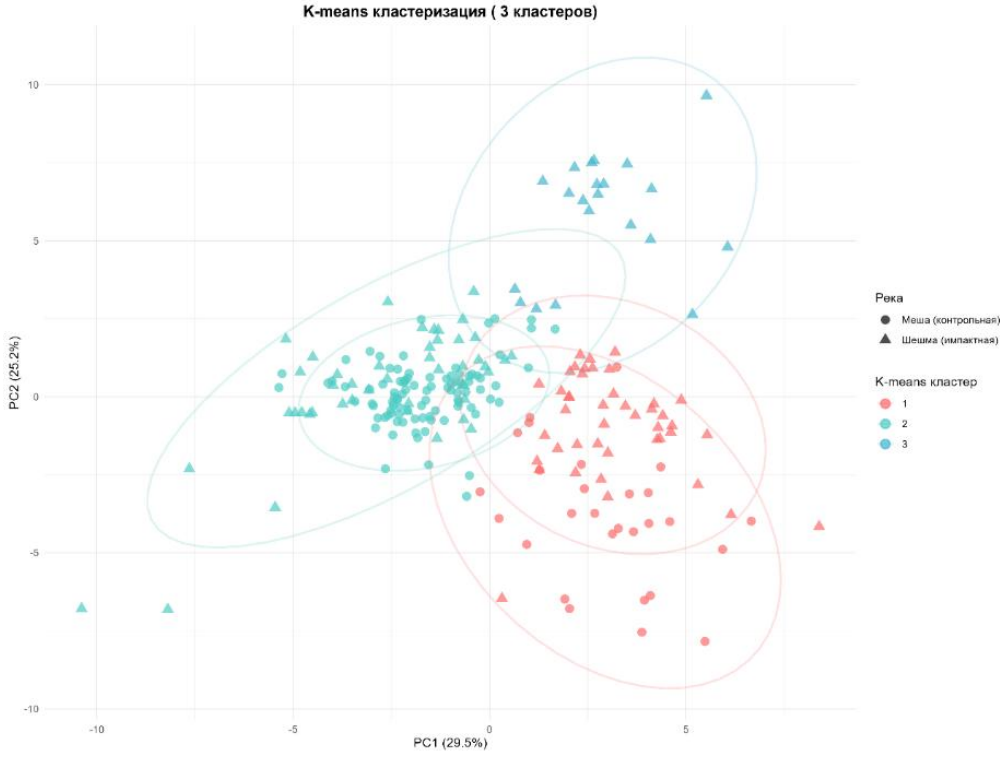


Рисунок 3.5 – Кластеризация методом K-средних с тремя кластерами (точки данных дифференцированы по цвету и форме символа в соответствии с принадлежностью к реке и выделенному кластеру; границы кластеров обозначены контурными линиями) [325]

Иерархическая кластеризация и метод k-средних согласованно выявили сходную трехуровневую экологически интерпретируемую типологию проб, отражающую переход от фоновых к наиболее измененным гидрохимическим условиям (рисунок 3.6). Согласованность методов оценивалась посредством матрицы согласованности кластерных решений. Наибольшее совпадение зафиксировано для кластера 3: оба метода отнесли 16 из 16 проб к одному и тому же кластеру. Метод HC выделил отдельную группу проб с экстремальными значениями показателей в самостоятельный кластер. По результатам PCA указанные пробы характеризуются повышенными значениями ряда гидрохимических показателей. Вместе с тем метод k-средних дополнительно включил в этот кластер 5 проб из кластера HC-1, что указывает на различия в распределении проб между кластерными решениями [325].

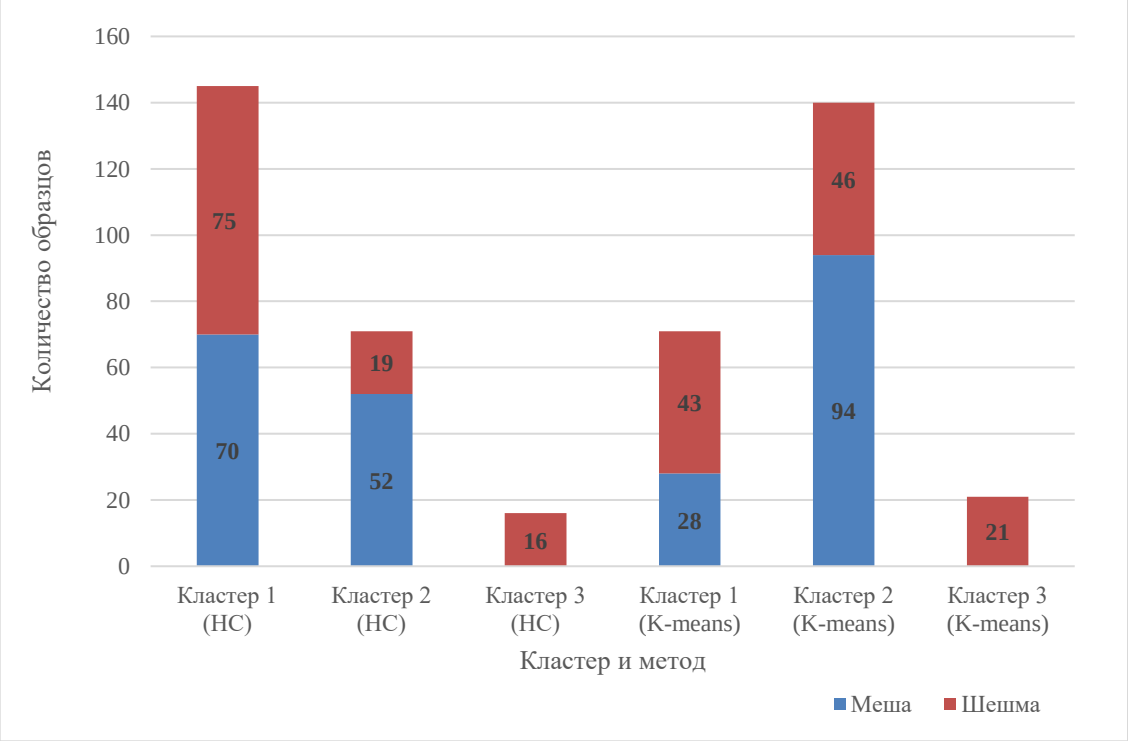


Рисунок 3.6 – Сравнение результатов методами K-средних и иерархической кластеризации (HC)

Проведенный кластерный анализ позволяет выделить три уровня загрязнения: условно чистые воды (~71 проба), воды со средним уровнем загрязнения (~140 проб) и высокозагрязненные воды (~16 проб). Расхождение между HC-2 и k-means-1 составило 69 проб и может быть связано с размытостью границы между условно чистыми и умеренно загрязненными водами [325].

Первый кластер объединяет пробы со средним уровнем загрязнения и представлен преимущественно данными р. Шешмы. Второй кластер формируется главным образом пробами р. Мёши с незначительной долей проб из менее загрязненных участков р. Шешмы. Третий

кластер включает только пробы р. Шешмы и характеризуется высоким уровнем ряда гидрохимических показателей. Отсутствие в третьем кластере проб р. Мёши согласуется с возможным влиянием различий в антропогенной нагрузке бассейнов, не связанной с естественной гидрохимической вариабельностью, что подтверждается значительным удалением соответствующих точек от основного облака в пространстве PCA.

Р. Мёша, несмотря на присутствие диффузного загрязнения, может быть отнесена к категории условно чистых водотоков (до 57 % условно чистых проб) и использована в качестве реки сравнения в настоящем исследовании. Её условную чистоту характеризуют низкие значения интегральных показателей – ХПК, СПАВ, взвешенных веществ, а также пониженные концентрации Cd, As и Sr. В пространстве PCA данные р. Мёши образуют компактное облако, отражающее сравнительно стабильный гидрохимический состав с низкой внутригрупповой вариабельностью [325].

В р. Шешме лишь 17 % проб соответствуют критериям условно чистых вод; высокая вариабельность состава обусловлена интенсивной антропогенной нагрузкой. Формирование третьего кластера определяется концентрациями Ba ($\cos^2 = 0{,}853$), Sr ($\cos^2 = 0{,}851$), значениями $БПК_5$ ($\cos^2 = 0{,}810$), а также содержанием Zn ($\cos^2 = 0{,}563$), Pb ($\cos^2 = 0{,}535$) и минерализацией ($\cos^2 = 0{,}600$) [325].

Качество кластерных решений оценивали с помощью четырех независимых показателей: *Silhouette Score*, индекса Дэвиса-Болдина, индекса Калински-Харабаша и однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с апостериорным тестом Тьюки. Для иерархической кластеризации средний *Silhouette Score* составил 0,28, индекс Дэвиса-Болдина (DBI) – 0,95, индекс Калински-Харабаша (CH) – 97,9; для *k*-средних эти показатели были несколько лучше (*Silhouette* ≈ 0.46; DBI = 0,81; CH = 158,7), что указывает на более четкое разделение кластеров при *k*-means. Однофакторный ANOVA показал высокозначимые межкластерные различия по всем трем главным компонентам (PC1: $F_{2,229} = 131{,}2$, $p < 0{,}001$; PC2: $F_{2,229} = 92{,}3$, $p < 0{,}001$; PC3: $F_{2,229} = 16{,}6$, $p < 0{,}001$). Тест Тьюки подтвердил попарную значимость различий между всеми тремя кластерами по PC1 и PC3 ($p < 0{,}01$), тогда как по PC2 статистически значимые различия между кластерами 1 и 2 не выявлены ($p = 0{,}38$), что отражает размытый переход от условно чистых к умеренно загрязненным водам [325].

Выделенная трехкластерная структура загрязнения (низкое → среднее → высокое) статистически поддерживается внутренними метриками кластеризации и межкластерными различиями по главным компонентам.

3.1.5 Идентификация маркеров нефтепромыслового загрязнения по результатам многомерного анализа

Антропогенная нагрузка, связанная с нефтедобывающей деятельностью, объясняет лишь 5,5 % суммарной многомерной вариации, однако это сопровождается повышенными концентрациями отдельных компонентов, превышающими соответствующие значения в реке сравнения [325]. Гидрохимические данные р. Мёши статистически однородны (более компактное расположение точек на диаграмме NMDS): вариабельность обусловлена преимущественно сезонными и пространственными факторами, тогда как доминирующую роль в формировании химического состава играют естественные геохимические процессы. Доля условно чистых проб составляет 43 % [325].

Р. Шешма, напротив, характеризуется высокой гидрохимической вариабельностью с выраженной асимметрией распределения в сторону экстремальных значений. Доля высокозагрязненных проб составляет 14,5 %, что свидетельствует о наличии точечных источников загрязнения. Вариабельность состава воды определяется взаимодействием природных процессов водоформирования и антропогенного загрязнения [325].

На основе результатов PCA, кластеризации и непараметрических межречных сравнений с коррекцией Бенджамини-Хохберга из всего набора показателей были отобраны пять индикаторов, наиболее чувствительных к нефтедобывающему влиянию: Cl^-, Cd, Pb, Mo и Sr (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Индикаторы нефтедобывающей деятельности [325]

Показатель	Содержание в воде		Отношение содержания в воде	Интерпретация
	р. Мёша	р. Шешма		
Cl^-, мг/л	11,0	68,8	6,20	высокое содержание в воде, высокие нагрузки по PC2; входит в состав пластовых вод [369]
Cd, мкг/л	0,017	1,29	76,0	высокая концентрация в р. Шешме, высокий вклад в PC1. Входит в состав сырой нефти [370]
Pb, мкг/л	0,35	6,11	17,5	статистически значимое увеличение в нефтяном кластере; входит в состав сырой нефти [370]
Mo, мкг/л	3,76	4,91	1,30	присутствует в пластовых водах; вклад в PC1 = 5,22 % [371,372]
Sr, мкг/л	1032	1267	1,20	входит в состав нефтей и пластовых вод; $\cos^2 = 0{,}85$; асимметрия ≈ 0 [369,373]

Именно эти параметры демонстрируют максимальные межкластерные контрасты между фоновыми, умеренно и сильно загрязненными водами, стабильно формируют вклад в главные компоненты, разделяющие контрольную и референтную реки, и одновременно имеют связь с типичными источниками нефтедобывающего загрязнения (минерализованные пластовые воды и буровые растворы), и могут быть рекомендованы для улучшения действующей системы экологического мониторинга.

В качестве дополнительных маркеров антропогенного влияния целесообразно использовать концентрацию взвешенных веществ, медианное значение которых в р. Шешме превышает соответствующий показатель р. Мёши приблизительно в 14 раз, а также содержание Ba ($\cos^2 = 0{,}853$) – одного из показателей с наибольшим вкладом в PC1. Комплексное применение указанных показателей обеспечивает надежную идентификацию влияния нефтедобывающей деятельности на качество поверхностных вод и позволяет дифференцировать антропогенное загрязнение от геохимического фона [325].

При организации системы мониторинга рекомендуется наряду с оценкой превышения нормативных значений ПДК проводить анализ отклонения показателей от медианы концентраций референсного водотока, принимая за пороговый критерий двух-трехкратное превышение [325].

3.1.6 Модели классификации проб воды по степени нефтепромыслового влияния

В рамках настоящего исследования логистическая регрессия использовалась для классификации проб по принадлежности к двум контрастным речным системам: р. Мёше, рассматриваемой в качестве реки сравнения, и р. Шешме, испытывающей нефтепромысловое влияние. Полученная модель характеризует диагностическую информативность гидрохимических показателей для разграничения исследуемых речных систем.

Разработанная модель бинарной логистической регрессии для классификации проб по градациям «чистая вода» / «загрязненная вода», описываемая уравнением (3.1), продемонстрировала высокую дискриминирующую способность при разграничении речных систем с различным характером хозяйственного освоения (AUC = 0,978; 95 % ДИ (доверительный интервал): 0,96-0,99) [325].

$$\text{P (загрязнение)} = \frac{1}{1+e^{-(\beta_0+\beta_1 Cl+ \beta_2 Mo+\beta_3 Sr)}}, \qquad (3.1)$$

где P – вероятность загрязнения (от 0 до 1). P > 0,5 = «загрязнено»;

$\beta_0 = -10{,}30$, $\beta_1 = 0{,}136$, $\beta_2 = 2{,}095$, $\beta_3 = -0{,}003$ – коэффициенты регрессии, оцененные методом максимального правдоподобия;

logit(P) = ln(P/(1-P)) – логарифм отношения шансов, принимающий значения от -∞ до +∞ и переводящий вероятность в линейный предиктор.

Отбор переменных проводился методом последовательного включения с пятикратной перекрестной валидацией (k=5). Cd исключен из-за переобучения на обучающей выборке ($AUC_обуч$ = 0,98 против $AUC_провер$ = 0,72), Pb – из-за недообучения (низкие β и $p > 0{,}5$). В качестве независимых переменных выбраны три гидрохимических показателя: концентрация Cl^-, Mo и Sr, выбранные по результатам предварительного многомерного анализа.

Логистическая регрессия построена на 83 пробах: 43 пробы р. Мёши и 40 проб р. Шешмы. Модель логистической регрессии (рисунок 3.7) достигла общей точности классификации 93,98 % (78 из 83 проб), чувствительности 95,0 % (38 из 40 загрязненных проб) и специфичности 93,02 % (40 из 42 чистых проб). Приведенные показатели характеризуют классификационное качество модели на анализируемой выборке и используются для сравнительной оценки диагностической информативности гидрохимических маркеров; устойчивость модели дополнительно подтверждена повторной пяти-кратной перекрестной валидацией [325].

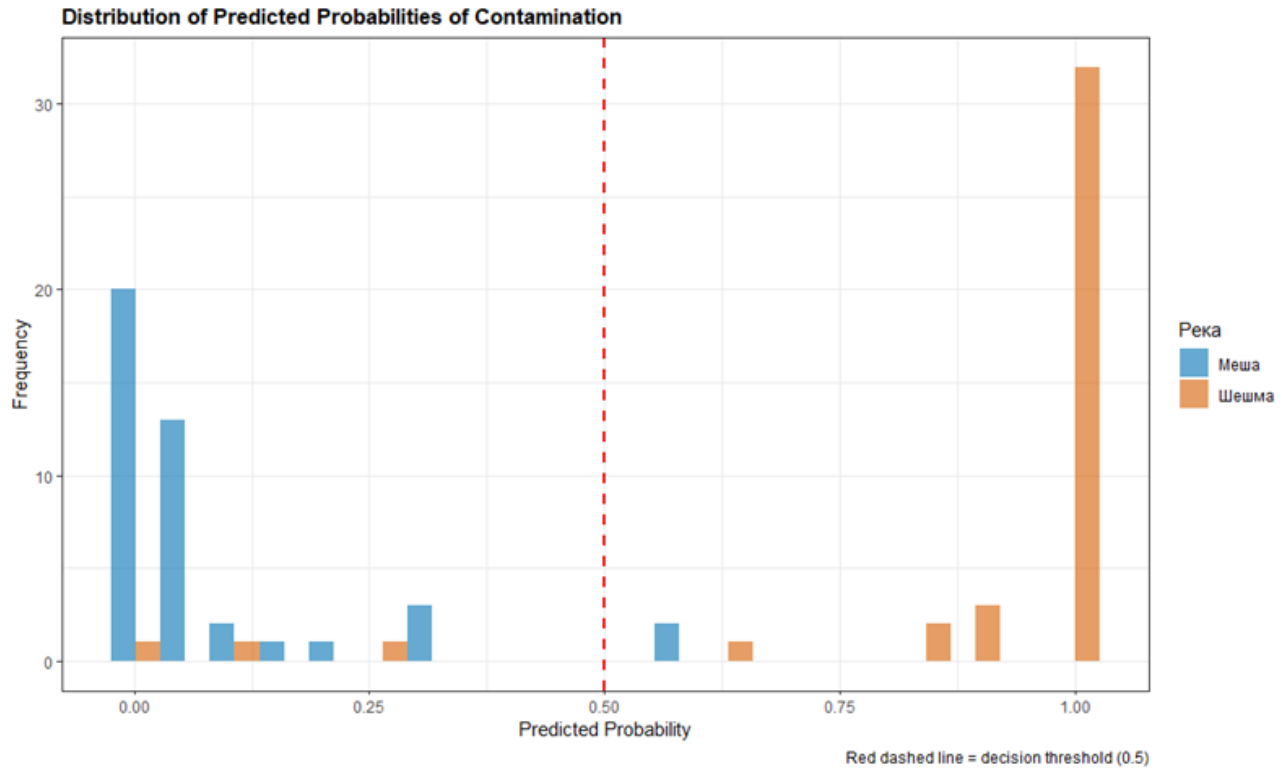


Рисунок 3.7 – Распределение предсказанных вероятностей загрязнения (по оси x отложена предсказанная вероятность P (0 – «чистая», 1 – «загрязненная»); по оси y – частота (число проб); красная пунктирная линия обозначает порог классификации P = 0,5 [325]

Приведенные показатели характеризуют классификационное качество модели на анализируемой выборке и используются для сравнительной оценки диагностической информативности гидрохимических маркеров. Статистически значимыми предикторами загрязнения выступили Cl^- и Mo. Увеличение концентрации хлоридов на 1 мг/л соответствует увеличению логита отношения шансов на 0,136 единицы ($z = 3,59$; $p < 0,0003$), что эквивалентно увеличению шансов загрязнения (OR) на 14,6 % (OR = 1,15; 95 % ДИ: 1,07-1,22). Mo продемонстрировал существенно более выраженный эффект: повышение его концентрации на 1 мкг/л увеличивало шансы загрязнения в 8,12 раза ($\beta = 2,095$; OR = 8,12; 95% ДИ: 1,82-36,32; $z = 2,73$; p = 0,006). Влияние Sr на вероятность загрязнения статистически незначимо ($\beta = -0,0028$; $p = 0,085$) [325].

Дополнительная диагностика логистической модели не выявила существенной мультиколлинеарности предикторов: значения фактора инфляции дисперсии (VIF) для Cl^-, Mo и Sr составили соответственно 1,19, 1,33 и 1,39. Приемлемость калибровки модели подтверждена тестом Хосмера-Лемешоу (χ^2=4,11, число степеней свободы df=6; p=0,662). Внутренняя повторная пятикратная перекрестная валидация показала сохранение высокой классификационной способности модели: общая точность классификации составила 91,6 %, чувствительность – 90,2 %, специфичность – 92,9 %, площадь под ROC-кривой (AUC) – 0,947. Это свидетельствует об устойчивости модели при классификации проб двух исследуемых речных систем.

Для дерева решений использовали 83 пробы: 42 пробы р. Мёши и 41 пробу р. Шешмы. Модель дерева решений показала более высокие классификационные характеристики: общая точность составила 98,80 % (82 из 83 проб), чувствительность – 100 % (41 из 41 загрязненной пробы), специфичность – 97,67 % (41 из 42 чистых проб). Модель правильно классифицировала все загрязненные образцы при единственном ложноположительном результате [325].

Ранговый анализ важности предикторов (*Variable Importance*) выявил ведущую роль хлорид-ионов в задаче классификации загрязнения: их вклад составил 39,54 единицы, что эквивалентно 47,6 % общей информационной значимости модели, далее следуют Mo (14,78; 17,8 %) и Sr (12,94; 15,6 %). Базовое правило разбиения в корневом узле дерева решений формулируется следующим образом: при концентрации $Cl^- < 30,1$ мг/л проба относится к классу «чистая вода» (класс 0, представленный р. Мёша), тогда как при концентрации $Cl^- \geq 30,1$ мг/л – к классу «загрязненная вода» (класс 1, характеризующийся нефтепромысловым влиянием в бассейне р. Шешмы). Указанный порог хорошо согласуется с наблюдениями по р. Мёше, где максимальная зафиксированная концентрация хлоридов составляет 26,9 мг/л. Указанное

значение является результатом калибровки дерева решений на исследованной региональной выборке и не рассматривается в качестве универсального гидрохимического норматива [325].

Доминирующее значение хлоридов как индикатора (важность 39,54 из 67,26) обусловлена их тесной связью с нефтедобывающей деятельностью, относительно консервативным поведением в речных экосистемах (минимальное участие в химических и биологических процессах и, как следствие, высокая сохранность в водной массе), и выраженным межречным контрастом средних концентраций между реками (11,3 ± 0,36 мг/л в р. Мёше и 63,5 ± 2,51 мг/л в р. Шешме), обеспечивающим четкое разделение классов. Mo, занимающий второе место по показателю важности предикторов (14,78) и характеризующийся максимальным отношением шансов (OR = 8,12), выступает дополнительным информативным маркером антропогенного влияния, связанного с нефтедобычей. Sr не продемонстрировал статистически значимого эффекта ($p = 0,085$), однако его включение в модель не снижает её предсказательную способность и может быть полезно для учета геохимического фона [325].

Параметр сложности дерева решений выбирали по минимальной ошибке внутренней десятикратной перекрестной валидации с последующим сокращением дерева (*pruning*). Повторная пятикратная перекрестная валидация прунированного дерева показала высокое качество классификации: общая точность составила 92,8 %, чувствительность – 90,2 %, специфичность – 95,2 %, площадь под ROC-кривой – 0,979. Полученные результаты подтверждают устойчивость классификационного правила в пределах исследуемой выборки.

3.1.7 Оценка качества воды

Для сопоставления оценок качества воды исследованных рек с помощью отечественных и зарубежных интегральных индексов были рассчитаны показатели УКИЗВ [219] и WQI (формула 2.4) [238], которые характеризовали воду р. Мёши и р. Шешмы по УКИЗВ в обеих реках в период с 2008 по 2023 годы по категориям от «загрязненной» до «грязной» (данные мониторинговых наблюдений Министерства экологии и природных ресурсов РТ, фондовые материалы, собственные данные) (таблица 3.6), а по WQI обе реки относятся к категории «хорошее качество» [365,374].

Такая противоречивая оценка качества воды исследованных рек связана с тем, что при сравнении фактического содержания показателя с соответствующим ПДК в условиях высокого геохимического фона, как показано для рек Шешмы и Мёши, приводит к занижению качественных оценок воды. Использование ПДК в качестве единственной точки отсчета не позволяет разграничить естественно повышенные концентрации, связанные с особенностями

подстилающих пород, и техногенные аномалии, сформированные в результате деятельности объектов нефтегазового комплекса.

Таблица 3.6 – Значения УКИЗВ за 2008-2023 гг

Река	Год	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022	2023
р. Мёша	Класс, разряд	3б	4а	4а	3б	4а	4а	3б	3б	3б	3а	3б	3б	3а	4а
	Характеристика качества воды	ОЗ	Г		ОЗ	Г		ОЗ		ОЗ	З	ОЗ	ОЗ	З	Г
р. Шешма	Класс, разряд	3б	4в	4а	4а	3а	2	4а	3а	3б		-	-	3а	3а
	Характеристика качества воды	ОЗ	ОГ	Г		З	СЗ	Г	З	ОЗ		-	-	З	З

ОЗ – очень загрязненная; ОГ – очень грязная; СЗ – слабо загрязненная; Г – грязная, З –загрязненная.

По данным Государственных докладов [308-310] в р. Мёше отмечались среднегодовые превышения ПДК по показателям азотной группы, Cu и ОВ; в реке Шешме – по Mn, Fe, сульфатам, азотной группе и НП (рисунок 3.8). Малые реки, являющиеся притоками р. Шешмы, загрязнены Mn (превышение до 30 ПДК) и Fe (превышение до 10 ПДК).

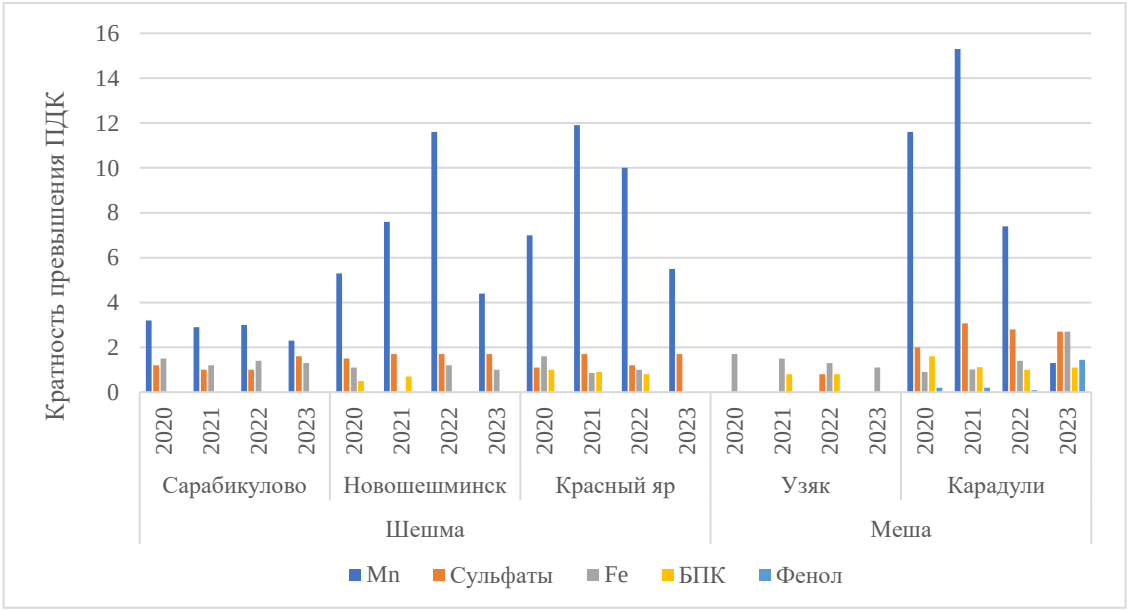


Рисунок 3.8 – Среднегодовое превышение ПДК по показателям в точках наблюдения НПО «Геоцентр РТ»

В 2020-2023 гг. включительно по данным государственных докладов [312,375-377] в р. Мёше наблюдается превышение нормативов по Fe в точке отбора, расположенной в с. Узяк, в

точке отбора в с. Карадули – по Mn, сульфатам, $БПК_5$, Fe и фенолу. На р. Шешме пробы воды отбираются в трех точках отбора – с. Сарабикулово, с. Новошешминск, с. Красный яр. Во всех точках наблюдается превышение нормативов по содержанию Mn и сульфатов [365].

Пространственная неравномерность распределения ЗВ по длине рек Шешма и Мёша, существенные различия в геохимических фонах этих водотоков и гидрохимические признаки нефтепромыслового влияния в воде р. Шешмы, обусловили необходимость разработки нового инструмента интегральной оценки. В качестве такого инструмента предлагается трехступенчатая система диагностики нефтяного загрязнения, сочетающая нормативный, мультимаркерный и вероятностный уровни анализа, описанные выше.

Первая ступень системы предназначена для условий рутинного государственного и производственного мониторинга, предусматривающего определение ограниченного набора показателей в жестких временных и экономических рамках. В качестве единственного скринингового маркера используются Cl^- – наиболее информативный, технологически доступный и наименее затратный в определении показатель индикатор влияния нефтедобывающей деятельности.

Критерием отнесения пробы к классу повышенного нефтепромыслового влияния в рамках сравнения исследуемых речных систем служит пороговое значение концентрации Cl^-, установленное с помощью дерева решений (3.2):

$$\text{Сигнал} = \begin{cases} 1, & C_{Cl} > 30{,}1 \text{ мг/л} \\ 0, & C_{Cl} \leq 30{,}1 \text{ мг/л} \end{cases} \qquad (3.2)$$

Обоснованность данного порога в рамках исследуемой выборки подтверждается эмпирическим распределением концентраций Cl^- в контрольной реке (р. Мёша): наблюдаемый максимум не превышает 26,9 мг/л, тогда как в р. Шешме минимальная концентрация в зоне нефтепромыслового влияния составляет 39,0 мг/л. Следовательно, порог 30,1 мг/л обеспечивает надежное разделение фоновых и проб, ассоциированных с нефтепромысловым влиянием, на первой, скрининговой ступени алгоритма. Данное значение следует интерпретировать как локальный классификационный порог, применимый к исследованной системе водотоков при сопоставимых природно-геохимических условиях. При применении методики в иных бассейнах порог подлежит повторной калибровке. Достижение или превышение регионально калиброванного порога является основанием для перехода ко второй, верификационной ступени алгоритма, включающей определение концентраций Mo и Sr и расчет $ИЗ_В$. Превышение хлоридного порога не является самостоятельным доказательством нефтепромыслового происхождения влияния, а используется как условие углубленной оценки по комплексу маркеров.

На второй ступени рассчитывали взвешенный $ИЗ_В$, основанный на заранее отобранных маркерах, статистическая значимость и информативность которых подтверждены моделями бинарной логистической регрессии и дерева решений (Cl^-,Mo, Sr). $ИЗ_В$ рассчитывается по безразмерной формуле, основанной на отношении «факт/фон» для каждого маркера (3.3). Шкала интерпретации индекса приведена в таблице 3.7.

$$ИЗ_В = w_{Cl} \cdot \frac{Cl}{Cl_{ref}} + w_{Mo} \cdot \frac{Mo}{Mo_{ref}} + w_{Sr} \cdot \frac{Sr}{Sr_{ref}}, \quad (3.3)$$

где Cl, Mo, Sr – фактические концентрации маркеров в пробе;

$Cl_{\text{ref}}, Mo_{\text{ref}}, Sr_{\text{ref}}$ – референсные значения соответствующих показателей, принятые равными медианным концентрациям в контрольной реке (р. Мёша);

w_{Cl}, w_{Mo}, w_{Sr} – нормированные веса, полученные из $\cos^2$ по первой главной компоненте.

Таблица 3.7 – Шкала интерпретации индекса

Значение $ИЗ_в$	Степень влияния	Характеристика
≤ 1,0	фоновые условия	химический профиль воды соответствует или ниже референсного
1,0-1,3	условно фоновые	незначительное отклонение от фона, возможны сезонные флуктуации
1,3-2,0	умеренно повышенное влияние	устойчивое смещение химического состава; требуется мониторинг
> 2,0	выраженное нефтепромысловое влияние	значимая техногенная трансформация; требуется детальная экспертиза

Весовые коэффициенты интегрального индекса определяли по результатам PCA, выполненного на матрице предварительно логарифмически преобразованных и стандартизированных концентраций трех маркеров. Для каждой переменной вычисляются значения cos^2 по PC1, характеризующие долю дисперсии переменной, объясненную данной компонентой (3.4):

$$w_i = \frac{\cos^2_{i,\,\text{PC1}}}{\sum_j \cos^2_{j,\,\text{PC1}}}, \sum_i w_i = 1. \quad (3.4)$$

Нормированные значения w_i представляют собой статистически обоснованные коэффициенты относительного вклада каждого маркера в общий вариационный паттерн, связанный с нефтепромысловым влиянием. Нормированные значения $\cos^2$ (с суммой, равной единице) используются в качестве весовых коэффициентов при агрегировании маркеров в единый индекс, что позволяет избежать произвольного (экспертного) задания весов и делает

методику воспроизводимой при соблюдении одинакового алгоритма обработки и состава данных. По результатам расчетов получены следующие веса: $w_{Cl} = 0{,}277$; $w_{\mathrm{Mo}} = 0{,}368$; $w_{\mathrm{Sr}} = 0{,}355$.

В подстановочном виде формула принимает следующий вид (3.5):

$$\text{ИЗ}_{\text{В}} = 0{,}277 \cdot \frac{\mathrm{C_{Cl}}}{13{,}471} + 0{,}368 \cdot \frac{C_{\mathrm{Mo}}}{3{,}755} + 0{,}355 \cdot \frac{C_{\mathrm{Sr}}}{1032{,}16}. \qquad (3.5)$$

По результатам расчетов для р. Мёша медиана $\text{ИЗ}_{\text{В}}$ составляет 0,97-1,17, тогда как для р. Шешма – 2,24-2,96 с максимальными значениями до 3,13.

Третья ступень предназначена для задач, требующих наиболее строгого доказательного обоснования причинно-следственных связей: производства судебно-экологических экспертиз, обоснования исков о возмещении экологического ущерба, принятия регуляторных решений.

На данном уровне для каждой пробы вычисляется вероятность *P* принадлежности к классу «вода, подвергшаяся влиянию нефтедобычи» по уравнению бинарной логистической регрессии (3.6):

$$P(\text{нефтяное влияние}) = \frac{1}{1+e^{-(\beta_0+\beta_1 C_{\mathrm{Cl}}+\beta_2 C_{\mathrm{Mo}}+\beta_3 C_{\mathrm{Sr}})}}. \qquad (3.6)$$

При пороговом значении $P > 0{,}5$ проба классифицируется как принадлежащая зоне вероятного нефтепромыслового влияния.

B_i – коэффициент регрессии, характеризующий изменение логита отношения шансов при увеличении соответствующего предиктора на одну единицу при фиксированных остальных предикторах (логарифма отношения шансов). Коэффициенты для изучаемой реки равны: $\beta_0 = -10{,}299$, $\beta_1 = 0{,}1359$, $\beta_2 = 2{,}0947$ и $\beta_3 = -0{,}0028$ получены методом максимального правдоподобия (MLE). Для обучения использовались 83 пробы воды – 40 из загрязненной р. Шешмы и 42 из контрольной р. Мёши. Числовые значения β подлежат повторной калибровке для каждой новой речной системы.

$$logit(P) = -10{,}299 + 0{,}1359 \cdot Cl + 2{,}0947 \cdot Mo + -0{,}0028 \cdot Sr. \qquad (3.7)$$

Построенная логистическая модель продемонстрировала высокую дискриминирующую способность: площадь под ROC-кривой $AUC = 0{,}9779$; общая точность классификации – 94,98 %; чувствительность – 95,0 %; специфичность – 93,02 %. Перечисленные характеристики соответствуют высокой дискриминирующей способности на анализируемой выборке и позволяют использовать вычисленную вероятность в качестве количественного критерия как один из элементов доказательной базы при экспертной оценке.

Алгоритм применения трехступенчатой системы

Предложенная система реализуется последовательно в виде следующего алгоритма (рисунок 3.9):

1. Определение концентрации хлоридов в пробе воды стандартными методами, регламентированными нормативными документами. Если $C_{Cl} < 30{,}1$ мг/л, проба в пределах калибровочной области применения модели относится к категории, не требующей перехода ко второй ступени алгоритма. Такая предварительная классификация означает отсутствие оснований для выявления нефтепромыслового влияния по разработанному алгоритму, но не является безусловным доказательством отсутствия нефтепромыслового воздействия; она не исключает проведение расширенного анализа при наличии дополнительных признаков техногенной трансформации или сведений о потенциальном нефтепромысловом воздействии. Например, при наличии сведений о расположении в зоне влияния нефтепромысловой инфраструктуры, признаков смешанного загрязнения, аномалий других гидрохимических показателей или иных данных экологического мониторинга проводится расширенная диагностика с определением концентраций Mo и Sr независимо от значения

2. При $C_{Cl} \geq 30{,}1$ мг/л, то есть при превышении регионально калиброванного скринингового порога для системы рек, а также в случаях применения расширенного диагностического варианта, выполняется дополнительное определение Mo и Sr, после чего рассчитывается $ИЗ_B$ и проводится последующая классификация в соответствии со второй и третьей ступенями алгоритма.

3. При $ИЗ_B > 1{,}3$ инициируется третья ступень: рассчитывается вероятность нефтяного влияния P по логистической модели. При $P > 0{,}5$ пробу документируют как подвергшуюся нефтепромысловому влиянию.

4. По результатам трех ступеней формируется итоговое заключение, в котором фиксируются: значения скринингового триггера, $ИЗ_B$ и вероятности P; степень нефтяного влияния по шкале интерпретации индексов; рекомендации для природоохранных и контрольно-надзорных органов.

Разработанная система не отменяет, а дополняет действующую нормативную методологию. Нормативные индексы $ПАН^б$ (базовый показатель антропогенной нагрузки) и УКИЗВ остаются обязательными для официальной отчетности в органы Росприроднадзора и Росгидромета и обеспечивают сопоставимость данных с общероссийской системой наблюдений. Предлагаемая трехступенчатая система функционирует параллельно, решая специальную задачу – выявление признаков и оценку выраженности нефтепромыслового влияния на водные объекты.

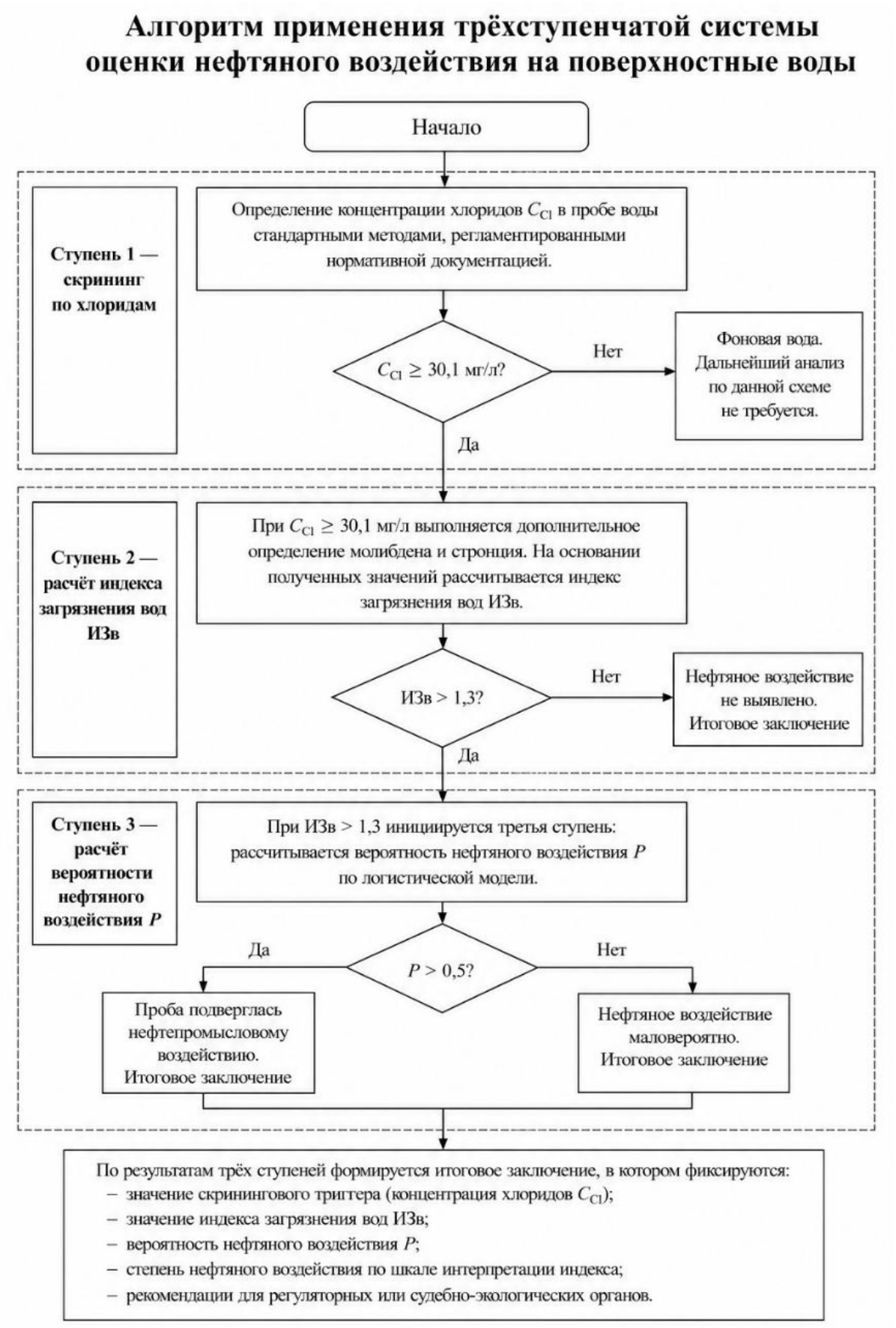


Рисунок 3.9 – Алгоритм применения трехступенчатой системы оценки нефтяного влияния на поверхностные воды

Такое разделение функций позволяет избежать противоречия, возникающего при попытке использовать единый инструмент как для нормативной отчетности, так и для детальной идентификации источников загрязнения.

Совместное применение обоих подходов позволяет получить взаимодополняющую информацию о состоянии водного объекта: нормативной оценки общего качества воды и источнико-ориентированной диагностики нефтепромыслового влияния.

Методологические ограничения: разработанный трехступенчатый алгоритм обладает рядом методологических ограничений. Использование Cl^- в качестве единственного скринингового маркера обусловливает региональную привязку первой ступени и требует перекалибровки порога при иных сочетаниях источников хлоридов и фоновой минерализации. Индекс $ИЗ_В$ и логистическая модель базируются на ограниченном наборе маркеров и выборке 83 проб, а также на допущениях логит-линейности и доминирующей роли нефтепромыслового фактора в вариации Cl^-, Mo и Sr, что диктует необходимость проверки устойчивости параметров на независимых данных.

Последовательная трехступенчатая схема может приводить к накоплению ошибок классификации в пограничных случаях и не предназначена для дифференциации иных типов антропогенного влияния, выходящих за рамки нефтедобывающего загрязнения. Наиболее уязвимыми для последовательной схемы являются ситуации со слабовыраженным нефтепромысловым сигналом, кратковременным поступлением ЗВ, изменением гидрологического режима либо сочетанием нефтедобывающего воздействия с иными антропогенными источниками. В этих условиях концентрация Cl^- может не достигать скринингового порога при наличии изменений содержания других маркеров. Поэтому отрицательный результат первой ступени следует интерпретировать как предварительный при отсутствии дополнительных признаков техногенной трансформации; при их наличии применяется расширенный вариант алгоритма с определением Mo и Sr независимо от концентрации Cl^-.

3.2 Донные отложения

Относительная стабильность качественного состава ДО позволяет использовать их в качестве индикатора длительного антропогенного воздействия. Будучи конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, отложения рек по своему составу отражают как геохимические особенности водосборных территорий, так и влияние антропогенной деятельности в регионе [250].

3.2.1 Фракционный анализ

Сравнение фракционного состава показало, что в ДО обеих рек преобладают пелитовые: 30,3 % в р. Мёше и 24,19 % в р. Шешме и мелкоалевритовые фракции – 35,13 и 29,84 % соответственно, в р. Мёше доля песчанистых фракций выше – 32,0 против 21,4 % в р. Шешме (рисунок 3.10) [378-380]. Доля песчанистой фракции по течению р. Мёши изменяется значительно и в районе наибольшей извилистости реки достигает 70 % [380].

Согласно классификации грунтов по В.П. Курдину с дополнениями по Б.И. Новикова [381] преобладающим типом ДО в обеих рекая является «ил глинистый», составляющий в р. Шешме 53 %, в р. Мёше – 57 %. Для дальнейших расчетов был применен упрощенный подход, при котором ДО относили к пескам при содержании песчаной фракции размером более 50 мкм свыше 50 %. Основная часть донных отложений была отнесена к категории «илы»: 71,4 % в р. Мёше и 78,9 % в р. Шешме [382].

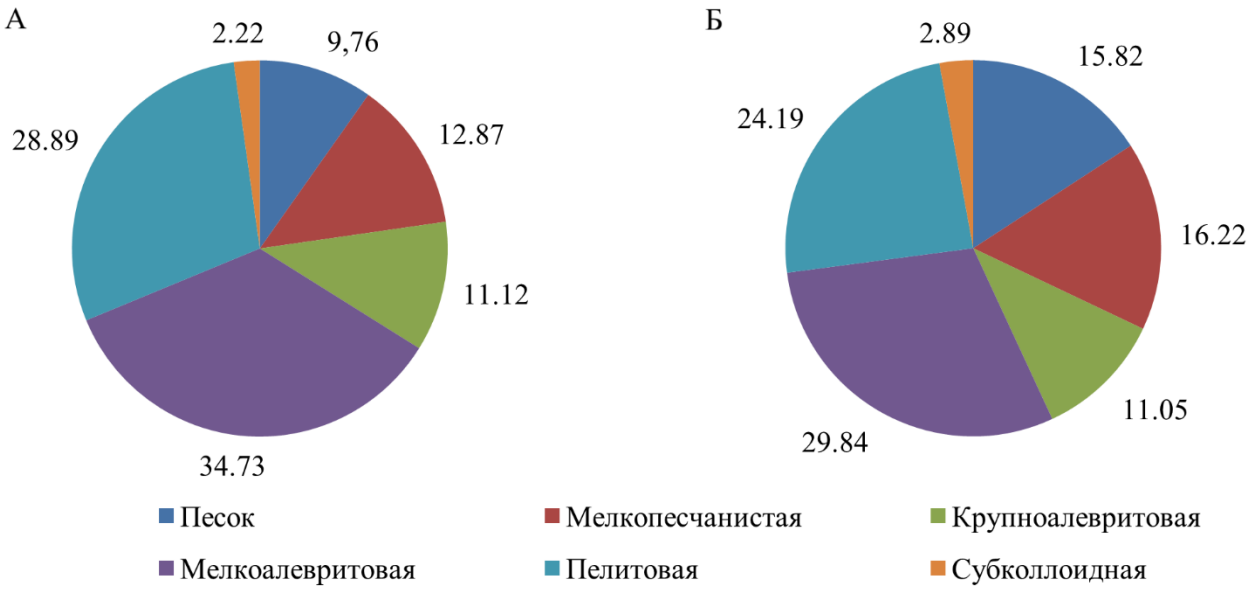


Рисунок 3.10 – Фракционный анализ донных отложений, %: А – р. Шешма; Б – р. Мёша

Такие показатели, как содержание ОВ и органического углерода, тесно связаны с гранулометрическим составом ДО. Высокое содержание органического вещества может привести к повышенному потреблению кислорода в осадках и надосадочном слое воды и негативно влиять на видовое разнообразие бентосных сообществ [383]. Содержание органического вещества, определенное по ППП, в ДО р. Шешмы в среднем на 22 % выше, в песках различие возрастает до 37 % (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Содержание ОВ по ППП, %; содержание органического углерода, мг/г [384]

Реки	Содержание органического вещества по ППП (%)		
	Среднее значение	Илы	Пески
Шешма	6,45 ± 0,56	7,09 ± 0,53	4,05 ± 0,27
Мёша	5,02 ± 0,62	6,08 ± 0,50	2,54 ± 0,35
Река	Содержание органического углерода		
	Среднее значение	Илы	Пески
Шешма	25,9 ± 3,83	29,6 ± 3,79	11,8 ± 1,82
Мёша	4,25 ± 0,64	4,21 ± 0,62	3,26 ± 0,71

Примечание: данные представлены в виде M±m

Содержание органического углерода (мг/г), отражающего углерод, связанный в органических соединениях, характеризует трофическое состояние водоема и степень накопления ОВ в ДО, используется в качестве показателя загрязнения воды. В ДО р. Шешмы данный показатель в среднем в шесть раз выше по сравнению с его содержанием в р. Мёше. Согласно классификации EPA [385] содержание органического углерода в ДО р. Мёши соответствует низкому уровню (< 1 %), а в р. Шешме – промежуточному уровню.

