

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА  
ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ЛУКАШОВ ДМИТРО ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 502.53: 574.58; 504.45+594

ЕКОЛОГІЧНЕ НОРМУВАННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ  
ПРІСНОВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ УКРАЇНИ З ВИКОРИСТАННЯМ  
ОРГАНІЗМІВ-АКУМУЛЯТОРІВ  
(НА ПРИКЛАДІ МОЛЮСКІВ)

03.00.16 – екологія

дисертація на здобуття наукового ступеня  
доктора біологічних наук

Науковий консультант  
Радченко В.Г.  
академік НАН України  
доктор біологічних наук, професор

## З М І С Т

	Перелік умовних скорочень.....	4
	В С Т У П.....	5
РОЗДІЛ 1	Методи моніторингу забруднення природних водних екосистем (аналіз літератури) .....	12
1.1.	Проблема визначення явища забруднення водних екосистем....	12
1.1.1	Проблема нормування вмісту забруднювачів у водному середовищі.....	14
1.1.2.	Традиційні методи здійснення моніторингу забруднення природних водойм.....	16
1.1.3.	Донні відклади як альтернативний об'єкт моніторингу: переваги та недоліки.....	21
1.1.4.	Гідробіологічні підходи до моніторингу забруднення екосистем.....	25
1.1.5.	Біомоніторинг та організми біомонітори.....	31
1.2.	Механізми накопичення, депонування та виведення важких металів гідробіонтами.....	37
1.2.1.	Біоаккумуляція металів	39
1.2.2.	Депонування та перерозподіл металів в організмі гідробіонтів..	43
1.2.3.	Виведення металів з організму.....	46
1.3.	Місце молюсків в системі біомоніторингу.....	48
1.3.1.	Біомоніторинг морських екосистем.....	49
1.3.2.	Особливості біомоніторингу прісноводних екосистем.....	51
1.3.3.	Основні підходи до використання молюсків у біомоніторингу..	52
1.4.	Критерії оцінки забруднення при застосуванні організмів-біомоніторів.....	58
РОЗДІЛ 2	Матеріали і методи досліджень.....	64
2.1.	Характеристика матеріалу.....	64
2.1.1.	Вибір видів організмів-моніторів.....	64
2.1.2.	Методи відбору зразків компонентів водних екосистем.....	66
2.1.3.	Визначення віку молюсків.....	67
2.2.	Визначення концентрації важких металів.....	69
2.2.1.	Пробопідготовка.....	70
2.2.2.	Особливості аналітичного визначення концентрації металів.....	72
2.3.	Характеристика районів проведення досліджень.....	73
2.4.	Визначення концентрації металотіонеїнів у травній залозі <i>L.stagnalis</i> .....	77
2.5.	Статистична обробка результатів.....	78

РОЗДІЛ 3	Особливості накопичення важких металів молюсками в умовах прісних водойм України.....	82
3.1.	Мінливість рівнів накопичення важких металів у м'яких тканинах молюсків в умовах прісних водойм України.....	83
3.2.	Вплив хімічного складу абіотичних компонентів водних екосистем на накопичення важких металів молюсками.....	107
3.3.	Розмірно-вікові особливості акумуляції металів .....	127
3.4.	Особливості розподілу важких металів в органах і тканинах ....	144
3.5.	Сезонна динаміка накопичення важких металів .....	179
3.6.	Акумуляція важких металів у черепашках молюсків.....	173
РОЗДІЛ 4	Особливості накопичення важких металів молюсками-акумуляторами в умовах антропогенного забруднення водних екосистем.....	196
4.1.	Просторовий розподіл накопичення важких металів .....	196
4.2.	Індикаторні властивості різних видів молюсків в умовах точкового забруднення.....	214
РОЗДІЛ 5	Моніторинг забруднення прісноводних екосистем України за вмістом важких металів у тканинах молюсків-акумуляторів....	223
5.1.	Фоновий вміст важких металів у молюсках-акумуляторах як критерій забруднення водних екосистем України.....	224
5.2.	Фізіолого-біохімічне обґрунтування фонового вмісту важких металів молюсками-акумуляторами.....	240
5.2.1.	Параметри виведення важких металів з організму молюсків <i>L.stagnalis</i> як показники забруднення водних екосистем.....	241
5.2.2.	Вміст металотіонеїнів як біохімічний критерій фонових рівнів вмісту важких металів у тканинах молюсків-біомоніторів.....	250
5.3.	Оцінка забруднення прісноводних екосистем за вмістом важких металів в молюсках-акумуляторах.....	257
	У З А Г А Л Ь Н Е Н Н Я.....	315
	В И С Н О В К И.....	327
	ДОДАТКИ.....	331
	Додаток А.....	331
	Додаток Б.....	337
	Додаток В.....	348
	Додаток Г.....	351
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	357

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

$ГДКв$	–	гранично допустима концентрація речовини (хімічного елемента) у питній воді
$ГДКвр$	–	гранично допустима концентрація речовини (хімічного елемента) у воді водойми рибогосподарського призначення
$K_{ДБА}$		коефіцієнт накопичення металу відносно донних відкладів
$K_H$	–	коефіцієнт накопичення металу відносно води
$K_C$	–	коефіцієнт концентрації металу
$K_K$	–	коефіцієнт контрастності
$CV$	–	коефіцієнт кореляції
$max$	–	максимальна величина концентрації металу
$min$	–	мінімальна величина концентрації металу
$Me$	–	медіана (непараметричне середнє)
МТ	–	металотіонеїн
$R^2$	–	коефіцієнт апроксимації
$r_P$	–	коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона
$r_S$	–	коефіцієнт непараметричної кореляції
Спірмена		
$S_{Me}$	–	стандартне відхилення медіани
$S_{\bar{X}}$	–	стандартне відхилення середнього арифметичного
$\bar{X}$	–	середнє арифметичне
$X_{log}$	–	середнє геометричне

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Україна є промислово розвиненою аграрною країною з високою щільністю населення, значною розораністю земель, розвинутою гірничодобувною, металургійною, хімічною, машинобудівною та енергетичною промисловістю. Щорічно зростають обсяги споживання водних ресурсів, і, як наслідок, збільшується їх забруднення через екстенсивний господарський підхід до водокористування [26, 118, 150]. В результаті як ніколи є актуальним збереження водних екосистем, їх біорізноманіття та продуктивності [118]. Основним методологічним підходом щодо екологічного нормування стану водних екосистем є система державного екологічного моніторингу навколишнього середовища, який ґрунтується на концепції гранично допустимого впливу на біосистеми [31].

Основним напрямком розвитку екологічного моніторингу якості поверхневих вод є еколого-аналітичні методи, які базуються на безпосередньому визначенні концентрації забруднюючих речовин у воді. Ці методи лежать в основі санітарно-гігієнічного нормування якості води, які, проте, показали свою непридатність для екологічного нормування [27, 92, 123]. Перспективним напрямком оцінки стану довкілля є комбіноване використання результатів різних методів досліджень та спостережень, у тому числі – біологічних [31, 101].

Регламентовані гідробіологічні методи моніторингу забруднення природних водних екосистем ґрунтуються на методах біоіндикації, а саме – системі сапробності та показниках токсобності [118, 150]. Проте, останнім часом у науковій спільноті набула поширення аргументована критика адекватності таких методичних підходів [6, 60]. Тому, найбільш перспективним методом при контролі забруднення природних водойм є метод екологічного моніторингу, який ґрунтується на аналітичному визначенні вмісту токсикантів в органах і тканинах специфічних видів-концентраторів або біомоніторів [101, 293]. В результаті, у деяких сучасних вітчизняних підручниках використання

організмів-концентраторів токсичних речовин пропонується як один з пріоритетних методів моніторингу забруднення водних екосистем [63, 118].

Молюски є домінуючою групою у прісноводних екосистемах. Їх біомаса може складати понад 70% загальної біомаси безхребетних тварин в екосистемі [338] і досягати величин  $50 \text{ кг/м}^2$  [8]. Це зумовлює їх значну роль у потоках речовини та енергії у водних екосистемах, зокрема у міграції та депонуванні хімічних елементів. Завдяки цьому молюски здатні накопичувати у своїх органах та тканинах широкий спектр речовин як природного, так і штучного походження [9]. Зазначена властивість зумовила широке використання молюсків як акумуляторів забруднювачів при проведенні екологічного моніторингу забруднення водних екосистем (переважно морських).

Проте, незважаючи на великий обсяг інформації, накопичений у наукових публікаціях, аналіз нормативної бази як України, так і інших країн Східної Європи, показав, що використання як молюсків-концентраторів так і гідробіонтів-акумуляторів взагалі з метою екологічного нормування впливу на екосистеми носить скоріше декларативний характер і не набуло поширення через відсутність науково-методичного обґрунтування їх впровадження у практику. Існування різноманітних підходів та поглядів на методи визначення рівнів забруднення водних екосистем за допомогою організмів-акумуляторів, поширення таких методів у пошукових дослідницьких роботах та їх очевидна перспективність ставить на порядок денний потребу наукового обґрунтування методології їх використання. Проте, застосування загальноприйнятої концепції гранично допустимого забруднення до організмів-акумуляторів є некоректним, оскільки критерієм забруднення, в даному випадку, не можуть виступати ознаки патологічних порушень гідробіонтів.

Для формування адекватної методології застосування організмів-акумуляторів з метою екологічного нормування необхідно проведення всебічного аналізу існуючих підходів та методів використання організмів-акумуляторів важких металів, вивчення критеріїв нормування та їх чутливості щодо виявлення ступеню забруднення, здійснення атестації найбільш

індикативних методів на практиці, що і знайшло відображення у меті та задачах представленої дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі зоології біологічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках науково-дослідних тем "Дослідження видового різноманіття тварин України та прилеглих територій, їх морфо-екологічних особливостей та розробка біологічних засобів боротьби з деякими шкідливими видами" (№д/р 0101U00969); "Вивчення екологічних особливостей та біоіндикаторних властивостей різних організмів та їх угруповань в умовах трансформованого середовища для розв'язання проблем біобезпеки України" (№д/р 0106U005749).

**Мета та завдання дослідження.**

Розробка методології екологічного нормування забруднення важкими металами прісноводних екосистем України на основі аналізу хімічного складу молюсків як організмів-акумуляторів.

Для досягнення мети було поставлено і вирішено такі завдання:

1. Провести скринінг екологічних особливостей прісноводних молюсків-акумуляторів важких металів та обґрунтувати вибір адекватних видів для використання в екологічному моніторингу. Оцінити індикаторну придатність різних видів молюсків за умов модельного забруднення водної екосистеми важкими металами.

2. Визначити аутоекологічні особливості акумуляції важких металів в організмі молюсків різних типів водних екосистем для картографування рівнів забруднення території України.

3. Вивчити параметри географічної мінливості вмісту важких металів в індикаторних видах молюсків в межах території України. Оцінити внесок окремих екологічних факторів довкілля та біологічних властивостей організму молюсків у загальну мінливість хімічного складу їх організму.

4. Вивчити динамічні параметри виведення важких металів з організму молюсків.

5. Обґрунтувати використання розрахункових фонових рівнів вмісту важких металів в молюсках як критерію екологічного нормування забруднення водних екосистем.

6. Здійснити екологічний моніторинг забруднення важкими металами біотичного компоненту прісних водойм України за допомогою розрахунку фонового вмісту важких металів в тканинах індикаторних видів молюсків.

**Об'єкт дослідження:** явище забруднення важкими металами прісноводних екосистем.

**Предмет дослідження:** накопичення важких металів індикаторними видами прісноводних молюсків в умовах прісних водойм України.

**Методи дослідження:** методи екологічного моніторингу та біоіндикації, гідробіологічні методи вивчення структури угруповань молюсків, фізико-хімічні методи визначення концентрації важких металів, біохімічні методи визначення вмісту металотіонеїнів, математичні та статистичні, картографічні методи.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у створенні системи екологічного нормування забруднення біотичних компонентів прісноводних екосистем за параметрами накопичення важких металів молюсками-акумуляторами.

Вперше:

1. Обґрунтовано використання як видів-концентраторів червононогих детритофагів-збирачів (*Lymnaea stagnalis*) та двостулкових молюсків-фільтраторів (*Dreissena bugensis*, *Anodonta anatina*, *Unio tumidus*) за еколого-біохімічними особливостями накопичення важких металів в умовах прісних водойм України. Показано, що *L.stagnalis* – є індикатором для виявлення забруднення біотичного компоненту екосистеми Cd, Cu, Cr, Mn та Fe; *D.bugensis* – Cd, Cr, Pb, Co, Mn та Fe; *U.tumidus* – Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Mn та Fe; *A.anatina* – Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Mn та Fe.

2. Встановлено, що основним параметром, який визначає особливості річної динаміки накопичення важких металів двостулковими молюсками в

умовах прісних водойм, є репродуктивний статус організму. Хімічний склад водного середовища має незначний вплив на вміст металів в організмі моллюсків (за виключенням накопичення Zn, вміст якого залежить від концентрації у воді).