3.2.2 Химический анализ донных отложений

Анализ главных компонент, выполненный для полного набора данных, показал, что первая компонента (PC1, 21,7 %) характеризует переход от песчаных субстратов к тонкодисперсным пелитовым, обогащенным ОВ и литогенными металлами (рисунок 3.11).

Данная компонента может рассматриваться как интегральный маркер накопления минерального загрязнения в наиболее сорбционно-активной фракции. Вторая компонента (PC2, 13,0 %) в большей степени ассоциирована с вариацией НП, ПАУ и сопутствующих техногенных металлов (Cd, Pb, Zn), тем самым отражая относительно самостоятельный геохимический градиент, связанный с данными показателями.

Содержание НП колеблется в широких пределах в ДО обеих рек. В среднем в р. Шешме содержится 67,0 ± 15,0 (медиана – 37,2) мг/кг; в р. Мёше – 38,9 ± 7,54 (медиана – 28,5) мг/кг [378,382]. В качестве норматива содержания НП были использованы предложенные Министерством экологии и природных ресурсов РТ [275,276] региональные нормативы фонового содержания НП в ДО поверхностных водных объектов ($C_ф$) и верхний предел фоновых значений (C_{lim}), по которому оценивалось наличие превышений регионального фона. Превышение верхнего предела регионального фона выявлено только в р. Шешме в пробах с низким содержанием ОВ и высоким содержанием (более 30 %) пелитовой фракции (рисунок 3.12).

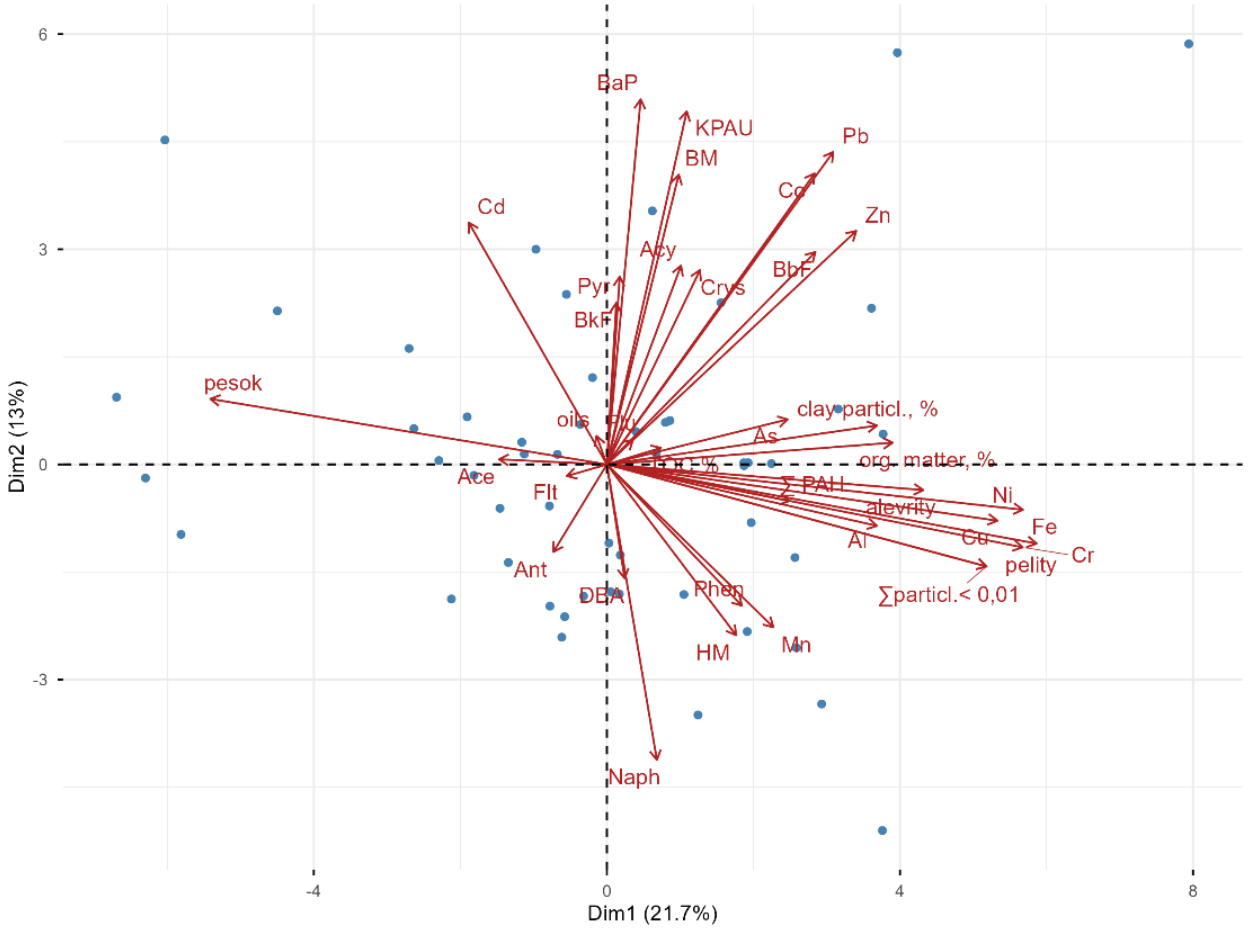


Рисунок 3.11 – Результаты PCA. Векторы (стрелки) отображают факторные нагрузки исходных переменных и характеризуют их связь с главными компонентами

Суммарное содержание ПАУ в ДО обеих рек варьирует в широких пределах; среднее значение составляет 10,87 ± 2,11 мкг/кг (рисунок 3.13). В ДО преобладают бенз[a]пирен и фенантрен, их среднее содержание составляет 2,31 ± 0,40 и 3,41 ± 1,87 мкг/кг, в большинстве проб встречаются флуорен и бенз[b]флуорантен (рисунок 3.14).

Концентрации ПАУ не превышали нормативы, предложенные [386]. Значимых различий по суммарному содержанию ПАУ в ДО исследованных рек не выявлено. Исследуемые реки различаются по бенз[a]пирену и бенз[b]флуорантену, содержание которых в ДО реки Шешмы выше в 3,8 и 4,3 раза соответственно.

Расчет диагностических соотношений флуорантен/(флуорантен+пирен) и антрацен/(антрацен+фенантрен) не позволил надежно атрибутировать источники ПАУ, поскольку в большинстве проб (91,2 и 82,4 % соответственно) концентрации одного или обоих компонентов в каждой паре были ниже предела обнаружения метода. В результате рассчитанные соотношения принимали бинарные значения (0 или 1), не поддающиеся экологической интерпретации.

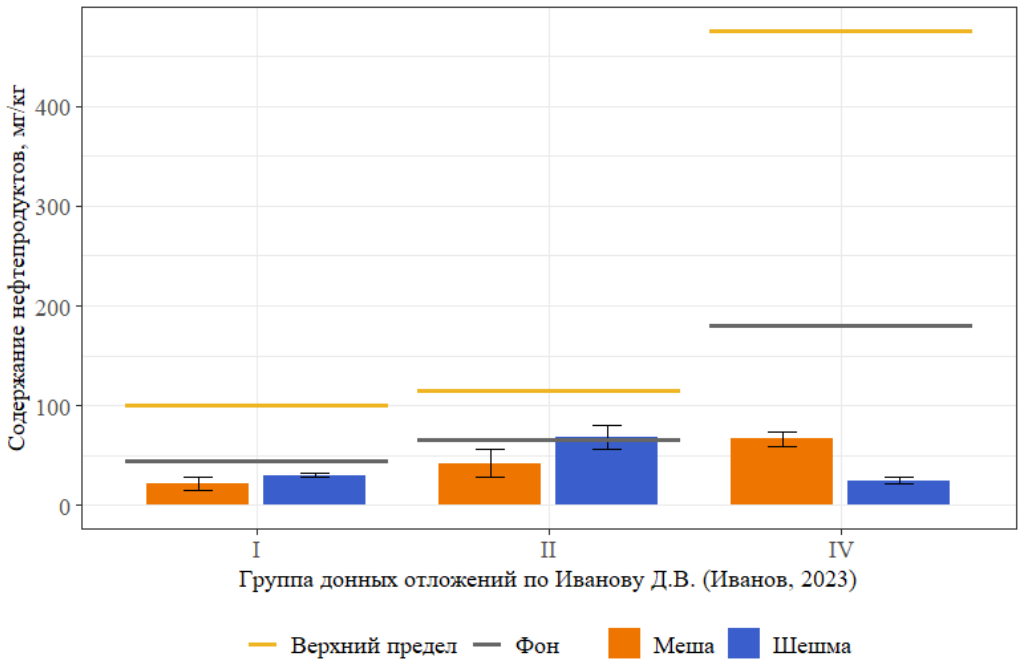


Рисунок 3.12 – Содержание НП в донных отложениях исследуемых рек относительно регионального фона и его верхнего предела: I – содержание ОВ менее 8 %, содержание части < 0,01 мм менее 30 %, II – содержание ОВ менее 8 %, содержание части <0,01 мм более 30 %, IV– содержание ОВ более 8 %, содержание части < 0,01 мм более 30 %

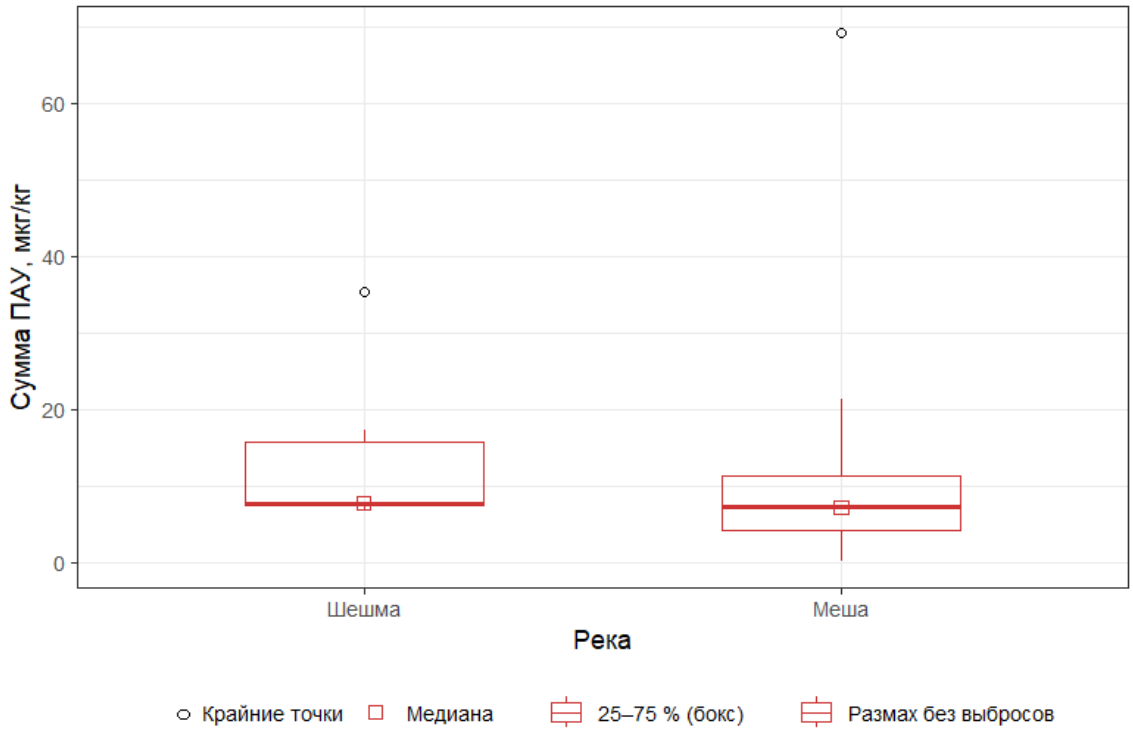


Рисунок 3.13 – Суммарное содержание ПАУ в донных отложениях исследованных рек, мкг/кг

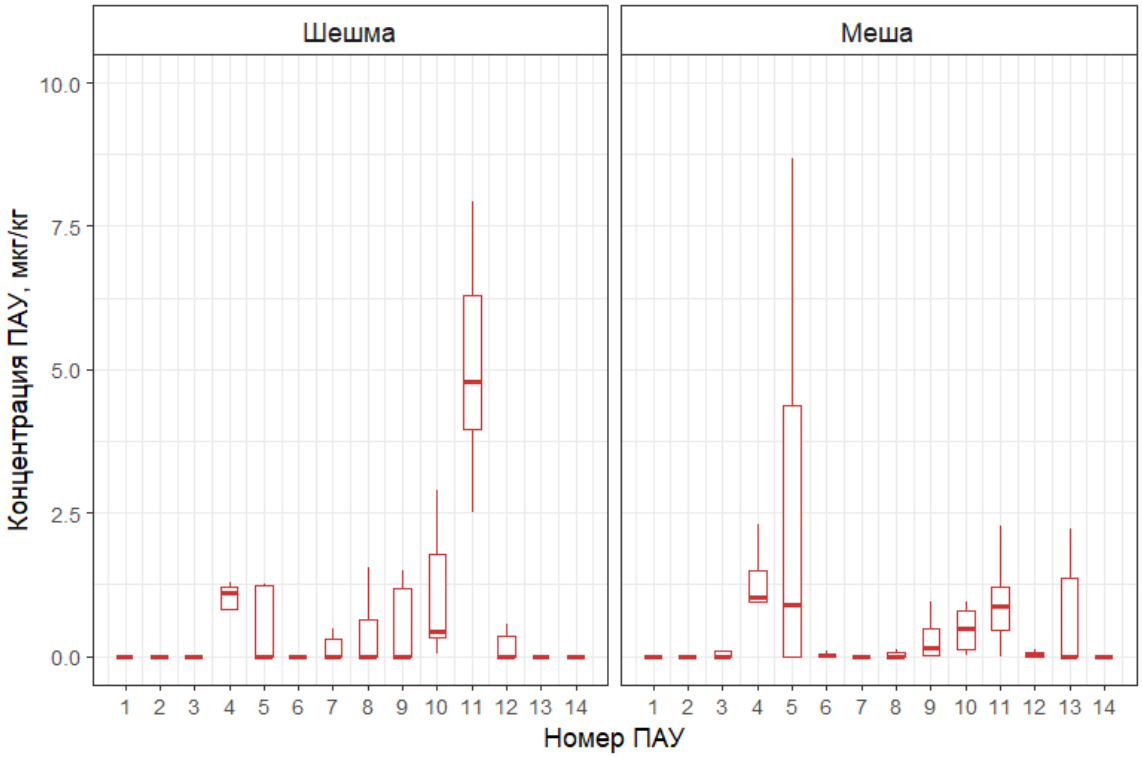


Рисунок 3.14 – Содержание ПАУ в донных отложениях, мкг/кг; 1 – нафталин, 2 – аценафтилен, 3 – аценафтен, 4 – флуорен, 5 – фенантрен, 6 – антрацен, 7 – флуорантен, 8 – пирен, 9 – хризен, 10 – бенз[b]флуорантен, 11 – бенз[a]пирен, 12 – бензо[k]флуорантен, 13 – дибенз[a,h]антрацен, 14 – бенз[g,h,i]перилен

Сравнение вклада высоко и низкомолекулярных ПАУ в их среднем суммарном содержании (рисунок 3.15) свидетельствует о том, что ДО р. Шешмы могут представлять большую опасность для биоты в следствии преобладания высокомолекулярных ПАУ, содержание которых в среднем в р. Шешме составляет 8,80 мкг/кг и 3,06 мкг/кг в р. Мёше.

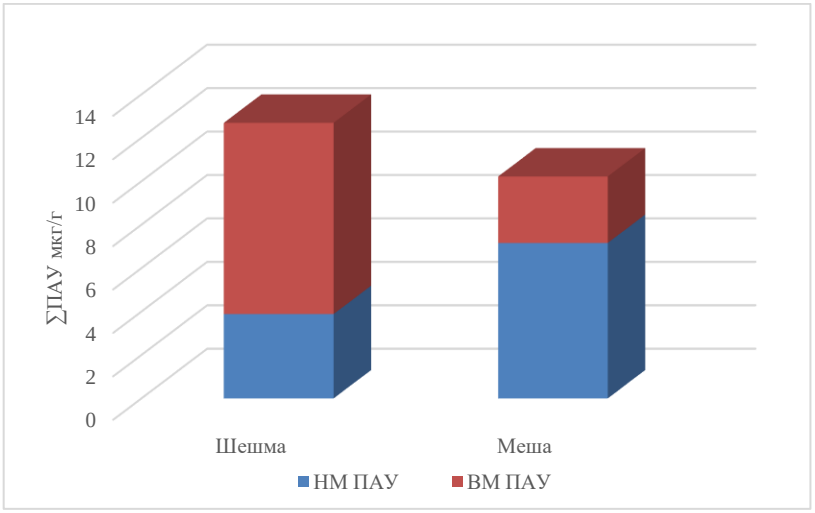


Рисунок 3.15 – Содержание высоко- и низкомолекулярных ПАУ в реках

Также это подтверждается рассчитанным коэффициентом канцерогенной опасности смеси ПАУ (степенью канцерогенности) $К_{ПАУ}$, основанном на индексе токсичности индивидуальных ПАУ (I_t) и их концентрации в донных отложениях (C_i), мкг/кг (3.8):

$$К_{ПАУ} = \sum_{i=1}^{n} I_{t_i} \times C_i. \quad (3.8)$$

Индекс токсичности, выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз[a]пирена, для исследуемых веществ составляет [99]: 0,001 – для нафталина, флуорена, фенантрена, 0,01 – антрацена, 0,08 – пирена, 1 – для бенз[a]пирена, 0,034 – флуорантена, 0,033 – бенз[a]антрацена, 0,26 – хризена, 0,1 – бенз[b]флуорантена, 0,01 бенз[k]флуорантена и 1,4 дибенз[a,h]антрацена.

Значение данного индекса статистически значимо выше в ДО р. Шешмы, где его медиана составляет – 6,32, против 1,13 в р. Мёше (рисунок 3.16).

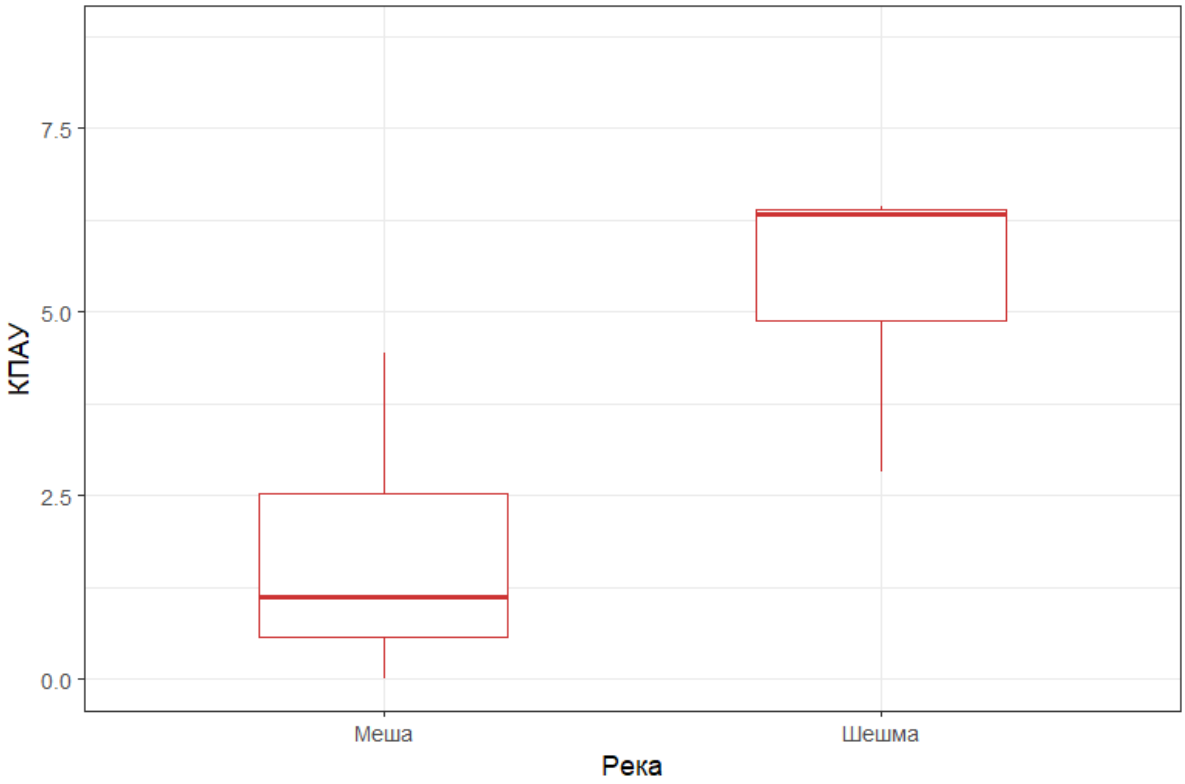


Рисунок 3.16 – Коэффициент опасности (степень канцерогенности)

Статистически значимые различия между реками (таблица 3.9) выявлены по содержанию Zn, Cd и Pb во всех типах ДО и Mn в песке [378]. Некоторые авторы [124] связывают накопление Zn в ДО в районах интенсивной нефтедобычи с образованием комплексных соединений с полиароматическими углеводородами.

Таблица 3.9 – Содержание элементов в ДО различных типов, мг/кг

Элемент		Cr	Cu	Ni	Zn
Пески	р. Шешма	25,4 ± 3,53	15,3 ± 2,39	32,8 ± 4,39	**36,6 ± 4,42**[2]
	р. Мёша	24,9 ± 4,30	13,6 ± 5,24	29,9 ± 4,99	**23,0 ± 3,91**
Илы	р. Шешма	29,6 ± 1,47	16,4 ± 0,84	33,1 ± 1,48	**52,0 ± 5,69**
	р. Мёша	31,6 ± 1,65	16,2 ± 1,12	35,9 ± 2,42	**25,5 ± 1,23**
Элемент		Cd	Pb	Fe[1]	Mn[1]
Пески	р. Шешма	**0,52 ± 0,08**	**49,9 ± 7,06**	10,6 ± 1,68	0,46 ± 0,06
	р. Мёша	**< 0,05**	**< 0,5**	9,58 ± 1,97	0,24 ± 0,06
Илы	р. Шешма	**0,42 ± 0,03**	**66,8 ± 5,53**	13,8 ± 1,01	0,85 ± 0,28
	р. Мёша	**< 0,05**	**< 0,5**	14,3 ± 0,76	2,97 ± 0,75

Примечание [1] – в г/кг; [2] – жирным выделены статистически значимо различающиеся показатели ($p < 0,05$); данные представлены в виде M±m

Достоверные отличия между ДО разного типа (пески – илы) в р. Шешма выявлены по содержанию Zn ($p = 0,04$) (рисунок 3.17) [382, 387]. Содержание Cd и Pb в ДО р. Мёши ниже порога обнаружения [380], в то время как в ДО р. Шешмы они были выявлены. Содержание ряда металлов в ДО снижается при переходе от илов к пескам, что не противоречит литературным данным [387-390].

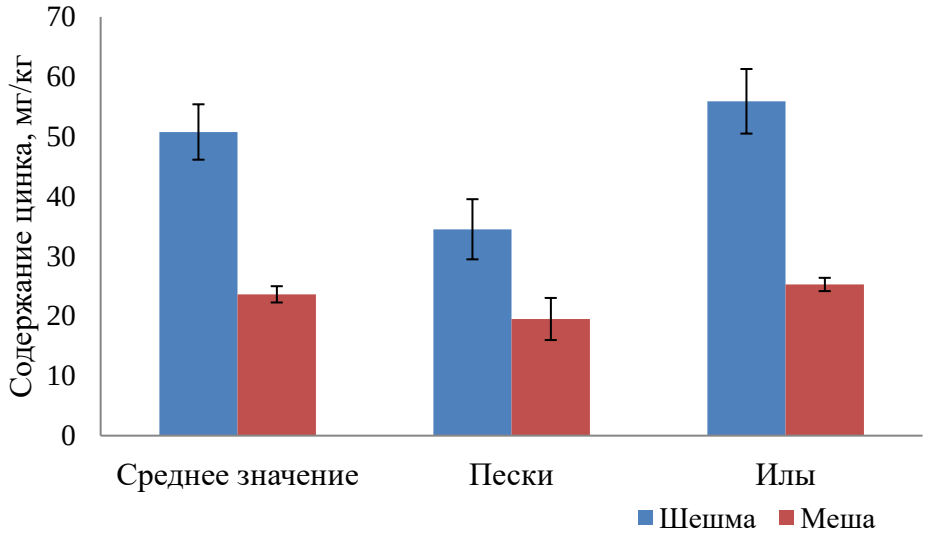


Рисунок 3.17 – Содержание Zn в различных типах грунта

Корреляционный анализ по критерию Спирмена выявил, что наиболее тесные связи в донных отложениях обнаруживаются для металлов Fe–Cr–Ni, что обусловлено сорбцией на ионах железа (железистые минералы) [380]. Следующим фактором накопления является сорбция на частицах размером менее 0,05 мм, обладающих большой площадью поверхности, что подтверждается полученными статистически значимыми корреляционными зависимостями ($r > 0,5$) между размерами частиц и содержанием Al, Cu, Fe и Mn в р. Мёше и Pb и Zn в р. Шешме.

Для предотвращения ложноположительных результатов при множественном корреляционном анализе *p*-значения корректировали методом Бенджамини-Хохберга. Результаты коррекции учитывали при статистической интерпретации выявленных связей.

Сравнение полученных величин с имеющимися критериями и фоновыми значениями, предложенными в отечественной и зарубежной литературе [124,355,357,391-396] представлено в таблице Г.1 приложения Г. Содержание ряда элементов – Co, Cr, Cu, Ni, Zn – выше уровня геохимического фона, уровня *Consensus 1*, региональных нормативов фонового содержания, предложенного для песчаных ДО в РТ в обеих реках (таблица Г.1, приложение Г.). Содержание Pb в ДО р. Шешмы способно вызвать неблагоприятные биологические эффекты, так как превышены все пороговые концентрации. Отмечается превышение критерия U.S. EPA для незагрязненных ДО по содержанию таких элементов как Cr, Mn и Pb. Содержание Ni, как и Pb, превышает первые пороговые значения TEC, ERL, TEL [379].

Для оценки качества ДО использовали стандартный набор показателей: коэффициент обогащения, индекс геоаккумуляции, коэффициент опасности, интегральный индекс антропогенной нагрузки, потенциальный экологический риск, а также суммарный показатель загрязнения Z_c (формулы расчета 2.8-2.14 приведены в главе 2 Материалы и методы исследования).

Рассчитанный коэффициент обогащения EF ($EF=(Me/Fe)_{образец}/(Me/Fe)_{фон}$) свидетельствует о том, что степень накопления большинства элементов незначительная (EF<2). В ДО р. Шешмы умеренно накапливается As (2 < EF < 5) – 47 % проб, а в р. Мёше степень обогащения Mn значительная (5 < EF < 20).

Индекс геоаккумуляции ($I_{geo}=\log_2(C_n/1{,}5B_n)$), характеризующий степень превышения измеренной концентрации над естественным фоном с учетом поправки, не превышает единицы для ДО в р. Мёше, что свидетельствует об их незагрязненности относительно фоновых значений за исключением Mn, по которому наблюдается умеренное загрязнение 33 % проб. В р. Шешме наблюдается умеренное загрязнение Pb (24 % проб).

Интегральный индекс антропогенной нагрузки PLI, позволяющий отразить кумулятивный эффект от присутствия нескольких загрязнителей ($PLI=(CF_1 \cdot CF_2 \cdot \ldots \cdot CF_n)^{1/n}$), указывает на умеренное загрязнение в 76 % проб р. Мёши и 84 % – р. Шешмы. Значения индекса изменяются в р. Шешме от 0,48 до 2,30, медиана составляет 1,27 ДИ 95% [1,03;1,38]; в р. Мёше от 0,48 до 1,70, медиана составляет 0,99 ДИ 95% [0,81;1,11] (таблица 3.10).

Индекс потенциального экологического риска PER, отражающий отклик биоты на общее загрязнение ($PER=\sum T^i_r x C^i_f$), во всех отобранных образцах соответствовал низкому уровню риска и изменяется в пределах от 33 до 108 в р. Шешме (Me = 71,4 ДИ 95% [58,97;79,92]) и от 5 до 21

(Me = 15,22 ДИ 95% [12,67;17,08]) в р. Мёше. Можно говорить о том, что вероятность развития неблагоприятных эффектов у гидробионтов в р. Мёше ниже [380].

Таблица 3.10 – Значение основных показателей загрязнения донных отложений

Показатель	р. Шешма		р. Мёша	
PLI	1,27 (1,03-1,38)	загрязнение существует	0,99 (0,81- 1,11)	загрязнение отсутствует
PER	71,4 (58,97- 79,92)	низкий уровень риска	15,22 (12,67- 17,08)	низкий уровень риска
Z_c	14,02 (10,15- 12,77)	допустимая категория загрязнения	7,85 (6,06- 18,90)	допустимая категория загрязнения

Примечание: данные представлены в виде Me (ДИ)

Суммарный показатель загрязнения Z_c ($Z_c=(\sum K_c)–(n-1)$) характеризует уровень техногенного загрязнения донных отложений. Большинство образцов, отобранных в р. Шешме имеют допустимую степень загрязнения и в них отмечается накопление Cd. Умеренно опасная степень загрязнения ДО в р. Мёше обусловлена высоким содержанием Mn в образцах [380]. Коэффициент среднего накопления металлов Rx в обеих реках изменяется от 0,4 до 4, что указывает на неоднородности загрязнения.

Еще одним показателем, отражающим побочные биологические эффекты, является коэффициент опасности (HQ), основывающийся на «концентрации эффекта», т.е. на отношении содержания элемента в ДО, относительно предельно допустимого уровня, взятого из работы Long [358]. Расчет проводили по формуле HQ = SCC/SQG [354]. Для большинства металлов HQ не превышает уровней «минимальный» и «низкий». В 88 % проб ДО р. Шешмы и 81 % проб р. Мёши наблюдается содержание Ni, соответствующее уровню риска «средний», что, по-видимому, связано с геохимическими особенностями региона. Уровень риска по содержанию Pb в ДО р. Шешмы (80 % проб) соответствует категории «средний», в р. Мёше – «низкий» [379].

Использование индексов не позволило сделать однозначного вывода о наличии или отсутствии влияния нефтедобывающего сектора. Для выявления структуры взаимосвязей между устойчивыми ассоциациями элементов и выявления индикаторных элементов был применен факторный анализ.

Факторный анализ ДО р. Мёши показал, что первый фактор объясняет около 64 % общей дисперсии и существенно доминирует над вторым (суммарный вклад двух факторов – 68 %). Факторная структура имеет более «фоновый» характер и вариации ряда металлов в ДО реки носят преимущественно литогенный характер (рисунок 3.18 А). Первый фактор образуют Fe, Ni, Cr, Zn и Cu, для которых характерны высокие положительные нагрузки по оси 1. Такая конфигурация отражает природную Fe-центрированную ассоциацию элементов в металлоемких

илах. Co формирует отдельную небольшую ассоциацию, что можно связать с особенностями его геохимического поведения в условиях данной реки. Mn и Cd (рисунок 3.18 Б) образуют независимую ассоциацию. Точки образуют плотный кластер в правой части графика (Dim 1 > 0), что означает однородный литогенный фон с доминированием Fe-ассоциации в большинстве отобранных проб.

Факторный анализ элементного состава ДО р. Шешмы показал, что два выделенных фактора описывают около 71 % общей дисперсии, что позволяет считать полученную двухфакторную модель адекватной для интерпретации структуры загрязнения ДО (рисунок 3.18 А). Первый фактор включает в себя содержание таких элементов как Fe, Mn, Co, Cr, Ni и Cu, которые имеют высокие положительные факторные нагрузки по оси 1 (обычно > 0,7) и, как правило, положительные нагрузки по второй оси и обусловлен сорбцией металлов на оксидах Fe и Mn.

As и Pb также примыкают к данной группе элементов, но менее связаны с ней, что указывает на их частичную ассоциацию с данными элементами и одновременно на вклад других источников, характерных для р. Шешмы. Cd и Zn занимают более обособленное положение, что отражает иной характер вариации по сравнению с Fe–Cr–Ni–Co–Cu-группой, что в сочетании с повышенными концентрациями этих элементов в ДО отдельных участков, позволяет рассматривать их (совместно со Pb и As) как индикаторы нефтедобывающего влияния.

Анализ рисунка Б (рисунок 3.18Б) подтверждает ранее сделанные выводы о наличии Fe-центрированной литогенной основы с частичным включением Pb и As. Главным отличием от р. Мёши являются низкие нагрузки Zn и Cd на PC1 (нагрузки менее 0,2), что означает, что их содержание изменяется независимо от литогенного фона, а следовательно они имеют антропогенное происхождение. Вторая главная компонента (PC2), объясняющая 14,2 % дисперсии, может быть интерпретирована как фактор, потенциально связанный с нефтепромысловой деятельностью. Максимальные нагрузки имеют Zn (−0,65), Cd (0,53) и Pb (−0,41). Эти элементы образуют независимый фактор, не связанный с Fe-ассоциацией. Разброс точек также значительно больше, чем в р. Мёше, что отражает неоднородность загрязнения вдоль реки.

PCA убедительно разделяет природную и антропогенную компоненты загрязнения. В р. Мёше доминирует литогенная Fe-ассоциация, в р. Шешме – наблюдается наложение Zn–Cd–Pb на природный фон, что позволяет использовать данные элементы как диагностические маркеры нефтедобывающей деятельности в регионе.

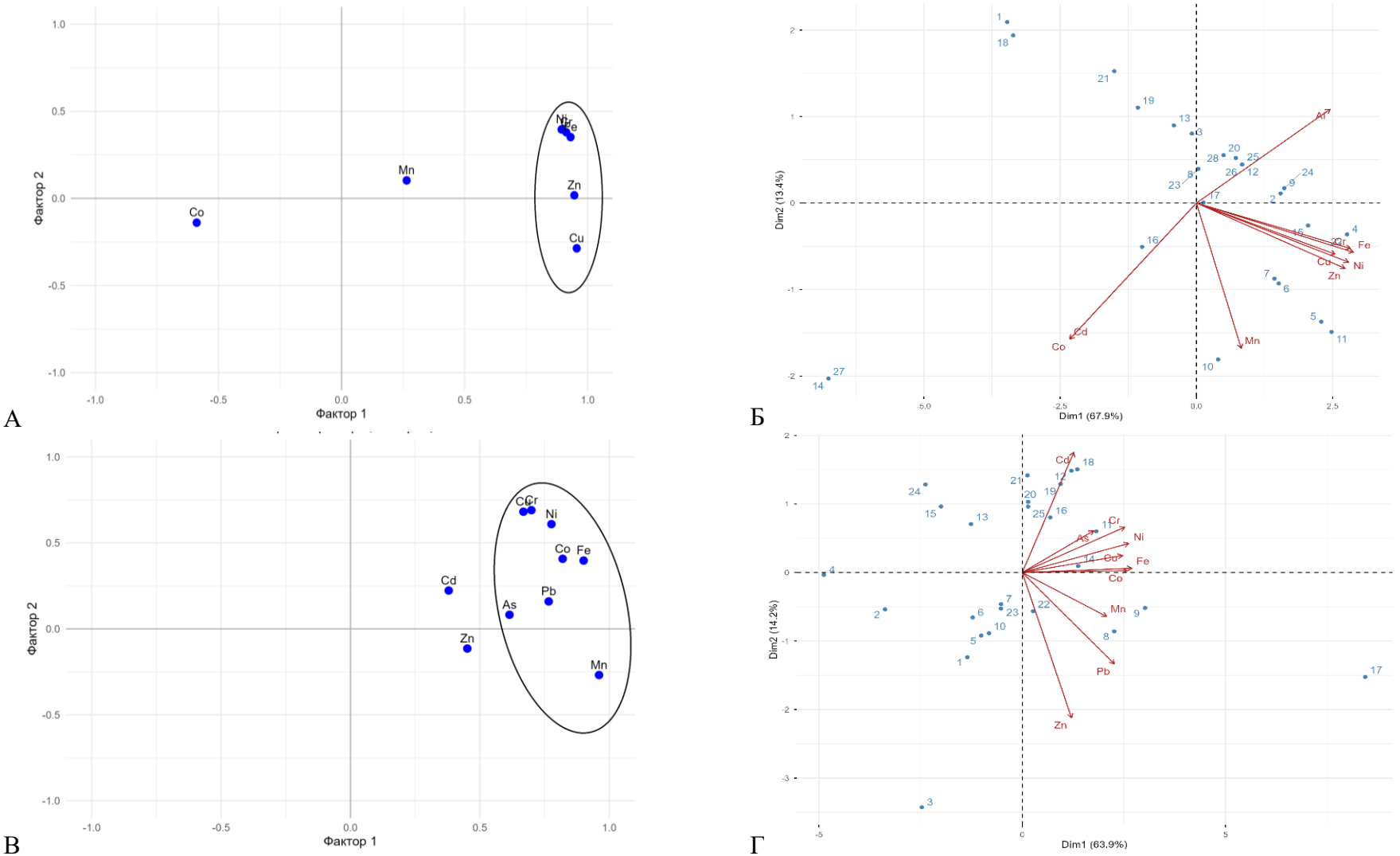


Рисунок 3.18 – Результаты факторного анализа и анализа главных компонент элементного состава донных отложений рек Шешмы и Мёши: А, В – факторные нагрузки элементов; Б, Г – ординация исследованных проб и векторы факторных нагрузок в пространстве первых двух главных компонент; А, Б – р. Шешма; В, Г – р. Мёша.

Для корректного пространственного сопоставления станций была проведена регрессионная стандартизация концентраций к стандартному составу осадка: 7,0 % глинистых частиц и 6,3 % ОВ, позволяющий убрать часть вариации, которая объясняется не загрязнением, а разной сорбционной способностью осадков из-за содержания Mn, Fe, органики и глинистой фракции. Данный подход широко используется в литературе [395, 397-401]

Коэффициент вариации содержания Cu в ДО р. Мёши и Zn в ДО р. Шешмы имеет высокие значения, что свидетельствует о большом разбросе данных и ограниченной репрезентативности среднего значения, и в то же время большой разброс значений в условиях однородных почв и подстилающих пород может говорить об антропогенном вкладе в содержание этих элементов (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Стандартизированное содержание элементов в донных отложениях, мг/кг

Элементы	M±m	Минимум	Максимум	Коэффициент вариации, %	Квартиль		
					0,25	Me	0,75
р. Шешма							
Cr	28,6 ± 1,41	12,6	40,3	24,7	23,9	27,6	35,6
Cu	16,2 ± 0,83	6,61	23,7	25,8	14,2	14,9	19,1
Ni	33,0 ± 1,49	15,6	46,1	22,6	28,7	31,3	37,8
Zn	48,3 ± 4,61	20,3	136	47,7	35,5	43,1	52,9
Cd	0,44 ± 0,03	0,17	0,70	36,5	0,30	0,48	0,58
р. Мёша							
Cr	29,7 ± 2,09	13,9	43,8	27,4	27,8	32,1	35,6
Cu	15,5 ± 1,93	2,99	37,4	48,3	11,7	15,6	17,9
Ni	34,2 ± 2,66	14,2	50,0	30,2	29,2	35,7	40,8
Zn	24,8 ± 1,64	12,8	38,2	25,6	20,6	25,	28,6
Cd	< 0,05	0	3,05	458	0	0	0

Построенные многопараметрические регрессионные модели показали, что вариация концентраций Cr и Ni в наибольшей степени определяется содержанием Fe, Mn, органического вещества и глинистой фракции донных отложений (R^2 = 0,909 и 0,879 соответственно), тогда как для Zn, Pb и Cd влияние этих факторов выражено слабее (R^2 = 0,237, 0,303 и 0,185 соответственно), что может означать значимую роль локальных источников, либо неполноту набора использованных предикторов: выбранные предикторы не полностью описывают поведение данных элементов в ДО.

После пересчета на стандартный состав осадка пространственная неоднородность по ряду металлов сохранялась, что указывает на наличие самостоятельного загрязняющего сигнала, не сводимого только к гранулометрическим особенностям проб. Аномально высокий коэффициент

зависимости Pb от содержания глины (fClay = +5,24, в 20 раз выше, чем у Cr) указывает на накопление Pb в тонкодисперсных фракциях, а не через сорбцию на минеральной матрице.

Диагностика регрессионных моделей показала отсутствие существенной мультиколлинеарности между предикторами Mn, Fe, ОВ и глинистой фракции: в моделях стандартизации для Cr, Ni, Cu, Pb, Zn и Cd максимальные значения фактора инфляции дисперсии не превышали 1,78. Вместе с тем для части моделей выявлены отклонения распределения остатков от нормального распределения и/или неоднородность их дисперсии. В связи с этим коэффициенты детерминации использовали как количественную характеристику степени связи концентраций металлов с учтенными свойствами донной матрицы, а стандартизированные концентрации использовали как инструмент сравнительной геохимической интерпретации. Полученные результаты не рассматривали как прямое доказательство единственного источника поступления элементов.

Кластерный анализ на основе главных компонент позволил выделить три устойчивых типа ДО (рисунок 3.19).

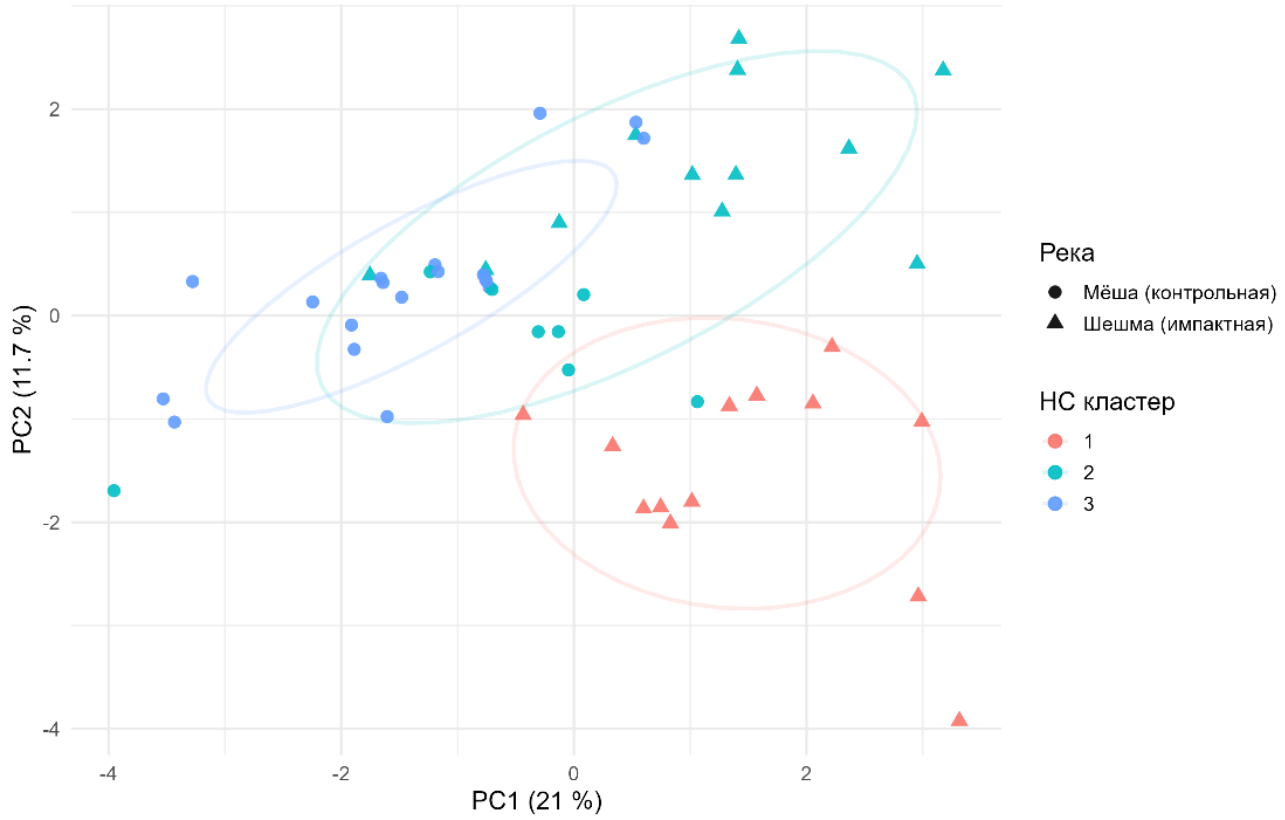


Рисунок 3.19 – Иерархическая кластеризация донных отложений (метод Ward.D2)

Кластер 1 (13 проб, все из р. Шешмы) характеризуется сочетанием высоких концентраций Pb и Zn и повышенными концентрациями НП и суммы ПАУ. Кластер 2 объединяет пробы с

наиболее высокими содержаниями нефтепродуктов до ~115-120 мг/кг и суммы ПАУ. Кластер 3 (19 проб, только р. Мёша) отличается более низкими значениями НП и суммы ПАУ и минимальными концентрациями Pb и Zn при сохранении повышенных значений Cr и Ni. Содержание Cd во всех пробах, отобранных в р. Мёше, близко к порогу обнаружения.

Полученные различия между реками можно интерпретировать в первую очередь как эффект нефтедобычи в бассейне Шешмы. В условиях исследуемой системы в качестве индикаторов нефтедобывающего влияния целесообразно рассматривать совокупность показателей «нефтепродукты + сумма ПАУ + Cd + Cu + Pb + Zn».

При этом сами по себе повышенные значения НП, суммы ПАУ и Cu не могут использоваться как универсальные маркеры нефтедобычи, поскольку они повышены в отдельных точках и в контрольной реке. Их диагностическая значимость проявляется только в составе комплексного признака, включающего Cu, органические компоненты нефтяного загрязнения (НП, сумма ПАУ), а также Cd, Pb и Zn, характерных именно для нефтепромысловых участков Шешмы.

3.2.3 Интегральный индекс нефтяного загрязнения донных отложений

Для количественной оценки влияния нефтедобычи в бассейне р. Шешмы был предложен авторский интегральный индекс загрязнения донных отложений – $ИЗ_{ДО}$, основанный на концентрациях Cd, Cu, Pb, Zn, НП и суммы ПАУ.

Pd, Zn, Cd и Cu – элементы с доказанной связью с нефтепромысловой деятельностью. Регрессионный анализ показал, что для Cd, Zn и Pb литогенная модель объясняет менее 31 % вариаций, что указывает на ограниченную роль учтенных литогенных и гранулометрических факторов в формировании пространственной изменчивости этих элементов и согласуется с наличием дополнительного, в том числе антропогенного, вклада. Cu занимает промежуточное положение (R^2 = 0,668): ее содержание на 66,8 % определяется природными факторами. Тем не менее остаточные 33,2 % вариации статистически значимо коррелируют с зонами нефтедобычи и отражают антропогенный вклад. Включение Cu в индекс повышает его чувствительность к комплексному нефтепромысловому влиянию, при этом стандартизация исключает влияние литогенной составляющей.

Индекс $ИЗ_{ДО}$ рассчитывается для проб обеих рек, как среднее нормированных превышений по всем показателям по формуле 3.9:

$$ИЗ_{ДО} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} max\left(0, \frac{X_i - Med_{Mesha,i}}{SD_{Mesha,i}}\right), \quad (3.9)$$

Для р. Мёша (реки сравнения) значения индекса ожидаемо близки к нулю (медиана ≈ 0,3-0,5), поскольку в формуле используются её же медианы и стандартные отклонения в качестве контроля. Экологическая интерпретация индекса применима только к р. Шешма – для выявления зон нефтепромыслового влияния. Все элементы должны быть стандартизированы ($_{std}$) на одинаковый состав осадка до расчета индекса

Применительно к нашим данным мы можем использовать следующую формулу 3.10:

$$ИЗ_{ДО} = \frac{1}{6}\left[max\left(0, \frac{Oil - Med_{Mesha,oil}}{SD_{Mesha,oil}}\right) + max\left(0, \frac{\sum PAH - Med_{Mesha,\sum PAH}}{SD_{Mesha,\sum PAH}}\right) + max\left(0, \frac{Cd_std - Med_{Mesha,Cr_std}}{SD_{Mesha,Cr_std}}\right) + max\left(0, \frac{Cu_std - Med_{Mesha,Cu_std}}{SD_{Mesha,Cu_std}}\right) + max\left(0, \frac{Pb_std - Med_{Mesha,Pb_std}}{SD_{Mesha,Pb_std}}\right) + max\left(0, \frac{Zn_std - Med_{Mesha,Zn_std}}{SD_{Mesha,Zn_std}}\right)\right], \quad (3.10)$$

где M – число используемых индикаторов (в нашем случае m = 6);

X_i – значение i-го показателя в данной пробе Шешмы;

$Med_{Mesha,I}$ – медиана i-го показателя по р. Мёша;

$SD_{Mesha,i}$ – стандартное отклонение i-го показателя по р. Мёше;

функция max(0,·) обнуляет отрицательные отклонения, чтобы индекс учитывал только превышения над фоном.

Расчет $ИЗ_{ДО}$ для р. Шешмы показал, что наблюдается существенное смещение распределения индекса: минимальные значения в отдельных створах всё ещё сопоставимы с фоном (0,26-0,31), однако медиана по выборке достигает 1,05, а максимальные значения превышают 3,10, формируя класс выраженного нефтяного влияния.

Использование данного показателя позволяет показывать интегральный эффект от нефтяного комплекса в целом, а также оценивать суммарную степень отклонения концентраций НП, суммы ПАУ и металлов от фоновых значений по Мёше.

Следовательно, Cd, Pb и Zn могут рассматриваться как ключевые индикаторы нефтепромыслового влияния на ДО, а Cu, НП и сумма ПАУ как вспомогательные.

Алгоритм расчёта индекса

1. **Подготовка данных**

Пересчет концентраций элементов (Cu, Cd, Zn, Pb) с учетом содержания органического вещества (OM) и глинистых фракций (clay) (3.11).

$$C_{metal} = a + b \times Mn + c \times Fe + d \times OM + f \times clay. \quad (3.11)$$

Для исследуемых рек значения коэффициентов представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Регрессионные коэффициенты моделей для Cu, Pb, Zn и Cd

Элемент	a	b	c	d	f
Cu	-0,35	-0,0004	0,0011	0,27	0,04
Pb	-27,8	-0,003	0,0002	3,86	5,24
Zn	2,84	-0,001	0,0007	2,70	1,48
Cd	0,73	$-4{,}5\ 10^{-7}$	$-5{,}6\ 10^{-5}$	-0,009	0,05

В качестве «контроля» использовали данные по р. Мёше; для каждого показателя вычисляли нормированное отклонение от фоновой медианы и далее усредняли по всем индикаторам.

Для каждого из шести показателей рассчитать по всем пробам р. Мёша:

1. $\text{Med}_{\text{Mesha,i}}$ – медиана i-го показателя
2. $\text{SD}_{\text{Mesha,i}}$ – стандартное отклонение i-го показателя

При расчете фоновых параметров проверяется условие: если $\text{SD}_{\text{Mesha,i}} = 0$ (показатель не варьирует в р. Мёше) или не может быть надежно оценен вследствие пропусков, то для данного показателя SD заменяется на 1 для предотвращения деления на ноль.

2. Расчет нормированных отклонений для каждой пробы р. Шешмы

Для каждой пробы j из р. Шешмы и каждого показателя i:

2.1. Вычисляли отклонение от контрольной медианы (3.12):

$$\Delta_{i,j} = X_{i,j} - \text{Med}_{\text{Mesha},i}. \qquad (3.12)$$

2.2. Нормировали на стандартное отклонение (3.13):

$$Z_{i,j} = \frac{\Delta_{i,j}}{\text{SD}_{\text{Mesha},i}}. \qquad (3.13)$$

2.3. Применяли функцию обнуления отрицательных значений (3.14):

$$Z^{+}_{i,j} = \max\left(0, Z_{i,j}\right). \qquad (3.14)$$

Функция max(0,·) необходима для предотвращения компенсации высоких значений одних показателей низкими значениями других

3. Усреднение по всем показателям

Для каждой пробы j рассчитывали интегральный индекс как среднее арифметическое по шести показателям:

$$\text{ИЗ}_{\text{ДО}} = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6} Z^{+}_{i,j}. \qquad (3.15)$$

4. Интерпретация значений

Пороговые значения индекса установлены на основе статистического анализа распределения $ИЗ_{ДО}$ в фоновой р. Мёше и экспертной оценки экологической значимости отклонений.

Нижний порог ($ИЗ_{ДО}$ = 0,851) соответствует 90-му перцентилю распределения индекса по пробам р. Мёши, что означает верхнюю границу естественной вариабельности при отсутствии нефтепромыслового влияния. Значения индекса ниже 0,773 рассматриваются как не отличающиеся от природного фона.

Верхний порог ($ИЗ_{ДО}$ = 2,31) определен как сумма медианы и 1,5 межквартильных размаха по распределению индекса в р. Шешма и маркирует переход к выраженному нефтяному влиянию, статистически значимо отличающемуся от умеренного уровня ($p < 0,05$ по критерию Манна-Уитни). Использованный подход основан на правиле Тьюки для выявления выбросов, где значения выше $Q_3 + 1,5 \cdot IQR$ (третий квартиль плюс полуторакратный межквартильный размах) считаются статистически экстремальными.

Предложенная трехуровневая шкала концептуально согласуется с принципом градаций комплексных экологических индексов, применяемых в государственном мониторинге РФ, что обеспечивает методическую преемственность.

Для каждой пробы определяли категорию влияния (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Шкала интерпретации индекса загрязнения донных отложений

Значение $ИЗ_{ДО}$	Категория	Интерпретация
< 0,851	Условно фоновый уровень	Концентрации показателей находятся в пределах естественной геохимической вариабельности, характерной для незагрязненных участков региона
0,851-2,31	Умеренное влияние нефтедобывающей деятельности	Концентрации показателей превышают фоновые уровни, что указывает на наличие антропогенного влияния нефтепромыслового характера, но не достигают экстремальных значений
> 2,31	Выраженное влияние нефтедобывающей деятельности	Концентрации показателей статистически высокие, что свидетельствует о сильном нефтепромысловом влиянии

Методологические ограничения:

1) Индекс $ИЗ_{ДО}$ калиброван для бассейна р. Шешмы в РТ. Применение в других регионах требует верификации фоновых параметров.

2) Пороговые значения рассчитаны на основе текущей выборки и могут уточняться при увеличении объема данных.

3) Индекс отражает интегральное нефтепромысловое влияние. Для атрибуции конкретных источников загрязнения требуется дополнительный анализ (изотопные методы, диагностические соотношения ПАУ).

3.3 Элементный состав двустворчатых моллюсков (*Bivalvia sp.*) и тканей рыб – леща (*Abramis brama*) и судака (*Sander lucioperca*)

3.3.1 Характеристика элементного состава двустворчатых моллюсков (*Bivalvia sp.)*

Бентосные организмы, в том числе моллюски, менее оперативно реагируют на быстрые изменения уровня загрязненности, но, благодаря длительному жизненному циклу, позволяют надежно охарактеризовать изменения водной среды. Моллюски являются важнейшим компонентом водной экосистемы, они не только участвуют в круговороте веществ, составляют значительную часть рациона донных рыб, но благодаря высокой фильтрационной активности и малоподвижности обладают повышенной способностью к накоплению токсикантов [84].

Двустворчатые моллюски (*Bivalvia sp.*) рассматриваются в данном исследовании в качестве основной биоиндикаторной группы при сравнении водотоков. Результаты количественного определения элементов в тканях моллюсков приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Содержание элементов в двустворчатых моллюсках *Bivalvia sp,* мг/кг в пересчете на с.м. [402]

Элемент	р. Шешма	р. Мёша
Al	107 ± 23,1	178 ± 38,6
As	2,31 ± 0,77	2,04 ± 0,53
Ba	54,9 ± 9,69	39,9 ± 8,01
Cd	1,11 ± 0,08	1,12 ± 0,11
Co	0,88 ± 0,14	0,59 ± 0,09
Cr	1,07 ± 0,16	1,18 ± 0,20
Cu	4,41 ± 0,50	6,59 ± 2,03
Fe	283 ± 44,5	386 ± 74,5
Mn	2,66 ± 0,41	3,33 ± 0,73
Ni	1,02 ± 0,14	0,91 ± 0,12
Pb	0,13 ± 0,05	0,23 ± 0,08
Sr	144 ± 22,6[1]	102 ± 21,4[1]
V	0,66 ± 0,09	0,79 ± 0,13
Zn	44,3 ± 5,80	41,2 ± 4,15

Примечание: [1] – выделено статистически значимое различие

Первичный анализ содержания элементов показал, что в пробах, отобранных в р. Шешме, по сравнению с р. Мёшей регистрировались более высокие средние концентрации Sr (143,7 в р. Шешме и 101,9 мг/кг в р. Мёше), Ba (54,9 и 39,9 мг/кг соответственно), Zn (44,3 и 41,2 мг/кг соответственно) и Co (0,88 и 0,59 мг/кг соответственно), тогда как для р. Мёши были более характерны повышенные уровни Al, Fe, Cu, Mn и V, что указывало на системный характер межречных различий, затрагивающих не отдельные элементы, а их сочетания.

Для статистической оценки межречных различий по содержанию элементов в тканях двустворчатых моллюсков применяли непараметрический критерий Манна-Уитни, выбор которого был обусловлен отклонением распределений части показателей от нормального распределения. При сравнении 14 элементов p-значения корректировали методом Бенджамини-Хохберга.

Статистически значимое различие было установлено только по содержанию Sr ($p = 0{,}04$); после FDR-коррекции (процедуры корректировки множественных сравнений для контроля частоты ложных открытий) статистически устойчивых межречных различий по отдельным металлам не выявлено. Скорректированный уровень значимости по методу Бенджамини-Хохберга (q_{BH}) составляет 0,55 [402].

При малых объемах выборки и высокой внутрипопуляционной вариабельности накопления металлов у моллюсков различия по отдельным элементам могут не достигать статистической значимости, и поэтому используется многомерный подход PCA для поиска интегрального следа влияния нефтедобывающей отрасли.

Для выявления структурных различий в элементном составе двустворчатых моллюсков проводили PCA с предварительным масштабированием переменных. Первая главная компонента PC1 объясняет 37,1 % дисперсии, вторая PC2 – 23,5 %, суммарно первые две компоненты дают около 60,6 % вариации по всем металлам (рисунок 3.20). Совокупный вклад первых четырех компонент достигает примерно 83 % дисперсии, что указывает на наличие корреляционных связей между частью анализируемых элементов.

В пространстве первых двух главных компонент точки, соответствующие пробам, отобранным из двух рек, демонстрируют частичное разделение, выражающееся в смещении центроидов в противоположных направлениях вдоль оси PC1. Это разделение обусловлено разными группами элементов – Al–Ni–V в Мёше и Ba–Sr–Zn–Cr–Mn в Шешме. Вектор As ориентирован в правый нижний квадрант, но имеет меньший вклад в разделение рек и не может быть использован в качестве маркерного элемента.

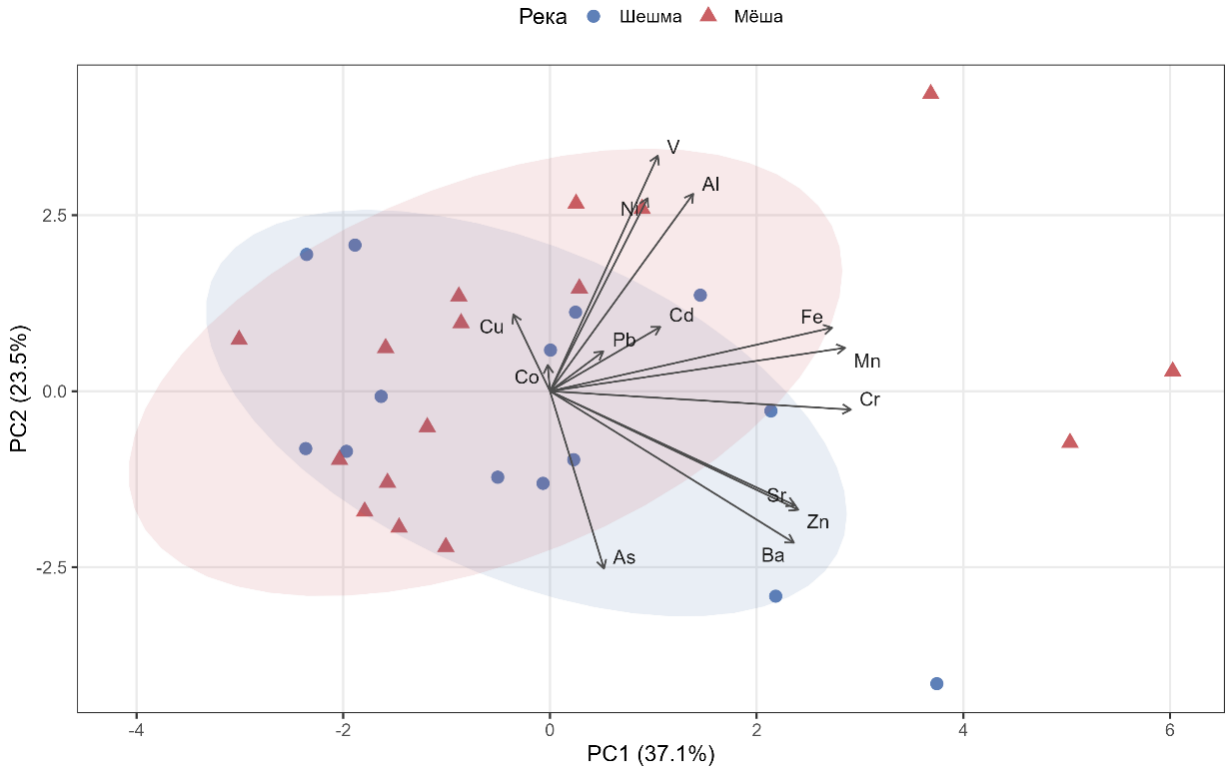


Рисунок 3.20 – Биплот первых двух главных компонент PCA по содержанию элементов в тканях двустворчатых моллюсков р. Шешмы и р. Мёши (цвет символов соответствует принадлежности к реке; стрелки – векторы нагрузок элементов)

Интерпретация результатов PCA была дополнена корреляционным анализом элементного состава двустворчатых моллюсков, выполненным отдельно для рек Шешма и Мёша с применением коэффициента ранговой корреляции Спирмена (r_s) и коррекцией p-значений методом Бенджамини-Хохберга (рисунок 3.21). Статистически устойчивыми считали связи при $q_{BH} < 0{,}05$. В корреляционных матрицах обеих рек выявлены положительные связи между рядом элементов, указывающие на согласованную вариацию их концентраций в тканях моллюсков.

В р. Шешме все три парные корреляции в группе Ba–Sr–Zn были высокими и сохраняли статистическую значимость после FDR-коррекции: Ba–Sr – $r_s = 0{,}960$, $q_{BH} = 2{,}31 \cdot 10^{-6}$; Ba–Zn – $r_s = 0{,}868$, $q_{BH} = 0{,}0009$; Sr–Zn – $r_s = 0{,}837$, $q_{BH} = 0{,}002$. Этот комплекс был связан положительными статистически значимыми корреляциями с Cr, Mn и Fe. В частности, после FDR-коррекции сохранялись связи Cr–Sr ($r_s = 0{,}890$; $q_{BH} = 0{,}0006$), Ba–Cr ($r_s = 0{,}877$; $q_{BH} = 0{,}0009$), Cr–Mn ($r_s = 0{,}868$; $q_{BH} = 0{,}0009$), Mn–Zn ($r_s = 0{,}837$; $q_{BH} = 0{,}002$), Cr–Zn ($r_s = 0{,}824$; $q_{BH} = 0{,}003$), Fe–Mn ($r_s = 0{,}960$; $q_{BH} = 2{,}31 \cdot 10^{-6}$) и Cr–Fe ($r_s = 0{,}767$; $q_{BH} = 0{,}0096$). Вовлеченность Fe, Mn и Cr в группу совместно варьирующих элементов согласуется с ролью геохимических условий придонной зоны в формировании совместной вариации элементов, однако не позволяет на основании только корреляционных данных установить механизм их накопления.

В р. Мёше после FDR-коррекции сохранялись положительные связи Ba–Zn (r_s = 0,712; q_{BH} = 0,015) и Sr–Zn (r_s = 0,638; q_{BH} = 0,042), тогда как связь Ba–Sr не сохраняла статистической устойчивости (r_s = 0,582; q_{BH} = 0,0710). Наряду с этим в р. Мёше выявлены устойчивые положительные связи Al–V (r_s = 0,938; $q_{BH} = 3{,}55 \cdot 10^{-6}$), Al–Ni ($r_s$ = 0,826; q_{BH} = 0,001) и V–Ni (r_s = 0,841; q_{BH} = 0,001).

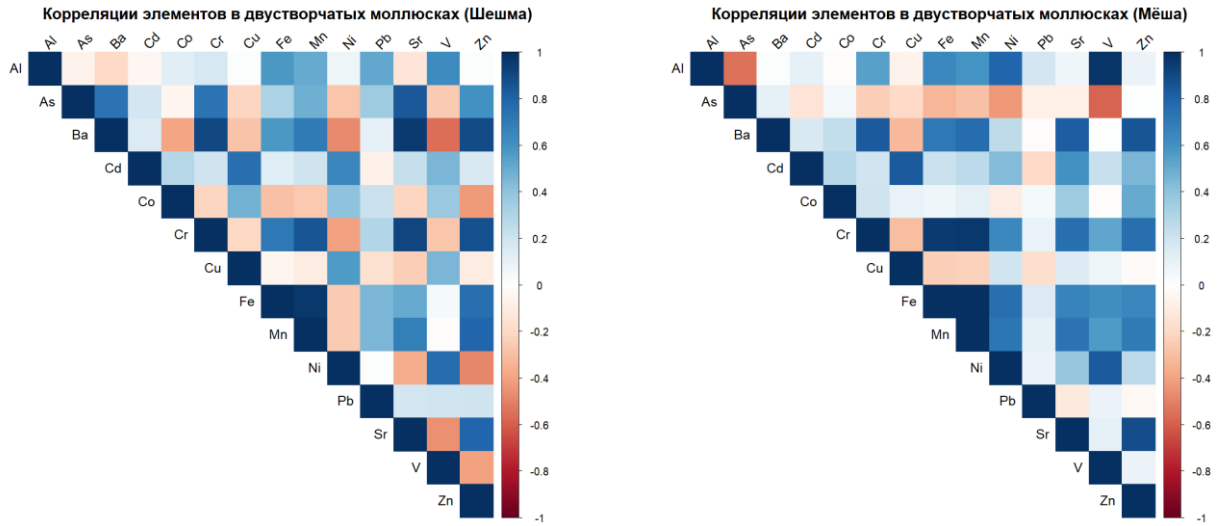


Рисунок 3.21 – Корреляционная матрица содержания элементов в тканях двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.*

Следовательно, в р. Шешме Ba, Sr и Zn характеризовались более высокими и статистически устойчивыми корреляциями, чем в р. Мёше, и одновременно были связаны с Cr, Mn и Fe. Эти результаты согласуются с PCA, выявившим различия в структуре элементной изменчивости проб двух рек. Вместе с тем выявленные корреляции отражают совместную вариацию концентраций и не являются самостоятельным доказательством общего источника поступления элементов либо исключительно нефтегенного происхождения комплекса Ba–Sr–Zn.

При анализе комплекса Ba–Sr–Zn–Cr–Mn–Fe первая главная компонента объясняет 79,5 % общей дисперсии, вторая – 14,7 %; суммарный вклад PC1+PC2 составляет 94,3 %, что свидетельствует о высокой структурированности данных и позволяет ограничить интерпретацию пространством первых двух компонент (рисунок 3.22). Также это свидетельствует о согласованности выбранной группы элементов и подтверждает, что диагностика нефтяного влияния не опирается на «фоновые» элементы Al, Ni и V.

В пространстве нагрузок все элементы комплекса Ba–Sr–Zn–Cr–Mn–Fe характеризуются близкими положительными коэффициентами по первой компоненте (0,39-0,44), что позволяет трактовать PC1 как общий градиент совместной вариации содержания металлов в тканях двустворчатых моллюсков. При этом вторая компонента разделяет внутри комплекса два

подблока: Ba–Sr–Zn с отрицательными нагрузками (−0,41…−0,33) и Cr–Mn–Fe с положительными (0,17…0,55), что отражает сопряженность нефтяных маркеров Ba, Sr, Zn с редокс-чувствительными Fe, Mn и Cr. Таким образом, проведенный анализ показывает, что Ba, Sr и Zn объединяются в единый корреллиционный блок, специфичный именно для р. Шешмы, а не отражают случайную ковариацию.

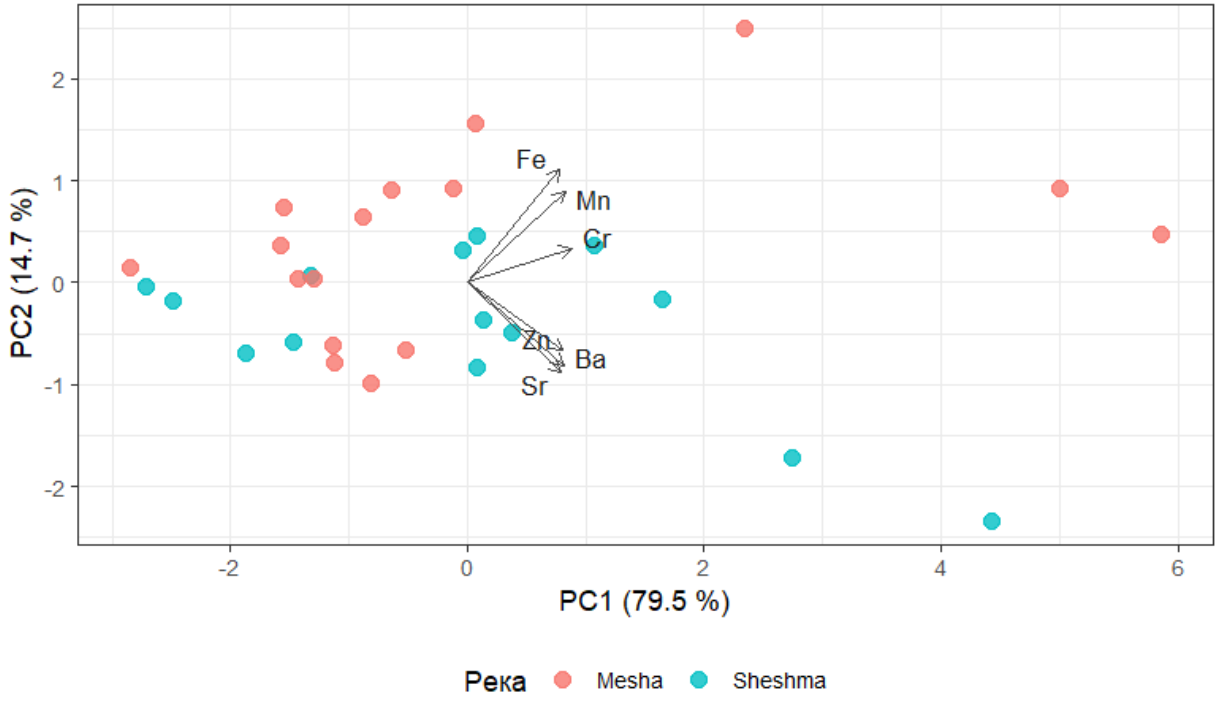


Рисунок 3.22 – Биплот первых двух главных компонент PCA по содержанию Ba, Sr, Zn, Cr, Mn и Fe в тканях двустворчатых моллюсков р. Шешмы и р. Мёши: цвет точек соответствует принадлежности к реке; стрелками показаны векторы нагрузок элементов

Для количественной оценки степени нефтепромыслового влияния, зарегистрированного в двустворчатых моллюсках, был рассчитан интегральный индекс загрязнения зообентоса ($ИЗ_{ЗБ}$), представляющий собой среднее арифметическое отношений средних концентраций Ba, Sr и Zn в моллюсках р. Шешмы ($_{mod}$) к соответствующим значениям условно контрольной реки ($_{ref}$). Одномерный тест не выявил значимых различий, однако в многомерном PCA-пространстве Zn стабильно кластеризуется с Ba и Sr (нагрузка 0,39-0,44), что служит основанием для его включения в индекс. Именно эти элементы дают основной вклад в смещение облака точек Шешмы в PCA-пространстве, а индекс формализует этот многомерный эффект в одной цифре:

$$ИЗ_{ЗБ} = \frac{\frac{Ba_{mod}}{Ba_{ref}} + \frac{Sr_{mod}}{Sr_{ref}} + \frac{Zn_{mod}}{Zn_{ref}}}{3}. \qquad (3.16)$$

Считаем, что, если $ИЗ_{ЗБ}$ ≈1 – по суммарному содержанию Ba–Sr–Zn двустворчатые моллюски «не отличимы» от условно контрольной реки; $ИЗ_{ЗБ}$ >1 – в двустворчатых моллюсках р. Шешмы в среднем выше уровни элементов, связанных с нефтяным влиянием; чем больше $ИЗ_{ЗБ}$ превышает 1, тем сильнее интегральная «нефтяная сигнатура» в моллюсках.

Частные отношения составили: Ba – 1,378, Sr – 1,411, Zn – 1,074; итоговое значение индекса $ИЗ_{ЗБ}$ = 1,288. Полученный результат свидетельствует о том, что по совокупности трех маркерных элементов накопление в тканях двустворчатых моллюсков р. Шешмы в среднем на 28,8 % выше относительно условно контрольной реки.

3.3.2 Характеристика состава тканей и органов бентофага леща (*Abramis brama*), хищника судака (*Sander lucioperca*)

3.3.2.1 Анализ содержания ПАУ в мышечной ткани

В р. Шешме медианное суммарное содержание ПАУ в мышечной ткани леща составляло 44,6 нг/г, судака – 40,9 нг/г. В р. Мёше межвидовые различия по суммарному содержанию ПАУ выражены более отчетливо: медианное значение для леща составляет 41,1 нг/г, тогда как у судака достигает 59,3 нг/г [346]. Разделение ПАУ на группы по числу ароматических колец показало, что для анализируемых проб мышечной ткани характерна высокая доля НМ-ПАУ (низкомолекулярных ПАУ) (рисунок 3.23), составляющая 87-96 % от их суммарного содержания. Доля потенциально канцерогенных соединений с пятью-шестью кольцами в среднем не превышает 1,99 % и 0,61 % для мышечной ткани анализируемых проб леща и судака из р. Мёши и 3,07 и 0,96 % из р. Шешмы соответственно.

Смещение профилей в сторону НМ-ПАУ более выражено в рыбе, обитающей в р. Шешме по сравнению с р. Мёшей, что свидетельствует о доминировании в системе диффузного петрогенного загрязнения с преобладанием легких фракций над типично пирогенными источниками, обогащенными ВМ-ПАУ (высокомолекулярными ПАУ). У судака доля ВМ-ПАУ была ниже, чем у леща: в 1,4 раза р. Мёше и 2,2 раза в р. Шешме, что отражает видоспецифические особенности накопления и метаболизма ПАУ и подчеркивает целесообразность совместного использования этих видов в качестве взаимодополняющих биоиндикаторов структуры ПАУ-загрязнения в исследованных реках. В мышечной ткани леща отмечалась более высокая доля тяжелых соединений, в анализируемых пробах судака напротив наблюдается доминирование легких фракций в общей нагрузке. Совместный анализ обоих видов позволяет лучше различить структуру источников и убедиться, что тенденции по рекам устойчивы.

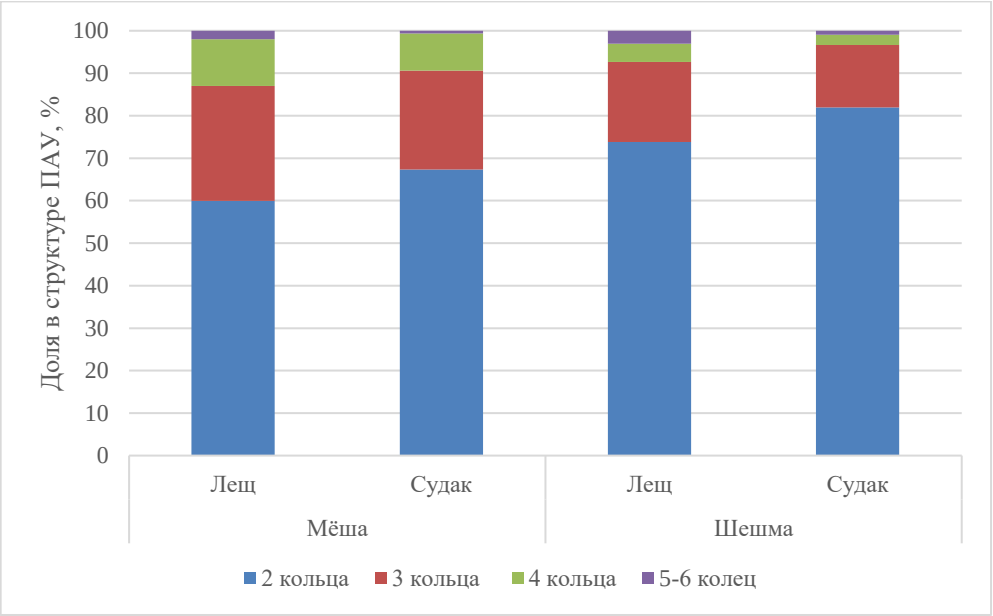


Рисунок 3.23 – Структура ПАУ в мышечной ткани леща и судака, %

Методические подходы, основанные на соотношениях НМ/ВМ ПАУ, а также диагностических соотношений отдельных конгенеров [403], широко применяемые для идентификации генезиса ПАУ (петрогенного или пирогенного происхождения) в абиотических компонентах водных объектов, не могут быть напрямую перенесены без дополнительной валидации на биологические объекты – в частности, на мышечную ткань рыб. Это ограничение обусловлено сложностью механизмов поступления, метаболизма и трансформации ПАУ как в окружающей среде, так и в организме животных, что существенно изменяет исходный профиль источника загрязнения.

Частота обнаружения отдельных ПАУ в мышечной ткани распределялась следующим образом: в 90 % проб леща р. Мёши обнаружены аценафтен и антрацен; флуорантен, пирен, бенз[a]пирен, бенз[b]флуорантен и бензо[k]флуорантен – в 83 %, нафталин – в 75 % проб. В 70 % проб мышечной ткани судака из той же реки идентифицированы аценафтен, аценафтилен, антрацен и флуорантен [346,404]. В мышцах судака р. Шешмы антрацен и хризен выявлены в 90 % проб, нафталин – в 77 % проб. Профиль обнаруженных ПАУ в мышечной ткани леща из этой реки был более разнообразным: антрацен идентифицирован в 90 % проб, хризен – в 85 %, аценафтен и флуорантен – в 80 %, нафталин, бенз[a]пирен и бензо[k]флуорантен – в 75 % проб [346].

Углеводороды, содержащиеся в наибольшем количестве в нефти – нафталин, флуорен, фенантрен и хризен [405] – в суммарном содержании ПАУ составляют в среднем 60,2 и 66,3 % у леща и судака р. Шешмы и 58,6 и 33,0 % у леща и судака р. Мёши соответственно. Содержание нафталина по медиане в мышечной ткани леща и судака, выловленных в р. Шешме в 1,3-2,6 раза

выше по сравнению с рыбами из р. Мёши и составляет 33,5 и 51,8 нг/г против 26,3 и 19,6 нг/г соответственно (таблица Д.1, приложение Д) [346].

Если в мышечной ткани рыбы, отловленной в р. Мёше, флуорен отсутствовал, то в мышцах леща р. Шешмы он встречается в 15,2% исследованных проб и в среднем составляет 1,67 нг/г. В большем количестве – 2,30 нг/г в мышечной ткани леща в р. Шешме встречается фенантрен. Аналогичный показатель в пробах рыбы р. Мёши составляет 2,13 нг/г. Содержание хризена составило в мышцах леща и судака р. Шешмы 0,52 и 0,36 нг/г соответственно, в мышцах рыбы р. Мёши его содержание отмечено на уровне 0,41 и 0,31 нг/г соответственно [346].

Медианное содержание антрацена, одного из компонентов сырой нефти и продукта неполного сгорания ископаемого топлива, в мышечной ткани леща и судака из р. Шешмы составило 0,18 и 0,12 нг/г, а из р. Мёши – 0,13 и 0,05 нг/г соответственно (таблица Д.1, приложение Д) [346].

Предел обнаружения метода не позволил количественно определить содержание бенз[b]флуорантена в пробах рыбы р. Мёши, в р. Шешме его содержание составило 0,11 и 0,17 нг/г в мышцах леща и судака соответственно [346].

В большинстве проб доля бенз[a]пирена, единственного из ПАУ, содержание которого контролируется на законодательном уровне [403,406], не превышает нескольких процентов от суммы ПАУ. В мышцах леща отмечено медианное содержание бенз[a]пирена на уровне 0,02 и 0,04 нг/г для рек Мёша и Шешма соответственно, для мышечной ткани судака из р. Шешмы медианное содержание составляло 0,05 нг/г; в пробах из р. Р. Мёши бенз[a]пирен не выявлен [346].

Для визуальной оценки межречных различий многомерных профилей ПАУ применяли неметрическое многомерное шкалирование (NMDS) и анализ главных координат (PCoA). Результаты ординации использовали для характеристики структуры профилей ПАУ и степени их разделения в ординационном пространстве.

Из анализа исключали пробы, для которых по всем 14 ПАУ были зарегистрированы «нулевые» или пропущенные значения. Значения ниже предела обнаружения, закодированные в исходной матрице как нулевые значения, заменяли для каждого соединения на половину соответствующего предела обнаружения (LOD/2). Такой подход позволял выполнить логарифмическое преобразование и сохранить левосторонне цензурированные наблюдения в единой аналитической матрице. Данная процедура не предполагала восстановления фактических концентраций веществ ниже предела обнаружения. При высокой доле таких значений она могла уменьшать различия между пробами и влиять на структуру матрицы расстояний; поэтому результаты ординационного анализа использовали для выявления общих закономерностей распределения ПАУ и не интерпретировали как количественную характеристику различий по индивидуальным редко детектируемым соединениям.

После предварительной обработки концентрации ПАУ логарифмировали (log_{10}) для уменьшения асимметрии распределений и влияния экстремальных значений. Соединения с нулевой или неопределенной дисперсией исключали из матрицы до стандартизации. Оставшиеся переменные стандартизировали центрированием и делением на стандартное отклонение. Пробы с пропущенными значениями исключали; матрицу ПАУ синхронизировали с таблицей метаданных по идентификатору рыбы.

Неметрическое многомерное шкалирование (NMDS) выполняли с использованием функции *metaMDS* пакета *vegan* в среде R (версия 4.5). В качестве меры различия использовали евклидово расстояние (*distance* = «euclidean»), число ординационных осей задавали равным k = 2, максимальное число случайных стартов – 200. Полученную конфигурацию центрировали и вращали методом главных компонент (PC rotation). Минимизацию стресс-функции выполняли алгоритмом *monoMDS*. Для оценки устойчивости решения использовали многократные случайные старты: лучшая конфигурация получена на 76-й попытке. Алгоритм завершился с флагом *converged* = 1, что подтверждает нахождение стабильного решения.

Анализ главных координат (PcoA) выполняли функцией *cmdscale* из базового R (k = 2, *eig* = TRUE) по той же матрице евклидовых расстояний, рассчитанных функцией *dist*. Для каждой оси определяли собственные значения и долю объясненной вариации. Координаты объектов (рыб) по первым двум осям PcoA (PcoA1, PcoA2) объединяли с метаданными (ID_Fish, River, name) для последующей визуализации и анализа.

Оба метода ординации обеспечивают приемлемое двумерное представление многомерного профиля. Для двумерной NMDS-конфигурации значение stress составило 0,131, что, по критериям Clarke [407], соответствует хорошему качеству ординации и указывает на надежность отображения многомерной структуры данных в двух координатах. Взаимное расположение точек в двумерном ординационном пространстве с достаточной точностью отражает ранговую структуру многомерных евклидовых расстояний между рыбами. Для PcoA первая ось имела собственное значение λ_1 = 193,4 и объясняла 35,5 % вариации расстояний, вторая – λ_2 = 77,52 и 14,2 % соответственно; суммарная двумерная аппроксимация составила 49,7 %. Последующие оси вносили существенно меньший вклад.

Результаты NMDS и PCoA выявили межречную неоднородность совокупных профилей ПАУ в мышечной ткани рыб. На ординационных диаграммах пробы рыб из Шешмы и Мёши образовывали частично перекрывающиеся области. Пробы Шешмы характеризовались более широким разбросом координат, тогда как пробы Мёши формировали сравнительно компактное облако. Такая конфигурация указывает на межречную неоднородность профилей ПАУ, согласующуюся с различиями условий формирования и поступления загрязняющих веществ в

бассейнах исследованных рек. Так исследуемые рыбы из Шешмы и Мёши формируют частично обособленные кластеры в ординационном пространстве NMDS. На рисунке 3.24 показана трехмерная конфигурация (оси $NMDS_1$-$NMDS_3$), позволяющая наглядно визуализировать кластеризацию по рекам и видам.

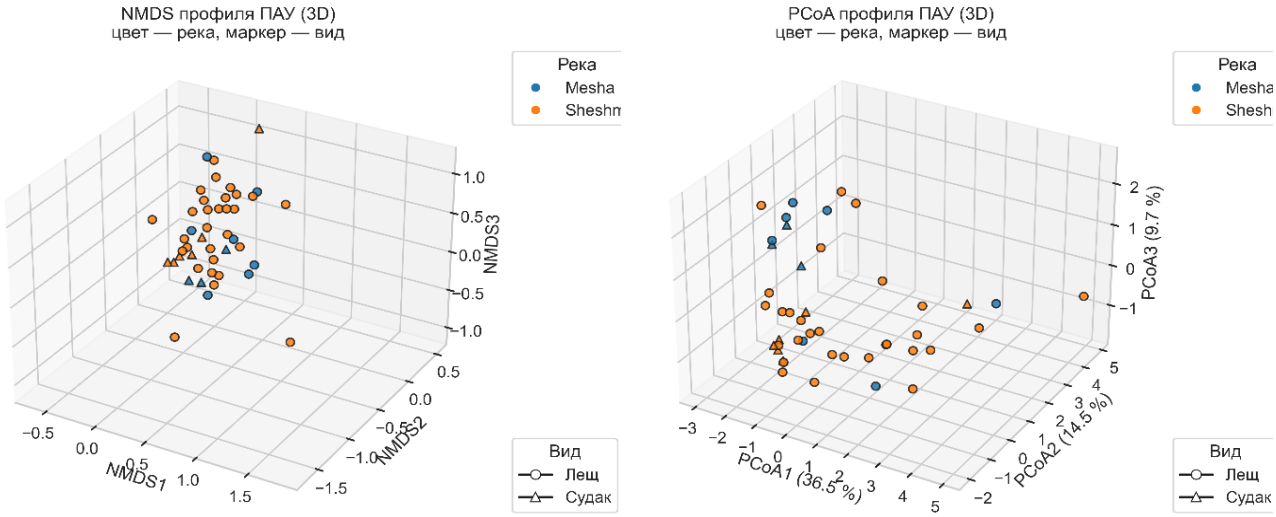


Рисунок 3.24 – Трехмерная неметрическая ординация (NMDS) и главные координаты (PcoA) профиля приоритетных ПАУ в мышечной ткани леща (*Abramis brama* L.) и судака (*Sander lucioperca* L.) из рек Мёша и Шешма: цвет маркеров соответствует реке, форма маркеров – виду

Большинство рыб Шешмы сосредоточены в диапазоне NMDS1 от −1,72 до 2,49, с характерным смещением в область отрицательных и умеренных положительных значений первой оси. Рыбы из Мёши концентрируются преимущественно в зоне отрицательных значений NMDS1 (от −1,87 до −0,63) [402].

По результатам PcoA наблюдается асимметричный характер межречных различий. Первая ось PcoA – PcoA1 объясняет 35,5 % вариации расстояний и это означает, что существенная часть межиндивидуальной изменчивости профиля ПАУ описывается одним главным «градиентом». Пробы рыб, отобранных в р. Мёше в большинстве своём имеют положительные значения PcoA1: семь из десяти особей получили PcoA1 > +1,0. Напротив, среди 34 рыб, отобранных в р. Шешме примерно половина особей имеет отрицательные значения PcoA1 (от −1,41 до −4,80), что формирует смещение группы в отрицательную область по первой оси. По второй оси PcoA2 в пробах из р. Шешмы наблюдается дополнительная дифференциация: часть рыб имеет PcoA2 > +1,3 (ID 44, 46, 48, 65), другая часть – отрицательные значения (ID 42: PcoA2 = −5,94; ID 51: PcoA2 = −1,13). Это указывает на внутреннюю неоднородность выборки, что связано с диффузным поступлением ПАУ в бассейне р. Шешмы и возможном наличии нескольких источников ПАУ: прямое нефтяное загрязнение и пиролитические источники от сжигания.

На ординационных диаграммах отмечалось частичное перекрытие позиций леща и судака внутри каждой реки при тенденции к межречному разделению проб. Координаты рыб р. Шешмы по первой оси NMDS изменялись от −1,72 до 2,49, тогда как у рыб р. Мёши − от −1,87 до −0,63; диапазоны частично перекрывались в области отрицательных значений. В р. Шешме пробы характеризовались большей дисперсией в ординационном пространстве, тогда как пробы р. Мёши формировали сравнительно более компактное облако. Полученная конфигурация указывает на межречную неоднородность профилей ПАУ и согласуется с различиями условий формирования и поступления загрязняющих веществ в бассейнах исследованных рек.

Для сопоставления профилей ПАУ между реками исходные концентрации в мышечной ткани были логарифмированы и стандартизированы отдельно для каждого соединения методом *z*-стандартизации, что позволило сопоставлять отклонения отдельных особей от среднего уровня на единой безразмерной шкале.

У ряда рыб, выловленных из Шешмы, отмечены значительно повышенные стандартизированные значения дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилена, относящихся к высокомолекулярным пяти- и шестикольцевым ПАУ. Кроме того, у части проб, отобранных из р. Шешмы, фиксируются повышенные значения флуорантена, пирена, бензо[b]флуорантена, бензо[k]флуорантена – ПАУ с четырьмя кольцами, характерными для продуктов неполного сгорания нефтепродуктов и сажевых выбросов.

В мышцах ряда рыб, отобранных из р. Мёши, наблюдаются повышенные (иногда экстремальные) стандартизированные значения фенантрена, а для нафталина – умеренно повышенные значения у части особей. Нафталин и фенантрен относятся к низкомолекулярным ПАУ, которые более типичны для диффузных источников, в том числе связанных с выносом органического вещества и перераспределением осадков. Такой спектр с преобладанием низкомолекулярных ПАУ можно интерпретировать как фон, характерный для водосборов с преобладанием диффузного стока с сельскохозяйственных земель (при отсутствии крупных точечных нефтяных источников).

Контраст профилей ПАУ между реками согласуется с различиями в условиях формирования и поступления загрязняющих веществ в бассейны.

3.3.2.2 Анализ содержания элементов в тканях и органах

Биоаккумуляция элементов в тканях водных организмов косвенно отражает их содержание в среде обитания и биодоступность. По этой причине мониторинг содержания элементов в тканях рыб – важный инструмент отслеживания состояния воды.

Анализ элементов проводился в мышечной ткани, жабрах и печени двух модельных видов: бентофага – леща (*Abramis brama*) и хищника – судака (*Sander lucioperca*). Результаты анализа представлены в таблице Д.2, приложение Д [347-350,408,409].

Наиболее высокие концентрации в тканях обоих видов отмечены для Fe и Zn. Fe является эссенциальным элементом для большинства организмов: значительная часть депонируется в печени, тогда как в мышечной ткани содержание Fe относительно невелико. Несмотря на значимые различия по содержанию Fe в печени и жабрах между рыбами из разных мест обитаний, средние уровни Fe в мышечной ткани отличаются незначительно [347]. Zn относится к числу наиболее распространенных эссенциальных элементов и является одним из немногих металлов, которые даже при повышении pH остаются преимущественно в растворимой форме, а также участвует в регуляции гормонального метаболизма и функционировании иммунной системы; по данным Prasad [410] от Zn зависит работа более 2000 факторов транскрипции. В анализируемых пробах концентрация Zn убывает в ряду «печень → жабры → мышцы».

Cu характеризуется органоспецифичностью распределения. В пробах рыб, выловленных в р. Мёше, содержание Cu различается между всеми исследуемыми тканями у обоих видов, что отражает активную роль этого элемента в метаболических процессах. Аналогичная картина наблюдается и в пробах рыбы, отобранной в р. Шешме: статистически значимые различия по содержанию Cu фиксируются для мышечной и печеночной ткани, тогда как в жабрах достоверных отличий не выявлено. Сходные закономерности накопления Cu и Mn описаны в работах M. Özturk [411], A.H. Alhashemi [198] и А.П. Мельник [201]. Повышенное поступление Cu и Fe в бассейны рек, впадающих в Куйбышевское водохранилище, связано с особенностями геологического строения водосбора [412].