3. Обґрунтовано використання методу розрахунку фоновому вмісту важких металів в організмі моллюсків-акумуляторів як критерію кількісної оцінки забруднення біотичної компоненти прісноводної екосистеми. Верхню фонову межу вмісту металу запропоновано використовувати як екологічний норматив для визначення забруднення біологічно доступними формами важких металів водних екосистем.

4. Методами екологічного моніторингу встановлено регіони України, в межах яких водні екосистеми характеризуються ознаками забруднення біологічно доступними формами важких металів, що проявляється як статистично значиме перевищення верхньої граничної межі фоновому вмісту у тканинах моллюсків. Показано, що такі екосистеми приурочені до районів зі значним розвитком промисловості та високою щільністю населення.

#### **Практичне значення отриманих результатів дослідження.**

Розроблено методичні підходи екологічного моніторингу забруднення водних екосистем із застосуванням аналітичного визначення вмісту токсикантів в органах і тканинах специфічних організмів-концентраторів з метою екологічного нормування забруднення важкими металами біотичного компоненту прісноводних екосистем. Визначено перелік видів-концентраторів, встановлено їх основні екологічні особливості, методи їх пробовідбору та пробопідготовки. Обґрунтовано використання показників фоновому вмісту поліютантів при розробці нормативів якості водних екосистем за вмістом широкого кола забруднювачів (також органічних та металоорганічних сполук, радіонуклідів) в інших гідробіонтах-акумуляторах (ракоподібних, рибах, вищій водній рослинності тощо). Отримані показники фоновому вмісту металів в тканинах моллюсків-акумуляторів можна використовувати на практиці як критерії забруднення водних екосистем при дослідженні водойм, на яких

відсутні стаціонарні пости спостережень. Розроблена методика дає можливість оцінювати небезпеку для екосистеми при залпових скидах забруднювачів, ідентифікувати приховані джерела забруднення водойм.

Молюсків можна використовувати як концентраторів забруднювачів при виконанні токсикологічних та хіміко-аналітичних досліджень. Запропоновані методичні підходи мають особливу цінність при виконанні екологічних досліджень малобюджетними громадськими екологічними організаціями, які не мають постійної мережі пунктів спостережень та розвинутої лабораторної бази. Запропоновані індикаторні види молюсків достатньо легко ідентифікуються неспеціалістами, їх пробовідбір не вимагає застосування складного обладнання. Визначення вмісту більшості важких металів можна проводити достатньо простими аналітичними методами.

Запропоновані методичні підходи використані при визначенні забруднення річкових екосистем Дніпра, Південного Бугу та Десни. Проведено екологічне картування малих водойм на території України за вмістом важких металів у прісноводних молюсках. Основні положення роботи впроваджені у навчальний процес біологічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка при викладанні курсів "Безпека життєдіяльності", "Охорона природи" та спецкурсу "Малакологія".

**Особистий внесок здобувача.** Пошук і аналіз літературних джерел, розробка науково-методичних підходів та планування досліджень, проведення польових робіт, збір та камеральна обробка матеріалу, його пробопідготовка до аналітичного визначення, хіміко-аналітичне визначення металів, статистична обробка отриманих даних, їх аналіз та формулювання висновків проведено здобувачем самостійно. У відборі молюсків *Lymnaea stagnalis* з малих водойм на території України брали участь студенти 1-5 курсів біологічного факультету (список наведено у додатку А., табл. А.2). Допомогу у застосуванні

картографічних методів аналізу даних надавав аспірант кафедри зоології Коломіцев Г.О.

**Апробація результатів дисертації.** Основні теоретичні положення та практичні результати досліджень доповідались та обговорювались на Міжнародній науково-практичній конференції "Екологічна безпека об'єктів господарської діяльності" (Миколаїв, 2004); Науково-практичній конференції "Вищі навчальні заклади – Києву", (Київ, 2004); Всеукраїнській науковій конференції "Сучасні проблеми зоологічної науки" (Київ-Канів, 2004); Міжнародній конференції "Эколого-биологические проблемы водоемов бассейна реки Днепр" (Херсон, 2004); II Міжнародній конференції "Современные проблемы водной токсикологии" (Борок, 2005); Міжнародній конференції "Современные проблемы гидробиологии. Перспективы, пути и методы исследований" (Херсон, 2006); Міжнародній конференції "Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем" (Санкт-Петербург, 2006); III Міжнародній конференції "Наукові дослідження в Антарктиці" (Київ, 2006); II Всеукраїнській науковій конференції "Мониторинг природных и техногенных сред" (Сімферополь, 2008); III Міжнародній конференції "Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы" (Борок, 2008); Всеукраїнській науковій конференції "Зоологічна наука у сучасному суспільстві" (Київ-Канів, 2009); V з'їзді Гідроекологічного товариства України "Актуальні гідроекологічні проблеми континентальних і морських екосистем" (Житомир, 2010).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 37 наукових праць, з яких: 23 – статті у фахових виданнях, затверджених переліком ВАК України, 10 – тези і статті у матеріалах наукових конференцій та з'їздів.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, матеріалів і методів досліджень, трьох розділів власних досліджень з їх обговоренням, підсумків, висновків, списку

використаних літературних джерел (369 посилань, з них 217 – латиницею) та чотирьох додатків. Дисертація викладена на 395 сторінках (основна частина 330 стор.) і проілюстрована 70 рисунками та 43 таблицями.

## **РОЗДІЛ 1**

### **МЕТОДИ МОНІТОРИНГУ ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ (АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ)**

На даному етапі розвитку цивілізації наявність водних ресурсів є визначальним фактором розвитку соціального та економічного устрою країни. На території України розташовано 71 тис. річок, що мають загальну довжину понад 240 тис. км. Більшість з них належать до басейнів Чорного та Азовського морів. Крім того, наявні 3 тис. озер із загальною площею водного дзеркала 2 тис. км<sup>2</sup>, 23 тис. ставів та водосховищ. Такі значні ресурси прісної води характеризуються очевидним дисбалансом розподілу по території країни. У північних та північно-західних районах спостерігається достатня кількість прісної води належної якості. У той же час, південні райони та Крим характеризуються значним дефіцитом водних ресурсів [54].

#### **1.1. Проблема визначення явища забруднення водних екосистем**

На сучасному етапі розвитку біосфери якість води визначають дві складові – природні та антропогенні фактори. Інтенсивне використання водних ресурсів людиною призводить до зміни їх як кількісних, так і якісних параметрів – змінюються гідрологічний режим водних об'єктів, параметри іонного стоку, показники біологічної продукції водних екосистем тощо. Причому накопичення проблем відбувається лавиноподібно через те, що більшість водойм на території України одночасно функціонують як джерела

водопостачання, так і акумуляторами господарських стоків. Стоки різного походження зумовлюють хімічне, фізичне, біологічне забруднення гідросфери.

Хімічне забруднення відбувається внаслідок надходження до водойми зі стічними водами та атмосферними опадами різноманітних речовин як природного, так і антропогенного походження, що зумовлює зміни нормального хімічного складу води, характерного для натурального стану даної водойми. Також важливим є фізичне забруднення, яке відбувається у формі зміни вмісту нерозчинних домішок у воді, зміни рівня радіоактивності водного середовища, його температури. Біологічне забруднення полягає у надходженні до водойм або розвиток в них різних видів живих організмів, які не властиві даній екосистемі. Таке різноманіття трактування явища забруднення зумовлює термінологічну проблему розуміння самого забруднення, зокрема – хімічного забруднення.

З одного боку, процес хімічного забруднення своїм наслідком має певні негативні прояви як для господарської діяльності людини, так і для функціонування екосистеми. З іншого боку, проблема розуміння негативних наслідків є дуже широкою навіть у людському суспільстві, хоча має своє суб'єктивне вирішення. Для екосистем поняття "норми" і "патології" є ще більш складною проблемою, сучасний стан якої свідчить про неможливість її вирішення у найближчий час [14]. Наслідки забруднення можуть бути не очевидними або настільки віддаленими у часі, що в результаті відбувається порушення логічного причинно-наслідкового зв'язку між фактором впливу та відкликом екосистеми.

Тому існує кілька підходів щодо розуміння терміну хімічного забруднення. Найбільш ємким, на нашу думку, є визначення:

**Хімічне забруднення** – перевищення певної "норми" вмісту речовини (хімічного елементу) у компонентах навколишнього середовища, при якому проявляються негативні наслідки на рівні організму, популяції або екосистеми [116].

Таке визначення поєднує два критерії – критерій "норми", та критерій "патології". Таким чином, будь який хімічний агент без зазначення своєї природи може виступати як забруднювач. Однак, виникає законодавча проблема, коли нормативний акт починає регламентувати природні процеси забруднення, відповідальність за які відсутня. Тому, деякі дослідники пропонують залишити термін "забруднення" лише для явища антропогенного надходження речовини [27]. Проте, у багатьох випадках, методично неможливо визначити дійсну антропогенну та природну складові, зокрема, при забрудненні важкими металами водних екосистем. Крім того, пропонується розділяти поняття *контамінація* та *забруднення*. **Контамінація** має на увазі наявність будь-яких підвищених концентрацій речовин у воді, донних відкладах та організмах у порівнянні з природними рівнями. **Забруднення** – ступінь контамінації, яка призводить до шкідливих наслідків для біоти або погіршує якість води для використання людиною [143]. У санітарно-гігієнічному аспекті контамінація – процес забруднення предметів, приміщень і навколишнього середовища отруйними хімічними та радіоактивними речовинами, вірусами та бактеріями [93]. Проте, термін "контамінація" у перекладі з латинської мови (*contaminatio*) означає змішування, що не відображає самої сутності проблеми забруднення.

Слід зауважити, що забруднення призводить не лише до неможливості використання води як такої для побутових та виробничих потреб, але й спричинює зміни гідробіологічних та біопродукційних процесів у водних екосистемах, що викликає зниження якості водних ресурсів взагалі (тобто неможливість використання для аквакультури та зрошувального сільського господарства). Крім утилітарних проблем забруднення водного середовища призводить до загально біосферних наслідків – порушення процесів функціонування водних екосистем, зниження їх видового та структурного різноманіття, інтенсифікації мутагенезу тощо.

### **1.1.1. Проблема нормування вмісту забруднювачів у водному середовищі**

Основним результатом вивчення хімічного складу та властивостей водного середовища є встановлення відповідних критеріїв якості води. Проте, трактування змісту таких критеріїв є основною проблемою сучасної системи моніторингу. Так у діючому нормативному документі зазначається, що критеріями якості води є характеристики складу та властивостей води, які визначають її придатність для конкретних видів водокористування [26]. Проте, такий нераціональний господарський підхід до оцінки якості водного середовища призвів до значної деградації водних екосистем. Тому під якістю води пропонується розуміти такі параметри, за яких відбувається стійкий розвиток гідробіологічних компонентів екологічної системи [150].

На даний момент існують два основних підходи щодо визначення ступеня екологічних проблем водних екосистем:

- санітарно-гігієнічний – небезпечне для людини зниження якості питної води та санітарно-епідеміологічного забруднення водних об'єктів;
- екологічний – загроза деградації та порушення функцій відновлення основних біотичних компонентів водних екосистем.

Як санітарно-гігієнічне, так і екологічне нормування якості водного середовища базуються на виявленні негативних ефектів, які є наслідком біохімічної дії різноманітних факторів на живі організми та їх популяції [150]. Встановлення нормативів якості водного середовища ґрунтується на концепції критичності (пороговості) впливу. Поріг шкідливої дії – це мінімальна доза речовини, при дії якої виникають зміни, що виходять за межі фізіологічних та адаптаційних реакцій організму, або проявляються прихована патологія [138]. Таким виміром критичності впливу параметрів хімічного складу та властивостей водного середовища є гранично допустима концентрація (ГДК).

Проте, у зв'язку з існуванням різних підходів щодо визначення критеріїв негативного стану водойм, відбувається нормування двох рівнів гранично допустимих концентрацій – хімічної речовини у воді водойм

водогосподарського призначення ГДК<sub>в</sub> та речовини у воді водойми рибогосподарського призначення ГДК<sub>вр</sub>. Таким чином, ГДК<sub>в</sub> являють собою санітарно-гігієнічні нормативи. Показники ГДК<sub>вр</sub> часто називають екологічними нормативами [19].

### **1.1.2. Традиційні методи здійснення моніторингу забруднення природних водойм**

Отже, для здійснення успішного контролю за якістю води та функціонуванням водних екосистем взагалі необхідно проведення певних регламентованих дій. До 1972 р., коли було проведено Стокгольмську конференцію ООН з навколишнього середовища, основним терміном, який об'єднував методологічні підходи щодо спостережень за параметрами навколишнього середовища, було поняття "контроль". Запропонований термін "моніторинг" включає не лише нагромадження фактичних даних щодо параметрів середовища, а й оцінювання значення та наслідків змін таких параметрів та розробку заходів щодо їх відновлення або компенсації їх негативного впливу.

*Моніторинг* – система спостережень і контролю за природними, природно-антропогенними комплексами, процесами, що відбуваються в них, з метою раціонального використання природних ресурсів і охорони довкілля, прогнозування масштабів змін [54].

Моніторинг довкілля, як комплексна галузь знань, використовує загальнонаукові методи, такі як аналіз та синтез, сходження від конкретного до абстрактного, узагальнення, статистичний аналіз та математичне моделювання. Разом з тим, моніторинг включає власні методи аналізу та прогнозування стану екосистем і процесів, що в них відбуваються.

В Україні розроблена і достатньо чітко функціонує система моніторингу поверхневих вод [114]. Моніторинг якості поверхневих вод передбачає організацію стаціонарної мережі пунктів спостережень за природним складом і забрудненням поверхневих вод, спеціалізованих мереж пунктів спостережень за забрудненими водними об'єктами, тимчасових експедиційних пунктів спостережень. Пункти стаціонарної мережі спостережень поділяють на чотири категорії:

- Пункти I-ї категорії розмішують на водотоках та водоймах особливо важливого народногосподарського значення;
- Пункти II-ї категорії розташовують на водних об'єктах, які знаходяться в районах промислових міст, селищ з централізованим водопостачанням, у місцях відпочинку населення, місцях скиду колекторно-дренажних вод, на граничних і кінцевих створах річок;
- Пункти III-ї категорії розміщують на водоймах зі слабким та помірним антропогенним навантаженням;
- Пункти IV-ї категорії розміщують на незабруднених водних об'єктах (фонових ділянках).

Оцінка якості природних вод здійснюється за трьома основними аспектами, які включають наступні комплекси показників [150]:

- фактори, пов'язані з фізико-географічним і гідрологічним описом водойми як цілісного природного та водогосподарського об'єкту;
- вивчення показників складу та властивостей водного середовища, які дають формалізовану оцінку якості води та її відповідність діючим нормативам;
- сукупність критеріїв, які оцінюють специфіку структурно-функціональної організації угруповань гідробіонтів та динаміку розвитку водних екосистем.

Гідрографічний опис водойми включає в себе велику кількість показників, які оцінюють місце розташування водойми, ландшафтні, природно-кліматичні та геологоморфологічні особливості, топологію русла та дна, гідродинаміку водотоків тощо. До регламентних програм моніторингу

відносяться гідрологічні спостереження за величинами втрат та рівнів води у водоймах.

Вивчення показників складу та властивостей води проводять інструментальними методами шляхом здійснення гідрохімічних спостережень (виміри температури води, прозорості, концентрації  $O_2$ ,  $CO_2$ , завислих речовин, головних іонів, біогенних елементів, показників рН, Eh, ХСК та БСК<sub>5</sub> тощо).

Гідробіологічні методи спостережень включають методи вивчення структурних показників розвитку основних угруповань водних організмів (фітопланктону, зоопланктону, зообентосу, перифітону) шляхом застосування біоіндикації та методів водної токсикології – біотестування.

Хіміко-аналітичні (еколого-аналітичні) методи вивчення складу та властивостей води є пріоритетним напрямком у діючій системі моніторингу поверхневих вод [82]. Успіхи аналітичної хімії останніх десятиріч призвели до розробки високочутливих методів виявлення практично всіх потенційних забруднюючих речовин та визначення їх форм знаходження у водному середовищі та інших компонентах екосистем. Вони включають процес отримання зразків для дослідження, їх підготовку до аналізу, та здійснення самого хімічного аналізу. Використання таких методів спрямоване на контроль розподілу забруднюючої речовини по компонентах водних екосистем [143]. Важливим результатом застосування еколого-аналітичних методів є отримання оцінки абсолютної величини вмісту забруднюючої речовини у воді. Таким чином, є можливість кількісно (концентрація) та якісно (хімічний склад) оцінити внесок певного джерела забруднення водного середовища, що дозволяє застосовувати відповідні адміністративно-правові та природоохоронні заходи.

### **Санітарно-гігієнічні підходи до нормування хімічного складу води**

Вміст хімічних речовин в оточуючому середовищі почали контролювати з 1925 р., коли було визначено перші рівні ГДК для повітряного середовища робочої зони. У 1949 р. були встановлені перші ГДК для атмосферного повітря, і лише у 1950 р. – для води.

З точки зору санітарно-гігієнічного нормування негативного впливу водного середовища під рівнем ГДК<sub>в</sub> розуміють максимальний рівень забруднення у воді, при яких зберігається безпека для здоров'я людини та нормальні умови водокористування [11]. Основними нормативними документами, що визначають якість води за санітарно-гігієнічними показниками є ГОСТ 2874-82 та ДержСанПін 383-96 [18], у яких наведено токсикологічні та органолептичні нормативи вмісту хімічних речовин, що можуть міститися у питній воді та поверхневих водах. Таким чином, величина ГДК<sub>в</sub> не може слугувати критерієм забруднення за своїм визначенням. Незважаючи на шквал критики, який захопив наукові публікації останнього десятиріччя щодо обґрунтування та застосування цих нормативів, ГДК<sub>в</sub> є цілком адекватним показником монокомпонентного забруднення водного середовища з точки зору водогосподарського використання. Визначення рівнів ГДК<sub>в</sub> є прикладом аутоекологічного нормування, коли основним параметром є сприятливий стан одного єдиного організму – *Homo sapiens sapiens*. Проте, у багатьох публікаціях, присвячених дослідженню забруднення водних екосистем, даний норматив використовується як критерій забруднення природних водойм, що є прикладом використання даного нормативу не за призначенням [12, 97].

Однак рівні ГДК<sub>в</sub> являють собою принципово індивідуальні стандарти, які регламентують дію одного єдиного агенту і не передбачають кількісного корегування у випадку сумісної присутності кількох компонентів. При наявності у воді перевищення рівня ГДК<sub>в</sub> за кількома параметрами вважають, що такі компоненти взаємодіють як адитивні агенти. Таке припущення є дуже умовним і базується на ізоефективності впливу окремих факторів [104, 150].

### **Екологічні підходи щодо нормування хімічного складу води**

Проблема оцінки ризику забруднення водойми з точки зору функціонування водної екосистеми полягає у наявності складних екологічних зв'язків, які визначають її структуру. Причому, захисту підлягає вся

багатокомпонентна система, де окремі її елементи повинні бути захищеними постійно. При забрудненні екосистема втрачає стабільність в результаті послідовної втрати найбільш чутливих ланок. Тому при визначенні нормативів необхідно орієнтуватися на найбільш чутливу ланку в асортименті контрольованих показників ефекту [143].

На законодавчому рівні єдиним еколого-аналітичним показником, який у деякій мірі відповідає екологічним нормативам, є ГДК<sub>вр</sub>, які часто називають еколого-рибогосподарськими нормативами [19, 86] оскільки їх основним призначенням є збереження якості середовища, придатного для мешкання промислових об'єктів та їх кормової бази. Тобто, ГДК<sub>вр</sub> регламентує негативний вплив на "корисне" населення водойм, що визначає значну господарську складову зазначеного нормативу. Проте, знову таки цей норматив не може слугувати критерієм забруднення через своє визначення: ГДК<sub>вр</sub> представляє собою максимальну концентрацію забруднюючої речовини у воді водного об'єкту, при якій у водоймі не виникає наслідків, які знижують його рибогосподарську цінність у даний час та в перспективі [143].

Незважаючи на це, еколого-рибогосподарські нормативи для забруднюючих речовин залишаються основним офіційним критерієм оцінки екологічної небезпеки забруднення водного середовища [143]. Проте, у науковій літературі поширюється аргументована критика застосування даних нормативів, що ставить під сумнів результати оцінок, які ґрунтуються на показниках ГДК<sub>вр</sub>. В результаті така концепція нормування розглядається як легалізація забруднення [143]. Зокрема, зазначаються наступні аргументи:

1. Експериментальна розробка та атестація різних показників ГДК<sub>вр</sub> проводиться на різних тест-об'єктах. Згідно методики, встановлення рівнів ГДК<sub>вр</sub> повинно здійснюватися за найбільш чутливою ланкою екосистеми [86]. В результаті спостерігається значне неспівпадіння рівнів ГДК<sub>вр</sub> в різних країнах [92].

2. Розрахунок рівнів ГДК<sub>вр</sub> проводиться для іонних форм важких металів, які рідко присутні в зазначених концентраціях у природних умовах. В

результаті у встановлених нормативах відбулося заниження рівнів вмісту ГДК<sub>вр</sub> для Cu та Zn [92]. Наприклад, ГДК<sub>вр</sub> для високо токсичного важкого металу Cd становить 5 мкг/л. У той же час необхідний для нормального функціонування всіх живих організмів Cu характеризується ГДК<sub>вр</sub> на рівні 1 мкг/л. Тобто, вміст Cu регламентується на рівні у 5 разів нижчим, ніж рівень Cd [123].

3. Норматив ГДК<sub>вр</sub>, виражений одним єдиним числовим показником, зручний з точки зору права, але не відповідає логіці природних процесів. Так будь-який показник, отриманий в результаті спостереження або експерименту, характеризується певним діапазоном мінливості, яка визначається: а) похибками вимірювання; б) природним стохастичними варіюванням параметрів [20].

4. Регламентована величина ГДК<sub>вр</sub> розповсюджується на всі водойми країни і не враховує відмінностей в їх гідрології, особливостей геохімії ландшафтів, пристосованості їх екосистем до специфічних умов існування. Відомо, що різні біогеохімічні провінції відрізняються за вмістом у поверхневих водах Pb у 2000 разів, Ni – у 1350 разів, Zn – у 500 разів, Cu – 10000 разів, Cr – 17000 разів [39]. Крім того, величина ГДК<sub>вр</sub> є незмінною протягом всіх сезонів року, що ставить під сумнів адаптаційні можливості чутливих компонентів водних угруповань протягом всіх стадій життєвого циклу [124].

Як результат наведених аргументів, останнім часом пропонується величезне різноманіття альтернативних показників. Частина з них ґрунтується на вже встановлених нормативах ГДК<sub>вр</sub> з урахуванням регіональних особливостей [124], або введення спеціальних робочих коефіцієнтів [143], або коефіцієнтів потенціювання [99]. Інші автори пропонують оригінальні методи розрахунку критеріїв забруднення – екологічно допустимі рівні (ЕДР) [41, 64], екологічні (біоценотичні) ГДК [150] тощо. Проте, жоден з таких показників не отримав загального визнання і не введений у нормативну документацію.

### 1.1.3. Донні відклади як альтернативний об'єкт моніторингу – переваги та недоліки

Як було показано вище, хімічний склад та властивості водного середовища є надзвичайно важливими параметрами, які визначають структуру та особливості функціонування угруповань гідробіонтів. Проте, такі параметри не можуть чітко визначати, яка концентрація речовини у воді є забрудненням і які наслідки для екосистеми несе перевищення такої величини.

*Переваги.* Параметри хімічного складу та властивості донних відкладів пропонують використовувати як показники хімічного забруднення. Аргументами на користь використання донних відкладів є те, що практично всі речовини-забруднювачі, незважаючи на форму існування, при надходженні до водного середовища депонуються у донних відкладах. В результаті градієнт концентрації важких металів, нафтопродуктів, хлорорганічних пестицидів між водними масами та донними відкладами може складати 1/100-1/10000 [150]. Акумуляуючи важкі метали, донні відклади сприяють і часто визначають процеси самоочищення водного середовища. Процес накопичення забруднювачів у донних відкладах залежить від гідрохімічного режиму не межі розділу фаз і тісно пов'язаний з такими параметрами, як ступінь дисперсності матеріалу відкладів, вмісту органічних речовин, оксидів заліза та марганцю [126]. Важлива роль інтенсифікації надходження металів до донних відкладів належить гідробіонтам, зокрема – фітопланктону та вищій водній рослинності, гідробіонтам-фільтраторам [249].

Причому депонування важких металів у донних відкладах не призводить до очищення екосистеми. Донні відклади за певних умов можуть перетворюватися на джерело вторинного забруднення водойми [65, 241]. Крім того, склад донних відкладів визначає напрямок окисно-відновних процесів у водоймі в цілому, що є важливим для ремобілізації багатьох забруднювачів, зокрема полівалентних металів та хлорорганічних речовин [126, 287].

Важливу роль у внутрішньо-водоймовому кругообігу важких металів відіграють іони Mn. Оксиди Mn (III) та (IV) нерозчинні у воді і знаходяться у

вигляді метастабільних колоїдних частинок. Утворені оксиди Mn ефективно захоплюють інші метали, наприклад, Cu та Zn. Відбувається осадження таких часток до донних відкладів. Однак, в анаеробних умовах оксиди Mn відновлюються до іонів  $Mn^{2+}$ , які через слабо виражені комплексоутворюючі властивості не утримуються у донних відкладах і надходять до водної товщі. Аналогічний кругообіг здійснюють іони  $Fe^+$  та  $Fe^{2+}$  [126].

Метод визначення хімічного складу донних відкладів виявився дуже зручним для виявлення місця розташування джерел забруднення. Наприклад, так було встановлено забруднення водної екосистеми у Квінсленді (Австралія) менше ніж через місяць від початку пуску в дію металургійного комбінату [250]. В даному випадку використовують літохімічні методи, які на практиці розроблені та успішно застосовуються для пошуку рудних корисних копалин за вторинними ореолами та потоками розсіювання [48]. Однак такі методи виявилися ефективними і для ідентифікації джерел антропогенного забруднення водних екосистем [3, 121].