Ni, Cd и Pb рассматриваются как индикаторы антропогенной нагрузки на водные экосистемы [190]. Болотов В.П. [190] также отмечает, что Pb и Cd накапливаются преимущественно в печени рыб: Cd связывается с богатыми цистеином белками (металлотионеинами), после чего образующийся комплекс может вновь высвобождаться в кровь, Cd способен замещать Fe и Cu в составе цитоплазматических и мембранных белков, что приводит к окислительной модификации белков и липидов. Pb, замещая Ca, взаимодействует с белками, связывается с сульфгидрильными и амидными группами ферментов, изменяя их конформацию и снижая каталитическую активность [159]. Преимущественное накопление металлов в печени половозрелых особей связывается со специфическими изменениями в этом органе – снижением ферментативной активности и увеличением его массы [412]. Интенсивное накопление хрома может быть обусловлено его способностью проникать в клетку с использованием SO_4^{2-}

транспортной системы, что объясняет наибольшие концентрации Cr в жабрах– органах, наиболее тесно контактирующих с водной средой и печени.

Анализируемые пробы леща и судака различаются по стратегии аккумуляции элементов, что непосредственно связано с различиями в экологической нише и пищевом рационе.

Лещ и судак, отловленные в р. Мёше, характеризовались более высокими средними концентрациями Mn, чем особи из р. Шешмы. Межвидовые различия по марганцу оказываются сходными в обеих реках: лещ накапливает примерно в 4,6 раза больше Mn в мышечной ткани и в 2 раза больше – в жабрах, по сравнению с судаком [347,350]. Это согласуется с бентофагией леща и его более тесной связью с придонными субстратами, потенциально обогащенными Mn.

В мышцах и жабрах рыб, обитающих в р. Шешме, содержание Al статистически значимо ниже по сравнению с аналогичными показателями у рыб из р. Мёши, тогда как лещ в обеих реках накапливает Al в 1,5-2 раза выше судака. О.А. Давыдова [412] связывает повышенное накопление Fe и Al у бентофагов с тем, что эти металлы, образуя труднорастворимые формы, концентрируются в придонных слоях, где осуществляется питание данных видов. Ni способен преодолевать межклеточный барьер в виде жирорастворимой формы $Ni(CO)_4$ [412], что облегчает его распределение в организме. Содержание Ni в мышечной ткани судака в двух реках сходно, тогда как у леща оно статистически значимо различается, что указывает на более высокую чувствительность этого вида к поступлению Ni [349].

Пробы леща показали статистически значимые различия по большему числу элементов и тканей, чем пробы судака, что обусловлено интегрированным накоплением элементов из воды, донных отложений и корма. Судак, занимающий более высокий трофический уровень как хищник, характеризуется повышенным содержанием Sr, Ba и V – элементов, поступление и распределение которых в тканях хищных рыб в наибольшей степени определяется их концентрацией в воде в растворенной форме.

Анализируемые пробы леща и судака в реке Мёше различаются по содержаниям Cd, Mn и Cu в мышечной ткани, Cu, Zn, As, Mn и Ni в жабрах, а также As, Cd, Cr, Cu и Zn в печени (рисунок 3.25) [413]. В бассейне р. Шешмы межвидовые различия выражены шире: лещ и судак статистически значимо различаются по содержанию в мышечной ткани Fe, As, Cd, Cu, Mn, Pb и Sr; в жабрах – Cd, Ba, V, Cr, Co, Mn и Sr; в печени – Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, Cr и Ni [408]. При сравнении исследуемых рек установлено, что лещ и судак из р. Шешмы в целом интенсивнее аккумулируют элементы, связанные с нефтедобывающей деятельностью.

Согласно критерию Манна-Уитни, содержание ряда элементов в тканях леща статистически значимо различается между реками ($p < 0,05$): в мышцах – Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Ni и Pb; в печени – Al, As, Fe, Cd, Cr, Ni, Sr, Zn и Pb; в жабрах – Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Zn.

Для тканей судака статистически значимые межречные различия выявлены по содержанию Al, As, Cd, Cu и Mn в печени, Al, As, Cd, Fe и Mn в жабрах, а также Al, As, Fe, Cd, Mn, Ni и Pb в мышечной ткани (рисунок 3.26).

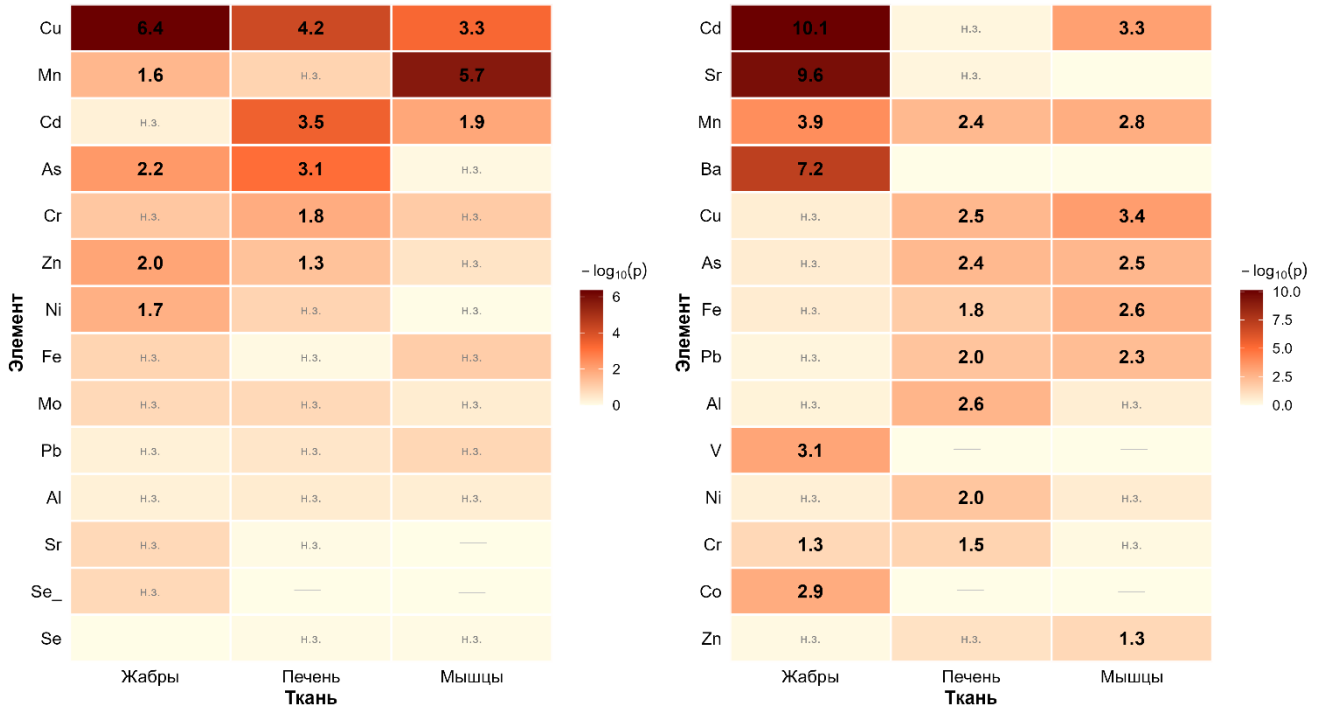


Рисунок 3.25 – Межвидовые различия в содержании металлов между лещом (*Abramis brama L.*) и судаком (*Sander lucioperca L.*) в различных тканях (жабры, печень, мышцы) по данным для рек Мёша (слева) и Шешма (справа), представленные в виде тепловых карт значений $-\log_{10}(p)$ (тест Манна-Уитни / *t*-критерий; более темные ячейки соответствуют более значимым различиям, «н.з.» – статистически не значимое, $p > 0,05$)

Наиболее выраженные контрасты приходятся на Pb, Cd, Cr и Ni: у леща из р. Шешмы отмечены повышенные содержания Cd во всех тканях, Pb в мышцах и печени, Ni и Cr в печени и жабрах, тогда как у судака характерны повышенные концентрации Pb и Ni в мышцах и Cd в мышцах, печени и жабрах. Так, если в тканях леща и судака из р. Мёши накопление Cd в мышечной ткани практически не фиксируется, то у леща из р. Шешмы средний уровень Cd в мышцах составлял около 0,47 ± 0,04 мг/кг, у судака – 0,78 ± 0,05 мг/кг.

Наиболее высокие концентрации Cr отмечены в печени и жабрах рыб, обитающих в р. Шешме. Различие между анализируемыми пробами леща, выловленного в разных реках, по накоплению Cr выше примерно в 8 раз для печени и в 14 раз для жабр; у судака соответствующие различия составляют до 2 раз, что, вероятно, связано с различиями в образе жизни и питании видов.

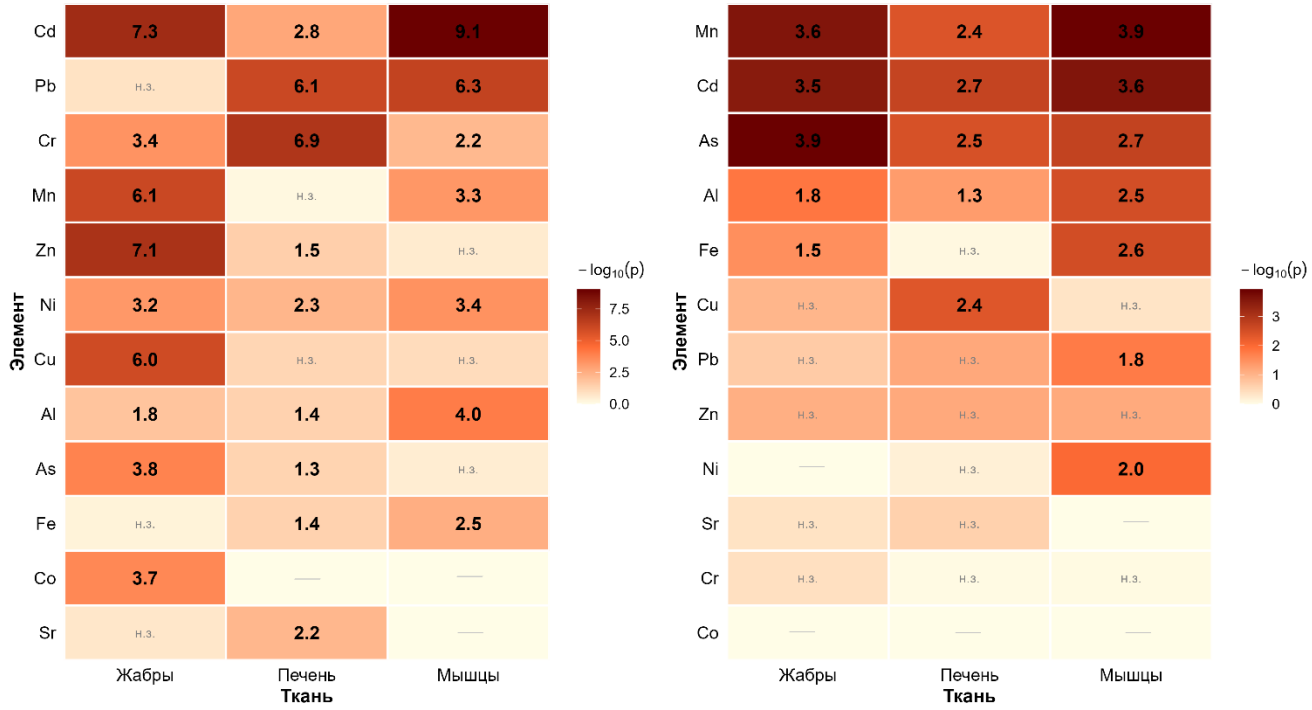


Рисунок 3.26 – Межречные различия в содержании металлов между лещом *Abramis brama L.* (слева) и судаком *Sander lucioperca L.* (справа) в различных тканях (жабры, печень, мышцы) по данным для рек Мёша и Шешма, представленные в виде тепловых карт значений – $\log_{10}(p)$ (тест Манна–Уитни / *t*-критерий; более темные ячейки соответствуют более значимым различиям, «н.з.» – статистически не значимое, $p > 0{,}05$)

Al демонстрирует противоположную межречную тенденцию: в мышцах и жабрах рыб, отобранных в р. Шешме содержание Al статистически значимо ниже, чем у рыб из р. Мёши. В условиях влияния нефтедобычи происходит перераспределение этого элемента, что отражается в структуре рядов биоаккумуляции. В районах с преобладанием сельскохозяйственной нагрузки последовательность убывания относительного накопления такова: Cd > Zn > Cu > Pb > Cr > As > Fe > Al > Mn > Ni. В районах, где сельскохозяйственное использование сочетается с нефтедобычей, для печени леща ряд изменяется на: Co > Ni > Mn > Cd > Al > Pb > Cu > As > Fe > Zn > Cr. В печени судака в сельскохозяйственных районах наблюдается следующий порядок: As > Cr > Zn > Pb > Fe > Al > Cd > Cu > Mn > Ni > Co, тогда как в нефтедобывающих районах он смещается к ряду: Zn > Cr > Fe > Cu > Cd > Pb > Co > Ni > Al > Mn.

Коэффициенты биоаккумуляции, рассчитанные как отношение концентрации металла в ткани рыб к концентрации в воде, показали, что наиболее интенсивно накапливаются Zn и Cr (таблица 3.15). Значения BAF для As, Cd, Cr, Cu и Zn в печени леща из р. Мёши в 3-14 раз превышают соответствующие показатели для леща из р. Шешмы. В то же время в печени леща, обитающего в р. Шешме, более интенсивно аккумулируется такой токсичный элемент, как Ni.

Сходная тенденция характерна и для судака: у особей из р. Мёши в жабрах отмечена повышенная аккумуляция Pb и Cr, а в печени – Pb, Cd и Cr, тогда как у судака из р. Шешмы в печени и жаберной ткани наиболее интенсивно аккумулируются Ni, Cu и Zn [347-349, 408].

Таблица 3.15 – Коэффициент биоаккумуляции (BAF) и индекс загрязнения металлами (MPI)

BAF	р. Шешма			р. Мёша		
	Мышцы	Печень	Жабры	Мышцы	Печень	Жабры
Лещ						
Al	14	303	59	55	151	235
As	157	55	5	28	174	57
Cd	63	447	236	нпо[1]	2609	283
Cr	275	46	858	238	183	243
Cu	40	83	37	19	525	49
Fe	56	54	296	19	170	67
Mn	21	616	7	10	19	108
Ni	5	837	1	4	5	4
Pb	75	155	13	96	414	114
Zn	217	49	493	105	709	413
MPI	**2,07**	**13,1**	**2,47**	**1,99**	**5,13**	**2,92**
Судак						
Al	6	10	36	38	84	256
As	32	нпо	нпо	20	1200	147
Cd	104	107	76	нпо	50	385
Cr	394	553	405	432	793	509
Cu	14	167	30	8	32	25
Fe	48	421	218	14	116	138
1	2	3	4	5	6	7
Mn	5	2	3	2	19	12
Ni	3	10	2	4	2	1
Pb	12	17	8	68	242	47
Zn	188	741	464	115	541	368
MPI	**1,17**	**2,66**	**1,71**	**1,41**	**2,17**	**1,89**

Примечание. [1] нпо – концентрация ниже предела обнаружения в одной из сред

MPI, показывающий валовое накопление металлов в жизненно важных органах, рассчитывается по уравнению (3.17) [196]:

$$MPI = (C_{f1} \times \ldots \times C_{fn})^{\frac{1}{n}}. \qquad (3.17)$$

Значение данного показателя для мышечной ткани леща в целом сопоставимы между реками и составляет 2,07 в Шешме и 1,99 в Мёше. В печени различия выражены гораздо сильнее:

в районах с интенсивной нефтедобычей MPI превышает показатели сельскохозяйственного бассейна более чем в два раза и достигает 13,1. MPI печени рыб, обитающих в придонном слое, может быть рекомендован в качестве комплексного маркера для оценки влияния нефтедобывающей деятельности на водную экосистему.

3.3.2.3 Выбор маркерных элементов

Для выделения индикаторных элементов, позволяющих различать влияние нефтедобывающей деятельности и сопутствующей сельскохозяйственной нагрузки, использовали многоэтапный аналитический подход, объединяющий многомерные методы (PERMANOVA, PCA, db-RDA) и линейные смешанные модели (LMM). Такой подход был выбран для того, чтобы исключить отбор элементов постфактум по единичным статистически значимым результатам и обеспечить воспроизводимость критериев выбора.

Количественную проверку межречных различий по отдельным элементам выполняли с использованием LMM, описание и диагностические критерии которых приведены в разделе 2.6.

На первом этапе для каждой ткани рыб (мышцы, жабры, печень) формировали матрицу «особь × элемент», которую подвергали логарифмическому преобразованию и стандартизации. На этих матрицах выполняли PERMANOVA для оценки вклада факторов «хозяйственная деятельность в бассейне реки» (далее «река») и «вид» в общую вариабельность элементного состава, а также PCA, db-RDA и иерархическую кластеризацию методом Уорда. В db-RDA фактор «река» рассматривали как объясняющую переменную; в дополнительных моделях контролировали эффект вида, чтобы получить ось прямого градиента, максимизирующую различия между реками и связать её с вкладами отдельных элементов. Элементы рассматривали как потенциальные индикаторы при выполнении определенных условий. Они одновременно должны были вносить заметный вклад в оси ординации, разделяющие рыб из разных рек (PC1/PC2 и ось CAP1 db-RDA), а также участвовать в формировании обособленных кластеров, соответствующих разным речным системам.

Многомерный анализ показал, что состав металлов в тканях рыб существенно различается между бассейнами Мёши и Шешмы. PERMANOVA подтвердила статистически значимый вклад фактора «хозяйственная деятельность в бассейне реки» во вариабельность многомерного профиля металлов во всех исследованных тканях (p = 0,001). При этом доля объясненной дисперсии была максимальной в жабрах (R^2 = 0,27), промежуточной в мышцах (R^2 = 0,21) и минимальной, но всё ещё значимой в печени (R^2 = 0,08). Такое распределение согласуется с физиологией: жабры находятся в непосредственном контакте с водой и быстрее реагируют на

отличие химического состава рек, тогда как печень интегрирует влияние за более длительные периоды.

Фактор «вид» (лещ/судак) в PERMANOVA также был значим во всех тканях ($p < 0,05$), однако его вклад в вариабельность был ниже, чем у фактора «хозяйственная деятельность в бассейне реки» (R^2 вида 0,04-0,05 против 0,08-0,27 для реки). Это означает, что межречные различия по суммарному содержанию металлов выражены сильнее, чем видоспецифическая вариабельность, хотя последняя и не пренебрежимо мала. Особенно заметна роль вида в печени ($R^2 = 0,05$, что сопоставимо с вкладом фактора «река», где $R^2 = 0,08$), где детоксикационные и накопительные механизмы различаются между видами, что проявляется в тканеспецифичности отдельных элементов.

PCA позволил визуализировать разделение выборок по рекам. На осях первых двух главных компонент, объясняющих 60-80 % суммарной дисперсии, пробы из Шешмы во всех тканях смещены в сторону повышенных значений ряда элементов (Al, Fe, Mn, Cd, Pb, частично V, Mo, Ba и Sr), что указывает на формирование устойчивого многокомпонентного профиля влияния нефтедобывающей деятельности на бассейн. Иерархическая кластеризация матриц «рыба × металлы» подтвердила эту картину (рисунок 3.27): в мышцах, печени и жабрах выделяются кластеры, почти полностью или полностью составленные из рыбы р.Шешмы.

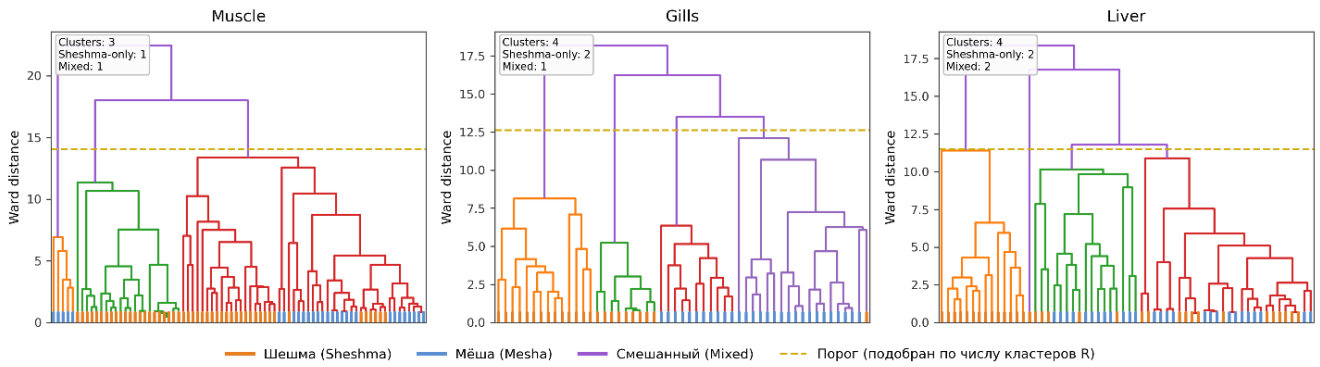


Рисунок 3.27 – Иерархическая кластеризация рыб по содержанию металлов в мышцах, жабрах и печени (метод Уорда, евклидово расстояние, z-нормировка по каждому элементу в пределах ткани). Цвет концевых ветвей дендрограммы отражает принадлежность рыб к рекам

Жабры продемонстрировали наиболее выраженное разделение проб по реке в данной выборке. Жабры дали полное разделение по реке уже на первом уровне иерархии (рисунок 3.28): кластеры 3 и 4 включали только пробы р. Мёши ($n = 29$), кластеры 1 и 2 – только пробы р. Шешмы ($n = 49$). Это может указывать на высокую чувствительность жаберной ткани к межречным различиям химического состава воды.

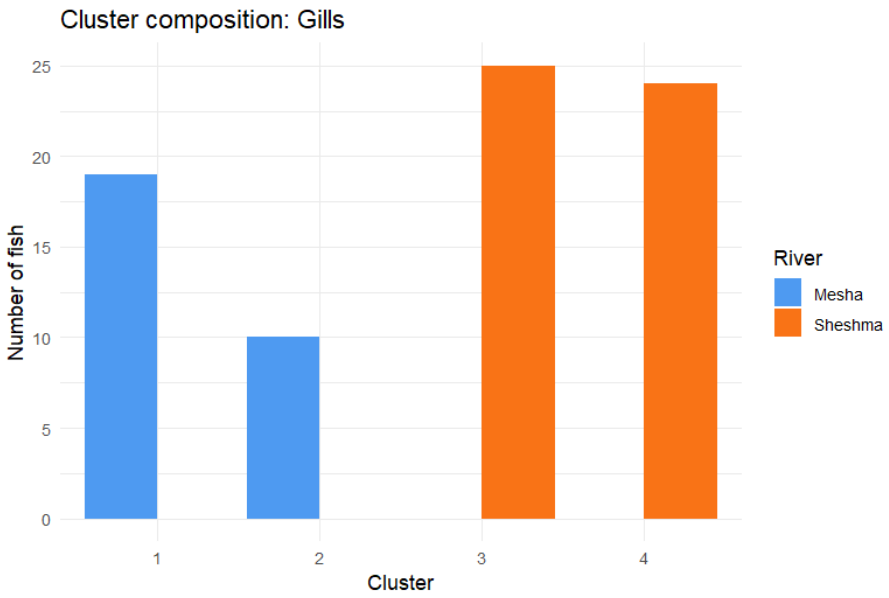


Рисунок 3.28 – Иерархическая кластеризация рыб по содержанию металлов в жабрах

Совокупность PERMANOVA, PCA и кластеризации указывает на наличие пространственно устойчивого градиента загрязнения металлами, связанного с хозяйственной деятельностью в бассейне р. Шешмы.

PCA-нагрузки подчеркивают тканевые особенности (рисунок 3.29). В мышцах наибольшие нагрузки на оси, разделяющие реки Мёшу и Шешму, демонстрируют прежде всего Cd, Pb, Zn, а также V, Mo, Se и Co. В жабрах заметен вклад Fe, Mn, Zn и Cu, часто в сочетании с Ba и Sr, тогда как в печени ключевую роль играют Ba, Sr, Fe, Cd и Ni. Различия в нагрузках указывают на тканеспецифические накопления элементов: жабры чувствительнее отражают текущее состояние воды, мышцы – интегральное накопление при относительно низких концентрациях, печень – процессы биотрансформации и депонирования.

PC1 объясняет значительную долю вариации содержания элементов в жабрах (41,3%) и печени (42,1%), отражая основное направление их изменчивости. Эти ткани выполняют разные функции: жабры непосредственно контактируют с водной средой, а печень участвует в накоплении элементов и детоксикации. В мышцах PC1 (35,3 %) имеет высокие отрицательные нагрузки у Mo (−0,39), V (−0,40), Se (−0,39), Co (−0,34) и положительные у Zn (+0,36), Cd (+0,26), Pb (+0,26). Противоположные знаки нагрузок указывают на разнонаправленную вариацию этих элементов по PC1. В жабрах PC1 (41,3 %) характеризуется отрицательными нагрузками всех представленных элементов (от −0,36 до −0,14), то есть увеличение содержания металлов в жабрах соответствует смещению в отрицательном направлении по PC1. Рыбы Шешмы, как правило, расположены в отрицательной части PC1.

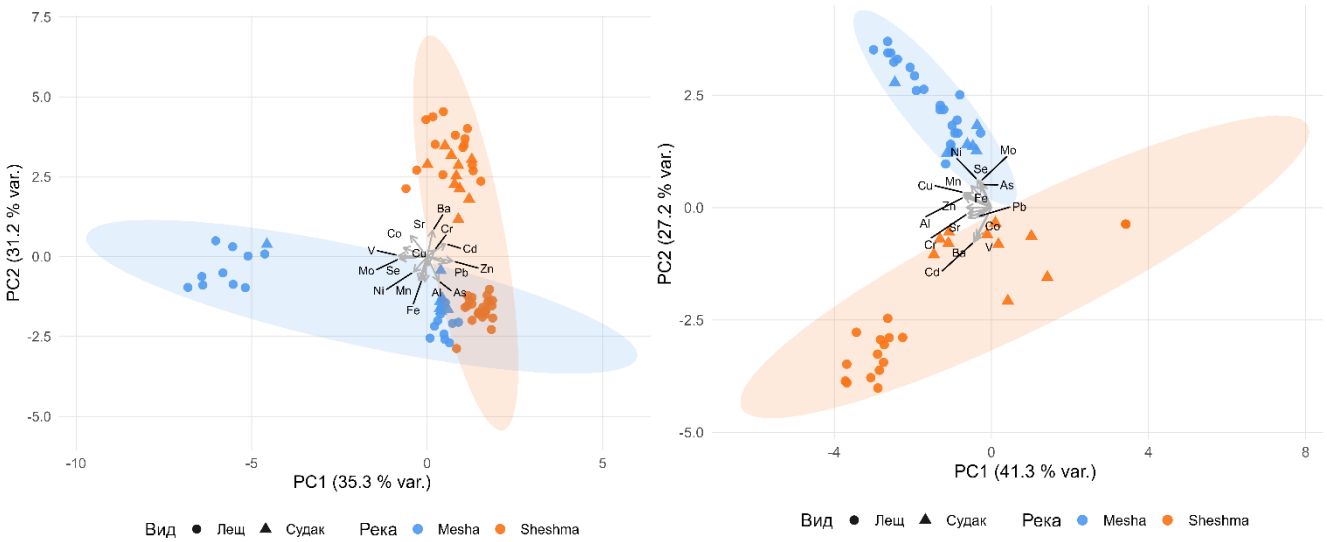


Рисунок 3.29 – Результаты анализа главных компонент (PCA) содержания металлов в мышцах (слева) и жабрах (справа) леща и судака: расположение точек отражает группировку рыб по профилям накопления металлов, цветовые фоны выделяют выборки по рекам, векторы переменных показывают ориентацию и значимость отдельных металлов вдоль осей PC1 и PC2

PC2 также позволяет дифференцировать источники загрязнения. В мышцах PC2 (31,2 %) противопоставляет Ba (+0,41) и Sr (+0,33) элементам Al (−0,39), As (−0,38), Fe (−0,36), Mn (−0,37). Высокие нагрузки Ba и Sr могут свидетельствовать о нефтяном загрязнении, так как Ba широко используется в буровых растворах в форме барита, а Sr – природный спутник Ca в карбонатных нефтяных коллекторах. В жабрах PC2 (27,2 %) разделяет As, Ni, Mo, Mn, Se (положительный полюс) против Ba, Cd, Co, V (отрицательный). В печени PC2 (21,4 %) с высокими нагрузками Ba (+0,46) и Sr (+0,51) против отрицательных As (−0,32) и Mn (−0,20) – эта ось в печени повторяет Ba/Sr-сигнатуру буровых растворов. Рыбы р. Шешмы, накапливающие Ba и Sr в печени, сигнализируют о регулярном поступлении высокоминерализованных пластовых вод.

На втором этапе для количественной оценки межречных различий в содержании металлов с учетом тканевой специфики и размерно-возрастных характеристик рыб использовали линейные смешанные модели (LMM), описанные в разделе 2.6. Модели строили отдельно для каждого металла, а также отдельно для леща и судака. В моделях фактор «река» использовали как пространственный показатель различий в характере хозяйственного освоения бассейнов: р. Шешма характеризуется нефтедобывающей деятельностью в бассейне реки, а р. Мёша – преимущественно сельскохозяйственной.

В качестве потенциальных индикаторных элементов рассматривали металлы со статистически значимым и биологически интерпретируемым межречным эффектом после учёта тканевой принадлежности, длины и возраста рыб. При итоговой интерпретации учитывали

согласованность результатов LMM с данными многомерного анализа и геохимической интерпретацией источников поступления элементов. При оценке учитывали взаимодействия «река × ткань» и «река × вид», а также диагностические характеристики модели.

Результаты LMM показали, что для ряда элементов межречные различия сохранялись после учета тканевой принадлежности, длины и возраста рыб. У леща статистически значимый эффект фактора «река» выявлен для Cd, Fe, Mn и Al: для Cd *p*-значение эффекта реки составляет порядка 10^{-46}, тогда как для Fe, Mn и Al – от 10^{-2} до 10^{-10}. У судака межречной контраст статистически значим главным образом для Cd и Mn, причем знак эффекта для Cd коэффициент фактора «река» был положительным, что указывает на более высокое содержание элемента в тканях рыб из р. Шешмы по сравнению с р. Мёшей. Для многих элементов значимы также длина и/или возраст рыб. В частности, возраст был значимым ковариатом в модели Cd у леща, длина для Mn, Fe и Ni. Это свидетельствует о необходимости учитывать размерно-возрастные характеристики рыб при интерпретации пространственных различий. Наиболее показательным индикаторным элементом оказался Cd (рисунок 3.30).

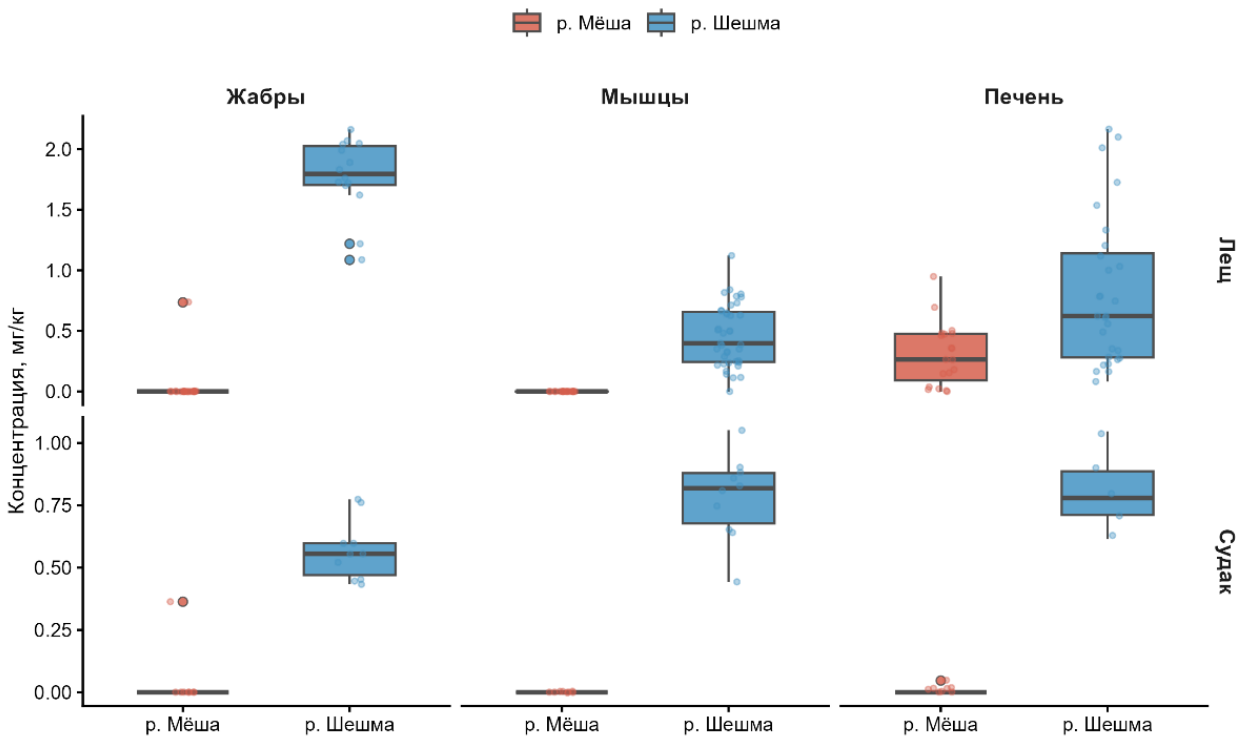


Рисунок 3.30 – Концентрация Cd в тканях рыб из р. Мёши и р. Шешмы, мг/кг

По результатам LMM у леща выявлены высоко значимые различия содержания Cd между р. Шешмой и р. Мёшей (p = 2,16·10^{-46}), связанные с дополнительной нагрузкой в виде нефтедобывающей деятельности в бассейне р. Шешмы при сопоставимом сельскохозяйственном

освоении бассейнов обеих рек. Положительный коэффициент для р. Шешма в модели для натурального логарифма концентрации Cd (β = 6,44) свидетельствует о более высоком содержании Cd в тканях рыб из этой реки после учета факторов, включенных в модель. Кроме того, выявлено, что различия в содержании Cd между реками выражены неодинаково в различных тканях рыб ($p = 9{,}38 \cdot 10^{-32}$). У судака в модели для натурального логарифма содержания Cd также выявлены статистически значимые межречные различия ($p = 1{,}52 \cdot 10^{-20}$, β = 5,18): у рыб из р. Шешмы оно превышало соответствующие значения у рыб из р. Мёши. Таким образом, Cd может быть рекомендован в качестве основного индикаторного металла для обоих исследованных видов рыб. Pb показал меньшую, но всё же практическую индикаторную значимость (рисунок 3.31).

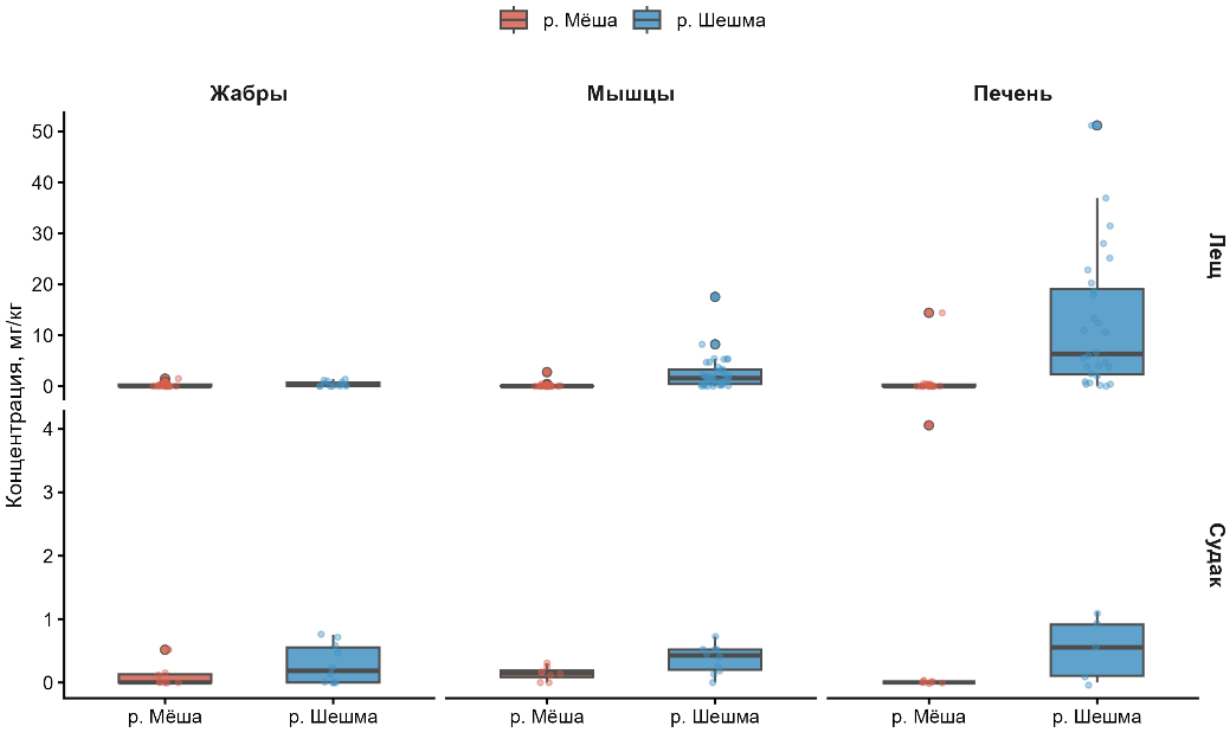


Рисунок 3.31 – Концентрация Pb в тканях рыб из р. Мёша и р. Шешма, мг/кг

У исследованных проб леща эффект фактора «река», отражающего различия в характере хозяйственной деятельности в бассейнах рек Шешмы и Мёши, по Pb был статистически значимым (p = 0,025). Положительный коэффициент для р. Шешмы (β = 2,28) указывал на более высокое содержание Pb в тканях рыб из бассейна, испытывающего нефтедобывающее воздействие, по сравнению с р. Мёшей. При этом взаимодействие «река×тип ткани» не достигло статистической значимости (p = 0,07), поэтому статистически подтвержденной неоднородности межречного эффекта Pb между исследованными тканями не выявлено. Содержание Pb

статистически значимо зависело от длины рыб (p = 5,74·10^{-5}), поэтому интерпретация Pb как индикатора нефтедобывающей деятельности требует учета размерной структуры выборки. У судака межречные различия по Pb статистически не подтверждены (p = 0,43), вследствие чего его индикаторное значение ограничивается только анализом тканей леща.

При интерпретации результатов учитывали статистическую значимость и оценки коэффициентов для фактора «река», отражающего различия в характере хозяйственной деятельности в бассейнах рек Шешмы и Мёши, а также взаимодействия «река × ткань». В качестве потенциальных индикаторных элементов рассматривали металлы со статистически значимым и биологически интерпретируемым межречным эффектом после учёта тканевой принадлежности, длины и возраста рыб. Дополнительно сопоставляли результаты, полученные для леща и судака, а также учитывали данные многомерного анализа. Значимость длины и возраста рассматривали как основание для интерпретации межречных различий с учётом размерно-возрастной структуры выборки. Полное описание LMM и порядок оценки статистической значимости эффектов приведены в разделе 2.6.

Металлы рассматривали как кандидаты в индикаторы при статистически значимом эффекте фактора «река» в линейных смешанных моделях, включавших тип ткани, длину и возраст рыб в качестве предикторов. При интерпретации учитывали направление оцененного межречного эффекта, а также статистическую значимость взаимодействий фактора «река» с видом и типом ткани. Результаты моделей, построенных для общей совокупности рыб и отдельно для леща и судака, сопоставляли с результатами межгрупповых и многомерных анализов. Статистическую значимость длины и возраста отмечали как фактор, который следует учитывать при интерпретации межречных различий

Линейные смешанные модели могут быть использованы для прогнозирования концентраций Cd и Pb в тканях рыб. При наличии данных о длине и возрасте особи, принадлежности к реке и типе ткани (жабры, мышцы или печень) по уравнению модели можно рассчитать предсказанное значение логарифмированной концентрации элемента; после обратного преобразования может быть получена оценка концентрации в исходных единицах измерения – мг/кг. Такие модели (Приложение Е) могут применяться для предварительной оценки потенциального риска, связанного с потреблением рыбной продукции, а также для сопоставления модельно-предсказанных концентраций в мышечной ткани с действующими санитарно-гигиеническими нормативами.

В соответствии с линейной смешанной моделью (формула 2.2) для Cd и Pb, отобранных в качестве индикаторных элементов, полученные оценки фиксированной части моделей для исследуемых видов рыб представлены в таблице 3.16. Свободный член модели соответствует

базовому сочетанию уровней категориальных предикторов при нулевых значениях длины и возраста. Коэффициенты при факторе «ткань» характеризуют различия между типами тканей, а коэффициенты взаимодействия «река × ткань» – изменение межречных различий в зависимости от типа ткани.

Таблица 3.16 – Коэффициенты фиксированной части линейных смешанных моделей содержания Cd и Pb в тканях рыб

Предиктор	Cd, лещ	Cd, судак	Pb, лещ
Свободный член	−7,62	−4,69	2,01
Река: Шешма	6,44	5,18	2,28
Ткань: печень	4,64	−0,25	−0,18
Ткань: мышцы	−0,31	−0,74	−0,34
Длина	0,01	0,02	−0,16
Возраст	0,11	−0,35	−0,08
Шешма × печень	−5,02	0,58	2,58
Шешма × мышцы	−0,74	1,05	1,41

Примечание: Коэффициенты представляют оценки фиксированной части моделей; индивидуальные различия рыб учитывались случайным интерсептом ID_{Fish}. Знак коэффициента характеризует направление связи на логарифмической шкале.

Для получения модельной оценки концентрации для конкретной особи в фиксированную часть модели подставляют значения её длины и возраста, а также соответствующие индикаторные значения переменных «река» и «ткань». Расчеты корректны в пределах диапазонов значений длины и возраста, представленных в исследованной выборке; экстраполяция за эти пределы требует дополнительной проверки. Числовые предикторы (длина, возраст) подставляются как есть. После расчета $\ln(Cd)$, возвращались к исходной шкале по формуле (3.18):

$$Cd = \exp(\ln(Cd)). \qquad (3.18)$$

При подстановке конкретных значений длины и возраста, реки и ткани, модели дают ожидаемую концентрацию Cd или Pb в соответствующем органе, что может быть использовано далее при интерпретации уровня загрязнения и оценке потенциального риска для населения.

Таким образом, по совокупности результатов линейных смешанных моделей, межгрупповых сравнений и многомерного анализа Cd может быть рекомендован в качестве наиболее надежного индикаторного элемента межречных различий у обоих исследованных видов рыб. Pb следует рассматривать как дополнительный индикатор для леща. Остальные исследованные металлы либо не демонстрировали устойчивого межречного эффекта, либо характеризовались видоспецифичным и разнонаправленным накоплением, что ограничивает возможность их использования в качестве универсальных биоиндикаторов.

На третьем этапе результаты статистического анализа сопоставляли с геохимической и экологической интерпретацией выявленных различий. В качестве специфичных индикаторов нефтепромыслового влияния рассматривали элементы, для которых межречные различия поддерживались одновременно методами многомерного анализа, включая PCA и db-RDA, а также LMM. Дополнительным основанием служило соответствие характера их распределения данным о составе пластовых вод, буровых растворов и нефтепромысловых стоков, приводимым в литературе. Элементы, демонстрировавшие выраженный межречной контраст, но не обладающие высокой источникоспецифичностью, интерпретировали как индикаторы суммарного техногенного влияния, а не исключительно нефтедобычи.

Использование многоступенчатого отбора снижает риск ложной идентификации маркеров, а также обеспечивает согласованность выводов, полученных разными статистическими методами.

На основании совокупности результатов многомерного анализа (PERMANOVA, PCA, db-RDA, иерархической кластеризации) и линейных смешанных моделей (LMM) установлено, что наиболее надежным индивидуальным биоиндикатором различий между бассейнами р. Мёши и р. Шешмы у обоих исследованных видов рыб является Cd, межречный эффект которого сохраняет статистическую значимость во всех моделях и тканях после учета типа ткани, длины и возраста (лещ: $p = 2{,}16 \cdot 10^{-46}$, $\beta = 6{,}44$; судак: $p = 1{,}52 \cdot 10^{-20}$, $\beta = 5{,}18$). Pb может рассматриваться как дополнительный индикатор межречных различий для леща; его интерпретацию следует проводить с учетом влияния длины рыб. Для судака межречный эффект Pb статистически не подтвержден ($p = 0{,}43$). Дополнительная диагностика моделей показала, что для части сочетаний «элемент – вид» оцененная дисперсия случайного эффекта идентификатора рыбы была близка к нулю после учета реки, ткани, возраста и длины рыб. В этих случаях анализ чувствительности с использованием линейной модели без случайного эффекта дал сходные оценки направления основных межречных и тканеспецифичных эффектов. Поэтому выделение Cd как приоритетного биоаккумуляционного маркера основывалось на согласованности результатов моделей, сравнительных статистических процедур, тканеспецифичных профилей накопления и многомерного анализа. Cd не рассматривали как единственный элемент-индикатор: его диагностическую роль дополняли Pb, Cr, Ni и Cu в зависимости от вида и ткани.

На органоспецифическом уровне у леща индикаторными сочетаниями «ткань–элемент» являются: Cd и Pb в мышечной ткани, Cr, Ni и Pb в печени, Cd и Cr в жабрах; у судака – Cd и Pb в мышцах, Cu, Cd и Pb в печени, Cd в жаберной ткани, что отражает видоспецифические различия в путях поступления и депонирования металлов, обусловленные трофической принадлежностью видов.

3.3.2.4 Зависимость содержания маркерных элементов в тканях и органах леща от химического состава воды и ДО

Ранее показано, повышенное содержание в мышечной ткани и печени бентофага – леща (*Abramis brama*) – из р. Шешмы Pb и Cd позволяет использовать их в качестве маркерных элементов, характеризующих влияние нефтедобычи. Для выявления статистических связей между содержанием Pb и Cd в тканях и органах леща и химическим составом воды и донных отложений была использована регрессия PLS. Предварительно все переменные были прологарифмированы для снижения асимметрии распределений и влияния экстремальных значений. Все переменные, включенные в модель, сохраняли предикторы со значением *VIP* > 1,0. Были получены следующие зависимости.

Содержание свинца (Pb) и кадмия (Cd) в мышцах (Pb_m и Cd_m) и печени (Pb_p и Cd_p) обусловлено следующими характеристиками **воды**:

$$\begin{cases} \ln(Pb_m)=0{,}236\cdot\ln(Cd_w)+0{,}091\cdot\ln(Cu_w)-0{,}338\cdot\ln(Mn_w)+0{,}232\cdot\ln(Cl_w)+0{,}306\cdot\ln(VV_w)-0{,}379\cdot\ln(NP_w); \\ Ln(Pb_p)=0{,}837\cdot\ln(Cu_w)-1{,}068\cdot\ln(Mn_w)+3{,}535\cdot\ln(Cl_w)+0{,}688\cdot(VV_w); \end{cases}$$

$$\begin{cases} Ln(Cd_m)=0{,}074\cdot\ln(Cd_w)+0{,}108\cdot\ln(Cr_w)+0{,}298\cdot\ln(Cu_w)-0{,}072\cdot\ln(Mn_w)+0{,}028\cdot\ln(Cl_w)+0{,}189\cdot\ln(VV_w) \\ -0{,}295\cdot\ln(NP_w); \\ Ln(Cd_p)=0{,}044\cdot\ln(Cd_w)+0{,}085\cdot\ln(Cr_w)-0{,}240\cdot\ln(NP_w), \end{cases}$$

где (Cd_w) – содержание в воде кадмия;

(Cu_w) – содержание в воде меди;

(Mn_w) – содержание в воде марганца;

(Cl_w) – содержание в воде хлоридов;

(VV_w) – содержание в воде взвешенных веществ;

(NP_w) – содержание в воде нефтепродуктов;

(Cr_w) – содержание в воде хрома.