Аналіз хімічного складу шарів донних відкладів застосовують для отримання геохронологічної інформації щодо рівня забруднення за різні історичні періоди [161, 162]. Проте, на коректність результатів значною мірою впливає вибір району дослідження, для якого повинні бути відомими процеси осадоутворення, та коректність застосування техніки датування (наприклад, радіоізотопний аналіз). Без розуміння таких процесів можна, навіть, у межах однієї водойми отримати значні відмінності [293].

**Недоліки.** Як було показано вище, хімічний склад донних відкладів є дуже мінливим параметром, на який безпосередній та опосередкований вплив здійснюють численні фактори, що залежать як від складу самих донних відкладів, так і від гідрохімічних, гідробіологічних, кліматичних, геологічних та геохімічних параметрів водойми та ландшафту в цілому. Крім того, деякі хімічні елементи, зокрема As, Se та Cd у природних умовах практично не накопичуються у донних відкладах і здійснюють міграцію у водній фазі [293]. Інші елементи показують різноманітний розподіл у залежності від умов

водойми, які визначають процеси розчинення, комплексоутворення та адсорбції. Тому концентрація важких металів у донних відкладах не відображає абсолютної величини ступеню забруднення у точці відбору. В результаті, порівняння вмісту мікроелементів у донних відкладах з хімічним складом води показує значну мінливість навіть у межах однієї водойми [184].

Концентрація важких металів у донних відкладах найбільше залежить від двох факторів – гранулометричного складу та вмісту органічної речовини [121, 293]. Загальне правило стверджує, що концентрація забруднення збільшується пропорційно зменшенню розміру частинок та ступеню збагачення органічними речовинами. Вплив розміру зерен відкладів пов'язаний з явищем збільшення відносної площі поверхні при зменшенні діаметру частинки. Тому застосовують нормалізацію зразків за гранулометричним складом. Загальноприйнята процедура полягає у відборі фракції діаметром  $<0,63$  мкм [333]. Проте, при цьому вступає в дію друга частина правила – зазначені частинки можуть бути як сильно збагаченими органічними речовинами (наприклад, планктоногенний детрит), так і являти собою дисперсну мінеральну фракцію (наприклад, глинисті частинки або кремнезем). В результаті, у першому випадку вміст більшості важких металів буде високим, у другому – низьким [293]. Проте, органічна речовина донних відкладів є дуже гетерогенною за своїм складом, що впливає на її здатність зв'язувати важкі метали [271]. Також значний внесок до забруднення донних відкладів можуть дати донні гідробіонти – перш за все дрібні організми "м'якого" бентосу [251, 286].

Іншою проблемою використання донних відкладів є невизначеність методів вилучення важких металів з донних відкладів. Різні автори пропонують різні підходи до вскривання зразків донних відкладів: від розчину  $1 \text{ н HCl}$ , коли вилучаються лише легкорозчинні оксиди, до розчину  $\text{HF}$ , коли відбувається повне розчинення мінеральної матриці донних відкладів. Внаслідок цього концентрація деяких важких металів в одному зразку може коливатися у межах кількох порядків [237, 369]. Як результат, неможливо оцінити біодоступну

фракцію забруднювачів у донних відкладах. Деякі автори використовують техніку вилучення обмінної фракції забруднювачів за допомогою різних буферних систем, як це прийнято в агрохімії [49, 111, 160]. Проте, така оцінка біодоступності є невірною через значну відмінність процесів мінерального живлення рослин та акумуляції металів гідробіонтами [293].

Крім того необхідно пам'ятати, що процес депонування забруднювачів у донних відкладах є достатньо тривалим і залежить від параметрів осадоутворення та їх ремобілізації. В результаті хімічний склад донних відкладів може відображати умови забруднення за період від кількох тижнів, до багатьох років [271]. Таким чином, вміст хімічних забруднювачів у донних відкладах не відображає короточасні коливання інтенсивності забруднення всієї водної екосистеми і здатний виявляти лише хронічне інтенсивне забруднення [121].

Як результат, у нормативних документах України, Росії та інших країн Східної Європи, щодо регламентації забруднення навколишнього середовища, відсутні граничні рівні забруднення донних відкладів. Намагання деяких авторів порівнювати параметри акумуляції важких металів у донних відкладах з нормативами хімічного складу орних ґрунтів є безпідставними. Це пов'язано з відмінностями генезису цих субстратів та необґрунтованості застосування рівнів ГДК, які мають своїм завданням забезпечення безпеки рослинної продукції, яка вирощується на орних ґрунтах. Проте, у деяких країнах розроблені і діють нормативи хімічного складу донних відкладів. Така система є апробованою у Нідерландах [22], Канаді [300] та США [335].

#### **1.1.4. Гідробіологічні підходи до моніторингу забруднення екосистем**

Основним завданням екологічного нормування якості середовища є оцінка класу якості водної екосистеми за повним комплексом інформативних показників. Гідробіологічні методи моніторингу стану водних екосистем дають можливість отримання комплексної оцінки ступеню забруднення водойм, що є особливо цінним в умовах зростаючої багатокomпонентності забруднення

довкілля. Основними прикладними дисциплінами, які розробляють теоретичні підходи щодо застосування гідробіологічних методів та впроваджують їх у практику є розділи гідробіології: санітарна гідробіологія та водна токсикологія [56, 143]. Основним методом санітарної гідробіології є гідробіологічний аналіз, який включає:

- визначення сукупного ефекту комбінованої дії забруднюючих речовин на водні екосистеми;
- визначення екологічного стану водних об'єктів та прогноз екологічних наслідків їх забруднення;
- визначення напрямку змін водних біоценозів в умовах забруднення середовища;
- оцінку якості поверхневих вод та донних відкладів як середовища існування гідробонтів;
- оцінку трофічних властивостей води;
- встановлення умов виникнення вторинного забруднення та його джерел.

Водна токсикологія вивчає вплив окремих забруднюючих речовин та забруднення як явища на фізіолого-біохімічні параметри гідробонтів, їх популяції та угруповання. Основними завданнями водної токсикології є [133]:

- визначення норми, патології та критеріїв шкідливого впливу токсичних речовин на гідробонтів;
- встановлення зв'язку між будовою речовини та її біологічною дією;
- оцінка прояву матеріальної та (або) функціональної кумуляції;
- виявлення форм та оцінка ймовірності прояву віддалених наслідків токсичного ефекту;
- вивчення процесів формування адаптації до токсичного впливу.

Таке відокремлення гідробіології та водної токсикології від загальної екології, що прослідковується у відокремленні методів моніторингу водойм від методів загального моніторингу навколишнього середовища, зумовлено тим, що умови існування водних організмів за своїми структурно-функціональними

характеристиками мають ряд ключових відмінностей, у порівнянні з наземними біогеоценозами. Зокрема можна виділити такі властивості [150] з доповненнями):

- гідробіонти, оточені водою, піддаються значно меншим коливанням температури (зазвичай у межах  $2^{\circ}$ - $40^{\circ}$ С);
- для водних організмів більше значення має вміст кисню, який часто буває у дефіциті;
- гідробіонти мешкають в умовах слабкого освітлення, що зумовлює виражену вертикальну стратифікацію;
- організми у водоймах біохімічно та осмотично більш тісно пов'язані з оточуючим середовищем і залежать від вмісту в ньому розчинених речовин. В результаті вода створює можливості біохімічних зв'язків між гідробіонтами та їх угрупованнями;
- населення гідросфери є більш різноманітним.

Гідробіологічні методи ґрунтуються на тому, що представники будь-якого виду гідробіонтів можуть існувати лише у певних межах мінливості параметрів середовища. Тобто амплітуда коливань як кожного індивідуального фактору, так і їх комбінації, повинна відповідати видовій валентності організму. І якщо фундаментальна гідробіологія вивчає такі видові межі існування гідробіонтів в середовищі, то санітарна гідробіологія та водна токсикологія використовує гідробіонтів як біоіндикаторів певних параметрів їх середовища мешкання.

### **Система сапробності**

Одним з перших методів гідробіологічного аналізу, який було теоретично обґрунтовано та впроваджено у практику, є система сапробності, яку запропоновано ще у 1908 р. Р.Кольквитцем та М.Марсоном. Даний метод ґрунтується на закономірних змінах структури угруповань гідробіонтів, точніше на появі або зникненні певних індикаторних видів (біоіндикаторів), при збільшенні органічного забруднення водного середовища. Згідно цього

методу, представники окремих систематичних груп гідробіонтів за своїм відношенням до наявності органічних речовин та стійкості до дефіциту кисню поділяються полі-, мезо- та олігосапробів. Таким чином, інтенсивний розвиток групи гідробіонтів, які характеризуються певним рівнем сапробності, дозволяє віднести водну екосистему до відповідного рівня забруднення органічними речовинами. Система сапробності зазнала численних модифікацій та уточнень списків видів-індикаторів, що значно покращило її чутливість та універсальність для різних типів екосистем.

Використання системи сапробності для визначення якості водного середовища вимагають такі нормативні документи України: СанПин 4630-88 та Методика встановлення і використання екологічних нормативів якості поверхневих вод суші та естуаріїв [84].

Незважаючи на відносну давність цього методу, визначення сапробності водної екосистеми є основним методом санітарної гідробіології і єдиним гідробіологічним методом, включеним до нормативних документів України, Росії та інших країн Східної Європи [145]. На даний момент використання біоіндикаційних методів в екологічному моніторингу забруднення водних екосистем вважається інноваційним та науково прогресивним. Хоча, не слід забувати, що розробка системи сапробності була вимушеною, бо на момент свого впровадження аналітичні можливості тогочасної хімічної науки були неспроможні визначити склад та властивості водного середовища.

Як результат, на думку деяких дослідників, сторічна історія впровадження санітарно-гідробіологічної системи оцінки сапробності є однією з причин сучасної деградації водних екосистем [60]. Це пов'язано з багатьма недоліками зазначеної системи:

- не дає можливості прогностичної кількісної оцінки забруднення;
- не враховує природну мінливість видового складу гідробіонтів по сезонах, роках;
- індикаторна цінність видів відрізняється у різних географічних зонах, відмінних типах водних об'єктів різних за походженням;

- показники індикаторної ваги встановлені для незначної частки видів гідробіонтів;
- вимагає участі висококваліфікованих спеціалістів по кожній групі гідробіонтів;
- чутлива лише до нестійких органічних речовин, які легко розкладаються у природних водоймах;
- токсичне забруднення призводить до зміни структури угруповань гідробіонтів, що не пов'язане зі зміною ступеню сапробності екосистеми.

### **Показники токсобності**

Іншим гідробіологічним показником, який історично відокремився від системи сапробності, є показник токсобності. *Токсобність* – умовний рівень здатності певних видів організмів існувати за умов наявності мінеральних та (або) органічних токсичних речовин [93, 116]. За наявністю угруповань гідробіонтів, які характеризуються певним рівнем токсобності, можна визначати відносний ступінь забруднення водойми токсичними речовинами [143]. Відповідно, основні індикаторні групи гідробіонтів, які використовуються в системі сапробності, віднесені до певного рівня токсобності – полі-, мезо- та оліготоксоби. Єдиним нормативним документом, який регламентує використання токсобності є [110].

Зазначений показник токсобності не позбавлений тих недоліків, які властиві системі сапробності. Основною проблемою даного показника є недосконалість процедури встановлення самого рівня токсобності для кожного виду гідробіонтів. В результаті така система є значно загубленою і, відповідно, не отримала практичного поширення.

Крім систем сапробності та показників токсобності в деяких діючих нормативних документах та методиках оцінки забруднення водних екосистем згадуються також методи з використанням організмів-моніторів. На відміну від попередніх розглянутих підходів біоіндикації, достатньо добре відображених у

методичній та навчальній літературі, використання організмів-моніторів є порівняно молодим напрямком контролю забруднення водних екосистем.

### **Використання організмів-концентраторів**

Як було показано вище, гідробіологічні методи моніторингу забруднення природних водних екосистем, які ґрунтуються на методах біоіндикації, на сучасному етапі свого розвитку не здатні задовольнити потреби державних та громадських суб'єктів моніторингу. Проте, наряду з методами біоіндикації, які намагаються встановити наявність токсичних забруднень за змінами видового складу і структури угруповань гідробіонтів, велике значення при контролі токсичності забруднених вод отримує комбінований спосіб, який ґрунтується на аналітичному визначенні вмісту токсикантів в органах і тканинах видів-концентраторів [101]. В результаті у деяких сучасних вітчизняних підручниках використання організмів-концентраторів токсичних речовин обґрунтовується як один з прикладних методів моніторингу забруднення водних екосистем [63, 118].

Проте, аналіз нормативної бази як України, так і інших країн Східної Європи показує, що використання організмів-концентраторів носить скоріше декларативний характер як данина моді, і не набуло поширення через відсутність науково-методичного обґрунтування впровадження його у практику.

Єдиним нормативним документом, який містить більш-менш конкретні методи використання організмів-концентраторів, які, до речі, стосуються лише додаткових показників хімічного забруднення поверхневих вод при надзвичайних ситуаціях, є закон Російської федерації "Об охроне природы" [142] та пов'язаний з ним нормативний документ Мінприроди РФ [61]. В даних документах для характеристики процесів, які відбуваються у водних об'єктах, наведено коефіцієнти накопичення забруднюючих речовин, які враховують відношення концентрації речовини в організмі до концентрації речовини у воді.

Як буде показано нами нижче, коефіцієнти накопичення взагалі не можуть характеризувати явище забруднення.

З вітчизняних методик, в яких використовуються організми-концентратори, слід згадати "Класифікацію екосистем за рівнями токсичного забруднення" [13, 15]. Згідно цього методу класифікації, знову-таки, як параметр забруднення водної екосистеми запропоновано використовувати коефіцієнти накопичення забруднюючої речовини. З новітніх методичних розробок слід згадати "Методику оценки экологических рисков, возникающих при воздействии источников загрязнения на водные объекты" [7]. В даній методиці у розділі "Діючі впливи" ставиться питання щодо оцінки величин акумуляції забруднюючих речовин в компонентах екосистеми, зокрема – у гідробіонтах. Проте, відсутність граничних критеріїв оцінки такої акумуляції не дає можливості кількісно встановити рівень забруднення гідробіонтів та екосистеми в цілому.

Таким чином, аналіз наукової літератури та нормативно-правових документів, які регламентують проведення екологічного моніторингу забруднення водних екосистем, показало необхідність розробки адекватних методів з використанням організмів-концентраторів. Відсутність наукової концепції впровадження таких методів гальмує подальший прогрес гідробіологічних методів моніторингу. Слід зазначити, що на даний момент в науковій літературі країн Західної Європи та Північної Америки накопичено величезну кількість інформації щодо застосування організмів-концентраторів у моніторингу забруднення водних екосистем. За останнє десятиріччя розроблено та впроваджено у практику кілька стандартних протоколів моніторингу морських екосистем, в основу яких покладені методи біомоніторингу.

### **1.1.5. Біомоніторинг та організми біомонітори**

У зв'язку з тим, що гідробіонти у водному середовищі біохімічно та осмотично тісно пов'язані з оточуючим середовищем, це зумовило появу різноманітних пристосувань, які дозволяють їм нормально функціонувати в

широкому діапазоні змін хімічного складу абіотичних компонентів води та донних відкладів. Здатність деяких видів безхребетних акумулювати важкі метали дозволяє використовувати їх як моніторів забруднення водою цими агентами. Причому, в такому випадку організми-концентратори будуть виступати саме як "монітори", а не "індикатори", як це прийнято у концепції гідробіологічного моніторингу.

### **"Біоіндикатори" та "біомонітори" – визначення та відмінності**

У наукових публікаціях та нормативних документах, в яких розглянуто проблеми моніторингу забруднення навколишнього середовища, існує неоднозначне трактування термінів "індикатор" та "монітор". Вперше поняття "біологічний індикатор" та "біологічний монітор" було відокремлено в роботі [275]:

- **Біологічний індикатор** (біоіндикатор) – організм (його популяція), який своєю присутністю або відсутністю вказують на наявність певного критичного фактору (явища) навколишнього середовища. У зв'язку тим, що всі організми демонструють певну визначену стійкість до факторів середовища (як природних, так і антропогенних) і здатні існувати лише в межах своєї зони толерантності, інтенсифікація впливу забруднювача або іншого стресового чинника призводить до активації механізмів адаптації. Якщо такі механізми компенсують негативний вплив факторів середовища, то гідробіонти здатні існувати у водоймі. Відсутність у середовищі біологічного індикатора свідчить про критичний вплив фактору середовища або їх сукупності [293]. Такі індикаторні властивості різних видів гідробіонтів та їх угруповань покладено в основу гідробіологічних методів дослідження забруднення водного середовища – системи сапробності та токсобності.

- **Біологічний монітор** (біомонітор) – організм, зміни властивостей та параметрів якого, дозволяють кількісно оцінити наявність забруднення середовища або іншого стресового фактору. Таким чином, будь-який

фізіологічний або біохімічний параметр організму, який характеризується чітким відгуком на дію зовнішнього фактору, можна використовувати з метою моніторингу забруднення. Для характеристики таких організмів-моніторів E.D.Goldberg [221] запропонував використовувати термін "чутливі організми", проте він не отримав широкого визнання. Hellawell J.M. [233] запропонував термін "біоаккумуляційні індикатори", що відображає сутність методу, проте такі громіздкі терміни складно застосовувати на практиці. У вітчизняній методичній літературі застосування терміну "біомонітори" набуло поширення лише при застосуванні рослин з метою моніторингу забруднення атмосферного повітря [54]. Причому чітко розрізняють рослини-індикатори та рослини-монітори.

### Критерії вибору організмів-біомоніторів

Проте, відмінності між зазначеними поняттями є не дуже значними. Якщо прослідкувати логічний зв'язок між процесом акумуляції забруднювача в організмі гідробіонту, проявом його негативного впливу і знищення окремих чутливих видів та їх угруповань, то можна побачити, що реакції біомоніторів характеризують більш ранні стадії забруднення та фіксують його початкові прояви у порівнянні з біоіндикаторами. В результаті можна окреслити алгоритм вибору об'єктів, які б задовольняли вимогам певного виду моніторингу (рис. 1.1).

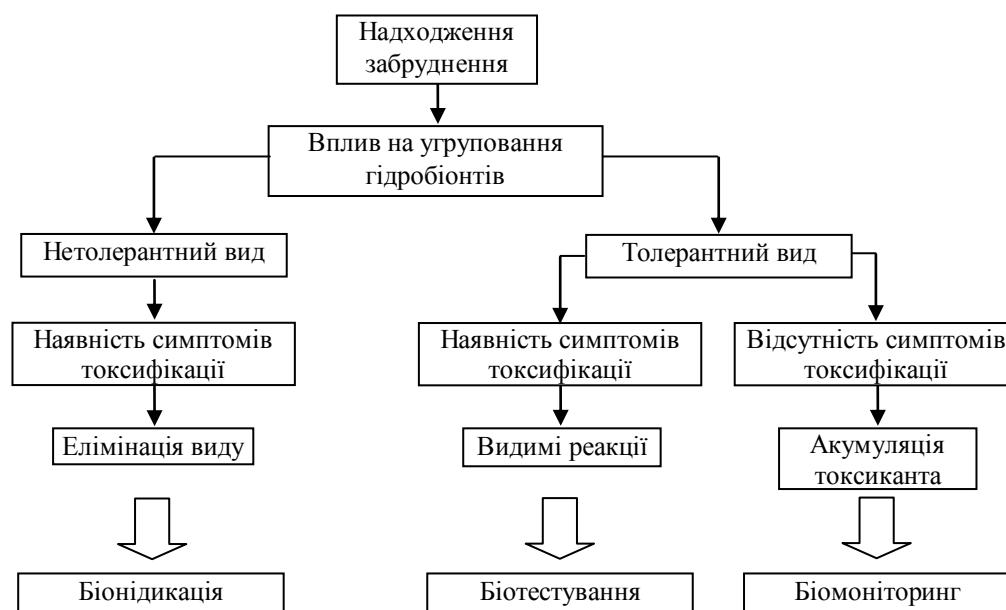


Рис. 1.1. Алгоритм вибору виду гідробіонта, для здійснення біонідикації, біотестування та біомоніторингу забруднення водних екосистем (за [245] зі змінами)

Саме здатність змінювати фізіолого-біохімічні параметри організму у відповідь на чинники навколишнього середовища використовують в методах токсикологічного біотестування, які виходять за рамки даної роботи. Іншим застосуванням організмів є дослідження забруднення середовища за параметрами накопичення хімічних речовин в їх тканинах та органах. В такому випадку як параметр, що контролюється, виступають біохімічні властивості організму-монітору. В даній роботі термін "біологічний монітор" (або "біомонітор") вживається саме в такому значенні. Таким чином, застосування терміну "біомоніторинг" є справедливим лише для методів, пов'язаних з дослідженнями організмів-моніторів [16]. Причому, зазвичай, як біомонітори використовують організми, які характеризуються значною стійкістю до різноманітних екстремальних факторів середовища – тобто вони є поганими біоіндикаторами [325].

Використання біомоніторів для оцінки забруднення водного середовища має певні переваги перед традиційними методами еколого-аналітичного моніторингу. Основними проблемами хіміко-аналітичного визначення забруднюючих агентів у водному середовищі є наступні [293]:

- 1) низькі та улітранизькі рівні концентрації більшості токсичних речовин у природних водах;
- 2) відсутність технологій визначення токсичних форм знаходження забруднювачів у водному середовищі, наявність яких проявляється через їх біологічний ефект.

Незважаючи на вдосконалення методів хімічного та фізико-хімічного аналізу компонентів середовища, більшість токсичних компонентів для кількісного визначення забруднення вимагає складних та трудомістких операцій, наявності сучасного обладнання та висококваліфікованого персоналу.

Крім того, навіть при належному забезпеченні аналітичної бази, залишаються невизначеними похибки пробовідбору та пробопідготовки. Також, репрезентативні дані еколого-аналітичного моніторингу вимагають щільної мережі пунктів контролю та регулярності проведення спостережень. Саме тому основним напрямом вдосконалення Державної системи моніторингу довкілля є вдосконалення мережі пунктів спостереження (Постанова КМУ №391, від 30.03.1998 р. [113]; Постанова КМУ №815 від 20.08.1996 р. [114]). Гідробіонти здатні накопичувати надзвичайно високі концентрації речовин навіть за умов їх дуже низького вмісту у навколишньому середовищі. Водні організми інтегрують свої параметри у часі, в результаті чого хімічний склад біомоніторів є постійною характеристикою навколишнього середовища [187].

Перевищення нормативів вмісту окремих забруднювачів у водному середовищі часто не супроводжується негативними наслідками для угруповань гідробіонтів. Зокрема, у більшості природних незабруднених водойм півночі та центральної України спостерігається перевищення ГДК<sub>вр</sub> для такого токсичного металу як Cu [68]. Проте, деградації екосистеми при цьому не відбувається, що пов'язано зі значним рівнем закомплексованості іонів цього металу. Відомі факти, коли нерозведені промислові стоки характеризувалися меншою токсичністю для гідробіонтів, ніж після змішування з чистою річковою водою [30]. Такі, з першого погляду нелогічні явища, пов'язані з тим, що безпосередній токсичний ефект здійснюють лише біологічно доступні форми токсиканту. Організми-монітори накопичують в своїх тканинах таку кількість забруднювача, яка є пропорційною вмісту його біологічно доступних форм у водному середовищі [293, 309].

Однак, незважаючи на великі переваги використання біомоніторів для прямого виміру біодоступності забруднювачів, сучасний моніторинг не може обійтися без традиційних методів їх визначення у навколишньому середовищі [293]. З іншого боку, деякі автори переоцінюють можливості біомоніторів для оцінки забруднення водних екосистем [114]. Проте, важливими недоліками застосування біомоніторів є:

- відсутність лінійної залежності між рівнями акумуляції забруднювачів та вмістом їх біологічно доступної фракції у навколишньому середовищі;
- значний вплив на рівні накопичення параметрів росту, фізіологічного стану особин, спектру живлення;
- навіть близькі види характеризуються відмінностями у накопиченні хімічних елементів та їх сполук, що вимагає для порівняльного аналізу використання лише певних видів організмів-моніторів.

Більш докладний аналіз переваг та недоліків використання біомоніторів розглянемо нижче на прикладі моллюсків, яких більшість авторів висувають на роль найкращих біомоніторів [16, 170, 323].

Водні організми давно відомі своїми виключними акумуляційними властивостями. Саме здатність акумулювати деякі елементи з водного середовища зумовила формування потужних осадових відкладів вапняків, доломітів, діатомітів. Одним з перших застосувань організмів (а саме моллюсків) як моніторів забруднення було визначення штучних ізотопів  $^{54}\text{Mn}$  та  $^{65}\text{Zn}$  з радіоактивних опадів у морських водах Атлантики [208]. В кінці 1960-х, на початку 1970-х рр. інші дослідники почали вивчати можливість використання гідробіонтів для моніторингу консервативних забруднень водних екосистем. Butler P.A. [181] запропонував національну програму США щодо використання двостулкових моллюсків для моніторингу пестицидів у водоймах. Цю програму пізніше було покладено в основу спочатку національної, а на даний момент – міжнародної "Mussel Watch Program", яка розширила спектр забруднювачів від радіонуклідів та стабільних ізотопів, до нафтопродуктів та дериватів синтетичних органічних речовин [221, 222, 290].

Саме в рамках розвитку "Mussel Watch Program" було сформульовано основні вимоги до організмів-моніторів забруднення водного середовища [181, 232] з доповненнями):

1. Здатність накопичувати забруднювачі в широкому діапазоні концентрацій без прояву токсичних ефектів.