Содержание в мышцах и печени Cd зависит от его содержания в воде и не связано с содержанием в воде НП. Содержание Pb и в печени, и в мышцах носит независимый от его содержания в воде характер. Однако можно отметить наличие зависимости содержания Pb в мышцах и печени рыб от содержания в воде Cl^-. Как было отмечено выше, в воде р. Шешмы отмечено статистически значимо более высокое содержание Cl^- (индикатор нефтедобывающей деятельности) и более низкое содержание в воде НП. При этом положительная связь содержания Pb и Cd в мышцах с хлоридами и ВВ в воде согласуется с ролью последних как пути поступления металлов в водную толщу, тогда как отрицательная связь с Mn можно интерпретировать как

проявление его элиминирующей функции, обусловленной соосаждением металлов на гидроксидах Mn при повышении pH.

Содержание Pb и Cd в мышечной ткани (Pb_m и Cd_m) и печени (Pb_p и Cd_p) статистически ассоциировано со следующими характеристиками **донных отложений**:

$$\begin{cases} Ln(Pb_m) = 0{,}224 \cdot ln(Co_{do}) + 0{,}129 \cdot ln(Pb_{do}) + 0{,}387 \cdot ln(OrgC_{do}); \\ Ln(Pb_p) = 1{,}57 \cdot ln(Co_{do}) - 1{,}6 \cdot ln(Pb_{do}) + 1{,}455 \cdot ln(OrgC_{do}); \\ Ln(Cd_m) = 0{,}176 \cdot ln(Cd_{do}) + 0{,}213 \cdot ln(Co_{do}) + 0{,}212 \cdot ln(Pb_{do}) + 1{,}134 \cdot ln(Zn_{do}) + 0{,}2 \cdot ln(OrgC_{do}); \\ Ln(Cd_p) = 0{,}056 \cdot ln(Cd_{do}) + 0{,}065 \cdot ln(Co_{do}) + 0{,}07 \cdot ln(Pb_{do}) - 0{,}073 \cdot ln(OrgC_{do}), \end{cases}$$

где (Co_{do}) – содержание в донных отложениях кобальта;

(Pb_{do}) – содержание в донных отложениях свинца;

($OrgC_{do}$) – содержание в донных отложениях органического углерода;

(Cd_{do}) – содержание в донных отложениях кадмия;

(Zn_{do}) – содержание в донных отложениях цинка.

Содержание Cd в мышцах и печени и Pb в мышцах обусловлено их содержанием в донных отложениях и, следовательно, связано со вторичным загрязнением воды в результате ремобилизации этих металлов из донных отложений.

3.3.2.5 Оценка экологического неканцерогенного риска

В условиях отсутствия единых нормативов содержания большинства исследованных элементов в рыбе, актуальным является разработка критериев оценки уровня безопасности для здоровья человека при употреблении рыбы, содержащей металлы. Таким критерием может выступать уровень канцерогенного и неканцерогенного рисков. В работе был рассчитан уровень неканцерогенного риска для трех разных сценариев: взрослые (типичные потребители рыбы и люди, с преобладанием рыбных блюд в рационе), а также дети.

Оценочный коэффициент потенциальной опасности (таблица 3.17), рассчитываемый по формуле (2.18) Главы 2) [361] $THQ = (M_c \cdot IR \cdot 10^{-3} \cdot EF \cdot ED) \cdot (R_f D \cdot BW \cdot AT_n)^{-1}$ и характеризующий отношение содержания металла к его референтной дозе RfD, показал, что суммарный неканцерогенный риск ниже 1, что соответствует отсутствию ожидаемого неканцерогенного риска при принятых сценариях экспозиции. Относительно большему риску подвержены дети, а также люди с повышенным уровнем потребления рыбной продукции, чей риск в 5 раз выше по сравнению со среднестатистическими потребителями рыбной продукции [348,408,409].

Таблица 3.17 – Показатели экологического неканцерогенного риска при употреблении рыбы в пищу

THQ	Взрослые		Взрослые с преобладанием рыбы в рационе		Дети	
	Лещ	Судак	Лещ	Судак	Лещ	Судак
р. Шешма						
Cr	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$9{,}0 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	$9{,}2 \cdot 10^{-2}$
Cd	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	$7{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	$7{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$
Mn	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}7 \cdot 10^{-4}$
Ni	$0{,}8 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Pb	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$	$0{,}1 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$
Zn	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$
Sr	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
$HI=\sum THQ_n$	0,04	0,05	0,20	0,24	0,21	0,24
р. Мёша						
Cr	$0{,}5 \cdot 10^{-2}$	$0{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$
Mn	$10{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$	$9{,}3 \cdot 10^{-4}$	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$	$9{,}5 \cdot 10^{-4}$
Pb	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Zn	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$
Sr	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
$HI=\sum THQ_n$	0,01	0,01	0,05	0,06	0,05	0,06

3.4 Индикация влияния нефтедобывающей отрасли на водные экосистемы

На основе процедуры рекурсивного исключения признаков, выполненного в среде R, для построения двух дискриминантных функций $Z(x_i)$ из массива аналитических данных отбирали набор предикторов, обеспечивающих наилучшие классификационные характеристики модели и одновременно наиболее информативных при индикации влияния нефтедобычи на водные экосистемы. В абиотическом блоке к ним относятся: содержание в воде меди (Cu_w); взвешенных веществ (VV_w); марганца (Mn_w); хлоридов (Cl_w); НП (NP_w); в донных отложениях органического углерода ($OrgC_{do}$); свинца (Pb_{do}); кадмия (Cd_{do}); цинка (Zn_{do}); бенз(а)пирена (a_{do}). Биотический блок включает концентрации в тканях двустворчатых моллюсках алюминия (Al_B); свинца (Pb_B); содержание в жабрах кадмия (Cd_g); марганца (Mn_g); мышьяка (As_g); цинка (Zn_g); алюминия (Al_g); мышцах алюминия (Al_m); кадмия (Cd_m); в печени кадмия (Cd_p) и свинца (Pb_p).

Классификация объектов проводится по знаку дискриминантной функции: при $Z(x) > 0$ – объект x относится к модельной реке (наличие влияния нефтедобычи); при $Z(x) < 0$ – к

референтной реке (отсутствие влияния нефтедобычи). Оценка качества модели была проведена с использованием десятикратной перекрестной проверке с пятью повторениями.

С учетом сокращенного набора переменных дискриминантные функции имеют вид:

$$\begin{cases} Z_1(x)=0{,}1Cu_w+0{,}07VV_w-0{,}04Mn_w-0{,}01Cl_w-0{,}98NP_w+0{,}04OrgC_{do}-0{,}003Pb_{do}+0{,}45Cd_{do}+0{,}03Zn_{do}- \\ -0{,}12a_{do}+0{,}002\ Al_B-0{,}75Pb_B, \\ Z_2(x)=1{,}1Cd_g-0{,}02Al_m-0{,}02Mn_g+2{,}75Cd_m-0{,}18As_g-0{,}07Zn_g-0{,}01Al_g+0{,}1Cd_p+0{,}3Pb_p. \end{cases}$$

Точность модели на обучающей выборке составила 97 %, коэффициент Kappa (Коэна) – 91 %. Предложенная модель может быть использована для выявления влияния нефтедобывающей деятельности на водные объекты по набору предикторов биотической и абиотической природы в регионах с аналогичными геологическими условиями.

3.5 Интегральная оценка влияния нефтедобывающей деятельности на речные экосистемы

3.5.1 Сводная характеристика маркеров нефтехимического загрязнения

По результатам комплексного исследования абиотических и биотических компонентов речных экосистем р. Шешмы, испытывающей дополнительную нагрузку от нефтедобывающей деятельности, и референтной р. Мёши, обоснован набор диагностических маркеров, объединенных в четыре функциональных блока: качество поверхностных вод (WQ), состояние донных отложений (SQ), биоаккумуляция в зообентосе (ZB_a) и биоаккумуляция у рыб (F). Обобщенная характеристика выявленных маркеров представлена в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Сводная характеристика маркеров влияния нефтедобывающей деятельности на речные экосистемы

Блок	Маркер / показатель	Диагностическая роль	Метод выявления
1	2	3	4
Поверхностные воды (WQ)	Cl^-, мг/л	основной маркер	межречные сравнения с BH-коррекцией, PCA, кластерный анализ, дерево решений, логистическая регрессия
	Mo, мкг/л	основной маркер	межречные сравнения с BH-коррекцией, PCA, кластерный анализ, логистическая регрессия
	Sr, мкг/л	основной маркер	межречные сравнения с BH-коррекцией, PCA, кластерный анализ, логистическая регрессия
	Cd, мкг/л	дополнительный маркер	межречные сравнения с BH-коррекцией, PCA, кластерный анализ
	Pb, мкг/л	дополнительный маркер	межречные сравнения с BH-коррекцией, PCA, кластерный анализ

Продолжение таблицы 3.18

1	2	3	4
	$ИЗ_{В}$	интегральный показатель качества воды	расчет интегрального индекса; веса показателей определены по результатам PCA
Донные отложения (SQ)	НП; сумма ПАУ,	основной маркер	кластерный анализ проб ДО
	НМ/ВМ ПАУ	дополнительный маркер	расчет соотношения НМ/ВМ-ПАУ
	Pb–Zn–Cd	геохимическая ассоциация	регрессионная стандартизация по Mn, Fe, ОВ и глинистой фракции; PCA, кластерный анализ
	$ИЗ_{ДО}$	интегральный показатель загрязнения ДО	расчет индекса по нормированным отклонениям концентраций НП, Cd, Cu, Pb, Zn суммы ПАУ относительно референтных значений р. Мёши
Зообентос (*Bivalvia sp.*) (ZB)	Ba–Sr–Zn, мг/кг с.м.	дополнительный биоиндикационный комплекс	PCA, корреляционный анализ Спирмена с BH-коррекцией
	$ИЗ_{ЗБ}$	интегральный биоиндикационный показатель	среднее арифметическое отношений средних концентраций Ba, Sr и Zn в р. Шешме к соответствующим средним концентрациям в р. Мёше
Биологические объекты: Бентофаг лещ (*Abramis brama*) (F_A)	Cd	приоритетный маркер межречных различий	PCA, линейные смешанные модели
	Pb	дополнительный маркер межречных различий	PCA; линейные смешанные модели с учетом длины тела и возраста рыб
	MPI	показатель полиметалличес-кой нагрузки	расчет индекса полиметаллического загрязнения в исследованных тканях
Биологические объекты: хищник судак (*Sander*	Cd	приоритетный маркер межречных различий	PCA, линейные смешанные модели
	MPI	показатель полиметалличес-кой нагрузки	расчет индекса полиметаллического загрязнения в исследованных тканях
Интегральная классификация	Дискримин ант-ные функции $Z_1(x)$, $Z_2(x)$	интегральные функции классификации объектов по принадлежности к модельной или референтной реке	линейный дискриминантный анализ с предварительным рекурсивным исключением признаков; оценка качества десятикратной перекрестной проверкой с пятью повторениями

Примечание: выделение маркеров основано на совокупности результатов химического анализа, межгрупповых сравнений, многомерных методов, регрессионного моделирования и расчётно-индексных подходов.

3.5.2 Алгоритм выявления влияния нефтедобывающей деятельности на речные экосистемы

На основании результатов комплексного исследования разработан пошаговый алгоритм эколого-аналитической диагностики влияния нефтедобывающей деятельности на речные экосистемы (рисунок 3.32). Алгоритм построен по принципу иерархической верификации: каждый последующий уровень уточняет и подтверждает результат, полученный на предыдущем, что направлено на снижение доли ложноположительных и ложноотрицательных классификаций.

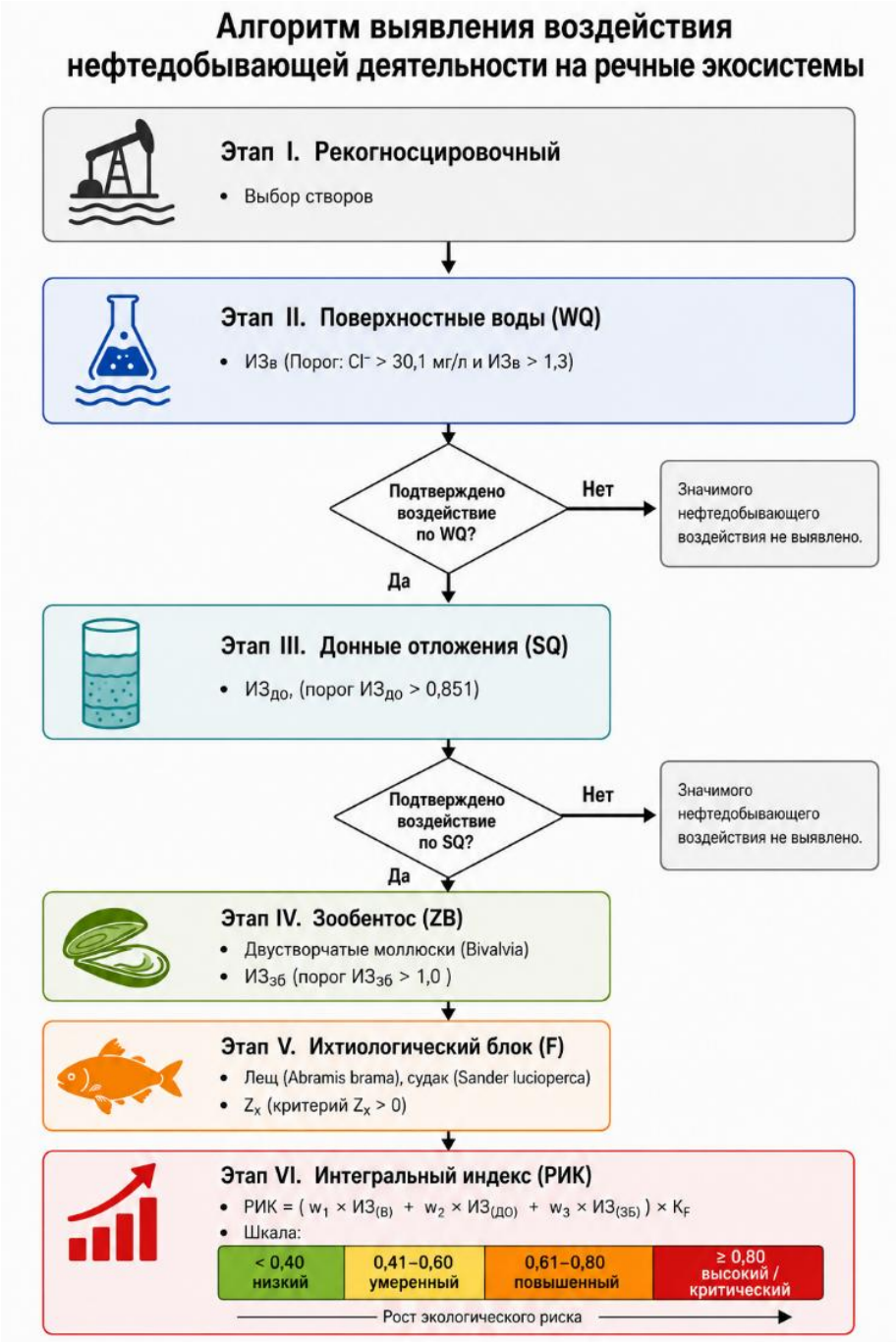


Рисунок 3.32– Схема алгоритма диагностики влияния нефтедобывающей деятельности

Этап I (рекогносцировочный). Сбор картографических данных о расположении нефтепромысловых объектов, трубопроводов и мест исторических разливов нефти. Формирует первичную карту с выделением потенциальных створов отбора проб.

Этап II (гидрохимический, блок WQ). Отбор проб воды и определение концентраций Cl^-, Mo, Sr, Pb, Cd. Расчет $ИЗ_В$. Условие перехода к этапу III: $ИЗ_В > 1,3$ при $C_{Cl} > 30,1$ мг/л. При невыполнении условия фиксируют отсутствие оснований для отнесения пробы к классу повышенного нефтепромыслового влияния по скрининговому критерию, мониторинг рекомендуется повторить через три года.

Этап III (геохимический, блок SQ). Отбор проб ДО и определение Pb, Zn, Cd, Cu, нефтепродуктов и ПАУ (не менее 14 соединений). Стандартизация на глинистые частицы (7,0 %) и ОВ (6,3 %) для металлов. Расчет $ИЗ_{ДО}$ и соотношения НМ-ПАУ/ВМ-ПАУ. Условие перехода к этапу IV: $ИЗ_{ДО} > 0,851$.

Этап IV (биоиндикационный, блок ZB_a). Сбор двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.* в трех-пяти-кратной повторности на каждом створе. Определение Ba, Sr, Zn в тканях. Расчет $ИЗ_{ЗБ}$ по трем нормированным концентрациям. Порог $ИЗ_{ЗБ} = 1,0$.

Этап V (ихтиологический, блок F). Отбор рыб двух трофических уровней: лещ *Abramis brama L.*; судак *Sander lucioperca L.* С раздельным анализом тканей (мышцы, жабры, печень). Анализ Cu, Cd, Pb, Cr, Ni и соединений ПАУ. Применение дискриминантной функции Z_x: $Z_x > 0$ – нефтедобывающее влияние; $Z_x < 0$ – фоновые условия. Точность классификации 97,0 %, κ=0,91.

Этап VI (интегральная оценка). Расчет РИК и ранжирование створа по четырехуровневой шкале экологического риска (таблица 3.19).

Таблица 3.19 – Шкала интерпретации значений РИК

Интервал РИК	Уровень риска	Характеристика состояния	Действия
≤ 0,4	Низкий (незначительное отклонение)	Выраженный нефтедобывающий сигнал не выявлен по всем блокам	Производственный мониторинг 1 раз в 3 года
0,40-0,60	Умеренный	Начальные признаки влияния. Превышение медианы по одному-двум блокам	Ежегодный мониторинг; анализ источников
0,61-0,80	Повышенный	Статистически значимые отклонения по двум и более блокам. $ИЗ_{ДО} > 0,851$, $ИЗ_В > 1,3$, $ИЗ_{ЗБ} > 1,0$	Расширенный мониторинг; ограничительные меры
> 0,80	Высокий	Выраженные отклонения по всем учитываемым блокам. $ИЗ_{ДО} > 2,31$, Zx > 0 у >80 % рыб. Требуется детальная экологическая экспертиза и проверка источников воздействия	Расширенный мониторинг, верификация источников и разработка мер управления воздействием

3.5.3. Разработка интегрального индекса качества речного объекта

Для комплексной оценки экологического состояния речной экосистемы, испытывающей хроническое влияние нефтедобывающей деятельности, предложен интегральный индекс качества речных экосистем – РИК (River Quality Index). В отличие от широко применяемых индексов отдельных компонентов, таких как PLI, PER, WQI [238], предлагаемый РИК охватывает все ключевые компоненты водной экосистемы – воду, донные отложения, зообентос и рыб – с присвоением обоснованных весовых коэффициентов, отражающих дифференцированный вклад каждого блока в суммарный сигнал, обусловленный нефтедобывающей деятельностью.

3.5.3.1 Структура и расчет индекса

При построении индекса учтены следующие методологические ограничения, вытекающие из особенностей исследования: (1) пробы воды, ДО и зообентоса отбирались в привязке к конкретным точкам мониторинга, тогда как (2) ихтиологический материал собирался в целом по руслу реки без координатной привязки к отдельным станциям. Различие в пространственном разрешении данных обусловило двухуровневую структуру индекса.

На первом уровне формируется пространственный субиндекс $РИК_s$, рассчитываемый для отдельных створов на основе трех блоков показателей (рисунок 3.33):

- **$ИЗ_{В}$** – индекс загрязнения вод, включающий содержание Cl^-, Mo и Sr (показатели специфического влияния нефтедобычи, идентифицированные в разделе 3.1, формула 3.3);
- **$ИЗ_{ДО}$** – индекс загрязнения ДО нефтяными углеводородами, ПАУ и ассоциированными металлами (Cd, Cu, Pb, Zn; раздел 3.2, формула 3.9);
- **$ИЗ_{ЗБ}$** – индекс загрязнения зообентоса по трем элементам-маркерам (Ba, Sr, Zn; раздел 3.3, формула 3.16).

Пространственный субиндекс рассчитывается по формуле 3.19:

$$РИК_s = w_1 \cdot ИЗ_{В_n} + w_2 \cdot ИЗ_{ДО_n} + w_3 \cdot ИЗ_{ЗБ_n}, \quad (3.19)$$

где w_1, w_2, w_3 – весовые коэффициенты блоков, определяемые по результатам РСА;

«$_n$» – нижний индекс, обозначающий min–max-нормирование соответствующего субиндекса в диапазон от 0 до 1, выполненное по объединённой совокупности исследованных створов обеих рек.

На втором уровне пространственный субиндекс корректировали мультипликативным ихтиологическим коэффициентом K_F, отражающим интегральную профиль накопления элементов в тканях рыб на уровне реки в целом. Итоговая формула индекса имеет вид (3.20):

$$\text{РИК} = \text{РИК}_s \cdot K_F, \tag{3.20}$$

где K_F – нормированный рыбный коэффициент, рассчитываемый по имеющимся данным.

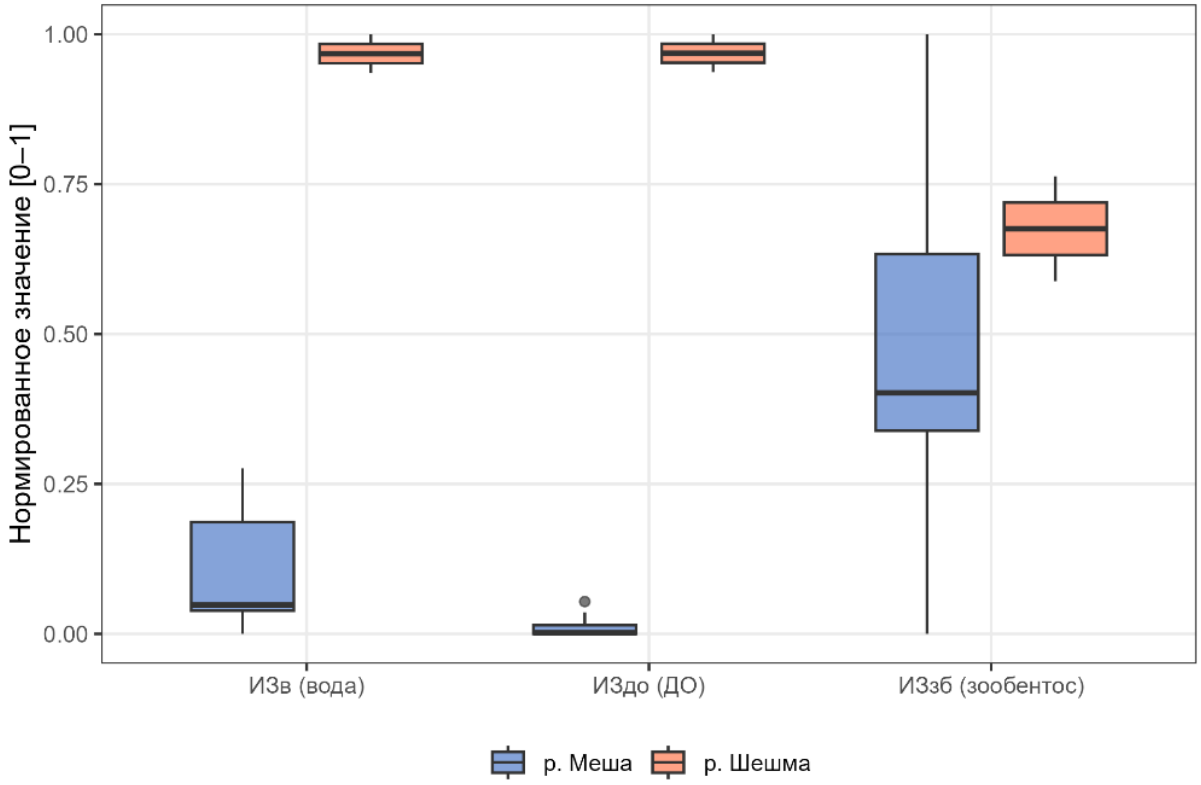


Рисунок 3.33 – Нормированные субиндексы блоков РИК ($ИЗ_В$, $ИЗ_{ДО}$ и $ИЗ_{ЗБ}$) для рек Мёша и Шешма: медианные значения по всем створам, отражающие относительный вклад воды, донных отложений и зообентоса в интегральный индекс

3.5.3.2. Определение и устойчивость весовых коэффициентов блоков

Для оценки соразмерности вкладов нормированных субиндексов $ИЗ_В$, $ИЗ_{ДО}$ и $ИЗ_{ЗБ}$ применяли анализ главных компонент стандартизированной матрицы блоковых показателей; по его результатам определяли весовые коэффициенты w_1-w_3. Первая главная компонента объяснила 69,1 % дисперсии (собственное значение $\lambda_1 = 2{,}073$), вторая – 29,7 % ($\lambda_2 = 0{,}892$); третья – 1,2 % ($\lambda_3 = 0{,}035$). Нагрузки PC1 на $ИЗ_В$ и $ИЗ_{ДО}$ близки (0,673 и 0,675 соответственно), нагрузка на $ИЗ_{ЗБ}$ – 0,302, что отражает относительно большую вариабельность зообентосного блока. Вес

ω_kкаждого субиндекса определяли как нормированную взвешенную сумму абсолютных факторных нагрузок на все главные компоненты с учетом их собственных значений по формуле (3.21):

$$w_k = \frac{\sum_j \lambda_j |a_{jk}|}{\sum_k \sum_j \lambda_j |a_{jk}|}, \qquad (3.21)$$

где a_{jk} – факторная нагрузка k-го субиндекса на j-ю главную компоненту;

λ_j – собственное значение j-й главной компоненты;

m – число учитываемых компонент;

p – число субиндексов.

Использование абсолютных значений нагрузок позволяет оценить степень участия каждого блока в компонентной структуре независимо от направления связи. В результате получены коэффициенты: w_1 ($ИЗ_В$) = 0,344, w_2 ($ИЗ_{ДО}$) = 0,342, w_3 ($ИЗ_{ЗБ}$) = 0,314.

Проверка нормировки подтвердила выполнение условия (3.22)

$$w_{ИЗ_в} + w_{ИЗ_{до}} + w_{ИЗ_{ЗБ}} = 1\,. \qquad (3.22)$$

Полученные значения весовых коэффициентов сопоставимы по величине: вес индекса загрязнения воды составил 0,344, индекса загрязнения донных отложений – 0,342, индекса накопления элементов в зообентосе – 0,314. Близость весов свидетельствует о сбалансированном вкладе гидрохимической, донно-геохимической и биологической линий доказательств в формирование РИК. Различия в нагрузках субиндексов на главные компоненты отражают особенности изменчивости отдельных блоков и не снижают самостоятельной диагностической значимости каждого из них. Дополнительная проверка устойчивости весовых коэффициентов при последовательном исключении отдельных створов показала сохранение их близких значений, что подтверждает устойчивость примененной схемы агрегирования.

3.5.3.3 Корректирующий коэффициент K_F

Поскольку ихтиологический материал не имел пространственной привязки к отдельным створам, ихтиологический блок учитывали на уровне речного объекта с помощью мультипликативного корректирующего коэффициента K_F, влияние которого намеренно ограничивали в диапазоне $0{,}8 \le K_F \le 1{,}20$; таким образом, коэффициент может уменьшать или увеличивать базовый пространственный субиндекс $РИК_s$ не более чем на 20 % по сравнению с расчетом без учета рыбных данных. Симметричное ограничение коэффициента относительно единицы обеспечивает чувствительность интегрального показателя к биоиндикационному

сигналу на высшем трофическом уровне и одновременно исключает доминирование ихтиологического блока над пространственно привязанными блоками воды, ДО и зообентоса, отражающими основные градиенты антропогенной нагрузки. Диапазон ± 20 % задан как методическое ограничение, а не как самостоятельно оцененный статистический параметр. При отсутствии пространственной привязки ихтиологического материала к отдельным створам этот диапазон определяет допустимую степень корректировки базового пространственного субиндекса $РИК_s$: ихтиологический блок может уточнять итоговую оценку, но не способен определять её вопреки совокупному сигналу остальных компонентов.

Коэффициент K_F рассчитан на основе MPI (*Metal Pollution Index*) [206], исчисляемого как геометрическое среднее концентраций металлов в мышцах рыб (Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn) (3.23):

$$\text{MPI} = \left(\prod_{i=1}^{n} C_{F,i}\right)^{1/n}. \quad (3.23)$$

Среднее значение MPI составило 2,00 ± 1,77 р. Мёше (n = 29) и 2,40 ± 1,14 в р. Шешме (n = 48). Значение K_F для каждой реки определяется как (3.24):

$$K_F = \exp\left(\frac{\ln\left(MPI_r/MPI_{ref}\right)}{C_{scale}}\right), K_F \in [0{,}80;\ 1{,}20], \quad (3.24)$$

где C_{scale} – нормировочная константа, обеспечивающая ограничение эффекта коррекции: $K_F \leq 1{,}20$ при максимально наблюдаемом соотношении MPI.

Для р. Мёши K_F = 1,00 поскольку она использована как фоновый объект при нормировании, для р. Шешмы – K_F = 1,20. Это означает, что загрязнение, связанное с ихтиологическим блоком, усиливает пространственный субиндекс Шешмы на 20 %.

3.5.3.4 Интегральные значения РИК и их интерпретация

По результатам расчетов среднее значение РИК для р. Мёши составило 0,19 ± 0,10 (*min* = 0,083; *max* = 0,379), для р. Шешмы – 1,05 ± 0,01 (*min* = 1,04; *max* = 1,06) (рисунок 3.34). Критерий Манна-Уитни выявил статистически значимые различия между реками по значению РИК (p = 0,04).

Рассчитанные значения РИК интерпретировали в соответствие с четырехуровневой шкалой, разработанной на основе квантильного распределения совокупности исследованных створов (n = 58) и приведенной в таблице 3.19. Медианное значение РИК = 0,194 р. Мёши оответствует фоновой категории. Для р. Шешмы значение РИК составило 1,05, превысиы верхний порог шкалы; это характеризует ее как водный объект с высоким уровнем нарушения по совокупности трех блоков.

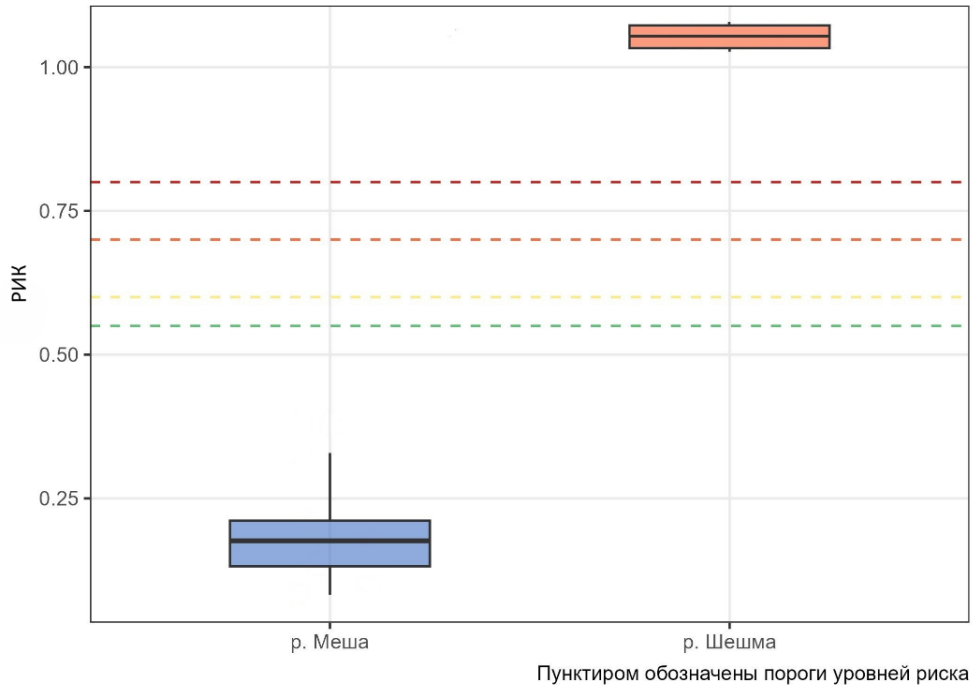


Рисунок 3.34 – Интегральный индекс РИК для рек Мёша и Шешма: пунктирные линии соответствуют границам четырехуровневой шкалы РИК

Разработанный индекс применяется при проведении практических занятий в рамках дисциплины «Экологический мониторинг» в рамках подготовки бакалавров по направлению 05.03.06 «Экология и природопользование» (приложение Ж).

3.5.4 Оценка нефтедобывающего влияния на реки по интегральному индексу качества речных экосистем

Предложенная четырехблочная система диагностики нефтедобывающего влияния на речные экосистемы обладает рядом концептуальных преимуществ перед монокомпонентными индексами. Иерархическая архитектура алгоритма позволяет остановиться уже на втором этапе, если вероятность влияния по данным гидрохимии не превышает 50 %, что снижает аналитические затраты в случае отсутствия загрязнения примерно в 3-4 раза.

Использование медианных значений р. Мёши в качестве регионального фона – вместо общенормативных ПДК – обеспечивает калибровку модели с учетом природного геохимического фона Закамья и устраняет систематическое завышение показателей риска, свойственное для территорий с повышенными фоновыми концентрациями Sr, Ba и Cl^{-}.

Стандартизация образцов ДО по гранулометрическому составу и ОВ снизила вариабельность концентраций металлов, обусловленную различиями гранулометрического

состава и содержания органического вещества: коэффициент вариации после нормировки составил 18-34 % против 62-89 % до неё. Это позволило корректно выделить нефтехимический кластер Pb–Zn–Cd (PC2, объясняющий 13,0 % дисперсии) на фоне геогенного Fe–Mn-сигнала (PC1).

Биотические блоки важны по следующим основаниям. Зообентосный индекс $ИЗ_{ЗБ}$ отражает интегральное накопление выбранных элементов в моллюсках за период их жизни, нивелируя краткосрочные флуктуации гидрохимии. Ихтиологический блок верифицирует хроническое поступление токсикантов через пищевые цепи: Cd в жабрах леща на р. Шешме (1,78 ± 0,08 мг/кг с.м.) превышает уровень р. Мёши (0,24 ± 0,12 мг/кг с.м.) в 7,4 раза ($p < 0,001$), что согласуется с более высокой концентрацией Cd в ДО: 0,44 ± 0,03 мг/кг в р. Шешме и ниже предела обнаружения в р. Мёше.

Разработанная система позволяет: (1) классифицировать пробы речных водных объектов по уровню нефтедобывающего влияния с общей точностью 94,98 % на анализируемой выборке (*ROC-AUC* = 0,98); (2) количественно ранжировать степень влияния по четырехуровневой шкале РИК; (3) идентифицировать ведущие маркеры загрязнения для конкретного водного объекта; (4) оптимизировать объем мониторинговых исследований в зависимости от результатов последовательного применения блоков алгоритма.

Чувствительность РИК к параметризации оценивали сценарным анализом. Базовый вариант с весами, полученными на основе PCA сопоставляли с расчетами при равных весах субиндексов, при поочередном изменении каждого PCA-веса на ± 10 %, при исключении и варьировании ихтиологического коэффициента K_F, а также при альтернативной робастной нормировке исходных показателей. Изменение весов не приводило к существенным перестановкам створов и изменению классов риска, за исключением отдельного створа с исходным значением, близким к классификационному порогу. Изменение K_F оказывало влияние на категорию отдельных пограничных створов, что отражает мультипликативную роль рыбного блока в интегральной оценке. Переходы створов в смежные классы при вариации K_F возможны прежде всего для значений РИК, расположенных вблизи границ классификационных интервалов, и должны интерпретироваться как проявление неопределенности классификации, а не как изменение экологического состояния водного объекта. Во всех рассмотренных сценариях сохранялось межречное ранжирование и вывод о более выраженном нефтепромысловом влиянии в р. Шешме. При изменении способа нормирования сохранялось ранжирование створов; сопоставление категорий риска требовало перекалибровки пороговых значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нефтедобывающая деятельность оказывает многокомпонентное влияние на экосистемы малых рек, обусловленное поступлением нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов, пластовых вод, сопутствующих металлов и технологических реагентов. Диагностика такого влияния осложняется перераспределением загрязняющих веществ между поверхностными водами, донными отложениями и биотой, пространственно-временной изменчивостью гидрологических и гидрохимических условий, а также неоднородностью природного геохимического фона. В этих условиях оценка, основанная преимущественно на отдельных гидрохимических показателях, не позволяет установить согласованность изменений абиотических и биотических компонентов и дать целостную характеристику состояния речной экосистемы.

В диссертационной работе применен комплексный подход к оценке влияния нефтедобывающей деятельности на малые реки, основанный на последовательном сопоставлении гидрохимических, геохимических и биоиндикационных данных. Такой подход позволяет интерпретировать различия между исследуемыми речными системами не по отдельному показателю, а с учетом распределения загрязняющих веществ в абиотических компонентах и их накопления в биоте.

Результаты исследования интегрированы в иерархический алгоритм мониторинга и интегрального индекса качества речных экосистем, в структуре которого объединены субиндексы состояния поверхностных вод, загрязнения донных отложений и биоаккумуляции в зообентосе и рыбе. Предложенный подход позволяет переходить к комплексной оценке речных экосистем. Его применение обосновано для малых рек при сопоставимых природно-геохимических условиях и наличии референтного водотока.

ВЫВОДЫ

1. Поверхностные воды реки, испытывающей влияние нефтедобычи, отличаются от референтной по структуре гидрохимического состава. Геохимическими маркерами нефтедобычи установлены хлориды, Mo, Sr, Cd и Pb. Разработанный алгоритм трехступенчатой диагностики (хлоридный порог 30,1 мг/л, вероятностная классификация, используемая при привышении интегральным индексом величины 1,3), обеспечивает идентификацию влияния объектов нефтедобычи на качество поверхностных вод в условиях высокого природного геохимического фона.

2. В донных отложениях реки, испытывающей влияние нефтедобычи, сформирована техногенная геохимическая ассоциация Pb–Zn–Cd, отсутствующая в

референтной реке; содержание нефтепродуктов в сравнении с референтной рекой выше в 1,7 раза, сумма ПАУ – в 2,9 раза, коэффициент канцерогенной опасности $К_{ПАУ}$ – в 5,6 раза. Разработан интегральный показатель загрязнения донных отложений, учитывающий содержание нефтепродуктов, суммы ПАУ, Cd, Cu, Pb и Zn. Его значения позволяют дифференцировать участки малых рек по степени техногенной трансформации донных отложений под влиянием объектов нефтедобычи: условно фоновые участки – при значениях менее 0,851; умеренно трансформированные – при значениях от 0,851 до 2,311; выраженно трансформированные – при значениях более 2,311.

3. В тканях двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp* р. Шешмы установлено накопление группы элементов Ba–Sr–Zn, отражающая длительное влияние нефтедобывающей деятельности. Содержание Sr в тканях моллюсков исследуемой реки на 41 % выше средних значений референтной реки (p = 0,04). Индекс загрязнения зообентоса, рассчитываемый по нормированным концентрациям Ba, Sr и Zn, позволяет фиксировать превышение фонового уровня накопления маркерных элементов при превышении индексом величины 1,0 и может использоваться для выявления участков с признаками длительного нефтедобывающего влияния. Двустворчатые моллюски *Bivalvia sp.* могут быть включены в биоиндикационный блок экологического мониторинга малых рек нефтедобывающих регионов.

4. Использование мышечной ткани, жабр и печени леща *Abramis brama* и судака *Sander lucioperca* обосновано тем, что тканевые профили накопления Cd, Pb, Cr, Ni и Cu дают взаимодополняющую информацию о биоаккумуляции металлов. Приоритетным биоаккумуляционным маркером влияния нефтедобычи является Cd в тканях леща *Abramis brama* (β = 6,44; $p = 2{,}16 \cdot 10^{-46}$) и судака *Sander lucioperca* (β = 5,18; $p = 1{,}52 \cdot 10^{-20}$). Для леща дополнительным маркером является Pb (β = 2,28; p = 0,025); его интерпретация требует учета размерно-возрастной структуры выборки.

5. Разработан интегральный индекс качества речных экосистем, объединяющий субиндексы загрязнения поверхностных вод, донных отложений и зообентоса с весовыми коэффициентами 0,344, 0,342 и 0,314 соответственно. При расчете индекса предложено использовать корректирующий коэффицент для учета интегральной характеристики ихтиофауны на уровне речного объекта по обобщенному показателю накопления химических элементов в тканях рыб относительно референтного состояния.

6. Четырехуровневая шкала РИК обеспечивает отнесение участков малых рек к низкому, умеренному, повышенному или высокому уровню влияния нефтедобывающей деятельности; для референтной р. Мёши значение РИК составило 0,19 ± 0,10, для

исследуемой р. Шешмы – 1,05 ± 0,01, что соответствует низкому и высокому уровням влияния нефтедобычи соответственно.

7. Разработан иерархический алгоритм системного экологического мониторинга влияния нефтедобывающей деятельности на малые реки, предусматривающий последовательную оценку по блокам «вода → донные отложения → зообентос → ихтиофауна». Алгоритм включает скрининговую оценку поверхностных вод по калиброванному региональному пороговому значению содержания хлоридов 30,1 мг/л и интегральному индексу загрязнения вод, оценку донных отложений по индексу загрязнения донных отложений, биоиндикационную оценку моллюсков поинтегральному индексу состояния зообентоса и оценку биоаккумуляции металлов в тканях леща *Abramis brama* и судака *Sander lucioperca* по коэффициенту K_F. Интегральная классификация разграничивает референтные водотоки и водотоки, испытывающие влияние нефтедобычи с точностью 97 % при коэффициенте согласия *Kappa* – 0,9, что позволяет использовать алгоритм в системе производственного и государственного мониторинга нефтедобывающих регионов.

Перспективы дальнейших исследований связаны с апробацией разработанной системы биогеохимических маркеров, индексов и иерархического алгоритма на других малых реках нефтедобывающих регионов Российской Федерации. Дальнейшее развитие исследования предполагает расширение биоиндикационного блока за счет показателей структуры макрозообентосных сообществ, физиолого-биохимических и гистопатологических характеристик рыб, а также проведение многолетних наблюдений в различные гидрологические фазы. Это позволит уточнить пространственно-временную изменчивость диагностических признаков, повысить обоснованность интегральной оценки и определить границы применимости разработанного подхода.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АИКВ	Армянский индекс качества воды
АТФ	аденозинтрифосфат
АФК	активные формы кислорода
БПК	биохимическое потребление кислорода
ВВ	взвешенные вещества
ВМ-ПАУ	высокомолекулярные полициклические ароматические углеводороды
ГСО	государственный стандартный образец
ГСОРМ	государственный стандартный образец растворов солей металлов
ДИ	доверительный интервал
ДНК	дезоксирибонуклеиновая кислота
ДО	донные отложения
ИЗВ	индекс загрязнения воды
$ИЗ_{В}$	индекс загрязнения вод
$ИЗ_{ДО}$	индекс загрязнения донных отложений
$ИЗ_{ЗБ}$	индекс загрязнения зообентоса
Индекс AMBI	морской биотический индекс AZTI (AZTI Marine Biotic Index), индекс оценки экологического состояния донных сообществ мягких грунтов
Индекс BMWP	балльная система биологического мониторинга качества водотоков по составу макрозообентоса (Biological Monitoring Working Party Score System)
Индекс IBMWP	Иберийский индекс Biological Monitoring Working Party
Индекс M-AMBI	многомерный морской биотический индекс AZTI (multivariate AMBI)
$К_{ПАУ}$	коэффициент канцерогенной опасности смеси ПАУ
КФУ	Казанский (Приволжский) федеральный университет
МВИ	методика выполнения измерений
НМ-ПАУ	низкомолекулярные полициклические ароматические углеводороды
НП	нефтепродукты

нпо	ниже порога обнаружения
ОВ	органическое вещество
Организация LAWA	Рабочая группа федеральных земель Германии по водным проблемам (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser)
ПАВ	поверхностно-активные вещества
$ПАН_б$	базовый показатель антропогенной нагрузки
ПАУ	полициклические ароматические углеводороды
ПДК	предельно допустимая концентрация
$ПДК_{рх}$	предельно допустимая концентрация вещества в воде водоёмов рыбохозяйственного значения
ППП	потери при прокаливании
ПХБ	полихлорированные бифенилы
РИК	интегральный индекс качества речных экосистем (River Quality Index)
РИК	интегральный индекс качества речных экосистем
РНК	рибонуклеиновая кислота
РТ	Республика Татарстан
с.м.	сухая масса
СПАВ	синтетические поверхностно-активные вещества
ТМ	тяжелые металлы
Токсичность по IARC	канцерогенная опасность (канцерогенность) по классификации МАИР/IARC
УКИЗВ	удельный комбинаторный индекс загрязненности воды
ФОС	фосфорорганические соединения
ХМАО	Ханты-Мансийский автономный округ
ХПК	химическое потребление кислорода

ALAD	дегидратаза δ-аминолевулиновой кислоты
ANOVA	дисперсионный анализ
AUC	площадь под ROC-кривой (area under the curve)
BAF	коэффициент биоаккумуляции (bioaccumulation factor)
BCF	коэффициент биоконцентрации (bioconcentration factor)
BH	метод Бенджамини–Хохберга
BMF	коэффициент биомагнификации (biomagnification factor)

BTEX	группа летучих соединений бензол, толуол, этилбензол и ксилолы
CF	коэффициент загрязнения (contamination factor)
CF	фактор состояния
CH	индекс Калински–Харабаша (Calinski–Harabasz index)
cos^2	квадрат косинуса; коэффициент качества представления переменной или объекта на оси ординации
DBI	индекс Дэвиса–Болдина (Davies–Bouldin index)
db-RDA	дистанционно-базированный редунданс-анализ (distance-based redundancy analysis)
EF	коэффициент обогащения (enrichment factor); в оценке риска – частота воздействия (exposure frequency)
EPA / U.S. EPA	Агентство по охране окружающей среды США (United States Environmental Protection Agency)
EQR	индекс экологического качества
ERL	нижний диапазон эффектов (effect range low)
ERM	медианный диапазон эффектов (effect range median)
F	показатель биоаккумуляции у рыб (условное обозначение)
FCV	нормативно рассчитанная концентрация вещества в воде, безопасная при длительном воздействии на водные организмы
FDR-коррекция	процедура корректировки множественных сравнений для контроля частоты ложных открытий (false discovery rate)
HC	иерархическая кластеризация
HCA	иерархический кластерный анализ (hierarchical cluster analysis)
HI	индекс опасности (hazard index)
HQ	коэффициент опасности (hazard quotient)
IBI	индекс биотической целостности (Index of Biotic Integrity)
I_{geo}	индекс геоаккумуляции (geoaccumulation index)
ISQG	временные руководящие уровни качества донных отложений, Interim Sediment Quality Guidelines
K_F	мультипликативный ихтиологический корректор
K-means	метод k-средних
LM	линейная модель (linear model)
LMM	линейная смешанная модель (linear mixed model)

LOD	предел обнаружения (limit of detection)
LoE	линия доказательств (line of evidence)
$\log K_{ow}$	десятичный логарифм коэффициента распределения вещества в системе октанол – вода; показатель липофильности
m	ошибка среднего арифметического (стандартная ошибка)
M	среднее арифметическое
Me	медиана
m-ERM-Q	среднее отношение к ERM (mean ERM quotient)
MPI	индекс загрязнения металлами (metal pollution index)
NMDS	неметрическое многомерное шкалирование (non-metric multidimensional scaling)
OR	отношение шансов
PC1, PC2, PC3	первая, вторая и третья главные компоненты
PCA	анализ главных компонент (principal component analysis)
PcoA	анализ главных координат (principal coordinates analysis)
PEL	уровень вероятного возникновения эффектов (probable effect level)
PER	индекс потенциального экологического риска (potential ecological risk index)
PERMANOVA	пермутационный многомерный дисперсионный анализ (permutational multivariate analysis of variance)
PEC	пороговая концентрация, при превышении которой вероятны неблагоприятные эффекты для донных организмов (probable effect concentration)
PLI	интегральный индекс антропогенной нагрузки (Pollution Load Index)
PLS	регрессия на частичных наименьших квадратах (partial least squares regression)
qBH	скорректированный уровень значимости по методу Бенджамини–Хохберга
R^2CV	коэффициент детерминации при перекрестной проверке
RfD	референтная доза (reference dose)
RMSEP	корень среднеквадратической ошибки прогнозирования (root mean squared error of prediction)

ROC	рабочая характеристическая кривая (receiver operating characteristic curve)
r_s	коэффициент ранговой корреляции Спирмена
SCC	содержание загрязняющего вещества в донных отложениях (sediment contaminant concentration)
SD	стандартное отклонение (standard deviation)
SQ	донные отложения (условное обозначение блока)
SQG	норматив качества донных отложений (sediment quality guideline)
SQT	триада качества донных отложений (Sediment Quality Triad)
ß	коэффициент регрессии
TEC	пороговая концентрация эффекта (threshold effect concentration)
TEL	пороговый уровень эффекта (threshold effect level)
THQ	целевой коэффициент неканцерогенного риска (target hazard quotient)
VIF	фактор инфляции дисперсии (variance inflation factor)
VIP	проекция переменной на латентную структуру / значимость переменной в проекции (variable importance in projection)
WoE	принцип совокупности доказательств (Weight of Evidence)
WQ	поверхностная вода / качество воды (условное обозначение блока)
WQI	индекс качества воды (Water Quality Index)
ZB	зообентос (условное обозначение биологического блока)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson V.S. Petroleum pollution / V.S. Wilson, G.A. LeBlanc // Reviews in Toxicology. – 2000. – Vol. 3. – P. 77-112.