2. Наявність кореляції між вмістом біологічно доступних забруднюючих речовин у середовищі та рівнями накопичення в тканинах організму.

3. Мала рухливість; хімічний склад його тканин повинен характеризувати параметри місця відбору.

4. Види-біомонітори повинні бути звичайними та широко поширеними у всіх водоймах (акваторіях).

5. Особини, які використовуються в аналізі, повинні характеризуватися значною тривалістю життя.

6. Організми повинні бути зручним для відбору протягом всіх сезонів року.

7. Такі гідробіонти повинні бути великим, мати великий обсяг тканин, достатній для здійснення хімічного аналізу окремих екземплярів.

Найбільша відповідність зазначеним критеріям властива для молюсків, що зумовило їх широке використання в методах біологічного моніторингу.

## **1.2. Механізми накопичення, депонування та виведення важких металів гідробіонтами**

У випадку накопичення стійких органічних забруднювачів гідробіонти виступають як пасивні акумулятори завдяки процесам фізико-хімічного перерозподілу гідрофобних речовин на межі розділу фаз ліпід/вода. В такому випадку рівень забруднення залежить від загального вмісту та розподілу ліпідів в організмі гідробіонтів [294].

Метали широко змінюють свої хімічні, фізичні та біологічні властивості в природних умовах і можуть мати декілька форм існування у водному середовищі [68]. Так метали у природних водах присутні у розчиненій, колоїдній та нерозчинній формах. Проте, зазначені форми існування металів також є гетерогенними.

До розчиненої форми відносять всі водні фракції, які проходять через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм [143]. Проте, метали у цій фракції

можуть знаходитися у вигляді гідратованих іонів, неорганічних та органічних комплексів з хелатоутворювачами, гуміновими та фульвокислотами, полісахаридами, лігнінами, пептидами, порфіринами тощо [348]. Зі збільшенням валентності металів стабільність комплексів зростає. Особливою стійкістю характеризуються хелати, широко розповсюджені у природних водах [68]. За спорідненістю до хелатоутворення важкі метали розташовуються у такій послідовності:



В результаті Hg практично не зустрічається у природних водах в іонній формі. Іони Cu складають 1-20 % від загального вмісту цього металу у воді.

Колоїдна фракція включає оксиди та гідроксиди металів з розміром частинок до 150 мкм. Основними колоїдами, які зв'язують широке коло важких металів, є міцели  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO}_2$ . В утворенні та руйнуванні таких колоїдів беруть участь мікробіологічні процеси, що за певних умов зумовлюють як депонування важких металів у донних відкладах, так і їх зворотну ремобілізацію [126].

Нерозчинна форма включає метали, адсорбовані на поверхні глинистих часток, органічного детриту, у складі клітинних оболонок водоростей тощо. Поверхня більшості частинок водних зависів характеризується негативним зарядом, що сприяє адсорбції катіонів. Значна частина катіонів локалізується у подвійному електричному шарі на поверхні частинок. Іони  $\text{Ca}^{2+}$  сприяють ущільненню подвійного електричного шару, що зменшує вихід катіонів у розчин. Це одна з причин того, що токсичність та біодоступність важких металів (зокрема Cu), зменшується при зростанні жорсткості води [207].

Зазначені властивості металів у природних водних розчинах зумовлюють те, що процеси накопичення металів водними організмами є більш комплексним феноменом. Рівень металів, який накопичують та утримують організми, залежить від виду тварин. Однак, навіть близькі види характеризуються значним різноманіттям акумуляційної здатності [202, 235]. Одним з факторів, який впливає на видоспецифічність накопичення ряду

металів, є досконалість організації процесів детоксикації [304]. В результаті, певні організми можуть регулювати процеси надходження/виведення деяких важких металів, тоді як інші до такого не здатні. В результаті в їх тканинах відбувається накопичення дуже значних рівнів концентрації металів. Проте, у таких організмів, найчастіше, одночасно спостерігається значна стійкість до токсичного впливу накопичених хімічних елементів [175, 331, 354]. Як прийнято у біогеохімії, такі організми відповідно називають "бар'єрними" та "безбар'єрними" видами [102].

### **1.2.1. Біоаккумуляція металів**

Під біоаккумуляцією розуміють процеси активного та пасивного накопичення організмами речовин із зовнішнього середовища. Біоаккумуляція відображає експозицію забруднювача у часі і являє собою баланс між процесами надходження, перерозподілу й депонування в тканинах і органах та виведення з організму. Співвідношення внеску кожного з перелічених процесів визначає акумуляційну стратегію організму [303]. Ряд авторів розуміють біоаккумуляцію вужче, лише як небажане накопичення речовин у концентраціях, що перевищують їх вміст у середовищі [254]. Водні безхребетні в природних умовах демонструють широкі межі концентрації акумульованих важких металів [306]. Якщо відношення величини концентрації металу у тканинах гідробіонту до його вмісту у середовищі  $>2$ , то такий організм називають макроконцентратором; якщо відношення  $<2$ , але  $>1$ , то такі організми відносять до мікроконцентраторів; при відношенні  $<1$  такі організми називають деконцентраторами [97, 118]. Проте, відомі випадки, коли гідробіонти, зокрема молюски, накопичують метали у 100000–1000000 разів більше, ніж вони є присутніми у водному середовищі.

### **Механізми проникнення металів до клітини**

Основними процесами, які зумовлюють надходження металів через плазматичну мембрану, є полегшена дифузія та енергетично залежний

транспорт. Полегшена дифузія металів можлива завдяки наступним процесам та явищам:

- створення позитивного градієнту концентрації металу на зовнішній поверхні плазматичної мембрани. Відомо, що мукополісахариди слизових клітин здатні адсорбувати з зовнішнього середовища іони Zn, в результаті чого на зовнішній поверхні клітини створюється підвищена концентрація цього металу, що зумовлює його швидке надходження до цитоплазми [326];

- шляхом проникнення гідрофобних органометалічних сполук (наприклад, метил-Hg, тетраетил-Pb, трибутил-Sn) [154];

- проникнення металів у складі хелатованих сполук. Наприклад, Cd у морській воді переважно міститься у вигляді комплексів  $CdCl^+$ ,  $CdCl^0$ ,  $CdCl^{3+}$ . В результаті накопичення Cd відбувається по іонних каналах, по яких відбувається проникнення  $Cl^+$ . Також проникнення Mo відбувається по аніонних шляхах акумуляції  $SO_4^{2-}$  у вигляді  $MoO_4^{2-}$ , V – як  $HVO_4^{2-}$  [293]. Крім того, комплекси складу  $CdCl^0$  є добре розчинними у ліпідах, що зумовлює їх проникнення до клітини [322].

Основними активними процесами акумуляції металів, які проходять з витратами енергії, є:

- іонні "насоси", що забезпечують проникнення іонів лужних та лужноземельних елементів проти градієнту концентрації ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ). Для цих хімічних елементів такий шлях проникнення є виключним через низьку афінність до органічних лігандів. В результаті за умови наближених іонних радіусів, можливе проникнення до організму іонів важких металів. Наприклад,  $Ca^{2+}$ -насос забезпечує проникнення Cd [363],  $Na^+$ -насос забезпечує накопичення Cu [195] та Pb [224].

- процеси ендоцитозу металовмісних суспендованих часток. Переважно відбуваються у травній системі, де поглинання металів відбувається шляхом фагоцитозу під час засвоєння їжі. Проте, зафіксована можливість піноцитозного накопичення колоїдних міцел оксидів Mn (III, IV) та Fe (III) епітеліальними клітинами зябер молюсків безпосередньо з водного середовища [216].

Останнім часом вважається, що основний внесок до акумуляції важких металів молюсками мають саме процеси пасивного транспорту, які проходять без витрат енергії, на відміну від накопичення лужних та лужноземельних металів [293, 332]. Цим пояснюється невідповідність рівнів накопичення Cu і Cd та кількості сайтів зв'язування цих металів [195]. Блокування іонних каналів епітеліальних клітин призводить лише до незначного зменшення інтенсивності накопичення Zn [351]. Проте, прісноводні молюски характеризуються дуже активними  $\text{Ca}^{2+}$ -насосами у зв'язку з необхідністю вилучати Ca за умов значного напруження іонного балансу у гіпотонічному середовищі [293]. Засвоєння важких металів у процесі травлення водних тварин у більшості випадків характеризується незначними рівнями [195, 247]. Дослідження наземних тварин показують явище накопичення важких металів в трофічних ланцюгах – біомагніфікацію, добре описану в літературі. Проте для водних організмів біомагніфікація для більшості важких металів не встановлена [293, 270]. Лише для великих хижих риб та водних ссавців зареєстровано підвищення концентрації Hg [344].

### **Органи, які відповідають за акумуляцію**

*Зябра* водних організмів являють собою основний орган акумуляції іонів з водного середовища, у тому числі і важких металів. Це пов'язано з тим, що ці органи мають велику відносну площу поверхні, яка безпосередньо контактує з навколишнім водним середовищем [225]. Апікальна частина плазматичної мембрани епітеліальних клітин містить велику кількість іонних каналів та насосів [238]. Численні слизові клітини формують слиз, який здатний зв'язувати Ca та широке коло важких металів (зокрема Zn та Cd) [362]. Таким чином створюються умови для полегшеної дифузії сполук важких металів до епітеліальних клітин. Крім того, епітеліальні клітини зябер здатні поглинати колоїдні металовмісні мікрочастинки шляхом ендоцитозу (піноцитоз), що було відмічено для Cu, Zn, Fe та Ni [268].

Підтвердженням того, що зябра є основним поглиначем важких металів, є той факт, що саме у зябрах відмічено найвищий вміст МТ [90, 320] та нерозчинних металовмісних гранул [302, 330]. Навіть відокремлені зябра молюсків здатні інтенсивно поглинати такі важкі метали як Cd [240].

**Мантия**, як і зябра, характеризується значною площею поверхні, що безпосередньо контактує з навколишнім середовищем. Мантия молюсків приймає активну участь у метаболізмі двовалентних катіонів, відповідаючи за формування органо-мінеральної черепашки. В мантиї молюсків часто присутні конкреції карбонату та фосфату Са [302]. Крім того, в лізосомах епітеліальних клітин мантиї інтенсивно накопичуються Cd, Cu, Fe, Hg та Zn [334].

**Травна система** відповідає за надходження важких металів у складі нерозчинних твердих завішених часток з води та засвоєння сполук металів з їжі [194, 351]. У різних груп молюсків різні ділянки травної системи відповідають за накопичення металів [198]. Основним органом акумуляції є травна залоза, яка являє собою численні дивертикули, які з'єднуються з просвітом кишечника за допомогою численних каналів. До складу травної залози входять два типи клітин – травні клітини та базальні клітини. Травні клітини безпосередньо засвоюють продукти травлення та здійснюють внутрішньоклітинне травлення. Базальні клітини вважаються секреторними клітинами. В травній залозі молюсків відмічено надзвичайно високий вміст деяких важких металів, зокрема Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Co [225]. Причому, важкі метали в цьому органі асоційовані з фосфатними гранулами [288], або з МТ [268]. Встановлено, що у молюсків родини Pectenidae у травній залозі сконцентровано 75-93 % загальної кількості Cd та 52-74 % – Cu [108]; у *Laternula elliptica* вміст Mn складає 31%, вміст Cu – 70 % [268]; у *Mytilus galloprovincialis* та *Tapes fillipinarum* вміст Zn складає 85-94 % від загального вмісту у організмі [273]. У прісноводних молюсків *A. cygna* у травній залозі сконцентровано 31 % Cd [234].

Крім травної залози у накопиченні деяких металів, зокрема Fe, можуть приймати епітеліальні клітини середнього кишечника. В їх цитоплазмі відмічено численні вакуолі з підвищеним вмістом металів [216].

Однак, до кінця невідомі джерела надходження важких металів до травної залози. Була висловлена думка, що травна залоза може відігравати роль органу детоксикації [353]. Металовмісні вакуолі є наслідком формування екзоцитозних гранул, і тому вони не є власне лізосомами. Також відмічено вивільнення нерозчинних фосфатних та сірковмісних гранул у просвіт дивертикулів.

### **1.2.2. Депонування та перерозподіл металів в організмі гідробіонтів**

Після надходження до клітин важкі метали можуть включатися до процесів метаболізму самої епітеліальної клітини або транспортуватися за її межі до інших органів і тканин. В результаті поглинуті сполуки металів можуть активно включатися до процесів метаболізму, і, у випадку фізіологічних концентрацій, здійснювати певні нормальні біохімічні функції. Якщо концентрація перевищує фізіологічні потреби організму, то відбувається або прояв токсичного ефекту, або активуються внутрішні процеси детоксикації.

### **Внутрішньоклітинні процеси**

Одразу після надходження до цитоплазми, метали вступають у взаємодію з численними внутрішньоклітинними лігандами, які зв'язують вільні іони металу і, таким чином, видаляють їх з цитозолу клітини. В результаті відбувається підтримання позитивного електрохімічного градієнту, що зумовлює полегшене проникнення сполук важких металів через плазматичну мембрану.

В цитоплазмі та у складі клітинних органел важкі метали можуть бути зв'язні з сульфгідрильними, гідроксильними, карбоксильними групами органічних речовин, імідазолом, деякими амінокислотами та вільними аміно- і карбоксигрупами білків. Накопичення металів значною мірою залежить від особливостей перебігу метаболітичних процесів, які відбуваються у відповідних типах клітин, тканинах та органах. Основними внутрішньоклітинними депо металів слугують МТ та інші сірковмісні білки, нерозчинні мінерально-органічні гранули.

**Металотіонеїни.** Важкі метали потенційно можуть зв'язуватися зі всіма органічними молекулами, які містять S та N. Така афінність лежить в основі їх токсичності. Проте, в цитоплазмі клітин присутні спеціальні білки, основною функцією яких є утворення комплексів з важкими металами. Металотіонеїни (МТ) – група термостабільних цитоплазматичних білків, які описані для різних систематичних груп організмів – дріжджів, тварин, водоростей та рослин. Вони характеризуються аномально високим вмістом сірки, близько 30% якої припадає на цистеїн, та повною відсутністю ароматичних амінокислот. Ці білки здатні зв'язувати *in vivo* та *in vitro* значну кількість  $d10$  металів за допомогою тіолових зв'язків цистеїну у двох доменних кластерах. Ефективність зв'язку з цистеїновими групами збільшується в ряду металів  $Zn < Cu < Cd < Ag < Hg$  [236]. Причому у тварин виявлено різні ізоформи, які відрізняються за своєю спорідненістю до різних металів [132].

Тривалий час основна функція МТ в клітині залишалася невідомою. Вважали, що МТ виконують антиоксидантну функцію, є стресовими білками (у відповідь на підвищену температуру, голодування, інфекцію), здійснюють депонування цистеїну [193]. Значний інтерес до дослідження МТ був виявлений після відкриття явища стимуляції синтезу цих білків у відповідь на вплив токсичних доз широкого кола важких металів [336]. Встановлено, що рівень вмісту МТ є пропорційним величині концентрації деяких металів у навколишньому середовищі. Завдяки цьому рівень МТ висувають на роль неспецифічного маркера забруднення середовища важкими металами [132, 193, 236].

Найбільш інтенсивне зростання концентрації МТ реєструють за дії іонів Cd [260]. Проте, пізніше було виявлено подібний вплив підвищених концентрацій інших металів, особливо виражений для Cu, Zn та Hg [132]. Встановлено, що іони Cd викликають активацію синтезу МТ в клітині. Вважають, що основним чинником індукції експресії генів, які кодують МТ, є підвищення концентрації вільних іонів Zn в клітині як результат їх витіснення з молекули МТ іншими важкими металами, зокрема Cd [236].

У природних умовах в МТ молюсків домінують асоціації Zn та Cu [132]. Вплив підвищених концентрацій Cd призводить до заміщення у молекулі МТ атомів Zn та Cu на Cd. Проте, незважаючи на дію навіть сублетальних концентрацій Cd, в молекулах МТ безхребетних тварин (молюсків, ракоподібних) завжди залишається зв'язаною деяка частка атомів Cu [236]. За дії іонів Hg та Ag відбувається повне заміщення інших атомів металу. Так іони Ag витісняють з молекули МТ атоми Cu, Zn, Cd з практичним виходом 96 %, що використовують для кількісного визначення МТ [193].

**Лізосоми.** Частина металів міститься у складі різноманітних органічних та неорганічних сполук, які зосереджені відокремлено від цитоплазми внутрішньоклітинною плазмалеомою. Такі органели відносять до лізосом. Їх наявність у клітині вважають проміжним процесом надходження сполук металів до клітини в ході ендоцитозу, або виведення металів за межі клітини в ході екзоцитозу. Підтвердженням цього є значна кількість металовмісних лізосом в клітинах травної залози молюсків та епітелії середнього кишечника [355]. В лізосомах метали можуть знаходитися у зв'язаному вигляді з сірковмісними білками або у вигляді нерозчинних конкрецій.

**Внутрішньоклітинні гранули.** Такі нерозчинні гранули знайдені у більшості клітин різних груп тварин. Особливо добре вивчені вони у молюсків. Гранули можуть переважно складатися з фосфатів, карбонатів або сульфідів. Процеси формування та функції різних типів гранул залежать від типу тканини та фізіологічного стану організму [175].

Карбонатні гранули переважно складаються з  $\text{CaCO}_3$ . Крім того до їх складу можуть входити Zn, Pb [342]. Основною функцією цих структур вважається депонування Ca, регуляція іонного балансу та рН рідин тіла [330].

Фосфатні гранули виконують функцію депонування Ca і особливо поширені у зябрах та мантиї молюсків. Крім того до їх складу можуть входити Mg, K, Mn, Fe, Zn, Cu [341].

Сульфідні гранули зв'язані з МТ і тому виконують функцію детоксикації. Можливо, в основі формування таких гранул лежать продукти перетворення та деградації МТ. Такі гранули багаті на Cd, Zn, Hg [341].

### **Транспорт металів в організмі**

Розчинні органічні сполуки металів, наприклад МТ, можуть проходити через базальну мембрану епітеліальних клітин та надходити до міжклітинної рідини. Основними шляхами транспорту металів гемолімфою є плазматичний та гемоцитарний. Такі метали як Zn та Cd у молюсків роду *Mytilus*, переважно, транспортуються плазмою гемолімфи у складі високомолекулярних білкових комплексів [214, 285]. У прісноводних молюсків *Anodonta cygnea* Cd зв'язаний з МТ-подібними білками [320]. У *Mercenaria mercenaria* Cd, Cu та Zn головним чином транспортуються гемоцитами [315].

Дихальні пігменти, які у більшості молюсків присутні у розчиненому в плазмі вигляді, також є металовмісними білками. Основними пігментами є гемоціанін, який у гемі містить Cu, та гемоглобін, який містить Fe. Проте, виділений з молюсків гемоціанін здатний зв'язувати Ba, Ca, Cd, Fe, Mn, Sr та Zn [272]. Також у плазмі ряду видів молюсків присутні спеціальні транспортні білки, наприклад, у *Ostrea edulis* до 40 % Zn зв'язано з таурином [192] або тіоальбуміном [214]. Крім того, плазма гемолімфи молюсків може містити метали у комплексах з лимонною кислотою, бікарбонатами, фосфатами [192].

Гемоцити – клітинні елементи гемолімфи молюсків, які відрізняються за походженням, морфологією та функціями. Гемоцити можуть проникати у тканини завдяки здатності до амебоїдного руху. Вони здатні поглинати розчинені сполуки металів шляхом піноцитозу або тверді частки шляхом фагоцитозу [272]. Відомо, що дія підвищеного вмісту важких металів на морських молюсків призводить до збільшення проліферації гемоцитів, що пов'язують з їх захисною та детоксикаційною функціями [362]. Важливою групою клітин гемолімфи молюсків є роґоцити (або порові клітини у *Gastropoda*) – великі клітини, які здатні до фагоцитозу. Роґоцити приймають

участь у обміні гемоціаніну та гемоглобіну, в результаті чого містять значну кількість Cu та Fe у складі ендоплазматичного ретикулуму та апарату Гольджі [155]. Також важлива роль роґоцитів у транспорті та запасанні Ca, що використовується для формування черепашки. Крім того гемоцити приймають участь у виділенні шляхом діапедезу [231, 272].

### **1.2.3. Виведення металів з організму**

Виведення металів може відбуватися кількома взаємодоповнюючими шляхами. Основними системами, які приймають участь у процесах виведення, є видільна та травна системи.

**Видільна система** двостулкових моллюсків представлена перикардiallyною залозою (Кеберів орган), яка забезпечує ультрафільтрацію плазми гемолімфи до перикардію, та нирками, що представлені каналами целомодуктів, які відкриваються у мантийну порожнину. Короткочасна дія підвищеної концентрації Cd призводить до появи металу у перикардiallyній залозі, де він знаходиться у зв'язаному вигляді з низькомолекулярними МТ-подібними білками. У подальшому нефроцити проксимальної частини ниркових каналів вилучають білкові комплекси з первинної сечі [293]. Крім того, в цитоплазмі нефроцитів формуються металовмісні нерозчинні гранули, які шляхом екзоцитозу виводяться у просвіт каналу нирок [189]. Також гранули було виявлено і в клітинах перикардiallyної залози [218].

**Травна система** приймає участь у виведенні важких металів переважно шляхом формування металовмісних гранул в епітеліальних клітинах травної залози та середнього відділу та їх вивільнення у просвіт кишечника [216, 353]. Через стінки травної системи можуть виходити деякі гемоцити з нагромадженими сполуками важких металів – діапедез [272].

**Формування черепашки** відбувається за участю складних процесів накопичення, депонування, перерозподілу хімічних елементів та їх виведення у екстрапаліальну порожнину [349]. Таким чином, можна вважати процеси формування черепашки специфічними процесами детоксикації. Основною

мінеральною речовиною черепашки є  $\text{CaCO}_3$ . Проте обов'язковими компонентами кальциту черепашок молюсків є Mg, арагониту – Sr [59]. Таким чином, присутність інших хімічних елементів в матеріалі черепашки є нормальним явищем. Тому у матеріалі черепашок прісноводних молюсків можуть нагромаджуватися високі рівні важких металів, які іноді перевищують рівні накопичення у м'яких тканинах: Cd – у 100 разів, Cu – у 6 разів, Pb – у 450 разів [222]. Метали в черепашці можуть адсорбуватися органічним матриксом з екстрацелюлярної рідини [340, 265]. Наприклад, показано, що основна частка Mn у черепашках прісноводних молюсків входить до складу конхіоліну [255, 289, 307].

Крім того, додатковими механізмами є виведення важких металів разом з секретом слизових клітин зяберного та мантийного епітелію [293, 358]. Також рогоцити здатні до діapedезу шляхом виходу через стінки кишкового епітелію у просвіт кишечника [231, 272] або у просвіт ниркових каналів [214]. Своєрідним механізмом виведення металів двостулковими молюсками є формування бісусу, який містить значну концентрацію важких металів [366].

### **1.3. Місце молюсків в системі біомоніторингу**

На даний момент накопичено величезний матеріал щодо акумуляції важких металів у тканинах прісноводних та морських молюсків. Бібліографічний пошук показує, що протягом останніх 10-ти років у провідних наукових журналах видавництва Elsevier та Springer було надруковано відповідно 3103 та 1256 статей, присвячених даній темі. Такий інтерес дослідників всього світу до цієї групи гідробіонтів пояснюється тим, що молюски найбільше відповідають раніше сформульованим критеріям [16, 170, 293, 323].:

1. У порівнянні з іншими видами гідробіонтів молюски накопичують високі рівні більшості видів забруднень, у тому числі – важкі метали. Вони характеризуються найвищими рівнями накопичення Mn, Fe, які перевищують показники вмісту цих металів в інших гідробіонтах у 10-50 разів [16]. Щодо

рівнів накопичення інших металів, то лише деякі групи дрібних ракоподібних та малоцетинкові черви демонструють вищий вміст Cu, Cd, Zn, Cr, Ni та Co [16, 97]. Проте, ці групи організмів не відповідають іншим критеріям, які повинні виконуватися для біомоніторів.

2. Для молюсків встановлена залежність між вмістом деяких металів у воді та донних відкладах та рівнями їх накопичення у м'яких тканинах та черепашках [213, 173]. Так, показана залежність вмісту Cd у тканинах молюсків від його концентрації у водному середовищі та часу експозиції [196, 243, 321]. У перламутровому шарі черепашок молюсків спостерігається кореляція вмісту Pb та Mn із вмістом цих металів у воді [173, 295]. Рівноважний стан хімічного складу тканин зі складом середовища для *Corbicula fluminea* встановлюється протягом 4-х діб [242], для *Lamellidens marginales* – за період понад 40 діб [196]. Також таку залежність встановлено для Ni [210], Zn та Cr [190]. Показано вплив хімічного складу донних відкладів на рівні накопичення важких металів [179, 190, 223, 228]. Причому, за умов зменшення ступеню біодоступності металів, зв'язок між їх концентрацією у тканинах молюсків та складом середовища порушується [28, 197, 345].

3. Молюски є малорухомими, а часто взагалі нерухомими організмами, тому їх хімічний склад характеризує особливості найближчого локального середовища. В результаті є можливість отримання матеріалу для досліджень у будь-який момент часу протягом всіх сезонів року.

4. Тривалість життя прісноводних двостулкових молюсків складає від 3-х років [81] – до 49 років [74], що дозволяє використовувати їх тканини для короткочасного моніторингу хімічного складу навколишнього середовища [179, 230], а черепашки – для ретроспективного моніторингу [242, 259].

5. Молюски є достатньо великими об'єктами, що дозволяє, з одного боку, їх простий ручний збір, а з іншого боку – наявність твердої черепашки не виключає автоматизований чи апаратний відбір проб. Незважаючи на певні складнощі щодо визначення молюсків [57, 83], окремі широко розповсюджені види молюсків не вимагають високої кваліфікації при їх видовій ідентифікації.