2. Бачурин Б.А. Характер техногенного преобразования природных геосистем в районах нефтедобычи / Б.А. Бачурин, А.А. Борисов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – Т. 12. – С. 299-304.

3. Подавалов Ю.А. Экология нефтегазового производства / Ю.А. Подавалов – Москва: Инфра-Инженерия, 2010. – 416 с.

4. Лебедь-Шарлевич Я.И. Опасность загрязнения водных объектов нефтью с учётом растворения и стратификации её компонентов / Я.И. Лебедь-Шарлевич, З.И. Жолдакова, Р.А. Мамонов, Н.И. Беляева // Российский журнал прикладной экологии. – 2020. – №3 (23). – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/opasnost-zagryazneniya-vodnyh-obektov-neftyu-s-uchetom-rastvoreniya-i-stratifikatsii-ee-komponentov (дата обращения: 08.05.2024). – Текст : электронный.

5. Гагарина О.В. Исследование качества поверхностных вод в пределах месторождения стадии падающей добычи нефти (на примере Архангельского нефтяного месторождения Удмуртской Республики) / О.В. Гагарина, М.Б. Полозов // Вестник Удмуртского университета. Серия: Биология. Науки о Земле. – 2013. – № 1. – С. 9-14.

6. Петухова Г.А. Оценка токсического влияния поверхностных вод, загрязнённых нефтью, в тестах на растениях и животных / Г.А. Петухова, Т.Г. Акатьева, Е.С. Петухова, С.В. Артеменко // Вестник Тюменского государственного университета. Социально-экономические и правовые исследования. – 2010. – № 7. – С. 57-66.

7. Сулейманов Р.А. Эколого-гигиеническая характеристика окружающей среды и состояние здоровья населения на территориях добычи и транспорта нефти / Р.А. Сулейманов, З.Б. Бактыбаева, Т.К. Валеев, Н.Р. Рахматуллин, Д.Е. Иванов, В.Ф. Спирин // Ульяновский медико-биологический журнал. – 2018. – Т. 4. – С. 124-142. – DOI: 10.23648/UMBJ.2018.32.22703.

8. Цагарели Д.В. Промышленная безопасность объектов нефтепродуктообеспечения / Д.В. Цагарели, Ю.Ф. Мишин // Экологический вестник России. – 1999. – Т. 6. – С. 36-41.

9. Hoag H. Oil sands leave toxic traces / H. Hoag // Nature. – 2013. – DOI: 10.1038/nature.2013.12156.

10. Korosi J.B. Localized enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, spruce needles, and lake sediments linked to in-situ bitumen extraction near Cold Lake, Alberta / J.B. Korosi, E.K. Skierszkan, L.E. Kimpe, J.R. Doyle, G. Irvine, M.G. Whalen, J.M. Blais // Environmental Pollution. – 2013. – Vol. 182. – P. 307-315.

11. Ross M.S. Quantitative and Qualitative Analysis of Naphthenic Acids in Natural Waters Surrounding the Canadian Oil Sands Industry / M.S. Ross, A. dos Santos Pereira, J. Fennell, M. Davies, J. Johnson, L. Sliva, J.W. Martin // Environmental Science & Technology. – 2012. – Vol. 46, No. 23. – P. 12796-12805. – DOI: 10.1021/es303432u.

12. Cordes E.E. Environmental Impacts of the Deep-Water Oil and Gas Industry: A Review to Guide Management Strategies / E.E. Cordes, D.O.B. Jones, T.A. Schlacher, D.J. Amon, A.F. Bernardino, S. Brooke, R. Carney, D.M. DeLeo, K.M. Dunlop, E.G. Escobar-Briones, A.R. Gates, L. Génio, J. Gobin, L.-A. Henry, S. Herrera, S. Hoyt, M. Joye, S. Kark, N.C. Mestre, A. Metaxas, S. Pfeifer, K. Sink, A.K. Sweetman, U. Witte // Frontiers in Environmental Science. – 2016. – Vol. 4, No. 58. – P. 1-26. – DOI: 10.3389/fenvs.2016.00058.

13. Edge K.J. Sub-lethal effects of water-based drilling muds on the deep-water sponge Geodia barretti / K.J. Edge, E.L. Johnston, K.A. Dafforn, S.L. Simpson, T. Kutti, R.J. Bannister // Environmental Pollution. – 2016. – Vol. 212. – P. 525-534. – DOI: 10.1016/j.envpol.2016.02.047.

14. Bakhtyar S. Toxicity assessment of individual ingredients of synthetic-based drilling muds (SBMs) / S. Bakhtyar, M.M. Gagnon // Environmental Monitoring and Assessment. – 2012. – Vol. 184, No. 9. – P. 5311-5325.

15. Gagnon M.M. Induction of Fish Biomarkers by Synthetic-Based Drilling Muds / M.M. Gagnon, S. Bakhtyar // PLoS ONE. – 2013. – Vol. 8, No. 7. – P. e69489. – DOI: 10.1371/journal.pone.0069489.

16. Scholten M.C.T. Ecotoxicological risk assessment related to chemicals and pollutants in off-shore oil production / M.C.T. Scholten, C.C. Karman, S. Huwer // Toxicology Letters. – 2000. – Vol. 112-113. – P. 283-288.

17. Li C. The toxicity of oil sands process-affected water (OSPW): A critical review / C. Li, L. Fu, J. Stafford, M. Belosevic, M. Gamal El-Din // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 601-602. – P. 1785-1802. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.024.

18. Khosravi J. Copper removal from oil-field brine by coprecipitation / J. Khosravi, A. Alamdari // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 166. – P. 695-700.

19. Фокина Л.М. Формирование природно-техногенных систем нефтегазовых комплексов. Комплексный мониторинг и оптимальные технологии минимизации экологического ущерба : автореф. дис. … д-ра геол.-минерал. наук : 25.00.36 / Фокина Людмила Михайловна. – Тюмень, 2007. – 38 с.

20. Тафеева Е.А. Научное обоснование системы гигиенической безопасности и основы охраны здоровья населения нефтедобывающих районов Республики Татарстан: дис. ... д-ра мед. наук: 14.00.07 / Тафеева Елена Анатольевна. – Казань, 2009. – 339 с.

21. Bakke T. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry / T. Bakke, J. Klungsøyr, S. Sanni // Marine Environmental Research. – 2013. – Vol. 92. – P. 154-169. – DOI: 10.1016/j.marenvres.2013.09.012.

22. Fakhru'l-Razi A. Review of technologies for oil and gas produced water treatment / A. Fakhru'l-Razi, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z. Zainal Abidin // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 170. – P. 530-551. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.

23. Neff J. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects / J. Neff, K. Lee, E.M. DeBlois // Produced Water. – New York: Springer New York, 2011. – P. 3-54.

24. Neff J.M. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water / J.M. Neff. – Amsterdam: Elsevier, 2002. – 452 p.

25. Johnsen S. Environmental fate and effect of contaminants in produced water / S. Johnsen, T.I. Røe Utvik, E. Garland, B. de Vals, J. Campbell // Proceedings of SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. – Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2004. – 9 p. – DOI: 10.2118/86708-MS.

26. Шорникова Е.А. Диагностика состояния экосистем водотоков на лицензионных участках нефтяных месторождений Среднего Приобья / Е.А. Шорникова // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2007. – Т. 36, № 1. – 26 с.

27. Kaur G. Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India / G. Kaur, A.K. Mandal, M.C. Nihlani, B. Lal // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2009. – Vol. 63, No. 2. – P. 151-155. – DOI: 10.1016/j.ibiod.2008.07.008.

28. Синьшинов П.А. Исследование влияния реагентов, обладающих окислительными свойствами, на образование хлорорганических соединений в пластовых условиях Харампурского и Фестивального месторождений / П.А. Синьшинов, С.Н. Калякин, О.П. Калякина, О.В. Южаков // Нефтяное хозяйство. – 2023. – № 10. – С. 96-99. – DOI: 10.24887/0028-2448-2023-10-96-99.

29. Máthé I. Diversity, activity, antibiotic and heavy metal resistance of bacteria from petroleum hydrocarbon contaminated soils located in Harghita County (Romania) / I. Máthé, T. Benedek, A. Táncsics, M. Palatinszky, S. Lányi, K. Márialigeti // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2012. – Vol. 73. – P. 41-49. – DOI: 10.1016/j.ibiod.2012.05.018.

30. Mahaffey A. Review of the composition and toxicity of oil sands process-affected water / A. Mahaffey, M. Dubé // Environmental Reviews. – 2017. – Vol. 25, No. 1. – P. 97-114. – DOI: 10.1139/er-2015-0060.

31. Alharbi H.A. Effect of oil sands process-affected water on toxicity of retene to early life-stages of Japanese medaka (Oryzias latipes) / H.A. Alharbi, J.P. Giesy, S.R. Wiseman // Aquatic Toxicology. – 2016. – Vol. 176. – P. 1-9.

32. Allen E.W. Process water treatment in Canada's oil sands industry: I. Target pollutants and treatment objectives / E.W. Allen // Journal of Environmental Engineering and Science. – 2008. – Vol. 7, No. 2. – P. 123-138.

33. Garcia-Garcia E. Commercial naphthenic acids and the organic fraction of oil sands process water downregulate pro-inflammatory gene expression and macrophage antimicrobial responses / E. Garcia-Garcia, K.J. Williams, M.I.C. Alvarez, C.L. Hodgson, G.D. Grant, P.A. Franklin // Toxicology Letters. – 2011. – Vol. 203, No. 1. – P. 62-73.

34. Garcia-Garcia E. Ozone treatment ameliorates oil sands process water toxicity to the mammalian immune system / E. Garcia-Garcia, K.J. Williams, M.I.C. Alvarez, C.L. Hodgson, G.D. Grant, P.A. Franklin // Water Research. – 2011. – Vol. 45, No. 18. – P. 5849-5857.

35. Garcia-Garcia E. Commercial naphthenic acids and the organic fraction of oil sands process water induce different effects on pro-inflammatory gene expression and macrophage phagocytosis in mice / E. Garcia-Garcia, K.J. Williams, M.I.C. Alvarez, C.L. Hodgson, G.D. Grant, P.A. Franklin // Journal of Applied Toxicology. – 2012. – Vol. 32, No. 12. – P. 968-979.

36. van den Heuvel, M.R. Reproductive development of yellow perch (Perca flavescens) exposed to oil sands-affected waters / M.R. van den Heuvel, N.S. Hogan, S.D. Roloson, G.J. van der Kraak // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2012. – Vol. 31, No. 3. – P. 654-662.

37. Kavanagh R.J. Fathead minnow (Pimephales promelas) reproduction is impaired when exposed to a naphthenic acid extract / R.J. Kavanagh, R.A. Frank, B.K. Burnison, R.F. Young, P.M. Fedorak, K.R. Solomon, G.J. Van Der Kraak // Aquatic Toxicology. – 2012. – Vol. 116-117. – P. 34-42.

38. Leclair L.A. The immunological effects of oil sands surface waters and naphthenic acids on rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) / L.A. Leclair, S.L. Martel, M.E. McMaster, J.V.K. Kummer, G.D. Arnason, K.M. Wilkie // Aquatic Toxicology. – 2013. – Vol. 142-143. – P. 185-194.

39. Madill R.E.A. Preliminary risk assessment of the wet landscape option for reclamation of oil sands mine tailings: Bioassays with mature fine tailings pore water / R.E.A. Madill, M.T. Orzechowski, G. Chen, B.G. Brownlee, N.J. Bunce // Environmental Toxicology. – 2001. – Vol. 16, No. 3. – P. 197-208.

40. Morandi G.D. Effects-Directed Analysis of Dissolved Organic Compounds in Oil Sands Process-Affected Water / G.D. Morandi, SB. Wiseman, A. Pereira, R. Mankidy, I.G.M. Gault, J.W. Martin, J.P. Giesy // Environmental Science & Technology. – 2015. – Vol. 49, No. 20. – P. 12395-12404.

41. Sansom B. Rapid assessment of the toxicity of oil sands process-affected waters using fish cell lines / B. Sansom, N.T.K. Vo, R. Kavanagh, R. Hanner, M. MacKinnon, D.G. Dixon, L.E.J. Lee // In Vitro Cellular & Developmental Biology – Animal. – 2013. – Vol. 49, No. 1. – P. 52-65. – DOI: 10.1007/s11626-012-9570-4.

42. Clemente J.S. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids / J.S. Clemente, P. M. Fedorak // Chemosphere. – 2005. – Vol. 60, No. 5. – P. 585-600. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.065.

43. Puttaswamy N. Influence of inorganic anions on metals release from oil sands coke and on toxicity of nickel and vanadium to Ceriodaphnia dubia / N. Puttaswamy, K. Liber // Chemosphere. – 2012. – Vol. 86, No. 5. – P. 521-529. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.10.018.

44. Bahadori A. Waste management in the chemical and petroleum industries / A. Bahadori. – Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons publisher, 2014. – 325 p.

45. Gue A.E. Origin and geochemistry of saline spring waters in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada / A.E. Gue, B. Mayer, S.E. Grasby. // Applied Geochemistry. – 2015. – Vol. 61. – P. 132-145. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.05.015.

46. Cohen A.M. Toxicity of Three Oil Spill Remediation Techniques to the Australian Bass Macquaria novemaculeata / A.M. Cohen, D. Nugegoda // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2000. – Vol. 47, No. 2. – P. 178-185. – DOI: 10.1006/eesa.2000.1946.

47. George-Ares A. Aquatic toxicity of two Corexit dispersants / A. George-Ares, J.R. Clark. // Chemosphere. – 2000. – Vol. 40, No. 8. – P. 897-906.

48. Lee K. Lab tests on the biodegradation of chemically dispersed oil should consider the rapid dilution that occurs at sea / K. Lee, T. King, M.C. Boufadel, J.W. Short, D.W. Venosa. // Marine Pollution Bulletin. – 2013. – Vol. 73, No. 1. – P. 314-318.

49. Prince R.C. The primary biodegradation of dispersed crude oil in the sea / R.C. Prince, K.M. McFarlin, J.D. Butler, E.J. Febbo, F.C.Y. Wang, T.J. Nedwed // Chemosphere. – 2013. – Vol. 90, No. 2. – P. 521-526. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.08.020.

50. Wang Z. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques / Z. Wang, M.F. Fingas // Marine Pollution Bulletin. – 2003. – Vol. 47, No. 9-12. – P. 423-452. – DOI: 10.1016/S0025-326X(03)00215-7.

51. Chilingar G.V. Geology and geochemistry of oil and gas / G.V. Chilingar, L.A. Buryakovsky, N.A. Eremenko, M.V. Gorfunkel. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 370 p.

52. Aljamali N.M. Review on Chemical Separation of Crude Oil and Analysis of Its Components / N.M. Aljamali, N.S. Salih // Journal of Petroleum Engineering & Technology. – 2021. – Vol. 11, No. 2. – P. 35-49.

53. Воробьёв Д.С. Влияние нефти и нефтепродуктов на макрозообентос / Д. С. Воробьёв // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 3. – С. 42-45.

54. Патин С. Нефть и экология континентального шельфа. Т. 1: Морской нефтегазовый комплекс: состояние, перспективы, факторы воздействия / С.А. Патин. – Москва: Изд-во ВНИРО, 2017. – 326 с.

55. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов. – Москва: Издательство Московского университета, 2012. – 432 с.

56. Башкин В.Н. Ремедиация почв, загрязнённых тяжёлыми металлами нефтяного генезиса / В.Н. Башкин, Р.В. Галиуллин, Р.А. Галиуллина // Трубопроводный транспорт: теория и практика. – 2011. – Т.6, №28. – С.46-49.

57. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: справочник / под ред. Л.М. Зорькина. – Москва: Недра, 1989. – 382 с.

58. Давыдова С.Л. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: учеб. пособие / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. – Москва: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.

59. Кондрашева Н.К. Влияние химического состава и качества тяжёлой ярегской нефти на выбор технологии её переработки / Н.К. Кондрашева, Х. Анчита // Записки Горного института. – 2016. – Т. 222. – С. 833-838.

60. Макаревич В.Н. Ресурсный потенциал месторождений тяжёлых нефтей Европейской части Российской Федерации / В.Н. Макаревич, Н.И. Искрицкая, С.А. Богословская // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 16.

61. Полетаева О.Ю. Тяжёлые, сверхвязкие, битуминозные, металлоносные нефти и нефтеносные песчаники / О.Ю. Полетаева, А.Ю. Леонтьев // НефтеГазоХимия. – 2019. – № 1. – С. 19-24.

62. Овчинников В.В. К вопросу о генезисе Садкинского месторождения асфальтита / В.В. Овчинников, Г.А. Пономарева // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – Т. 3, № 178. – С. 171-176.

63. Xu N. Study on bioadsorption and biodegradation of petroleum hydrocarbons by a microbial consortium / N. Xu, M. Bao, P. Sun, Y. Li // Bioresource Technology. – 2013. – Vol. 149. – P. 22-30.

64. Shahsavari A.A. Distribution of total petroleum hydrocarbons in Dezful aquifer, Southwest of Iran / AA. Shahsavari, K. Khodaei, R. Hatefi, F. Asadian, S.M. Zamanzadeh // Arabian Journal of Geosciences. – 2014. – Vol. 7, No. 6. – P. 2367-2375.

65. Марютина Т.А. Современные способы определения микроэлементов в нефти и её отдельных фракциях / Т.А. Марютина, О.Н. Катасонова, Е.Ю. Савонина, Б.Я. Спиваков // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 5. – С. 417-436.

66. Пономарева Г.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений / Г.А. Пономарева, П.В. Панкратьев, А.А. Хальзов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – Т. 1, № 137. – С. 164-171.

67. Бачурин Б.А. Проблемы диагностики и контроля нефтяных загрязнений природных геосистем / Б.А. Бачурин, Т.А. Одинцова // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2005. – № 9-10. – С. 79-82.

68. Toor N.S. Degradation and aquatic toxicity of naphthenic acids in oil sands process-affected waters using simulated wetlands / N.S. Toor, E.D. Franz, P.M. Fedorak, M.D. MacKinnon, K. Liber // Chemosphere. – 2013. – Vol. 90, No. 2. – P. 449-458. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.07.059.

69. Dal Pont G. Acute exposure to the water-soluble fraction of gasoline (WSFG) affects oxygen consumption, nitrogenous-waste and Mg excretion, and activates anaerobic metabolism in the goldfish Carassius auratus / G. Dal Pont, L.R. Souza-Bastos, M. Giacomin, R.G. Dolatto, L.M. Baika, M.T. Grassi, A. Ostrensky, C.M. Wood // Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology. – 2019. – Vol. 226. – Art. 108590. – DOI: 10.1016/j.cbpc.2019.108590.

70. Shornikova E. A. Estimation of self-purification capacity of transformed rivers of Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Yugra (Russia) / E.A. Shornikova, M.M. Arslanova // Integrated Environmental Assessment and Management. – 2023. – Vol. 19, No. 4. – P. 988-993. – DOI: 10.1002/ieam.4712.

71. Холмогорова Н.В. Воздействие нефтяных углеводородов на сообщества донных беспозвоночных малых рек Удмуртии / Н.В. Холмогорова // Вестник Удмуртского университета. Серия «Биология. Науки о Земле». – 2007. – Т. 10. – С. 47-56.

72. Воробьёв Д.С. Нефтепродукты в воде и донных отложениях бассейна реки Васюган / Д.С. Воробьёв, В.К. Попков // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 4. – С. 48-50.

73. Макаренкова И.Ю. Экологическая оценка воздействия нефтегазодобывающей деятельности на водные объекты Среднего Приобья: автореф. дис. … канд. геогр. наук : 25.00.36 / Макаренкова Ирина Юрьевна. – Ростов-на-Дону, 2007. – 25 с.

74. Мочалова О.С. Интенсификация естественных процессов самоочищения водоёмов от нефтяного загрязнения / О.С. Мочалова, Н.М. Антонов // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27. – С. 232-236.

75. Сафаров А.М. Особенности локализации нефтяных загрязнений на реках, связанные с последствиями аварий на подводных нефтепроводах / А.М. Сафаров, А.А. Колчина, В.И. Сафарова, Ф.Х. Кудашева // Нефтегазовое дело : электронный научный журнал. – 2005. – №1. – 12 с. – URL: http://www.ogbus.ru/authors/SafarovAM/SafarovAM_1.pdf (дата обращения: 06.07.2020). – Текст : электронный.

76. Бескид П.П. Цикл нефтяного загрязнения от попадания в морскую среду до удаления / П.П. Бескид, Е.Г. Дурягина, Г.Т. Фрумин // Экологическая химия. – 2011. – Т. 20, № 2. – С. 74-83.

77. Yim U.H. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill / U.H. Yim, S.Y. Ha, J.G. An, J.H. Won, G.M. Han, S.H. Hong, M. Kim, J.H. Jung, W.J. Shim // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 197. – P. 60-69.

78. Тимердашев З.А. Методическое обеспечение мониторинга нефтяного загрязнения донных отложений / З.А. Темердашев, Л.Ф. Павленко, Т.Л. Ермакова, Я.С. Елецкий // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2016. – С.43-46.

79. Kim M. Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill – Effect of tidal cycle on the TPH concentrations and the chromatographic characterization of seawater extracts / M. Kim, S.H. Hong, J.H. Won, U.H. Yim, J.-H. Jung, S.Y. Ha, J.G. An, C. Joo, E. Kim, G.M. Han, S. Baek, H.-W. Choi, W.J. Shim // Water Research. – 2013. – Vol. 47, No. 2. – P. 758-768. – DOI: 10.1016/j.watres.2012.10.050.

80. Шайдаков В.В. Безопасность объектов топливно-энергетического комплекса. Объекты промыслового трубопроводного транспорта углеводородного сырья: учеб. пособие / В.В. Шайдаков, К.В. Чернова, А.А. Селуянов, Г.В. Иванов, Е.Н. Леонов. – Москва: Инфра-Инженерия, 2019. – 132 с.

81. Akoijam C. Cyanobacterial diversity in hydrocarbon-polluted sediments and their possible role in bioremediation / C. Akoijam, J.S. Langpoklakpam, B. Chettri, A.K. Singh // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2015. – Vol. 103. – P. 97-104.

82. Галиулин Р.В. Гигиеническое нормирование углеводородов в донных отложениях водных экосистем / Р.В. Галиулин, В.Н. Башкин, Р.А. Галиулина // Вестник Российской академии наук. – 2014. – Т. 84, № 5. – С. 426-429.

83. Петренко С.Н. Содержание нефтепродуктов в водной среде, донных отложениях и почве рекреационной зоны г. Керчи и О. Коса Тузла / О.А. Петренко, С.С. Жугайло, Т.М. Авдеева, С.Н. Аджиумеров // Геополитика и экогеодинамика регионов. – 2014. – № 1. – С. 818-821.

84. Ларин А.А. Накопление загрязняющих веществ в моллюсках из юго-восточного района Азовского моря / А.А. Ларин, Л.Ф. Павленко, И.Г. Корпакова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 1. – С. 45-48.

85. Paramasivam K. Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai River, Tamil Nadu, India / K. Paramasivam, V. Ramasamy, G. Suresh // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Vol. 137. – P. 397-407.

86. Salem D.M.S.A. Comprehensive risk assessment of heavy metals in surface sediments along the Egyptian Red Sea coast / D.M.S.A. Salem, A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily // Egyptian Journal of Aquatic Research. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 349-362.

87. Сиротский С.Е. Гранулометрический и микроэлементный состав донных отложений реки Амур в среднем и нижнем течении / С.Е. Сиротский, Г.В. Харитонова, В.И. Ким, М.А. Климин, Н.П. Чижикова, З. Тюгай, Н.С. Коновалова, Е.В. Уткина // Тихоокеанская геология. – 2014. – Т. 33, № 3. – С. 88-98.

88. Филенко О.Ф. Влияние донных грунтов на токсичность загрязняющих веществ / О.Ф. Филенко, М.В. Медянкина // Вестник Московского университета. Серия 16: Биология. – 2010. – № 1. – С. 27-31.

89. Liu J. Heavy metal pollution status and ecological risks of sediments under the influence of water transfers in Taihu Lake, China / J. Liu, Y. Wang, H. Xu, L. Zhang, Q. Chen // Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – Vol. 24, № 3. – P. 2653-2666.

90. Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ / А.И. Гриценко, Г.С. Акопова, В.М. Максимов; Рос. акад. наук, Ин-т проблем нефти и газа, Рос. акц. о-во «Газпром», Всерос. науч.-исслед. ин-т природ. газов и газовых технологий. – Москва: Наука, 1997. – 598 с.

91. Mojiri A. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments / A. Mojiri, J.L. Zhou, A. Ohashi, N. Ozaki, T. Kindaichi // Science of the Total Environment. – 2019. – Vol. 696. – Art. 133971. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133971.

92. Burchiel S.W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Immune System / S.W. Burchiel, J. Gao // In: Vohr H.W. (ed.) Encyclopedia of Immunotoxicology. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. – DOI: 10.1007/978-3-642-27786-3_1192-4.

93. Чугаева А.И. Современные методы экоаналитического контроля содержания полиароматических углеводородов / А.И. Чугаева, И.Г. Лисицкая // Вологдинские чтения. – 2008. – № S. – С. 178-180.

94. Vijayanand M. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the water environment: A review on toxicity, microbial biodegradation, systematic biological advancements, and environmental fate / M. Vijayanand, A. Ramakrishnan, R. Subramanian, P.K. Issac, M. Nasr, K.S. Khoo, R. Rajagopal, B. Greff, N.I. Wan Azelee, B.-H. Jeon, S.W. Chang, B. Ravindran // Environmental Research. – 2023. – Vol. 227. – Art. 115716. – DOI: 10.1016/j.envres.2023.115716.

95. Law R.J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, mussels and crustacea around a former gasworks site in Shoreham-by-Sea, UK / R.J. Law, C.A. Kelly, K.L. Baker, K.H. Langford, T. Bartlett // Marine Pollution Bulletin. – 2002. – Vol. 44, No. 9. – P. 903-911.

96. Abdel-Shafy H.I. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation / H.I. Abdel-Shafy, M.S.M. Mansour // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. – Vol. 25, No. 1. – P. 107-123. – DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

97. Shi Z. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China / Z. Shi, S. Tao, B. Pan, W.X. Liu, W.R. Shen // Environmental Pollution. – 2007. – Vol. 146, No. 2. – P. 492-500. – DOI: 10.1016/j.envpol.2006.07.009.

98. Bandowe B.A.M. Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment / B.A.M. Bandowe, M. Bigalke, L. Boamah, E. Nyarko, F.K. Saalia, W. Wilcke // Environmental International. – 2014. – Vol. 65. – P. 135-146.

99. Волкова Н.А. Концентрации и источники полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных нефтегазодобывающих территорий Западной Сибири / Н.А. Волкова, И.С. Иванова, Д.А. Соколов, Ю.В. Колубаева, Д.И. Чуйкина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334, № 4. – С. 135-148. – DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3924.

100. Venkatraman G. Environmental impact and human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and remedial strategies: A detailed review / G. Venkatraman, N. Giribabu, P. Sakthi Mohan, B. Muttiah, V.K. Govindarajan, M. Alagiri, P.S. Abdul Rahman, S.A. Karsani // Chemosphere. – 2024. – Vol. 351. – P. 141227. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141227.

101. Rabodonirina S. Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems / S. Rabodonirina, S. Net, B. Ouddane, D. Merhaby, D. Dumoulin, T. Popescu, P. Ravelonandro // Environmental Pollution. – 2015. – Vol. 206. – P. 38-48. – DOI: 10.1016/j.envpol.2015.06.023.

102. Guigue C. Remobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons and organic matter in seawater during sediment resuspension experiments from a polluted coastal environment: Insights from Toulon Bay (France) / C. Guigue, M. Tedetti, D.H. Dang, J.-U. Mullot, C. Garnier, M. Goutx // Environmental Pollution. – 2017. – Vol. 229. – P. 627-638. – DOI: 10.1016/j.envpol.2017.06.090.

103. Светашева Д.Р. Полиароматические углеводороды в донных отложениях Каспийского моря / Д.Р. Светашева, В.О. Татарников, М.А. Очеретный, О.И. Бакун // Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки. – 2023. – Т. 165, кн. 2. – С. 263-280.

104. van den Berg G.A. Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the River Meuse, The Netherlands / G.A. van den Berg, J.P.G. Loch, L.M. van der Heijdt, J.J.G. Zwolsman // Water, Air, and Soil Pollution. – 1999. – Vol. 116, No. 3/4. – P. 567-586. – DOI: 10.1023/A:1005146927718.

105. Dhanakumar S. Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauvery delta region, India / S. Dhanakumar, G. Solaraj, R. Mohanraj // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – Vol. 113. – P. 145-151.

106. Fairbrother A. Framework for Metals Risk Assessment / A. Fairbrother, R. Wenstel, K. Sappington, W. Wood // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2007. – Vol. 68, No. 2. – P. 145-227. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2007.03.015.

107. ten Hulscher T.E.M. Release of metals from polluted sediments in a shallow lake: quantifying resuspension / T.E.M. ten Hulscher, G.A.J. Mol, F. Lüers // Sediment-Water Interactions. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. – P. 97-105. – DOI: 10.1007/978-94-011-2783-7_8

108. Vu C.T. Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan / C.T. Vu, G. Solaraj, B. Pan, W.X. Liu, W.R. Shen // Ecological Indicators. – 2017. – Vol. 82. – P. 32-42.

109. Wilson D., Bioturbation and oxidation of sulfide in sediments / D. Wilson, E. Chang // Journal of the Tennessee Academy of Science. – 2000. – Vol. 75, No. 3-4. – P. 76-85.

110. Zuluaga Rodríguez J. Content of Hg, Cd, Pb and As in fish species: a review / J. Zuluaga Rodríguez, S.E. Gallego Ríos, C.M. Ramírez Botero // Vitae. – 2015. – Vol. 22, No. 2. – P. 148-159. – DOI: 10.17533/udea.vitae.v22n2a09.

111. Галиулин Р.В. Нормирование агротехногенных веществ в донных отложениях водных экосистем / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина // Агрохимия. – 2012. – Т. 3. – С. 71-76.

112. Суходоев И.Г. Анализ и моделирование распределения тяжелых металлов по руслу водного объекта вблизи зоны мелиорации / И.Г. Суходоев, Е.В. Курилова, В.А. Зубарев, Е.Я. Фрисман // Региональные проблемы. – 2023. – Т. 26, № 1. – С. 3-11. – DOI 10.31433/2618-9593-2023-26-1-3-11.

113. Иванов Д.В. Региональные фоновые концентрации металлов в донных отложениях озер Республики Татарстан / Д.В. Иванов, И.И. Зиганшин, Е.В. Осмелкин // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2010. – Т. 152, кн. 1. – С. 185-191.

114. Толкачёв Г.Ю. Оценка уровня загрязнения донных отложений Верхней Волги тяжелыми металлами в 1983-2000 гг. / Г.Ю. Толкачёв // Вода: химия и экология. – 2009. – № 1. – С. 4-8.

115. Петросян В.А. Миграция кадмия, хрома и марганца в системе «вода – донные отложения» реки Раздан и влияние различных факторов на этот процесс / В.А. Петросян, Г.П. Пирумян // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – № 4-1. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/migratsiya-kadmiya-hroma-i-margantsa-v-sisteme-voda-donnye-

otlozheniya-reki-razdan-i-vliyanie-razlichnyh-faktorov-na-etot-protsess. (дата обращения: 15.09.2020). – Текст : электронный.

116. Барабашин Т.О. Методическое обеспечение мониторинга загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна / Т.О. Барабашин, И.В. Кораблина, Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, Л.И. Короткова // Водные биоресурсы и среда обитания. – 2018. – Т. 1, № 3/4. – С. 9-27.

117. Javed M. An Overview of the Adverse Effects of Heavy Metal Contamination on Fish Health / M. Javed, N. Usmani // Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section B: Biological Sciences. – 2019. – Vol. 89. – P. 389-403. – DOI: 10.1007/s40011-017-0875-7.

118. Макаренко Т.В. Накопление меди и марганца в системе «дно – моллюски» в водоёмах г. Гомеля и на прилегающих территориях / Т.В. Макаренко, А.В. Хаданович, О.В. Пырх, Е.А. Попичева // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. – 2023. – № 2. – С. 4-15.

119. Riess M.H. Ökotoxikologische Bewertung von Sedimentschadstoffen / M.H. Riess, H. Wefers, H.-P. Weigel // UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie. – 1997. – Bd. 9, H. 4. – S. 201-209.

120. Зубарев В.А. Анализ тяжелых металлов донных отложений малых рек, подверженных влиянию сельскохозяйственной мелиорации, на территории Среднеамурской низменности / В.А. Зубарев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 324, № 1. – С. 203-208.

121. Ваганова Е.С. Физико-химические аспекты сезонной динамики содержания тяжёлых металлов в водных экосистемах (на примере малых рек Ульяновской области) : автореф. дис. … канд. хим. наук : 03.02.08 / Ваганова Елена Сергеевна. – Нижний Новгород, 2011. – 22 с.

122. Suresh G. Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India / G. Suresh, P. Sutharsan, V. Ramasamy, R. Venkatachalapathy // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2012. – Vol. 84. – P. 117-124. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2012.06.027.

123. Отмахов В.И. Методика оценки экологической безопасности водного бассейна по загрязнению донных отложений / В.И. Отмахов // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306, № 6. – С. 39-41.

124. Keshavarzi B. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Karoon River, Khuzestan Province, Iran / B. Keshavarzi, Z. Mokhtarzadeh, F. Moore, M.R. Mehr, A.R. Lahijanzadeh, S. Rostami, H. Kaabi // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – Vol. 22, No. 23. – P. 19077-19092.

125. Obiajunwa E.I. Characterisation of heavy metal pollutants of soils and sediments around a crude-oil production terminal using EDXRF / E.I. Obiajunwa, D.A. Pelemo, S.A. Owolabi, M.K.

Fasasi, F.O. Johnson-Fatokun // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2002. – Vol. 194, No. 1. – P. 61-64.

126. Сунгатуллин Р.Х. Геохимические исследования донных отложений на территории Республики Татарстан / Р.Х. Сунгатуллин, М.И. Хазиев // Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки. – 2007. – Т. 149, № 4. – С. 167-182.

127. Тыныбаева Т.Г. Мониторинг загрязнения почв на газо-нефтяном месторождении Северные Бузачи (Казахстан): дис. … канд. биол. наук: 03.00.16 / Тыныбаева Татьяна Габбасовна. – Москва, 2006. – 165 с.

128. Glenn S.M. An analysis of the relationship between land use and arsenic, vanadium, nitrate and boron contamination in the Gulf Coast aquifer of Texas / S.M. Glenn, L. James Lester // Journal of Hydrology. – 2010. – Vol. 389. – P. 214-226.

129. Побережная Т.М. Ландшафтно-геохимические исследования на Сахалине / Т.М. Побережная // Вестник ДВО РАН. – 2006. – Т. 1. – С. 109-114.

130. Jonathan M.P. Evaluation of trace element concentration (acid leachable) in sediments from River Pánuco and its adjacent lagoon areas, NE México / M.P. Jonathan, P.D. Roy, P.F. Rodríguez-Espinosa, S.K. Sarkar, N.P. Muñoz-Sevilla, M. Navarrete-López, S. Srinivasalu, N. Thangadurai // Environmental Earth Sciences. – 2013. – Vol. 68. – P. 2239-2252.

131. Yu S. Surface sediment quality relative to port activities: A contaminant-spectrum assessment / S. Yu, B. Hong, J. Ma, Y.S. Chen, X.P. Xi, J.B. Gao, X.Q. Hu, X.R. Xu, Y.X. Sun // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 596. – P. 342-350. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.076.

132. Guéguen C. Chemical speciation and partitioning of trace metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in the lower Athabasca river and its tributaries (Alberta, Canada) / C. Guéguen, O. Clarisse, A. Perroud, A. McDonald // Journal of Environmental Monitoring. – 2011. – Vol. 13, No. 10. – P. 2865-2872.

133. Song S. Distribution and contamination risk assessment of dissolved trace metals in surface waters in the Yellow River Delta / S. Song, F. Li, J. Li, Q. Liu // Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. – 2013. – Vol. 19, No. 6. – P. 1514-1529.

134. Kisic I. The effect of drilling fluids and crude oil on some chemical characteristics of soil and crops / I. Kisic, M. Krzic, M. Kovacevic, M. Milanovic, M. Milic // Geoderma. – 2009. – Vol. 149, No. 3-4. – P. 209-216.

135. Saint'Pierre T.D. Determination of Hg in water associate to crude oil production by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / T.D. Saint'Pierre, R.C.C. Rocha, C.B. Duyck // Microchemical Journal. – 2013. – Vol. 109. – P. 41-45.

136. Хатту А.А. Гидрохимические исследования поверхностных вод на новых территориях как индикатор их экологического состояния / А.А. Хатту, А.Ю. Солодовников // Экологическая и промышленная безопасность. – 2015. – Т. 4. – С. 104-108.

137. Шкапенко В.В. Сорбция тяжелых металлов донными илами в присутствии ионов аммония / В.В. Шкапенко, В.М. Кадошников, Е.Г. Мусич, И.Р. Писанская // Минералогический журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 96-100.

138. Белкина Н.А. Особенности распределения микроэлементов в поверхностном слое донных отложений Онежского озера / Н.А. Белкина, Д.А. Субетто, Н.А. Ефременко, Н.В. Кулик // Наука и образование. – 2016. – Т. 3. – С. 135-139.

139. Катанаева В.Г. Тяжелые металлы в донных отложениях озера Кучак / В.Г. Катанаева, М.А. Газизова, А.А. Машошина, Н.С. Ларина // Вестник Тюменского государственного университета. – 2003. – № 2. – С. 234-247.

140. Курилов П.И. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря / П.И. Курилов, П.С. Федотов, Р.П. Круглякова, Н.Т. Шевцова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 9. – С. 58-62.

141. Галатова Е.А. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях / Е. А. Галатова // Аграрный вестник Урала. – 2008. – Т. 8, № 50. – С. 82-83.

142. Латыпова В.З. Выявление факторов формирования химического состава донных отложений методами математической статистики / В.З. Латыпова, Н.Ю. Степанова, С.В. Шалагин // Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева. – 2004. – Т. 3. – С. 52-59.

143. Korfali S.I. Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers / S.I. Korfali, B.E. Davies // Advances in Environmental Research. – 2004. – Vol. 8, No. 3-4. – P. 599-612.

144. Adeogun A.O. Fish condition factor, peroxisome proliferator activated receptors and biotransformation responses in Sarotherodon melanotheron from a contaminated freshwater dam (Awba Dam) in Ibadan, Nigeria / A.O. Adeogun, O.R. Ibor, A.B. Onoja // Marine Environmental Research. – 2016. – Vol. 121. – P. 74-86.

145. Dalzochio T. Water quality parameters, biomarkers and metal bioaccumulation in native fish captured in the Ilha River, southern Brazil / T. Dalzochio, L.A.R. Simões, M.S. de Souza, G.Z.P. Rodrigues, I.E. Petry // Chemosphere. – 2017. – Vol. 189. – P. 609-618.

146. He X. Multi-biomarker responses in fishes from two typical marine aquaculture regions of South China / X. He, X.P. Nie, Y.F. Yang, X. Liu, D.B. Pan, Z. Cheng, X.M. Liang // Marine Pollution Bulletin. – 2012. – Vol. 64, No. 11. – P. 2317-2324.

147. Alberto A. Health variables and gill morphology in the tropical fish Astyanax fasciatus from a sewage-contaminated river / A. Alberto, A.F.M. Camargo, J.R. Verani, O.F.T. Costa, M.N. Fernandes // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2005. – Vol. 61, No. 2. – P. 247-255.

148. Schulz U.H. Astyanax fasciatus as bioindicator of water pollution of Rio dos Sinos, RS, Brazil / U.H. Schulz, H. Martins-Junior // Brazilian Journal of Biology. – 2001. – Vol. 61, No. 4. – P. 615-622.

149. Omar W.A. Ecological Risk Assessment of Metal Pollution along Greater Cairo Sector of the River Nile, Egypt, Using Nile Tilapia, Oreochromis niloticus, as Bioindicator / W.A. Omar, W.Z. Mikhail, H.M. Abdo, T.A. Abou El Defan, M.M. Poraas // Journal of Toxicology. – 2015. – Art. 167319. – 11p.

150. Li C. The toxicity of oil sands process-affected water (OSPW): A critical review / C. Li, L. Fu, J. Stafford, M. Belosevic, M. Gamal El-Din // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 601-602. – P. 1785-1802. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.024.

151. Marentette J.R. Toxicity of naphthenic acid fraction components extracted from fresh and aged oil sands process-affected waters, and commercial naphthenic acid mixtures, to fathead minnow (Pimephales promelas) embryos / J.R. Marentette, R.A. Frank, A.J. Bartlett, P.L. Gillis, L.M. Hewitt, K.M. Peru, J.V. Headley, P. Brunswick, D. Shang, J.L. Parrott // Aquatic Toxicology. – 2015. – Vol. 164. – P. 108-117. – DOI: 10.1016/j.aquatox.2015.04.024.

152. Marentette J.R. Sensitivity of walleye (Sander vitreus) and fathead minnow (Pimephales promelas) early-life stages to naphthenic acid fraction components extracted from fresh oil sands process-affected waters / J.R. Marentette, R.A. Frank, L.M. Hewitt, P.L. Gillis, A.J. Bartlett, P. Brunswick, D. Shang, J.L. Parrott // Environmental Pollution. – 2015. – Vol. 207. – P. 59-67. – DOI: 10.1016/j.envpol.2015.08.022.

153. Nero V. The effects of salinity on naphthenic acid toxicity to yellow perch: Gill and liver histopathology / V. Nero, A.J. Farwell, L.E.J. Lee, T. Van Meer, M.D. MacKinnon, D. G. Dixon // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2006. – Vol. 65, No. 2. – P. 252-264. – DOI: 10.1016/j.ecoenv.2005.07.009.

154. Rogers V.V. Acute and Subchronic Mammalian Toxicity of Naphthenic Acids from Oil Sands Tailings / V.V. Rogers, M. Wickstrom, K. Liber, M.D. MacKinnon // Toxicological Sciences. – 2002. – Vol. 66, No. 2. – P. 347-355. – DOI: 10.1093/toxsci/66.2.347.

155. Sadauskas-Henrique H. Using condition factor and blood variable biomarkers in fish to assess water quality / H. Sadauskas-Henrique, M.M. Sakuragui, M.G. Paulino, M.N. Fernandes // Environmental Monitoring and Assessment. – 2011. – Vol. 181, No. 1-4. – P. 29-42. – DOI: 10.1007/s10661-010-1810-z.

156. Peters L.E. Effects of oil sands process-affected waters and naphthenic acids on yellow perch (Perca flavescens) and Japanese medaka (Oryzias latipes) embryonic development / L.E. Peters, M. MacKinnon, T. Van Meer, M.R. Van den Heuvel, D.G. Dixon // Chemosphere. – 2007. – Vol. 67, No. 11. – P. 2177-2183.

157. Wang J. Developmental toxicity and endocrine disruption of naphthenic acids on the early life stage of zebrafish (Danio rerio) / J. Wang, X. Cao, Y. Huang, X. Tang // Journal of Applied Toxicology. – 2015. – Vol. 35, No. 12. – P. 1493-1501. – DOI: 10.1002/jat.3166.

158. Hagen M.O. The acute and sub-chronic exposures of goldfish to naphthenic acids induce different host defense responses / M.O. Hagen, E. Garcia-Garcia, A. Oladiran, M. Karpman, S. Mitchell, M. Gamal El-Din, J.W. Martin, M. Belosevic // Aquatic Toxicology. – 2012. – Vol. 109. – P. 143-149. – DOI: 10.1016/j.aquatox.2011.12.011.

159. Walczak M. Characteristics of selected bioaccumulative substances and their impact on fish health / M. Walczak, M. Reichert // Journal of Veterinary Research. – 2016. – Vol. 60, No. 4. – P. 473-480.

160. Шугалей И.В. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы / И.В. Шугалей, А.В. Гарабаджиу, М.А. Илюшин, А.М. Судариков // Экологическая химия. – 2012. – Т. 21, № 3. – С. 172-186

161. Лутай Г.Ф. Химический состав питьевой воды и здоровье населения / Г.Ф. Лутай // Гигиена и санитария. – 1992. – № 1. – С. 13-15

162. Григорьев Ю.И. Загрязнение питьевой воды как фактор риска для здоровья детей Тульской области / Ю.И. Григорьев, Н.В. Ляпина // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. – 2012. – № 1. – URL: https://cyberleninka.ru/article/v/zagryaznenie-pitievoy-vody-kak-faktor-riska-dlya-zdorovya-detey-tulskoy-oblasti (дата обращения: 17.03.2018). – Текст : электронный.

163. Bury N.R. Nutritive metal uptake in teleost fish / N.R. Bury, P.A. Walker, C.N. Glover // Journal of Experimental Biology. – 2003. – Vol. 206, No. 1. – P. 11-23. – DOI: 10.1242/jeb.00068.

164. Muhammad S. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan / S. Muhammad, M.T. Shah, S. Khan // Microchemical Journal. – 2011. – Vol. 98, No. 2. – P. 334-343.

165. Phan K. Assessing mixed trace elements in groundwater and their health risk of residents living in the Mekong River basin of Cambodia / K. Phan, S. Phan, L. Huoy, B. Suy, M.H. Wong, J.H. Hashim, M.S.M. Yasin, S.M. Aljunid, S. Sthiannopkao, K.-W. Kim // Environmental Pollution. – 2013. – Vol. 182. – P. 111-119.

166. Banu Z. Contamination and ecological risk assessment of heavy metal in the sediment of Turag River, Bangladesh: An index analysis approach / Z. Banu, M. Shariful Alam Chowdhury, M. Delwar Hossain, K. Nakagami // Journal of Water Resource and Protection. – 2013. – Vol. 5, No. 2. – P. 239-248.

167. Мур Дж. В. Тяжёлые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния / Дж.В. Мур, С. Рамамурти; пер. с англ. Д.В. Гричука [и др.]; под ред. Ю.Е. Саета. – Москва: Мир, 1987. – 288 с.

168. Wainipee W. The effect of crude oil on arsenate adsorption on goethite / W. Wainipee, D.J. Weiss, M.A. Sephton, B.J. Coles, R. Court, C. Unsworth // Water Research. – 2010. – Vol. 44, No. 19. – P. 5673-5683.

169. Squadrone S. Heavy metals in Mugil cephalus (Mugilidae) from the Ligurian Sea (North-West Mediterranean, Italy) / S. Squadrone, M. Prearo, S. Gavinelli, M. Abete // Food Additives and Contaminants: Part B. Surveillance. – 2013. – Vol. 6, No. 2. – P. 134-138.

170. Kavcar P. A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway / P. Kavcar, A. Sofuoglu, S.C. Sofuoglu // International Journal of Hygiene and Environmental Health. – 2009. – Vol. 212, No. 2. – P. 216-227.

171. Phan K. Arsenic contamination in the food chain and its risk assessment of populations residing in the Mekong River basin of Cambodia / K. Phan, S. Sthiannopkao, S. Heng, S. Phan, L. Huoy, M.H. Wong, K.W. Kim // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – Vol. 262. – P. 1064-1071.

172. La Colla N.S. Tracing Cr, Pb, Fe and Mn occurrence in the Bahía Blanca estuary through commercial fish species / N.S. La Colla, S.E. Botté, A.L. Oliva, J.E. Marcovecchio // Chemosphere. – 2017. – Vol. 175. – P. 286-293.

173. Yap C.K. Potential human health risk assessment of heavy metals via the consumption of tilapia *Oreochromis mossambicus* collected from contaminated and uncontaminated ponds / C.K. Yap, A.F. Jusoh, W.J. Leong, A. Karami, G.H. Ong // Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – Vol. 187, No. 9. – P. 584. – DOI: 10.1007/s10661-015-4812-z.

174. Вундцеттель М.Ф. Содержание тяжелых металлов в органах и тканях рыб реки Яхрома / М.Ф. Вундцеттель, Н.В. Кузнецова // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. – 2013. – № 2. – С. 155-158.

175. Кадмий // АНО «Центр биотической медицины». – URL: http://www.microelements.ru/elements/Cd.pdf (дата обращения: 06.01.2014). – Текст : электронный.

176. Shahid M., Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review / M. Shahid, S. Shamshad, M. Rafiq, S. Khalid, I. Bibi, N.K. Niazi, C. Dumat, M.I. Rashid // Chemosphere. – 2017. – Vol. 178. – P. 513-533.

177. Pilote M. Metal bioaccumulation and biomarkers of effects in caged mussels exposed in the Athabasca oil sands area / M. Pilote, C. André, P. Turcotte, F. Gagné, C. Gagnon // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 610-611. – P. 377-390.

178. Gowd S.S. Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu, India / S.S. Gowd, P.K. Govil // Environmental Monitoring and Assessment. – 2008. – Vol. 136, No. 1. – P. 197-207. – DOI: 10.1007/s10661-007-9675-5

179. Falfushynska H.I. Effect of in situ exposure history on the molecular responses of freshwater bivalve Anodonta anatina (*Unionidae*) to trace metals / H.I. Falfushynska, L.L. Gnatyshyna, O.B. Stoliar // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2013. – Vol. 89. – P. 73-83.

180. Moiseenko T.I. Ecotoxicological assessment of water quality and ecosystem health: A case study of the Volga River / T.I. Moiseenko, N.A. Gashkina, Yu.N. Sharova, L.P. Kudryavtseva // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2008. – Vol. 71, No. 3. – P. 837-850.

181. Zhou Q. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem / Q. Zhou, J. Zhang, J. Fu, J. Shi, G. Jiang // Analytica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 606, No. 2. – P. 135-150. – DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.018

182. Глазунова И.А. Содержание и особенности распределения тяжёлых металлов в органах и тканях рыб Верхней Оби / И.А. Глазунова // Известия Алтайского государственного университета. Серия: Биологические науки. – 2007. – № 3 (55). – С. 20-22.

183. Asuquo F.E. Fish Species Used as Biomarker for Heavy Metal and Hydrocarbon Contamination for Cross River, Nigeria / F.E. Asuquo, I. Ewa-Oboho, E.F. Asuquo, P.J. Udo // The Environmentalist. – 2004. – Vol. 24, No. 1. – P. 29-37. – DOI: 10.1023/B:ENVR.0000046344.04734.39.

184. Costa S. de C. Evaluation of trace metals (cadmium, chromium, copper and zinc) in tissues of a commercially important fish (*Leporinus obtusidens*) from Guaíba Lake, Southern Brazil / S. de C. Costa, S.M. Hartz // Brazilian Archives of Biology and Technology. – 2009. – Vol. 52, No. 1. – P. 241-250.

185. Cui L. Concentrations, bioaccumulation, and human health risk assessment of organochlorine pesticides and heavy metals in edible fish from Wuhan, China / L. Cui, J. Ge, Y. Zhu, Y. Yang, J. Wang // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – Vol. 22, No. 20. – P. 15866-15879.

186. Gammons C.H. Mercury concentrations of fish, river water, and sediment in the Río Ramis-Lake Titicaca watershed, Peru / C.H. Gammons, D.G. Slotton, B. Gerbrandt, W.D. Weight, C.A. Young, R.L. McNearny, E. Cámac, R. Calderón, H. Tapia // Science of the Total Environment. – 2006. – Vol. 368, No. 2. – P. 637-648.

187. Hosseini M. Heavy metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Fe, and Hg) content in four fish commonly consumed in Iran: risk assessment for the consumers / M. Hosseini, et al. // Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – Vol. 187, No. 5 – Art. 237. – 7p. – DOI: 10.1007/s10661-015-4464-z.

188. Qiu Y.-W. Bioaccumulation of heavy metals both in wild and mariculture food chains in Daya Bay, South China / Y.-W. Qiu // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2015. – Vol. 163. – P. 7-14.

189. Tao S. Simulation of acid-base condition and copper speciation in the fish gill microenvironment / S. Tao, Y. Wen, A. Long, R. Dawson, J. Cao, F. Xu // Computers and Chemistry. – 2001. – Vol. 25, No. 3. – P. 215-222.

190. Болотов В.П. Оценка содержания и миграция тяжелых металлов в экосистемах Волгоградского водохранилища: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Болотов Владимир Петрович. – Москва, 2015. – 120 с.

191. Воробьев Д.С. Функциональные особенности метаболизма металлов у рыб в современных биогеохимических условиях дельты р. Волги: автореф. дис. … канд. биол. наук: . 03.00.13 / Воробьев Дмитрий Владимирович – Астрахань: Астраханский государственный университет, 2008. – 21 с.

192. Кожахметова А.Н. Биондикационное исследование аккумуляции нефтепроизводных тяжелых металлов в организме гидробионтов казахстанской зоны Каспия / А.Н. Кожахметова, А.Б. Бигалиев, А.К. Шаметов // Биологические науки. Фундаментальные исследования. – 2015. – Т. 2. – С. 58-62.

193. Марченко А.Л. Тяжелые металлы в массовых видах рыб из водоемов южного Приморья: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.15 / Марченко Александр Леонидович. – Владивосток, 2007. – 22 с.

194. Попов П.А. Содержание металлов в мышечной ткани промысловых видов рыб из Новосибирского водохранилища и реки Оби на приплотинном участке / П.А. Попов, А.М. Визер, Н.В. Андросова // Сибирский экологический журнал. – 2012. – Т. 4, № 4. – С. 479-483.

195. Zayed M.A. Comparative Study of Seasonal Variation in Metal Concentrations in River Nile Sediment, Fish, and Water by Atomic Absorption Spectrometry / M.A. Zayed, F.A.N. Eldien, K.A. Rabie // Microchemical Journal. – 1994. – Vol. 49, No. 1. – P. 27-35.

196. Pandey M. Assessment of metal bioaccumulation in Mastacembelus armatus (eel) and exposure evaluation in human / M. Pandey, A.K. Pandey, A. Mishra, B.D. Tripathi // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2017. – Vol. 7. – P. 103-109.

197. Van der Oost R. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review / R. Van der Oost, J. Beyer, N.P.E. Vermeulen // Environmental Toxicology and Pharmacology. – 2003. – Vol. 13, No. 2. – P. 57-149.

198. Alhashemi A.H. Bioaccumulation of trace elements in different tissues of three commonly available fish species regarding their gender, gonadosomatic index, and condition factor in a wetland ecosystem / A.H. Alhashemi, A.R. Karbassi, B.H. Kiabi, S.M. Monavari, M.S. Sekhavatjou // Environmental Monitoring and Assessment. – 2012. – Vol. 184. – P. 1865-1878. – DOI: 10.1007/s10661-011-2085-8.

199. Зайцев В.Ф. Накопление тяжелых металлов в донных отложениях и физиологическое состояние осетровых рыб Волго-Каспийского бассейна / В.Ф. Зайцев, Э.И. Мелякина, С.А. Гусейнова, В.Н. Крючков, А.В. Лавриненко // Юг России: экология, развитие. – 2009. – Т. 4. – С. 167-173.

200. Öztürk M. Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar Dam Lake in Turkey / M. Öztürk, G. Özözen, O. Minareci, E. Minareci // Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2009. – Vol. 6, No. 2. – P. 73-80.

201. Мельник А.П. Видові особливості розподілу та накопичення важких металів в організмах риб-бентофагів Кременчуцького водосховища / А.П. Мельник, Н.М. Власова, О.М. Колос, О.В. Діденко // Рибогосподарська наука України. – 2013. – № 1. – С. 25-30.

202. Kumar M.R. Effect of trace metal contamination in sediments on the bioaccumulation of bivalve Meretrix meretrix / M.R. Kumar, K.A. Krishnan, V. Vimexen // Marine Pollution Bulletin. – 2022. – Vol. 176. – Art. 113422. – DOI: 10.1016/j.marpolbul.2022.113422

203. Deep S.S. Metal speciation in sediments and bioaccumulation in edible bivalves to assess metal toxicity in a sand mining impacted tropical (Aghanashini) estuary, southern India / S.S. Deep, M.R. Nasnodkar // Marine Pollution Bulletin. – 2023. – Vol. 194, Pt B. – Art. 115455. – DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115455.

204. Gundacker C. Comparison of heavy metal bioaccumulation in freshwater molluscs of urban river habitats in Vienna / C. Gundacker // Environmental Pollution. – 2000. – Vol. 110, No. 1. – P. 61-71. – DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00286-9.

205. Li Z. A review of freshwater benthic clams (Corbicula fluminea): Accumulation capacity, underlying physiological mechanisms and environmental applications / Z. Li, X. He, Ch. Feng // Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 857, Pt. 1. – Art. 159431. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159431.

206. Jia Y. Distribution, contamination and accumulation of heavy metals in water, sediments, and freshwater shellfish from Liuyang River, Southern China / Y.Y. Jia, L. Wang, Z.P. Qu, Z.G. Yang // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – Vol. 25. – P. 7012-7020. – DOI: 10.1007/s11356-017-1068-x.

207. Baptista J. Organochlorine contaminants in different tissues from Platichthys flesus (Pisces, Pleuronectidea) / J. Baptista, P. Pato, A.C. Duarte, M.A. Pardal // Chemosphere. – 2013. – Vol. 93, No. 8. – P. 1632-1638.

208. Morrison H.A. The relative importance of species invasions and sediment disturbance in regulating chemical dynamics in western Lake Erie / H.A. Morrison, D.M. Whittle, G.D. Haffner // Ecological Modelling. – 2000. – Vol. 125. – P. 279-294.

209. Ваганов А.С. Особенности распределения тяжелых металлов в тканях и органах рыб рода Abramis Куйбышевского водохранилища / А.С. Ваганов // Вода: химия и экология. – 2012. – № 1. – С. 90-93.

210. Шеина Т.А. Состав крови и содержание тяжелых металлов в органах и тканях у трех видов рыб в бассейне реки Камы: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Шеина Татьяна Александровна. – Пермь, 2014. – 235 с.

211. Otero-Muras I. Dynamic multi-compartmental modelling of metal bioaccumulation in fish: Identifiability implications / I. Otero-Muras, A. Franco-Uría, A.A. Alonso, E. Balsa-Canto // Environmental Modelling & Software. – 2010. – Vol. 25, No. 3. – P. 344-353.

212. Blanco M.V. Kinetics of bioaccumulation of heavy metals in Odontesthes bonariensis is explained by a single and common mechanism / M.V. Blanco, D.I. Cattoni, P. Carriquiriborde, J.R. Grigera, O. Chara // Ecological Modelling. – 2014. – Vol. 274. – P. 50-56.

213. Styszko K. Estimation of public exposure to PAH and environmental risks via wastewater-based epidemiology / K. Styszko, J. Pamuła, E. Sochacka-Tatara, A. Pac, B. Kasprzyk-Hordern // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2025. – Vol. 292. – Art. 117920. – DOI: 10.1016/J.ECOENV.2025.117920.

214. Юрченко В.В. Метаболиты полициклических ароматических углеводородов в желчи леща *Abramis brama* как показатель загрязнения Рыбинского водохранилища / В.В. Юрченко, И.Д. Папанина // Трансформация элементов и веществ в водных экосистемах: труды Института биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН. – 2013. – Вып. 8 (62). – С. 71-75.

215. Shi J. Health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons via fish consumption in Haimen bay (China), downstream of an e-waste recycling site (Guiyu) / J. Shi, G.J.S. Zheng, M.H. Wong, H. Liang, Y. Li, Y. Wu, P. Li, W. Liu // Environmental Research. – 2016. – Vol. 147. – P. 233-240.

216. Ильин Г.В. Органические загрязнители в мышечной ткани промысловых рыб Азово-Черноморского бассейна / Г.В. Ильин // Вестник Южного научного центра РАН. – 2012. – Т. 8, № 1. – С. 60-69.

217. Behera B.K. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in inland aquatic ecosystems: Perils and remedies through biosensors and bioremediation / B.K. Behera, A. Das, D.J. Sarkar, P. Weerathunge, P.K. Parida, B.K. Das, P. Thavamani, R. Ramanathan, V. Bansal // Environmental Pollution. – 2018. – Vol. 241. – P. 212-233.

218. Wu Z. Assessing river water quality using water quality index in Lake Taihu Basin, China / Z. Wu, X. Wang, Y. Chen, Y. Cai, J. Deng // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 612. – P. 914-922. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.293

219. РД 52.24.643-2002. Метод комплексной оценки степени загрязнённости поверхностных вод по гидрохимическим показателям: методические указания / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. – 2002. – 49 с.

220. Сабанаев Р.Н. Нагрузка ливневого стока на поверхностные воды внутригородского водотока / Р.Н. Сабанаев, О.В. Никитин, В.З. Латыпова, Н.Ю. Степанова, Д.Е. Лукоянов, О.Г. Яковлева, Р.А. Шагидуллина, А.Т. Горшкова, Р.М. Сафиуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 19. – С. 157-161.

221. Бардюк В.В. К вопросу комплексной оценки качества поверхностных вод / В.В. Бардюк, Л.С. Стойко // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент». – 2011. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 2-9.

222. Гагарина О.В. Обзор методов комплексной оценки качества поверхностных вод / О.В. Гагарина // Науки о земле. – 2005. – Т. 1. – № 11. – С. 45-58.

223. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: учебно-методическое пособие / О.В. Гагарина; под ред. О.В. Гагарина. – Ижевск: Удмуртский университет, 2012. – 199 с.

224. Тимофеева Л.А. Проблемы нормирования качества поверхностных вод / Л. А. Тимофеева, Г. Т. Фрумин // Ученые записки РГГУ. – 2015. – Т. 38. – С. 215-229.

225. Фетисова Ю.А. Динамика качества воды трансграничного Чудского озера / Ю.А. Фетисова, Г.Т. Фрумин // Труды Карельского научного центра РАН. – 2017. – Т. 10. – С. 38-44.

226. Аляутдинов А.Р. Информационные технологии оценки качества вод восточной части Финского залива / А.Р. Аляутдинов, Л.А. Ушакова, Т.В. Артамонова, А.Н. Коршенко, М.П. Погожева // Труды Международной конференции «InterCarto/InterGIS». – 2017. – Т. 1. – № 23. – С. 286-296.

227. Карымшаков О.А. Экологическая оценка водотоков юга Кыргызстана / О.А. Карымшаков, А.Т. Тажибаев // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2017. – Т. 3. – № 1. – С. 71-75.

228. Клёпов В.И. Оценка качества водных ресурсов в верхней части бассейна реки Москвы / В.И. Клёпов, И.В. Рагулина // Природообустройство. – 2017. – Т. 3. – С. 14-21.

229. Кызылтаева Т.А. Эколого-химическая оценка водных ресурсов территорий, прилегающих к техногенной зоне / Т.А. Кызылтаева, Г.Р. Хантурина, Г.Ж. Сейткасымова, И.А. Федорова, Н.Ж. Батралина // Медицина труда и экология человека. – 2016. – Т. 3, № 2. – С. 20-24.

230. Шаров А.Н. Оценка качества вод разнотипных холодноводных озер по показателям фитопланктона / А.Н. Шаров // Региональная экология. – 2017. – Т. 2, № 48. – С. 40-47.

231. Зубарев В.А. Гидрохимические индексы оценки качества поверхностных вод / В.А. Зубарев // Региональные проблемы. – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 71-77.

232. Akkoyunlu A. Pollution evaluation in streams using water quality indices: A case study from Turkey's Sapanca Lake Basin / A. Akkoyunlu, M.E. Akiner // Ecological Indicators. – 2012. – Vol. 18. – P. 501-511.

233. Medeiros A.C. Quality index of the surface water of Amazonian rivers in industrial areas in Pará, Brazil / A.C. Medeiros, K.R.F. Faiala, K.C.F. Faiala, I.D.S. Lopes, M.O. Lima, R.M. Guimarães, N.M. Mendonça // Marine Pollution Bulletin. – 2017. – Vol. 123, No. 1-2. – P. 156-164.

234. Pesce S.F. Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City (Argentina) on Suquía River / S.F. Pesce, D.A. Wunderlin // Water Research. – 2000. – Vol. 34, No. 11. – P. 2915-2926.

235. Sabia G. Combined statistical techniques for the water quality analysis of a natural wetland and evaluation of the potential implementation of a FWS for the area restoration: the Torre Flavia case study, Italy / G. Sabia, L. Petta, F. Moretti, R. Ceccarelli // Ecological Indicators. – 2018. – Vol. 84. – P. 244-253.

236. Şener Ş. Evaluation of water quality using water quality index (WQI) method and GIS in Aksu River (SW-Turkey) / Ş. Şener, E. Şener, A. Davraz // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 584-585. – P. 131-144.

237. Terrado M. Surface-water-quality indices for the analysis of data generated by automated sampling networks / M. Terrado, D. Barceló, R. Tauler, E. Borrell, S. de Campos // Trends in Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 29, No. 1. – P. 40-52.

238. Tyagi S. Water quality assessment in terms of water quality index / S. Tyagi, B. Sharma, P. Singh, R. Dobhal // American Journal of Water Resources. – 2013. – Vol. 1, No. 3. – P. 34-38.

239. Фанг Ч.К. Оценка качества воды для основных рек провинции Донтхап (юг Вьетнама) на основе индекса качества воды / Ч.К. Фанг, А.Ф. Симанкин // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2013. – Т. 2. – С. 10-15.

240. Sun W. Application of modified water quality indices as indicators to assess the spatial and temporal trends of water quality in the Dongjiang River / W. Sun, C. Xia, M. Xu, J. Guo, G. Sun // Ecological Indicators. – 2016. – Vol. 66. – P. 306-312. – DOI: 10.1016/j.ecolind.2016.01.054.

241. Пирумян Г.П. Анализ качества воды рек Севджур, Касах и Апаранского водохранилища с помощью армянского индекса качества воды / Г.П. Пирумян, Г.С. Симонян, А.Г. Симонян // Научный вестник. – 2017. – Т. 2, № 12. – С. 66-71.

242. Пирумян Г.П. Анализ экологического состояния озера Севан с помощью армянского индекса качества воды / Г.П. Пирумян, Г.С. Симонян, А.Г. Симонян // Научный вестник. – 2017. – Т. 1, № 11. – С. 137-142.

243. Пирумян Г.П. Энтропийный подход к оценке экологического состояния реки Вохчи / Г.П. Пирумян, А.Г. Симонян // Научный вестник. – 2015. – Т. 4, № 6. – С. 89-94.

244. Пирумян Г.П. Анализ экологического состояния реки Арпа / Г.П. Пирумян, А.Г. Симонян // Научный вестник. – 2016. – Т. 2, № 8. – С. 44-49.

245. Пирумян Г.П. Анализ экологического состояния реки Агстев с помощью энтропийного индекса / Г.П. Пирумян, А.Г. Симонян // Научный вестник. – 2016. – Т. 1, № 7. – С. 191-195.

246. Hollert H. Strategien zur Sedimentbewertung – ein Überblick / H. Hollert, M. Ernst, T.-B. Seiler, J. Wölz, T. Braunbeck, T. Kosmehl, S. Keiter, S. Grund, W. Ahlf, L. Erdinger, M. Dürr // Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. – 2009. – Bd. 21, H. 2. – S. 160-176.

247. Wiklund J.A. Use of pre-industrial floodplain lake sediments to establish baseline river metal concentrations downstream of Alberta oil sands: a new approach for detecting pollution of rivers / J.A. Wiklund, M.J. Whiticar, J.W. Fellows, S.L. Peterson, J.M. Greb, M.J. Paterson // Environmental Research Letters. – 2014. – Vol. 9, No. 12. – P. 124019.

248. Замана Л.В. Тяжелые металлы и углеводороды в донных осадках речной сети на севере Читинской области / Л.В. Замана, М.Т. Усманов, О.В. Глушенкова, И.И. Маринайте // География и природные ресурсы. – 2007. – Т. 1. – С. 64-69.

249. Селезнев А.А. Распределение и накопление тяжелых металлов в ландшафтной катене водосбора и донных отложениях водоема на урбанизированной территории / А.А. Селезнев, Т.Г. Окунева, И.В. Ярмошенко, Г.П. Малиновский, Д.В. Киселева // Известия Уральского государственного горного университета. – 2023. – Вып. 1 (69). – С. 96-107.

250. Гаретова Л. Оценка состояния воды, почв и донных отложений территории, сопряженной с бывшим золоотвалом / Л. Гаретова, Е. Имранова, О. Кириенко, Н. Фишер, А. Кошельков // Экология и промышленность России. – 2023. – Т. 27, № 2. – С. 60-66. – DOI: 10.18412/1816-0395-2023-2-60-66

251. Irmer I. Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern / U. Irmer, Chr. Markard, K. Blondzik, Chr. Gottschalk, C. Kussatz, B. Rechenberg, D. Schudoma // UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. – 1994. – Bd. 6, H. 1. – S. 19-27. – DOI: 10.1007/BF02937127.

252. LAWA. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen – erarbeitet vom Bund/Länder-Arbeitskreis «Gefährliche Stoffe – Qualitätsziele für oberirdische Gewässer» (BLAK QZ). – Berlin, 1993. – 8p.

253. Besten P. Den Biological effects-based sediment quality in ecological risk assessment for European waters / P. Den Besten, E. De Deckere // Journal of Soils and Sediments. – 2003. – Vol. 3. – P. 144-162.

254. Бакаева Е.Н. Место биотестовых исследований донных отложений в мониторинге водных объектов / Е.Н. Бакаева, А.М. Никаноров, Н.А. Игнатова // Вестник Южного научного центра РАН. – 2009. – Т. 5, № 2. – С. 84-93.

255. Karr J.R. Assessment of Biotic Integrity Using Fish Communities / J.R. Karr // Fisheries. – 1981. – Vol. 6, No. 6. – P. 21-27. – DOI: 10.1577/1548-8446(1981)006<0021:AOBIUF>2.0.CO;2

256. Moya N. Initial development of a multi-metric index based on aquatic macroinvertebrates to assess streams condition in the Upper Isiboro-Sécure Basin, Bolivian Amazon / N. Moya, S. Tomanova, T. Oberdorff // Hydrobiologia. – 2007. – Vol. 589. – P. 107-116. – DOI: 10.1007/s10750-007-0725-3.

257. Rothrock P.E. Development, calibration, and validation of a littoral zone plant index of biotic integrity (PIBI) for lacustrine wetlands / P. E. Rothrock, T. P. Simon, P. M. Stewart // Ecological Indicators. – 2008. – Vol. 8. – P. 79-88. – DOI: 10.1016/j.ecolind.2007.01.002.

258. Paisley M.F. Revision of the Biological Monitoring Working Party (BMWP) score system: derivation of present-only and abundance-related scores from field data / M.F. Paisley, D.J. Trigg, W.J. Walley // River Research and Applications. – 2014. – Vol. 30. – P. 887-904. – DOI: 10.1002/rra.2686

259. Armitage P. D. The performance of a new biological water quality score system based on macroinvertebrates over a wide range of unpolluted running-water sites / P.D. Armitage, D. Moss, J.F. Wright, M.T. Furse // Water Research. – 1983. – Vol. 17, No. 3. – P. 333-347.

260. Kokeš, J. The PERLA system in the Czech Republic: A multivariate approach for assessing the ecological status of running waters / J. Kokeš, S. Zahradkova, D. Němejcová, J. Hodovský, J. Jarkovský, T. Soldán // Hydrobiologia. – 2006. – Vol. 566. – P. 343-354. – DOI: 10.1007/s10750-006-0085-4.

261. Ladrera R. Agricultural impacts on streams near Nitrate Vulnerable Zones: A case study in the Ebro basin, Northern Spain / R. Ladrera, O. Belmar, R. Tomás, N. Prat, M. Cañedo-Argüelles // PLoS One. – 2019. – Vol. 14, No. 11. – P. e0218582. – DOI: 10.1371/journal.pone.0218582.

262. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552. – URL: https://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=482633#AKSM2QV0lpauD56 (дата обращения: 14.10.2023). – Текст : электронный.

263. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Федерального агентства по

рыболовству от 26.05.2025 № 296. – URL: https://www.law.ru/npd/doc/docid/1312976080/modid/99 (дата обращения: 07.09.2025). – Текст : электронный.

264. Сает Ю.Е. Геохимические принципы выявления зон воздействия промышленных выбросов в городских агломерациях / Ю.Е. Сает, Р.С. Смирнова // Ландшафтно-геохимическое районирование и охрана среды. – М.: Мысль, 1983. – 97 с.

265. Теличенко В.И Методология оценки техногенного загрязнения водных объектов урбанизированных территорий / В.И. Теличенко, В.А. Курочкина // Вестник МГСУ. – 2016. – № 6. – С. 80-89.

266. Long E.R. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments / E.R. Long, D.D. Macdonald, S.L. Smith, D.E. Calder, J.S. Ingersoll // Environmental Management. – 1995. – Vol. 19. – P. 81-97. – DOI: 10.1007/BF02472006

267. Long E.R. Recommended Uses of Empirically Derived, Sediment Quality Guidelines for Marine and Estuarine Ecosystems / E.R. Long, D.D. MacDonald // Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. – 1998. – Vol. 4, No. 5. – P. 1019-1039.

268. Петрова Е.А. Методические аспекты оценки загрязнения морских донных отложений тяжёлыми металлами на примере залива Угловой (Амурский залив, Японское море) / Е.А. Петрова, В.И. Петухов // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. – 2025. – № 3. – С. 66-77. – DOI: 10.34078/1814-0998-2025-3-66-77.

269. Giarikos D.G. Assessing the ecological risk of heavy metal sediment contamination from Port Everglades Florida USA / D.G. Giarikos, L. White, A.M. Daniels, R.G. Santos, P. E. Baldauf, A. C. Hirons // PeerJ. – 2023. – Vol. 11. – Art. e16152. – DOI: 10.7717/peerj.16152.

270. Фоновое содержание тяжелых металлов в донных отложениях поверхностных водных объектов Республики Татарстан : региональные нормативы : утв. приказом Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан от 27.03.2019 № 316-п. – URL: https://docs.cntd.ru/document/553241710 (дата обращения: 07.09.2022). – Текст : электронный.

271. Иванов Д.В. Статистический подход к определению региональных фоновых концентраций нефтяных углеводородов в донных отложениях / Д.В. Иванов, В.С. Валиев, Р.Р. Шагидуллин // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2020. – № 9. – С. 30-39. – ISSN 1997-3217.

272. Фоновое содержание нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов Республики Татарстан : региональные нормативы : утв. приказом Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан от 03.02.2020 № 110-п. – URL: https://pravo.tatarstan.ru/file/npa/2020-02/535227/npa_535228.pdf (дата обращения: 07.07.2020). – Текст : электронный.

273. Morales-Caselles C. Identification of Spilled Oil from the MV Marathassa (Vancouver, Canada 2015) Using Alkyl PAH Isomer Ratios / C. Morales-Caselles, M.B. Yunker, P.S. Ross // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2017. – Vol. 73, No. 1. – P. 118-130.

274. Yunker M.B. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea shelf / M.B. Yunker, R.W. Macdonald // Arctic. – 1995. – Vol. 48, No. 2. – P. 118-129.

275. Опекунов А.Ю. Техногенная трансформация состава донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга / А.Ю. Опекунов, М.Г. Опекунова, Е.С. Митрофанова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидроэкология. Геокриология. – 2017. – № 3. – С. 60-73.

276. Johnson L.L. An analysis in support of sediment quality thresholds for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to protect estuarine fish / L.L. Johnson, T.K. Collier, J.E. Stein // Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems. – 2002. – Vol. 12, No. 5. – P. 517-538.

277. Chapman P.M. The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation / P.M. Chapman // Science of the Total Environment. – 1990. – Vol. 97-98. – P. 815-825.

278. Chapman P.M. Using the Sediment Quality Triad (SQT) in ecological risk assessment / P.M. Chapman, B.G. McDonald // Small-scale Freshwater Toxicity Investigations / Eds. C. Blaise, J.F. Férard. – Dordrecht : Springer, 2005. – DOI: 10.1007/1-4020-3553-5_11.

279. Chapman P.M. Should the Sediment Quality Triad become a tetrad, a pentad, or possibly even a hexad? / P.M. Chapman, H. Hollert // Journal of Soils and Sediments. – 2006. – Vol. 6, No. 1. – P. 4-8.

280. FCSAP Federal Contaminated Sites Action Plan (FCSAP): Ecological Risk Assessment Guidance / Environment Canada ; Prepared by Azimuth Consulting Group. – Vancouver, BC, Canada, 2012. – URL: http://publications.gc.ca/collections/collection_2021/eccc/En14-92-6-2020-eng.pdf (дата обращения: 15.01.2021). – Текст : электронный.

281. Hull R.N. Sequential analysis of lines of evidence – an advanced weight-of-evidence approach for ecological risk assessment / R.N. Hull, S. Swanson // Integrated Environmental Assessment and Management. – 2006. – Vol. 2, No. 4. – P. 302-311. – DOI: 10.1897/1551-3793(2006)2[302:SAOLOE]2.0.CO;2.

282. Gottardo S. Integrated Risk Assessment for WFD Ecological Status classification applied to Llobregat river basin (Spain). Part II – Evaluation process applied to five environmental Lines of Evidence / S. Gottardo, E. Semenzin, S. Giove, A. Zabeo, A. Critto, D. de Zwart, A. Ginebreda, P. C. von der Ohe, A. Marcomini // Science of the Total Environment. – 2011. – Vol. 409, No. 22. – P. 4681-4692. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.07.050.

283. Piccardo M. The application of the Weight-Of-Evidence approach for an integrated ecological risk assessment of marine protected sites / M. Piccardo, V. Vellani, S. Anselmi, E. Grazioli,

M. Renzi, A. Terlizzi, L. Pittura, G. d'Errico, F. Regoli, S. Bevilacqua // Ecological Indicators. – 2024. – Vol. 159. – Art. 111676. – DOI: 10.1016/j.ecolind.2024.111676.

284. Suter G.W. II Why and how to combine evidence in environmental assessments: Weighing evidence and building cases / G.W. Suter II, S.M. Cormier // Science of the Total Environment. – 2011. – Vol. 409. – P. 1406-1417. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.12.029

285. Manfra L. A Weight of Evidence (WOE) Approach to Assess Environmental Hazard of Marine Sediments from Adriatic Offshore Platform Area / L. Manfra, C. Maggi, G. d'Errico, A. Rotini, B. Catalano, S. Maltese, G. Moltedo, G. Romanelli, G. Sesta, G. Granato // Water. – 2021. – Vol. 13, No. 12. – Art. 1691. – DOI: 10.3390/w13121691.

286. Federal Contaminated Sites Action Plan (FCSAP). Ecological Risk Assessment Guidance – Module 6: Ecological Risk Assessment for Amphibians on Federal Contaminated Sites. Version 1.0, December 2019. – Ottawa : Her Majesty the Queen in Right of Canada, 2019. – 145 p.

287. US EPA. Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment – Associated Contaminants with Freshwater Invertebrates. Second Edition. EPA/600/R – 99/064. – Duluth, MN, 2000. – 218p.

288. ANZG Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality / Australian and New Zealand Governments (ANZG). – Canberra, 2018. – URL: https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines (дата обращения: 24.07.2026). – Текст : электронный.

289. Директива 2000/60/ЕС Европейского парламента и Совета от 23 октября 2000 г., устанавливающая рамочные положения о деятельности Сообщества в области водной политики // Официальный журнал Европейских сообществ. – 2000. – L 327. – URL: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj/eng (дата обращения: 24.07.2026). – Текст : электронный.

290. CIS Guidance No. 13. Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential / Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. – 2003. – URL:
https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/filebase/Legislation/EU_legislation/Guidance_No_13_-_Classification_of_Ecological_Status.pdf (дата обращения: 24.07.2020). – Текст : электронный.

291. Linkov I. Weight-of-evidence evaluation in environmental assessment: review of qualitative and quantitative approaches / I. Linkov, D. Loney, S. Cormier, F.K. Satterstrom, T. Bridges // Science of the Total Environment. – 2009. – Vol. 407, No. 19. – P. 5199-5205. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.05.004.

292. Burton G.A. A Weight-of-Evidence Framework for Assessing Sediment (Or Other) Contamination: Improving Certainty in the Decision-Making Process / G.A. Burton, G.E. Batley, P.M.

Chapman, V.E. Forbes, E.P. Smith, T. Reynoldson, R.L. Dwyer // Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. – 2002. – Vol. 8, No. 7. – P. 1675-1696. – DOI: 10.1080/2002809105685.

293. McPherson C. The importance of benthos in weight of evidence sediment assessments – A case study / C. McPherson, P.M. Chapman, A.M.H. deBruyn, L. Cooper // Science of the Total Environment. – 2008. – Vol. 394. – P. 252-264. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.01.027.

294. Morales-Caselles C. A weight of evidence approach for quality assessment of sediments impacted by an oil spill: The role of a set of biomarkers as a line of evidence / C. Morales-Caselles, I. Riba, C. Sarasquete, T. DelValls // Marine Environmental Research. – 2008. – DOI: 10.1016/j.marenvres.2008.10.003

295. Onwueme E.I. Integrating Multiple Lines of Evidence in Ecological Risk Assessment: A Case Study of Crude Oil Pollution in the Mangroves of Bodo Creek, Ogoniland, Nigeria / E.I. Onwueme // International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR). – 2024. – Vol. 73, No. 1. – P. 510-536.

296. Мухаматдинова А.Р. Оценка экологического состояния и совершенствование системы мониторинга водных объектов в зоне влияния нефтехимических предприятий : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 03.02.08 / Мухаматдинова Альфия Раисовна. – Уфа, 2015. – 23 с.

297. Денисов К.А. Мониторинг состояния поверхностных вод объекта ООО «РН-Северная нефть» Веякошорского месторождения / К.А. Денисов, И.А. Сумарченкова // Молодой ученый. – 2021. – № 50 (392). – С. 105-108. – URL: https://moluch.ru/archive/392/86530 (дата обращения: 14.07.2023). – Текст : электронный.

298. Клевлеева Т.Р. Факторы формирования токсикогенной нагрузки в донных отложениях малых рек Республики Татарстан / Т.Р. Клевлеева, Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова, Д.А. Семанов // Учёные записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 155, кн. 2. – С. 147-154.

299. Московченко Д.В. Моделирование взаимозависимости между биологическими и физико-химическими характеристиками водных экосистем на участках нефтедобычи Западной Сибири / Д.В. Московченко, Т.А. Шарапова // ВК. – 2015. – № 2 (18). – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-vzaimozavisimosti-mezhdu-biologicheskimi-i-fiziko-himicheskimi-harakteristikami-vodnyh-ekosistem-na-uchastkah (дата обращения: 04.07.2020). – Текст : электронный.

300. Кондратьева Т.А. Выявление закономерностей пространственного распределения загрязнения поверхностных вод Республики Татарстан с использованием методов многомерной статистики. Сообщение 1. Кластерный анализ и метод главных компонент / Т.А. Кондратьева, Р.Н. Исмаилова, О.И. Волостнова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013.

– № 18. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/vyyavlenie-zakonomernostey-prostranstvennogo-raspredeleniya-zagryazneniya-poverhnostnyh-vod-respubliki-tatarstan-s-ispolzovaniem-1 (дата обращения: 24.07.2016). – Текст : электронный.

301. Рыков Р.А. Характеристика качественного состава вод малых рек Нижнекамского муниципального района Республики Татарстан / Р.А. Рыков, О.Н. Урбанова, А.Т. Горшкова, Е.В. Иванова, А.Р. Рыков // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 10. – С. 69-74. – DOI: https://doi.org/10.17513/use.37910.

302. Латыпова В.З. Мониторинг поверхностных вод Куйбышевского водохранилища в районе водного участка полигона «Карбон-Поволжье» / В.З. Латыпова, Н.Ю. Степанова, Т.А. Кондратьева, О.В. Никитин // Российский журнал прикладной экологии. – 2023. – № 4. – С. 39-49.

303. Беспалова К.В. Региональные критерии нормирования сброса загрязняющих веществ в водные объекты // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. – 2014. – Т. 23, № 2. – С. 14-21.

304. Степанова Н. Ю. Экология Куйбышевского водохранилища : донные отложения, бентос и бентосные рыбы / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, В.А. Яковлев. – Казань : Изд-во «Фэн», 2004. – 200 с.

305. Петров Ю.В. Пространственно-временная оценка качества поверхностной воды в муниципальных водоемах г. Тюмени // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. – 2023. – Т. 68, вып. 1. – С. 103-121. – DOI: 10.21638/spbu07.2023.106

306. Шайхлисламова К.Ф. Распределение полициклических ароматических углеводородов в системе «вода – донные отложения» водохранилища / К.Ф. Шайхлисламова, Р.М. Хатмуллина, В.И. Сафарова, Е.В. Фатьянова, В.З. Латыпова // Безопасность жизнедеятельности. – 2015. – № 11 (179). – С. 15-20.

307. Немировская И.А. Содержание и состав углеводородов в воде, взвеси и донных осадках Карского моря / И.А. Немировская // Океанология. – 2010. – Т. 50, № 5. – С. 758-770.

308. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2010 году» / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2011. – 212 с.

309. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2012 году» / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2013. – 275 с.

310. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2015 году» / гл. ред. Ф. С. Абдулганиев. – Казань : Мин-во экологии и природных ресурсов Респ. Татарстан, 2016. – 505 с.

311. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2017 году» / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2018. – 400 с.

312. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2021 году» / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2022. – 411 с.

313. Государственный доклад «О состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2025 году» / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2026. – 377 с.

314. Арсланова М.М., Шорникова Е.А. Взаимосвязь гидрохимических показателей и структуры микробного сообщества водотоков территорий нефтедобычи в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре // Современные наукоёмкие технологии. – 2021. – № 1. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/vzaimosvyaz-gidrohimicheskih-pokazateley-i-struktury-mikrobnogo-soobschestva-vodotokov-territoriy-neftedobychi-v-hanty-mansiyskom (дата обращения: 14.07.2024). – Текст : электронный.

315. Ахмедова А. Р., Серебренникова О. В., Шиганова О. В. Особенности состава и свойств нефтей венд-нижнекембрийских и рифейских отложений центральной части Сибирской платформы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29. – С. 391-400. – DOI: 10.15372/KhUR2021316.

316. Кабирова А.Х. Исследование влияния температурных условий геологической среды и состава нефти месторождений Республики Татарстан на полноту извлечения углеводородов : дис. ... канд. техн. наук : 2.8.4 / Кабирова Алесия Хатиповна – Бугульма : ТатНИПИнефть ПАО «Татнефть», 2022. – 188 с.

317. Нефтегазоносность Республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений : в 2 т. / под науч. ред. Р.Х. Муслимова. – Т. 1. – Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук Республики Татарстан, 2007. – 315 с.

318. В Татарстане добыли более 35,2 млн тонн нефти в 2023 году // ТАСС : [сайт]. – URL: https://tass.ru/ekonomika/20109591 (дата обращения: 25.02.2024). – Текст : электронный.

319. В Татарстане за 2025 год добыли почти 35 миллионов тонн нефти // KazanFirst : [сайт]. – 2026. – URL: https://kazanfirst.ru/news/v-tatarstane-za-2025-god-dobyli-pochti-35-millionov-tonn-nefti (дата обращения: 25.07.2026). – Текст : электронный.

320. Шешма // Татарика: электронная энциклопедия. – URL: https://tatarica.org/ru/razdely/priroda/gidrograficheskaya-set/reki/sheshma (дата обращения: 25.07.2026). – Текст : электронный.

321. Степной Зай // Татарика: электронная энциклопедия. – URL: https://tatarica.org/ru/razdely/priroda/gidrograficheskaya-set/reki/stepnoj-zaj (дата обращения: 25.07.2026). – Текст : электронный.

322. Мёша // Татарика: электронная энциклопедия. – URL: https://tatarica.org/ru/razdely/priroda/gidrograficheskaya-set/reki/myosha (дата обращения: 25.07.2026). – Текст : электронный.

323. Водные объекты Республики Татарстан: гидрографический справочник / Академия наук Республики Татарстан, Институт экологии природных систем. – 2-е изд., перераб. и доп. – Казань: Изд-во «Фолиант», 2018. – 512 с.

324. Татарика // Онлайн-энциклопедия. – URL: https://tatarica.org/ru/razdely/priroda/gidrograficheskaya-set/reki/stepnoj-zaj (дата обращения: 25.07.2026). – Текст : электронный.

325. Новикова Л.В. Использование многомерного анализа для выделения гидрохимических маркеров антропогенного воздействия / Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова // Экологический мониторинг и моделирование экосистем. – 2026. – Т. XXXVII, № 1-2. – С. 133-155. – DOI: 10.24412/2782-3237-2026-1-2-133-155.

326. Ландшафты Республики Татарстан: региональный ландшафтно-экологический анализ / О.П. Ермолаев, М.Е. Игонин, А.Ю. Бубнов, С.В. Павлова; под ред. проф. О.П. Ермолаева. – Казань: Слово, 2007. – 411 с.

327. Государственный реестр особо охраняемых природных территорий в Республике Татарстан / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан, Акад. наук Республики Татарстан; [сост.: О.В. Бакин и др.]. – 2-е изд. – Казань: Идел-Пресс, 2007. – 408 с.

328. Научно-прикладной справочник: Основные гидрологические характеристики рек бассейна Нижней Волги / Н.И. Алексеевский, Н.Л. Фролова, С.А. Агафонова, М.Б. Киреева, А.Г. Косицкий, Е.С. Повалишникова, Г.В. Суркова, А.В. Панин, И.А. Горбунова, Г.Н. Огуреева; под ред. В.Ю. Георгиевского.– СПб.: ФГБУ «ГГИ», 2015. – 210 с. – URL:- https://istina.msu.ru/media/publications/book/634/e34/20302574/n_volga_0.pdf (дата обращения: 25.07.2020). – Текст : электронный.

329. РД 52.24.309-2016. Руководящий документ. Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши / Росгидромет. – Москва: Моркнига, 2025. – 130 с.

330. РД 52.24.354-2020. Руководящий документ. Организация и проведение специальных наблюдений за состоянием водных объектов и источниками их загрязнения в районах разработки месторождений нефти, газа и газоконденсата / Росгидромет. – Москва, 2020. – 112 с.

331. ГОСТ Р 59024-2020. Вода. Общие требования к отбору проб: национальный стандарт Российской Федерации : утв. и введ. в действие Приказом Росстандарта от 10.09.2020 № 640-ст. – Москва : Стандартинформ, 2020. – 31 с.

332. Р 52.24.353-2012. Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод / Росгидромет. – Ростов-на-Дону, 2012. – 39 с.

333. ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03. Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления / ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия». – Москва : ФБУ «ФЦАО», 2014. – 48 с.

334. Р 52.24.815-2014. Рекомендации. Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов / Росгидромет. – Москва, 2014. – 28 с.

335. USEPA. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories. Volume 1: Fish Sampling and Analysis. 3rd ed. – Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2000. – 471 p.

336. Правдин И.Ф. Руководство по изучению рыб / И.Ф. Правдин. – Ленинград : Издательство Ленинградского университета, 1939. – 245 с.

337. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природной, сточной воды и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Центр исследования и контроля воды. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 27 с.

338. М-02-1109-08. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000 : методика (метод) измерений : аттест. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», св-во об аттестации № 242/61-09. – Санкт-Петербург, 2008. – 40с.

339. М-02-902-157-10. Методика измерений массовой доли (валового содержания) элементов в почвах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000 : методика (метод) измерений : аттест. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», св-во об аттестации № 20/242-(01.00250-2008)-2010 от 07.09.2010. – Санкт-Петербург, 2010.

340. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твёрдых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : природоохранный нормативный документ федеральный. – Москва, 1998. – 31с.

341. ПНД Ф 14.1:2:4.57-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом : природоохранный нормативный документ федеральный : изд. 2017 г. – Москва : ФГБУ «ФЦАО», 2017. – 18с.

342. ПНД Ф 14.1:2:4.177-02. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии: природоохранный нормативный документ федеральный : изд. 2011 г. – Москва : ФГБУ «ФЦАО», 2011. – 20с.

343. ISO 13320:2020. Particle size analysis – Laser diffraction methods : international standard. – Geneva : ISO, 2020. – 66 с.

344. ГОСТ 23740-2016. Грунты. Методы определения содержания органических веществ: межгосударственный стандарт. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 12 с.

345. ГОСТ 26213-2021. Почвы. Методы определения органического вещества : межгосударственный стандарт. – Москва : Стандартинформ, 2021. – 13 с.

346. Новикова Л.В. Содержание ПАУ в мышечной ткани рыб разного трофического уровня в малых реках с разным типом антропогенной нагрузки / Л.В. Новикова, Н. Степанова, Р.В. Окунев // Международный научно-исследовательский журнал. – 2024. – №8 (146). – URL: https://research-journal.org/archive/8-146-2024-august/10.60797/IRJ.2024.146.18. – DOI: 10.60797/IRJ.2024.146.18. – Текст : электронный.

347. Новикова Л.В., Особенности накопления элементов в мышцах и печени леща (*Abramis brama*) в реках Шешма и Белая / Л.В. Новикова, А.Р. Гайсин, Н.Ю. Степанова // Химия и инженерная экология - XIX: Сборник трудов международной научной конференции, посвященной 150-летию периодической таблицы химических элементов, Казань, 26-28 сентября 2019 года. – Казань: ИП Сагиева А.Р., 2019. – С. 178-181.

348. Новикова Л.В. Содержание металлов в тканях и органах леща (*Abramis brama*) в реке Мёша / Л.В. Новикова, А.Р. Гайсин, Н.Ю. Степанова // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XVII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Киров, 05 декабря 2019 года. Т. Книга 2. – Киров: Вятский государственный университет, 2019. – С. 353-356.

349. Гайсин А.Р. Содержание металлов в мышцах и печени леща (*Abramis brama*) в реках Шешма и Кама / А.Р. Гайсин, Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова // Современные проблемы и перспективы развития рыбохозяйственного комплекса: Материалы VI научно-практической конференции молодых учёных с международным участием, Москва, 11-12 октября 2018 года / Под ред. И.И. Гордеева, Ф.В. Лищенко, К.К. Кивва. – Москва: ВНИРО, 2018. – С. 64-66.

350. Гайсин А.Р. Особенности накопления металлов в тканях и органах рыб различного трофического уровня в Мешинском заливе Куйбышевского водохранилища / А.Р. Гайсин, Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова// Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы: Материалы VI Всероссийской конференции – Ярославль:Филигрань, 2017. – С.12-14

351. Arain M.B. Ultrasound-assisted pseudodigestion for toxic metals determination in fish muscles followed by electrothermal atomic absorption spectrophotometry: multivariate strategy / M.B. Arain, T.G. Kazi, M.K. Jamali, H.I. Afridi, N. Jalbani, A.R. Memon // Journal of AOAC International. – 2007. – Vol. 90, No. 4 (July-August). – P. 1118-1127.

352. Gu J. Determination of Cd, Cr, Cu, Ni, Zn in River Fish by Ultrasound Assisted Extraction-Atomic Absorption Spectrometry / J. Gu, G. Zhao // Analytical Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 25. – P. 4356-4360.

353. Kumoro A.C. Ultrasound pretreatment and solvent extraction parameters effects on the nutritional characteristics of Indonesian shortfin eel (Anguilla bicolor bicolor) protein concentrate / A.C. Kumoro, D.H. Wardhani, T.D. Kusworo, M. Djaeni, Y.M.F. Azis, M. Alhanif, T.C. Ping // Food Chemistry X. – 2024. – Vol. 25. – P. 102103. – DOI: 10.1016/j.fochx.2024.102103.

354. Feng H. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China / H. Feng, H. Jiang, W. Gao, M.P. Weinstein, Q. Zhang, W. Zhang, L. Yu, D. Yuan, J. Tao // Journal of Environmental Management. – 2011. – Vol. 92, No. 4. – P. 1185-1197.

355. Aktaruzzaman M. Ecological risk posed by heavy metals contamination of ship breaking yards in Bangladesh / M. Aktaruzzaman, M.A.Z. Chowdhury, Z. Fardous, M.K. Alam, M.S. Hossain, A.N.M. Fakhruddin // International Journal of Environmental Research. – 2014. – Vol. 8, No. 2. – P. 469-478.

356. Guo W. Heavy metal contamination in sediments from typical lakes in the five geographic regions of China: Distribution, bioavailability, and risk / W. Guo, S. Huo, B. Xi, J. Zhang, F. Wu // Ecological Engineering. – 2015. – Vol. 81. – P. 243-255.

357. СТО ФГБУ «ГГИ» 52.08.31-2012 Добыча нерудных строительных материалов в водных объектах. Учёт руслового процесса и рекомендации по проектированию и эксплуатации русловых карьеров : стандарт / Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет). – Москва : Глобус, 2012. – 133 с.

358. Long E.R. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments / E.R. Long, D.D. Macdonald, S.L. Smith, F.D. Calder // Environmental Management. – 1995. – Vol. 19, No. 1. – P. 81-97.

359. Fu C. Potential ecological risk assessment of heavy metal pollution in sediments of the Yangtze River within the Wanzhou section, China / C. Fu, J. Guo, J. Pan, J. Qi, W. Zhou // Biological Trace Element Research. – 2009. – Vol. 129, No. 1-3. – P. 270-277.

360. Смирнова Т.П. Комплексная оценка уровня загрязнения донных отложений малых рек в зоне влияния горно-обогатительных комбинатов / Т.П. Смирнова, Г.Ф. Шайдулина, В.И. Сафарова, В.З. Латыпова, А.Н. Кутлиахметов // Вода: химия и экология. – 2014. – № 12. – С. 3-7.

361. Javed M. Accumulation of heavy metals and human health risk assessment via the consumption of freshwater fish *Mastacembelus armatus* inhabiting thermal power plant effluent loaded canal / M. Javed, N. Usmani // SpringerPlus. – 2016. – Vol. 5. – Art. 776. – DOI: 10.1186/s40064-016-2471-3.

362. U.S. EPA. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A): EPA/540/1-89/002 / U.S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response. – Washington, DC : EPA, 1989. – PP. 6-19 – 6-23.

363. Новикова Л.В. Сравнительная оценка качества воды рек с разным типом антропогенной нагрузки на водосборе по гидрохимическим индексам / Л.В. Новикова, И.Б. Выборнова, Н.Ю. Степанова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, №23. – С.91-95.

364. Новикова Л.В**.** Качество воды р. Мёша / Л.В. Новикова // Экологические проблемы регионов: Сборник статей Всероссийской научно-практической конференции, Иркутск, 19–25 июня 2017 года. – Иркутск: Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2017. – С. 229-233.

365. Новикова Л.В. Сезонная динамика химического состава воды реки Мёши / Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова // Современное состояние водных биоресуров и аквакультуры : Материалы научно-практической VII Международной конференции, Новосибирск, 06–07 ноября 2024 года. – Новосибирск: ИЦ НГАУ "Золотой колос", 2024. – С. 113-119.

366. Утяжелитель для буровых растворов на нефтяной основе: авторское свидетельство № 601299 A1 СССР, МПК C09K 8/32.: : № 2121277 : заявл. 03.04.1975 : опубл. 05.04.1978 / А.Н. Ананьев, Ю.А. Комяков, В.Г. Литвишко ; заявитель Волгоградский гос. науч.-исслед. и проектный ин-т нефтяной пром-сти. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39948240 (дата обращения: 22.02.2023). – Текст : электронный.

367. Jones K.L. Attenuation of Barium, Strontium, Cobalt, and Nickel Plumes Formed during Microbial Iron Reduction in a Crude-Oil-Contaminated Aquifer / K.L. Jones, B.A. Ziegler, A.M. Davis, I.M. Cozzarelli // ACS Earth and Space Chemistry. – 2023. – Vol. 7, No. 7. – P. 1322-1336. – DOI: 10.1021/acsearthspacechem.2c00387.

368. Wang F. Research on the identification method of barium toxic substance content of polysulfonate cuttings and reducing soils / F. Wang, T. Zhao, J.Z. Yang, H. Liu, Y. Yang // Journal of Environmental Engineering Technology. – 2024. – Vol. 14, No. 6. – P. 1969-1976. – DOI: 10.12153/j.issn.1674-991X.20240266.

369. Шипаева М.С. Геохимический мониторинг подземных вод нефтяных месторождений для повышения эффективности их разработки (на примере Республики Татарстан): дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 1.6.11 / Шипаева Мария Сергеевна. – Казань, 2025. – 147 с.

370. Osuji L.C. Trace heavy metals associated with crude oil: a case study of Ebocha-8 oil-spill-polluted site in Niger Delta, Nigeria / L.C. Osuji, C.M. Onojake // Chemistry & Biodiversity. – 2004. – Vol. 1, No. 11. – P. 1708-1715. – DOI: 10.1002/cbdv.200490129.

371. Мударисова Р.А Особенности образования залежи и состава сверхвязкой нефти Горского месторождения Республики Татарстан / Р.А. Мударисова, С.А. Пунанова // Экспозиция Нефть Газ. – 2024. – № 8. – С. 28-33. – DOI: 10.24412/2076-6785-2024-8-28-33.

372. Скибицкая Н.А. Перспективность нефтегазоконденсатных и газоконденсатных месторождений как источников полиметаллического сырья / Н.А. Скибицкая, И.О. Бурханова, М.Н. Большаков, О.К. Навроцкий // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2019. – № 1(24). – URL: https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art6 (дата обращения: 22.02.2021). – Текст : электронный.

373. Ибрагимов Р.Л. Оценка возможности использования подземных вод нефтяных месторождений Республики Татарстан в качестве гидроминерального сырья / Р.Л. Ибрагимов // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. – 2011. – № 2(4). – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-vozmozhnosti-ispolzovaniya-podzemnyh-vod-neftyanyh-mestorozhdeniy-respubliki-tatarstan-v-kachestve-gidromineralnogo-syrya (дата обращения: 12.04.2016). – Текст : электронный.

374. Новикова Л.В. Оценка качества природных вод и донных отложений в районе интенсивной нефтедобычи / Л.В. Новикова, Т.Р. Клевлеева, Н.Ю. Степанова // Чистая вода : сборник трудов IV Международного конгресса. – Казань, 2013. – С. 168-171.

375. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2021 году / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2022. – 414 с.

376. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2022 году / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2023. – 398 с.

377. Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и об охране окружающей среды Республики Татарстан в 2023 году / Министерство экологии и природных ресурсов Республики Татарстан. – Казань, 2024. – 402 с.

378. Stepanova N.Yu. Comparison of toxicity of sediments from rivers with different levels of anthropogenic load (Middle Volga region, Russia) based on elutriate and whole sediment tests / N.Yu. Stepanova, T.R. Latypova, L.V. Novikova // Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki. – 2016. – V. 158, No. 3. – P. 416-439.

379. Новикова Л.В. Оценка уровня загрязнения донных отложений реки Шешма по химическим показателям / Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова // Химия и инженерная экология : XVII Международной научной конференции : сборник статей – Казань : Бриг, 2017. – С. 264-267.

380. Новикова Л.В. Характеристика качества донных отложений реки Мёша / Л.В. Новикова, А.Р. Гайсин, Н.Ю. Степанова, А.В. Мельникова // Индикация состояния окружающей среды: теория, практика, образование : Труды VI Международной научно-практической конференции : сборник статей – Москва : Буки-Веди, 2018. – С. 418-423.

381. Новиков Б.И. Донные отложения Днепровских водохранилищ / Б.И. Новиков. – Киев: Наукова думка, 1985. – 172 с.

382. Новикова Л.В. Загрязнение донных отложений рек в районах интенсивной нефтедобычи на примере р. Шешма и её притоков / Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова // Окружающая среда и устойчивое развитие регионов. Экологические вызовы XXI века: труды III Международной конференции. – Казань: Изд-во АН Казань, 2017. – С. 432-434.

383. Agah H. Organic Carbon and Organic Matter Levels in Sediments of the Strait of Hormoz, the Persian Gulf / H. Agah, S. Rahmanpour, N. Sheijooni Fumani // J. Persian Gulf. – 2013. – Vol. 4, No. 13. – P. 31-37.

384. Клевлеева Т.Р. Факторы формирования токсикогенной нагрузки в донных отложениях малых рек республики Татарстан / Т.Р. Клевлеева, Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова, Д.А. Семанов // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – 2013. – Т. 155, кн. 2. – С. 147-156.

385. MAIA. Mid-Atlantic Integrated Assessment (MAIA) Estuaries 1997-98: Summary Report / U.S. Environmental Protection Agency (EPA). – EPA/620/R-02/003. – 2002. – 115 p.

386. Tam N.F.Y. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps / N.F.Y. Tam, L. Ke, X.H. Wang, Y.S. Wong // Environmental Pollution. – 2001. – Vol. 114, No. 2. – P. 255-263.

387. Stepanova N.Yu. Sediments as Indicators of Petrochemical Industrial Effluents / N.Yu. Stepanova, V.Z. Latypova, O.V. Nikitin, L.V. Novikova, F.M. Shakirova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 272. – Art. 022168. – P. 1-6.

388. Тихомиров О.А. Накопление тяжёлых металлов в донных отложениях аквальных комплексов водохранилища сезонного регулирования стока / О.А. Тихомиров, М.В. Марков // Учёные записки Казанского государственного университета. Естественные науки. – 2009. – Т. 151, кн. 3. – С. 143-152.

389. Кораблина И.В. Тяжёлые металлы в донных отложениях шельфа северо-восточной части Чёрного моря в современный период / И.В. Кораблина, Т.О. Барабашин, Н.И. Каталевский // Морской гидрофизический журнал. – 2021. – Т. 37, № 5. – С. 591-609. – DOI: 10.22449/0233-7584-2021-5-591-609.

390. Земцова Е.С. Содержание металлов в донных отложениях рек и озёр Тюменской области / Е.С. Земцова, Г.С. Алимова, А.Ю. Токарева // Природное и историко-культурное наследие Сибири. – 2023. – Т. 1, № 1. – С. 46-50.

391. MacDonald D.D. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems / D.D. MacDonald, C.G. Ingersoll, T.A. Berger // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2000. – Vol. 39, No. 1. – P. 20-31.

392. Manz W. Status of ecotoxicological assessment of sediment and dredged material in Germany and The Netherlands with a short description of the situation in Belgium, France, and Great Britain / W. Manz et al. // Dutch-German Exchange (DGE) on Dredged Material. – 2007. – 104 p.

393. Neue Niederländische Liste // Altlasten Spektrum. – 1995. – № 3/95. – 104 s.

394. Нормы и критерии оценки загрязнённости донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга : региональный норматив. – Санкт-Петербург, 1996. – 10 с.

395. Степанова Н.Ю. Использование интегрального подхода для нормирования качества донных отложений природных вод / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, В. А. Румянцев, Ш. Р. Поздняков // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42, № 6. – С. 647-656.

396. Иванов Д.В. Фоновое содержание загрязняющих веществ в депонирующих средах : методология нормирования и оценка уровня загрязненности почв и донных отложений на региональном уровне : дис…. док. геогр. наук : специальность 1.6.21 «Геоэкология» / Иванов Дмитрий Владимирович. – Казань, 2023. – 296 с.

397. Crommentuijn T. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account / T. Crommentuijn, M.D. Polder, E.J. van de Plassche // Report 601501 001. 262. – Bilthoven, the Netherlands : National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 1997. – 260 p.

398. Deckere E.De Characterizing the sediments of Flemish Watercourses : a Manual produced by TRIAD / E. de Deckere, W. de Cooman, M. Florus. – Brussels : AMINAL – Department Water, 2000. – 110 p.

399. Posthuma L. Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology / L. Posthuma, G.W. Suter II, T.P. Traas. – Boca Raton: Lewis Publishers, 2002. – 587 p.

400. Traas T.P. Guidance document on deriving environmental risk limits / T.P. Traas (ed.). – Bilthoven, the Netherlands: National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), 2001. – 117 p.

401. Van Vlaardingen P.L.A. Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of «International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands» (INS). Revision 2007 / P.L.A. Van Vlaardingen, E.M.J. Verbruggen // RIVM report 601782001/2007. – Bilthoven : National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 2007. – 146 p.

402. Мельникова А.В. Сравнительный анализ содержания элементов в бентосных организмах рек Шешма и Мёша на примере двустворчатых моллюсков (Bivalvia) / А.В. Мельникова, Л.В. Новикова, А.Р. Гайсин // Химия и инженерная экология – XIX: Сборник трудов Международной научной конференции, посвящённой 150-летию периодической таблицы химических элементов, Казань, 26-28 сентября 2019 года. – Казань : ИП Сагиева А.Р., 2019. – С. 230-234.

403. Хаустов А.П. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды / А.П. Хаустов, М.М. Редина // Экспозиция нефть газ. – 2014. – № 4 (36). – С. 92-96.

404. Новикова Л.В. О содержании ПАУ в рыбе р. Меша / Л.В. Новикова, Н.Ю. Степанова // Географическое пространство: сбалансированное развитие природы и общества: материалы III Международной научно-практической конференции, Челябинск, 13-15 октября 2023 года. – Челябинск: ООО «Край Ра», 2023. – С. 156-159.

405. Жук А.С. Разработка универсальных методик количественного определения нефтепродуктов в воде / А.С. Жук, А.И. Рубайло // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. – Т. 7. – С. 361-370.

406. Жилин А.Ю. Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в промысловых рыбах Баренцева моря / А.Ю. Жилин, Н.Ф. Плотицына, А.М. Бондарь // Научные труды Дальрыбвтуза. – 2009. – № 41. – С. 16-21.

407. Clarke K.R. Non-parametric multivariate analyses of changes in community structure / K. R. Clarke // Australian Journal of Ecology. – 1993. – Vol. 18, No. 1. – P. 117-143.

408. Novikova L Accumulation of metals in fish from the river in the area with intensive oil production / L. Novikova, A. Gaisin, N. Stepanova // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019: Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 19, No. 3.1. – P. 11-16. – DOI: 10.5593/sgem2019/3.1/S12.002.

409. Новикова Л.В. Оценка уровня экологического риска здоровью населения при употреблении рыбы из реки Шешма / Л.В. Новикова, А.Р. Гайсин, А.В. Мельникова // Химия и

инженерная экология – XVIII: Сборник трудов Международной научной конференции, Казань, 27–29 сентября 2018 года. – Казань: Казанский государственный технический университет им. А. Н. Туполева, 2018. – С. 79-81.

410. Prasad A.S. Zinc in Human Health: Effect of Zinc on Immune Cells / A.S. Prasad // Molecular Medicine. – 2008. – Vol. 14, No. 5-6. – P. 353-357. – DOI: 10.2119/2008-00033.

411. Özturk M. Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar Dam Lake in Turkey / M. Özturk // Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2009. – Vol. 6, No. 2. – P. 73-80

412. Давыдова О.А. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжёлых металлов в водных экосистемах: монография / О.А. Давыдова, Е.С. Климов, Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ульяновский государственный технический университет». – Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 167 с.

413. Novikova L.V. The Content of Metals in Tissues and Organs of Fish of Different Trophic Levels in the Estuary of the Kama River / L.V. Novikova, A.R. Gaisin, N.Yu. Stepanova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 272. – P. 1-6.

414. Чугунова Н.И. Руководство по изучению возраста и роста рыб : Метод. пособие по ихтиологии / Акад. наук СССР. Отд-ние биол. наук. Ихтиол. комис. Ин-т морфологии животных им. А.Н. Северцова. – Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1959. – 164 с.

415. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. – Введ. 1997-03-21. – Москва, 2004. – 15 с.

416. ПНД Ф 14.2.99-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 25 с.

417. ПНД Ф 14.1:2:4.262-2010. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 22 с.

418. ПНД Ф 14.1:2:4.3-95 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. – Москва, 2011. – 22 с.

419. ПНД Ф 14.1:2:4.4-95 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. – Москва: Стандартинформ, 2011. – 18 с.

420. ПНД Ф 14.1:2.159-2000 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом. – Москва: Стандартинформ, 2005. – 14 с.

421. ПНД Ф 14.1:2.96-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 23 с.

422. ПНД Ф 14.1:2:3:4.112-2023 Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов (в том числе с пересчётом на массовую концентрацию фосфора фосфатов) в пробах питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных вод фотометрическим методом с молибдатом аммония. – Москва : Стандартинформ, 2023. – 18 с.

423. ГОСТ 31857-2012 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 20 с.

424. ПНД Ф 14.1:2.114-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сухого остатка в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – Москва : Стандартинформ, 2011. – 5 с.

425. ПНД Ф 14.1:2.110-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 15 с.

426. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 25 с.

427. ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПКполн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах. – Москва, 2004. – 37 с.

428. ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005 Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода (ХПК) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 15 с.

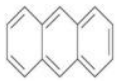
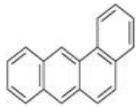
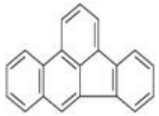
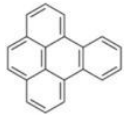
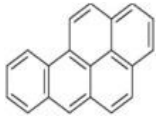
429. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-

минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии: утверждена Госкомэкологией России 10.11.1998. – Москва, 2005. – 21 с.

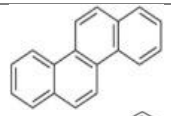
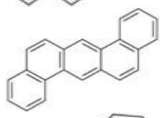
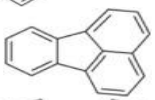
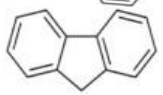
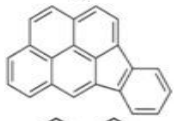
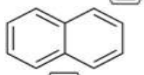
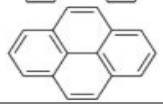
430. ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3.62-09 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии : утверждена 18.06.2009. – Москва, 2009. – 23 с.

431. МУК 4.1.985-00 Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки : утверждена Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 октября 2000 г. : введена в действие 1 января 2001 г. – Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. – 19с.

Таблица А.1 Физические свойства основных типов полициклических ароматических углеводородов ([94,217])

Наименование		Формула		Молекулярная масса	Растворимость (мг/л)	Температура кипения (°С)	Температура плавления (°С)	$logK_{ow}$	BCF	FCV	Канцерогенность по IARC[1]
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Acenaphthene Аценафтен	Ace	$C_{12}H_{10}$		154,2	3,8	96	95	3,92	2,63	55,85	3
Acenaphthylene Аценафтилен	Acy	$C_{12}H_8$		152,1	16,1	265-275	92-93	4,00	2,79	306,9	3
Anthracene Антрацен	Ant	$C_{14}H_{10}$		178,2	0,045	340-342	218	4,45	3,14	20,73	3
Benz[a]anthracene Бенз[а]антрацен	BaA	$C_{18}H_{12}$		228,3	0,011	438	158	5,91	4,13	2,23	2B
Benzo[b]fluoranthene Бенз[b]флуорантен	BbF	$C_{20}H_{12}$		252,3	0,0008	480	215,7	5,78	2,58	0,68	2B
Benzo[k]fluoranthene Бенз[k]флуорантен	BkF	$C_{20}H_{12}$		252,3	0,0015	–	168,3	6,11	2,67	0,64	3
Benzo[a]pyrene Бенз[а]пирен	BaP	$C_{20}H_{12}$		252,3	0,0038	495	179-179,3	6,35	3,74	0,96	1
Benzo[ghi]perylene Бенз[g,h,i]перилен	BGP	$C_{22}H_{12}$		276,3	0,00026	550	273	6,90	5,00	0,44	3

Продолжение таблицы А.1

		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Chrysene Хризен	Crys	$C_{18}H_{12}$		228,2	0,0015	448	254	5,86	3,19	2,04	2B
Dibenz[a,h]anthracene Дибенз[a,h]антрацен	DBA	$C_{22}H_{14}$		278,3	0,0005	–	262	6,75	3,91	0,28	2A
Fluoranthene Флуорантен	Flt	$C_{16}H_{10}$		202,2	0,26	375	110,8	5,20	2,87	7,11	3
Fluorene Флуорен	Flu	$C_{13}H_{10}$		166,2	1,9	295	116-117	4,18	3,10	39,30	3
Indeno[1,2,3-cd]pyrene Индено[1,2,3-cd]пирен		$C_{22}H_{12}$		276,3	0,062	530	163,6	–	–	0,28	2B
Naphthalene Нафталин	Naph	$C_{10}H_8$		128,1	31	218	80,26	3,37	2,33	193,5	2B
Phenanthrene Фенантрен	Phen	$C_{14}H_{10}$		174,2	1,1	340	100	4,57	3,27	19,13	2B
Pyrene Пирен	Pyr	$C_{16}H_{10}$		202,2	0,132	393-404	156	5,00	3,41	10,11	2B

Примечание:[1]Группы IARC: 1 – канцерогенно для человека; 2А – вероятно канцерогенно для человека; 2В – возможно канцерогенно для человека; 3 – не классифицируется в отношении канцерогенности для человека.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

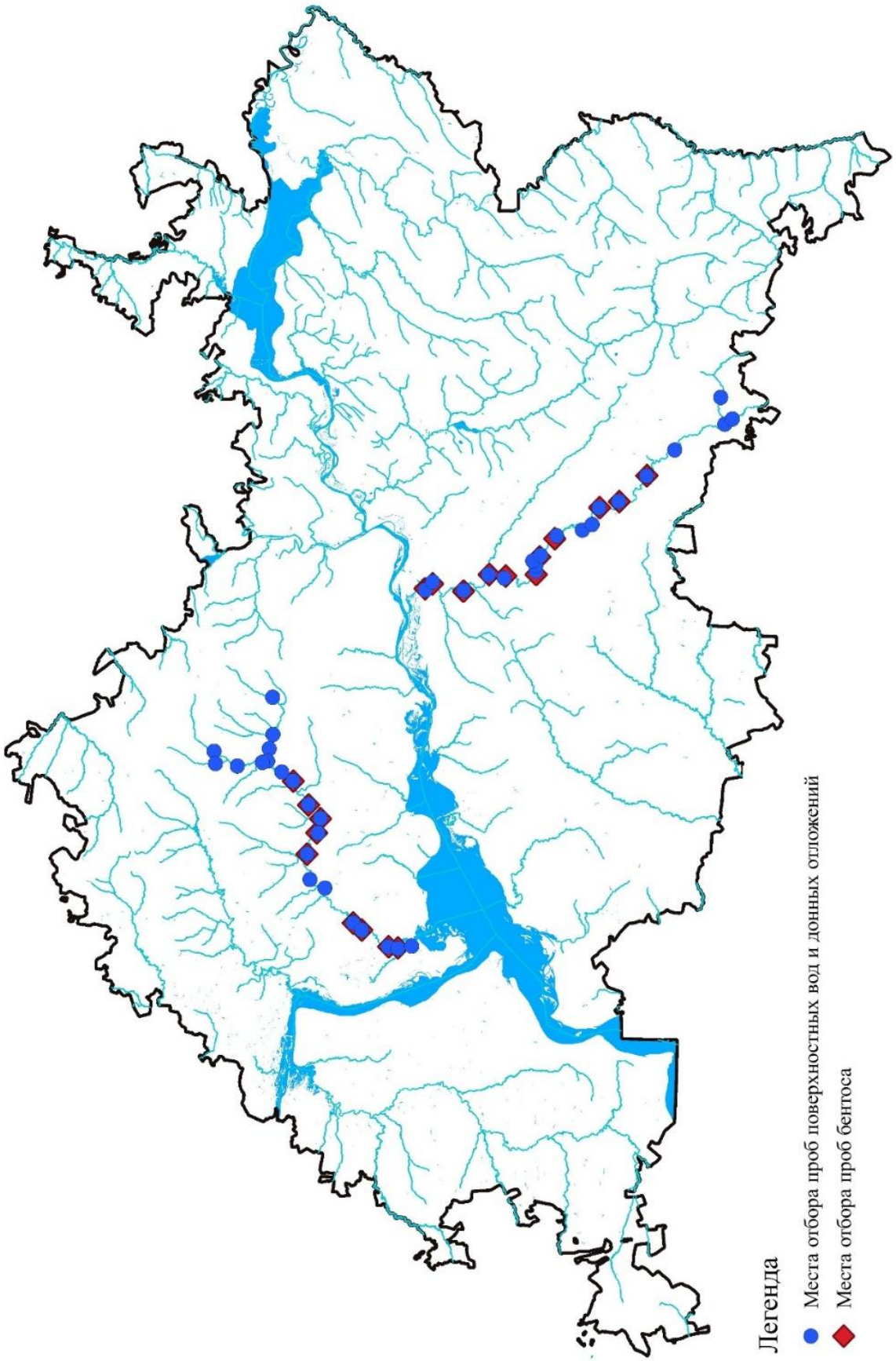


Рисунок Б.1 – Места отбора проб

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Методики, использованные при отборе и анализе поверхностных и подземных вод, донных отложений, бентоса, рыбы

Показатель	Шифр методики	Название
1	2	3
Выбор точек отбора	РД 52.24.309-2016	Организация и проведение режимных наблюдений за состоянием и загрязнением поверхностных вод суши [329]
Выбор точек отбора	РД 52.24.354-2020	Руководящий документ. Организация и проведение специальных наблюдений за состоянием водных объектов и источниками их загрязнения в районах разработки месторождений нефти, газа и газоконденсата [330]
Отбор проб поверхностных вод	ГОСТ Р 59024-2020	Вода. Общие требования к отбору проб [331]
Отбор проб поверхностных вод	РД 52.24.353-12	Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод [332]
Отбор проб донных отложений	ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03	Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления [333]
Отбор проб тканей и органов рыб	EPA 823-R-95-004	Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories: Fish sampling and analysis [335]
Отбор проб тканей и органов рыб	Без номера	Руководство по изучению возраста и роста рыб [414]
Отбор проб донных отложений	Р 52.24.815-2014	Организация и проведение отбора проб донных отложений и зообентоса в озере Байкал для определения в них содержания полициклических ароматических углеводородов и хлорорганических пестицидов [334]
pH	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97	Методика выполнения измерений (МВИ) pH в водах потенциометрическим методом [415]
Гидрокарбонаты	ПНД Ф 14.2.99-97	Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации гидрокарбонатов в пробах природных вод титриметрическим методом [416]
Аммоний ионы	ПНД Ф 14.1:2:4.262-2010	Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в питьевых, поверхностных (в том числе морских) и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера [417].

Продолжение таблицы В.1

1	2	3
Нитрит-ионы	ПНД Ф 14.1:2:4.3-95 ПНД Ф 14.1:2:3:4.3-2023	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса [418] .
Нитраты	ПНД Ф 14.1:2:4.4-95	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой [419]
Сульфат-ионы	ПНД Ф 14.1:2.159-2000	Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом [420].
Хлорид-ион	ПНД Ф 14.1:2.96-97	Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом [421]
Фосфат-ионы	ПНД Ф 14.1:2:3:4.112-2023	Методика измерений массовой концентрации фосфат-ионов (в том числе с пересчетом на массовую концентрацию фосфора фосфатов) в пробах питьевых, природных (поверхностных и подземных) и сточных вод фотометрическим методом с молибдатом аммония [422]
СПАВ	ГОСТ 31857-2012	Методы определения содержания поверхностно-активных веществ [423]
Сухой остаток	ПНД Ф 14.1:2:4.114-97	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом [424]
Взвешенные вещества	ПНД Ф 14.1:2.110-97	МВИ содержаний взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом [425]
Нефтепродукты	ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000	Количественный химический анализ вод. Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН [426]
Содержание органического углерода	ГОСТ 26213-2021	Почвы. Методы определения органического вещества [345]

Продолжение таблицы В.1

1	2	3
Элементы (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)	ПНД Ф 14.1:2:4.135-98	Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [337]
Элементы (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)	М-02-1109-08	Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000 [338]
$БПК_5$	ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97	Количественный химический анализ вод. МВИ биохимического потребления кислорода после n-дней инкубации (БПКполн.) в поверхностных пресных, подземных (грунтовых), питьевых, сточных и очищенных сточных водах [427]
ХПК	ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005	Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода (ХПК) в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом [428]
Фенол	ПНД Ф 14.1:2:4.177 -02	Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации фенола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газожидкостной хроматографии [342]
Бензол, толуол, ксилол,	ПНД Ф 14.1:2:4.57-96	Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов (бензола и его производных) методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора в пробах питьевых, природных и сточных вод [341]
Нефтепродукты в донных отложениях	ПНД Ф 16.1:2.2.22-98	Количественный химический анализ почв. МВИ массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии [429]
Элементы (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).	М-02-902-157-10	Методика измерений массовой доли (валового содержания) элементов в почвах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с помощью спектрометра ICPE-9000 [339].

Продолжение таблицы В.1

1	2	3
ПАУ	ПНДФ 16.1:2.2:2.3:3.62-09	Методика определения массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [430]
Размер частиц	ISO 13320:2020	Методика определения гранулометрического состава на приборе анализаторе размеров частиц Microtrac S-3500 [343]
Содержание органического вещества по потерям при прокаливании	ГОСТ 23740-2016	Грунты. Методы определения содержания органических веществ [344]
Содержание элементов в рыбе и зообентосе	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98	Количественный химический анализ почв. МВИ содержания металлов в твёрдых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [340]
Пробоподготовка образцов рыбы и зообентоса	МУК 4.1.985-00	Определение содержания токсичных элементов в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Методика автоклавной пробоподготовки [431]
УКИЗВ	РД 52.24.643-2002	Методом комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям [219]

Таблица Г.1 – Фоновые и нормативные значения содержания металлов в донных отложениях

Критерий	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Средние значения для илов	0,2	5,7	30,5	16,3	1758	34,3	37,3	40,3
Средние значения для песков	0,3	4,7	25,1	14,5	352	31,3	24,9	29,8
Среднее значение р. Шешма	0,44	9,9	28,6	16,2	722	33,0	62,7	48,3
Среднее значение р. Мёша	-	-	29,7	15,5	2189	34,2	-	24,8
Среднее содержание кислоторастворимых форм ТМ в Шешме с содержанием частиц < 0,01 мм более 30 %	0,5	10,2	33,1	18,9	892	39,1	69,9	55,8
Среднее содержание кислоторастворимых форм ТМ в Шешме с содержанием частиц < 0,01 мм менее 30 %	0,4	9,7	26,5	14,5	505	32,3	58,1	44,4
Среднее содержание кислоторастворимых форм ТМ в Мёше с содержанием частиц < 0,01 мм более 30 %	-	-	33,3	16,9	2780	37,1	-	26,3
Среднее содержание кислоторастворимых форм ТМ в Мёше с содержанием частиц <0,01 мм менее 30%	-	-	23,3	12,1	1401	25,9	-	20,0
Геохимический фон [357]	**0,3**	**0,1**	**11**	**4**	1100	**20**	**9**	**20**
Естественный фон, Германия [392]	**0,3**	-	80	20	-	**30**	**25**	100
Критерии оценки загрязненности ДО [394]	0,8	-	100	35	-	35	85	140
Критерии U.S. EPA для незагрязненных ДО [355]	-	-	**25**	25	**300**	-	**40**	90
Уровень TEC [391]	0,99	-	43,4	31,6	-	**22,7**	**35,8**	121
Уровень PEC [391]	4,98	-	111	149	-	48,6	128	459
Уровень ERL [124]	1,2		81	34		**20,9**	**46,7**	150
Уровень ERM [124]	9,6		370	270		51,6	218	410
Уровень TEL [124]	0,68		52,3	18,7		**15,9**	**30,2**	124
Уровень PEL [124]	4,21		160	108		42,8	112	271
Уровень Consensus 1 / 2 [395]	30/130	-	**6**/40	**5**/32	-	**24**/107	**2,2/18**	**17**/105
Региональные нормативы фонового содержания ТМ в ДО РТ с содержанием частиц < 0,01 мм менее 30 % [270,396]	**0,26**	**4,9**	**5,9**	**8,1**	**238,2**	**15,6**	**6,4**	**19,9**
Региональные нормативы фонового содержания ТМ в ДО РТ с содержанием частиц < 0,01 мм более 30% [270,396]	0,64	11,5	38,6	27,0	**737,8**	50,2	**14,4**	66,5

.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1 – Содержание ПАУ в мышцах леща и судака [346]

Вещество		Содержание ПАУ, нг/г в пересчете на с.м					
		Лещ			Судак		
		Медиана	Доверительный интервал		Медиана	Доверительный интервал	
р. Шешма	Нафталин	33,5	14,6	49,3	51,82	10,10	87,79
	Аценафтилен	1,97	1,09	4,65	3,51	нпо	21,93
	Аценафтен	2,45	1,42	4,07	10,95	нпо	24,17
	Флуорен	1,67	нпо[1]	4,16	н/о[2]	-	-
	Фенантрен	2,30	нпо	4,12	н/о	-	-
	Антрацен	0,18	0,13	0,19	0,12	0,09	0,15
	Флуорантен	0,88	0,78	1,25	1,72	нпо	3,44
	Пирен	0,57	0,39	0,65	0,37	нпо	1,50
	Хризен	0,52	0,39	0,64	0,35	нпо	0,42
	Бенз(b)флуорантен	0,11	0,09	0,13	0,17	нпо	0,3
	Бенз(a)пирен	0,04	нпо	0,06	0,05	нпо	0,11
	Бензо(k)флуорантен	0,06	0,05	0,09	0,05	нпо	0,10
	Дибенз(a,h)антрацен	нпо	нпо	1,27	нпо	-	-
	Бенз(g,h,i)перилен	нпо	-	-	нпо	-	-
р. Мёша	Нафталин	26,3	6,45	45,8	19,60	6,86	38,97
	Аценафтилен	13,1	нпо	35,7	4,41	0	284,28
	Аценафтен	2,69	нпо	9,06	15,87	4,92	90,54
	Флуорен	нпо	-	-	нпо	-	-
	Фенантрен	2,13	1,92	6,15	2,83	2,66	5,14
	Антрацен	0,13	0,10	0,23	0,05	0	0,11
	Флуорантен	0,68	нпо	1,30	11,32	0	56,04
	Пирен	0,59	0,33	1,09	1,46	0	3,17
	Хризен	0,41	0,26	1,45	0,31	0	3,01
	Бенз(b)флуорантен	нпо	нпо	0,15	нпо	-	-
	Бенз(a)пирен	0,02	0,04	0,05	нпо	-	-
	Бензо(k)флуорантен	нпо	нпо	0,61	0,24	нпо	0.49
	Дибенз(a,h)антрацен	0,76	нпо	238	104,25	4,76	333,30
	Бенз(g,h,i)перилен	нпо	-	-	н/о	-	-

Примечание: [1] нпо – ниже порога обнаружения; [2]н/о – не обнаружено

Таблица Д.2 – Содержание элементов в тканях и органах (мг/кг в пересчете на с.м.)

Элементы		Бентофаг		Хищник	
		р. Мёша	р. Шешма	р. Мёша	р. Шешма
Мышцы	Al	8,38±1,53	3,79±0,61	5,82±0,58	1,70±0,62
	As	2,52±0,57	6,54±0,85	1,77±0,54	1,34±0,05
	Cr	0,40±0,08	1,16±0,21	0,72±0,16	1,66±0,61
	Cd	нпо[1]	0,47±0,04	нпо	0,78±0,05
	Cu	1,09±0,12	1,44±0,13	0,44±0,03	0,49±0,15
	Co	0,28±0,09	0,12±0,03	нпо	0,08±0,03
	Fe	24,5±1,90	18,9±3,87	18,5±1,82	16,2±9,39
	Mn	4,03±0,48	2,93±0,37	0,88±0,13	0,64±0,25
	Ni	0,29±0,06	0,11±0,03	0,28±0,09	0,07±0,03
	Pb	0,20±0,13	2,68±0,54	0,14±0,04	0,41±0,06
	Sr	9,89±2,14	5,20±0,43	нпо	2,44±0,47
	Zn	12,0±0,74	14,0±0,66	13,1±0,87	12,1±2,60
Печень	Al	23,2±6,74	44,5±7,44	12,9±4,39	2,75±0,87
	As	15,6±3,50	36,3±7,16	107±20,4	нпо
	Cr	0,31±0,06	4,46±0,60	1,32±0,34	2,33±0,73
	Cd	0,31±0,06	0,81±0,12	нпо	0,81±0,07
	Cu	30,7±4,38	21,1±2,55	1,88±0,55	6,04±1,19
	Co	нпо	0,12±0,06	нпо	0,25±0,15
	Fe	219±62,0	304±25,7	149±17,2	143±29,3
	Mn	7,44±0,57	10,8±1,43	7,61±2,90	0,19±0,06
	Ni	0,32±0,06	1,40±0,35	0,16±0,11	0,24±0,14
	Pb	3,19±2,81	11,2±2,11	2,29±0,94	0,62±0,18
	Sr	1,14±0,28	9,32±4,89	нпо	6,93±0,56
	Zn	80,9±6,82	63,6±3,96	61,7±4,68	47,7±4,49
Жабры	Al	36,0±5,52	16,3±3,58	39,3±8,73	10,0±3,70
	As	5,07±1,22	0,22±0,16	13,1±2,54	нпо
	Cr	0,41±0,03	3,62±0,97	0,85±0,20	1,71±0,57
	Cd	0,24±0,12	1,78±0,08	нпо	0,57±0,04
	Cu	2,86±0,19	1,33±0,13	1,48±0,08	1,09±0,20
	Co	нпо	0,28±0,08	нпо	0,06±0,03
	Fe	87,1±22,6	100±11,9	178±42,2	74,3±20,7
	Mn	42,9±8,37	0,99±0,13	4,96±1,12	0,42±0,12
	Ni	0,26±0,06	0,02±0,01	0,04±0,02	0,04±0,02
	Pb	0,24±0,09	0,46±0,14	0,10±0,06	0,29±0,09
	Sr	160±7,16	178±10,3	нпо	7,03±1,32
	Zn	47,2±1,67	31,7±1,19	42,0±5,21	29,9±3,45

Примечание: [1] нпо – ниже порога обнаружения

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Уравнения линейных смешанных моделей содержания Cd и Pb в тканях рыб

Для каждого металла и каждого вида рыб строилась отдельная линейная смешанная модель следующего вида:

$\log(\text{"Value"}) = \beta_0 + \beta_{\text{River}} \cdot \text{River} + \beta_{\text{Tissue}} \cdot \text{Tissue} + \beta_{\text{River}\times\text{Tissue}} \cdot \text{River} \times \text{Tissue} + \beta_L \cdot \text{Length} + \beta_A \cdot \text{Age} + u_{ID} + \varepsilon,$

где log(Value) – натуральный логарифм концентрации металла, мг/кг;

фактор «река» (Мёша/Шешма) и «ткань» рассматривались как фиксированные эффекты;

длина и возраст – как ковариаты,

u_{ID} – индивидуальные различия рыб (ID_{Fish});

ε_{ij} – остаточная ошибка модели.

Индикаторные функции I(·) принимают значение 1, если условие внутри скобок выполняется и 0 в противном случае. Референтными уровнями факторов являлись р. Мёша и жабры.

Для Cd и Pb уравнения смешанных моделей для исследуемых видов рыб имели следующий вид:

Модель Cd для леща:

ln(Cd) = −7,62 + 6,44 · (Река = Шешма) + 4,64 · (Ткань = печень) − 0,31 · (Ткань =мышцы) + 0,01 · длина + 0,11 · возраст − 5,02 · (Река = Шешма) · (Ткань = печень) − 0,74 · (Река = Шешма) · (Ткань = мышцы)

Модель Cd для судака

ln(Cd) = −4,69 + 5,18 · (Река = Шешма) − 0,25 · (Ткань = печень) − 0,74 · (Ткань = мышцы) + 0,02 · длина − 0,35 · возраст + 0,58 · (Река = Шешма) · (Ткань = печень) + 1,05 · (Река = Шешма) · (Ткань = мышцы)

Модель Pb для леща

ln(Pb) = 2,00 + 2,28 · (Река = Шешма) − 0,18 · (Ткань = печень) − 0,34 · (Ткань = мышцы) - 0,16 · длина − 0,08 · возраст + 2,58 · (Река = Шешма) · (Ткань = печень) + 1,41· (Река = Шешма) · (Ткань = мышцы),

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор – проректор по научной деятельности ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор
_____ Д. А. Таюрский
«19» 12 2025 г.

Справка

о внедрении результатов диссертационной работы Новиковой Людмилы Викторовны на тему:

«БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ И ИНДЕКСЫ ДЛЯ СИСТЕМНОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ВЛИЯНИЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ НА ЭКОСИСТЕМЫ МАЛЫХ РЕК»

в образовательный процесс КФУ

Настоящая справка подтверждает, что результаты диссертационной работы **Новиковой Л.В.** внедрены в образовательный процесс Казанского (Приволжского) федерального университета при подготовке бакалавров по направлению 05.03.06 «Экология и природопользование» в рамках дисциплины «Экологический мониторинг» в части учебно-методического обеспечения аудиторной и самостоятельной работы обучающихся.

По материалам диссертационной работы **Новиковой Л.В.** разработаны и используются в образовательном процессе:

– практическое занятие «Комплексная оценка нефтепромыслового влияния на речную экосистему с использованием авторских индексов $ИЗ_{В}$, $ИЗ_{ДО}$, $ИЗ_{ЗБ}$ и интегрального индекса качества речных экосистем РИК»;

– электронный калькулятор для ввода гидрохимических, геохимических и биоиндикационных данных, расчёта частных индексов и формирования комплексной оценки состояния речной экосистемы;

– два варианта учебных заданий: идентификация референтной и испытывающей нефтепромысловое влияние рек по обезличенным данным; оценка возможности переноса методики на другой речной бассейн с локальной калибровкой параметров.

В содержание практического занятия и оценочных материалов включены следующие результаты диссертационной работы:

– трёхступенчатая система диагностики нефтепромыслового влияния на поверхностные воды, включающая скрининговый хлоридный порог 30,1 мг/л, интегральный индекс загрязнения воды ($ИЗ_{В}$) по маркерам Cl^{-}, Mo и Sr и вероятностную классификацию;

– индекс загрязнения донных отложений ($ИЗ_{ДО}$), основанный на нормированных отклонениях содержания нефтепродуктов, суммы ПАУ, Cd, Cu, Pb и Zn от референсных значений;
–индекс загрязнения зообентоса ($ИЗ_{ЗБ}$) по специфическому элементному комплексу Ba–Sr–Zn в тканях двустворчатых моллюсков *Bivalvia sp.*;
– интегральный индекс качества речных экосистем (РИК), объединяющий нормированные субиндексы $ИЗ_{В}$, $ИЗ_{ДО}$ и $ИЗ_{ЗБ}$ с весовыми коэффициентами и мультипликативным ихтиологическим корректором K_F;
– алгоритм комплексной интерпретации результатов по принципу совокупности доказательств (Weight of Evidence) с учётом состояния поверхностных вод, донных отложений, зообентоса и ихтиофауны.

Использование указанных материалов обеспечивает формирование у обучающихся умений вводить и проверять исходные экологические данные, выполнять расчёт частных и комплексных индексов, интерпретировать независимые линии доказательств, оценивать степень нефтепромыслового влияния на речные экосистемы, анализировать ограничения регионально калиброванных моделей и обосновывать экспертные решения по организации экологического мониторинга.

Материалы применяются при проведении практических занятий, текущего контроля и оценивания самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Экологический мониторинг». Результаты внедрения подтверждаются рабочей программой дисциплины, методическими материалами практического занятия, электронным калькулятором и результатами выполненных студентами работ.

Заведующий кафедрой прикладной экологии, к.б.н., доцент — Ахметзянова Л.Г.

Директор Института Экологии, биотехнологии и природопользования д.б.н., профессор — Селивановская С.Ю.