6. Розмір більшості молюсків, які традиційно використовують для біомоніторингу, є достатньо великими, що дозволяє здійснювати хімічний аналіз м'яких тканин та черепашки і, навіть, окремих органів та річних приростів черепашки.

### 1.3.1. Біомоніторинг морських екосистем

Найбільш розвинутою та апробованою системою моніторингу з використанням молюсків як біомоніторів є національна програма США "Mussel Watch Program", яка спрямована на моніторинг забруднення зони шельфу Північної Америки. За понад 30-ти річну історію ця програма набула загальнопланетарних масштабів і охопила практично всі прибережні райони [147, 185, 220, 222].

Для проведення контролю було обрано стаціонарні станції постійного відбору проб молюсків, які найкраще відображають типові умови району. В районі естуаріїв великих річок, а також відомих джерел забруднення станції розташовуються на відстані 20 км одна від одної. Вздовж відкритого узбережжя відстані між станціями збільшуються до 100 км. Всього у межах територіальних вод США існує 287 станцій. З 1994 року програма перейшла на дворічну схему відбору проб, коли з кожної станції відбирають зразки один раз на два роки [290].

Для проведення Mussel Watch програми обрано чотири види двостулкових молюсків – два види мідій (*M.edulis*, *M.californianus*) та два види устриць (*Crassostrea virginica*, *Ostrea sandvicensis*). Відбирають молюсків стандартного розміру: мідії – довжиною черепашки 50-80 мм; устриць *C.virginica* – 70-100 мм; устриць *O.sandvicensis* – 25-50 мм. Молюсків збирають тільки з друз, коли окремі особини кріпляться одна до одної, або з штучних полімерних субстратів. М'які тканини від черепашок не відокремлюють. Молюсків після відбору заморожують. Відбір проб проводять у зимовий період з листопада по березень.

Після доставки до лабораторії та розморожування м'які тканини 30 мідій та 20 устриць об'єднують в одну комплексну пробу. Для аналізу важких металів використовують три аліквоти однієї комплексної проби.

Забрудненням вважають статистично значиме перевищення вмісту важких металів у тканинах молюсків у порівнянні з контрольними районами. В ролі контрольних фонових районів обрано молюсків з відкритого моря [258, 337]. Проте, відомі випадки, коли вміст важких металів, зокрема Cd, був вищим у тканинах молюсків, відібраних з відкритого моря [180, 341].

### **1.3.2. Особливості біомоніторингу прісноводних екосистем**

В кінці 1960-х років відбулося кілька резонансних подій, коли хімічне забруднення прибережних морських екосистем призводило до захворювання населення та смертельних випадків отруєння. Так, тільки в районі бухти Мінамата протягом періоду 1962-1974 рр. відбулося 798 випадків отруєння при 107 смертельних [293]. Причому, хімічний склад води не показував перевищення діючих нормативів.

В результаті було впроваджено методи моніторингу з використанням організмів-концентраторів, в основному – морських двостулкових молюсків. На даний момент такі методи з використанням молюсків включено до стандартних протоколів моніторингу забруднення морських екосистем [159, 335].

Прісноводні молюски були офіційно визнані лише як один з компонентів системи сапобності і токсобності [104, 110] та тест-об'єктами при встановленні рівнів ГДК<sub>вр</sub> [86]. Хоча перші дослідження щодо використання молюсків датовані 50-ми роками [365]. Починаючи з 1980-х років збільшується активність досліджень прісноводних молюсків. Особливий сплеск публікацій з'явився у відповідь на вселення до Північної Америки азійського молюска *C. fluminea* та українських молюсків роду *Dreissena*. Накопичений на даний момент величезний обсяг інформації вимагає аналізу та узагальнення з позицій

формування науково обґрунтованих підходів щодо розробки методів біомоніторингу прісноводних екосистем та впровадження їх у практику. Як і у випадку біомоніторингу морських екосистем, у прісноводних водоймах молюсків визнано найкращими об'єктами-біомоніторами [205, 323].

До основних особливостей застосування прісноводних молюсків, у порівнянні з морськими, можна віднести [70]:

1) Незважаючи на менше видове багатство прісноводної фауни молюсків, види розподілені по водоймах вкрай нерівномірно, що відображає значне різноманіття прісноводних екосистем. Ситуацію ускладнює існування різних поглядів на систематичне положення більшості груп прісноводних молюсків.

2) Гідрологічні, гідрохімічні та гідробіологічні параметри континентальних водойм характеризуються значним варіюванням як у просторі, так і у часі. Як результат, складно обґрунтувати вибір еталонних умов існування молюсків, що унеможлиблює здійснення порівняльного аналізу хімічного складу тканин таких організмів-біомоніторів.

### **1.3.3. Основні підходи до використання молюсків у біомоніторингу**

Незважаючи на означені проблеми, прісноводні молюски знаходять все більш широке використання в дослідженнях процесів забруднення континентальних водойм. У більшості досліджень використання прісноводних молюсків базується на підходах, які застосовують для морських молюсків в рамках програми "Mussel Watch" [282].

У більшості робіт рекомендовано використовувати ціле м'яке тіло молюсків, без відокремлення окремих органів. В ряді досліджень показана можливість здійснення моніторингу за хімічним складом специфічних органів [268]. Проте, їх виокремлення призводить до втрат рідин під час препарування та забруднення зразків під час маніпуляцій [247].

Було показано можливість використання прісноводних молюсків з метою ідентифікації джерел забруднення водних екосистем. Вивчення рівнів накопичення металів молюсками вздовж течії річок та їх порівняння з рівнями

накопичення в районах, розташованих вище джерела забруднення, дозволяє кількісно оцінити вплив стоків на забруднення водотоку [167, 211]. Молюсків також успішно використовують з метою картографування забруднення водойм важкими металами [152, 167]. В районах, які підозрюються на наявність забруднення, доцільно використовувати молюсків для його підтвердження [324]. Прісноводні двостулкові молюски обмежено використовуються для ретроспективного аналізу якості середовища. Для цього запропоновано проводити аналіз хімічного складу перламутру річних приростів [265].

Моніторинг резидентних популяцій молюсків не завжди можливий через те, що в частині водойм молюски можуть бути рідкісними або взагалі відсутніми. В такому випадку розроблені методи переміщення молюсків з інших водойм, для яких є відомим хімічний склад [203]. При цьому слід враховувати, що під час переміщення гідробіонти можуть знаходитися у стані стресу, що буде впливати на їх виживання та ефективність накопичення металів [169, 179, 280].

**Попереднє очищення.** Приблизно в половині досліджень автори, після відбору молюсків з природних екосистем, проводять процедуру очищення, яка полягає у розміщенні особин у "чисту" або "відстояну" воду. Основним аргументом застосування такої процедури є намагання позбавитися від вмісту травної системи. Важкі метали, які пов'язані з неперетравленими та незасвоєними продуктами харчування, не можна вважати власне акумульованими організмом. Процес дефекації призводить до вивільнення речовин, які не встигли засвоїтися або не можуть бути засвоєними по своїй природі [247]. Таким чином, концентрація важких металів у м'яких тканинах молюсків, яка була визначена без процедури очищення, буде завищеною.

Аналіз опублікованих результатів досліджень показав, що тривалість періоду очищення кожний дослідник обирає на свій розсуд. З 28 публікацій, присвячених визначенню вмісту важких металів в молюсках (як морських, так і прісноводних), період очищення складав 24 години у 56 % робіт, 36 та 72 години було обрано у 11 % досліджень і 48 годин – у 23 %. Таким чином,

тривалість періоду очищення становила від 24 годин до 72 годин, тобто змінювалася у 3 рази. Причому, лише у 4-х публікаціях вказано, за якої температури проводили очищення (від 15<sup>0</sup>С до 23<sup>0</sup>С). Відомо, що температура є важливим фактором, що визначає інтенсивність метаболізму металів [143]. Час проходження їжі по кишечнику залежить від температури: при 15<sup>0</sup>С повна заміна вмісту кишечника у *M.edulis* відбувається за 4-5 годин; при 9<sup>0</sup>С цей процес розтягується на 14-15 годин [317].

Слід відмітити, що контроль складу "чистої" води здійснювався лише у 2-х публікаціях. Крім того, протягом періоду лабораторного утримання нормальні процеси виведення металів з організму молюсків (виведення нирками, через зябра та мантию) будуть продовжуватися. В результаті, перенесення організму в середовище з низькою концентрацією, призводить до переважання процесів виведення над процесами акумуляції. Таким чином, концентрація металів буде знижена не лише в результаті дефекації, а й внаслідок процесів виведення [170]. Виведення та детоксикація металів в організмі молюсків проходить нелінійно. На початкових етапах ці процеси проходять швидше, ніж через кілька діб [195]. Однак, різні метали характеризуються різною інтенсивністю виведення, що буде впливати на успішність процесу очищення. Відомо, що внесок вмісту кишечника у загальний вміст металів в організмі молюсків залежить від хімічного та фізичного складу донних відкладів, об'єму кишечника, ступеню його наповненості, тривалості проходження їжі. В результаті, процес очищення достовірно впливає на виведення таких теригенних металів, як Al та Si [317]. На загальну кількість накопиченого Fe припадає 46-100 % металу теригенного походження; Mn – 14-40 %; Pb – до 17 % [247].

**Одиниці виміру концентрації металів.** Вміст металів в тканинах молюсків традиційно виражають у одиницях маси металу на одиницю маси сухої речовини тканини (наприклад, мг/кг маси сухої речовини). Для цього зразки тканини висушують протягом 24-36 годин при температурі 60-95 <sup>0</sup>С [321, 347] або проводять ліофілізацію [314]. Розрахунок на величину сухої

речовини дозволяє зменшити вплив коливань ступеню обводненості тканин молюсків, що особливо характерно для наземних молюсків [97, 261]. Проте, в ряді публікацій як одиниці концентрації металу використовують розрахунок маси металу на одиницю маси сирової (

живої) тканини. Це можна пояснити, коли в роботі відбувається порівняння вмісту металів в тканинах молюсків з нормативами хімічного складу для харчових продуктів, які, зазвичай, виражені концентрацією в речовині натурального складу [186]. Проте, в деяких дослідницьких роботах за незрозумілих причин також використовують розрахунок вмісту на одиницю маси сирової тканини [53, 193]. Як результат, такі дані є неспівставними.

**Коефіцієнт накопичення.** Обсяги накопичення важких металів гідробіонтами залежать від багатьох параметрів навколишнього середовища. Значне варіювання абсолютної величини концентрації певного забруднювача в організмі-моніторі, що спричинене як внутрішніми факторами організму, так і впливом зовнішніх параметрів середовища, зумовила пошук показників, які можуть оцінити відносну значимість показників хімічного складу тканин гідробіонтів. Такими показниками у багатьох дослідженнях виступають безрозмірні коефіцієнти накопичення (аккумуляції), які розраховуються як відношення концентрації політанта в організмі до величини його концентрації у навколишньому середовищі:

$$K = \frac{C_{tissue}}{C_{envir}} \quad (1.1)$$

де  $K$  – коефіцієнт накопичення металу;  $C_{tissue}$  – концентрація металу у тканинах організму (мг/кг);  $C_{envir}$  – концентрація металу в компонентах середовища (мг/кг або мг/л).

Для характеристики акумуляційної здатності забруднювачів в тканинах організмів-моніторів при визначенні забруднення важкими металами прісноводних екосистем застосовують величину коефіцієнту накопичення. Найбільш вживаними є два показники: коефіцієнт накопичення по відношенню до води ( $K_H$ ) та коефіцієнт донної біологічної акумуляції ( $K_{ДБА}$ ). Коефіцієнт

аккумуляції з водного середовища характеризує інтенсивність вилучення металу організмом з води. При цьому вважають, що аккумуляція з навколишньої води є єдиним шляхом надходження хімічного елементу до організму гідробіонта. В результаті величина  $K_H$  може характеризувати аккумуляційну здатність певного виду лише за певних умов середовища (температура, рН, гідрохімічні умови тощо), зміна яких призведе до зміни  $K_H$  [203].

Таким чином, коректна інтерпретація біологічного значення величини  $K_H$  може бути отримана лише у лабораторному експерименті, і лише за умови виключної наявності іонної акваформи металу [199].

Застосування таких коефіцієнтів було запозичено з біогеохімії, де за допомогою зазначених коефіцієнтів характеризують аккумуляційну здатність певного виду рослин для певного хімічного елементу. Така характеристика достатньо точно характеризує особливості хімічного складу рослин і слугує для визначення здатності акумулювати підвищену кількість хімічних елементів з метою визначення топографії залягання рудних тіл [55].

Однак, у водній екотоксикології затвердилася безпідставна уява про коефіцієнти накопичення як характеристику ступеню забруднення екосистеми важкими металами та іншими поллютантами. Такі твердження, навіть, було включено до підручників [63, 118] та нормативних документів [61]. Причому зазначено, що  $K_H$  оцінює здатність забруднюючих речовин накопичуватися у тканинах гідробіонтів. Хоча, одночасно він оцінює і здатність гідробіонта накопичувати забруднювачі. Наприклад, в умовах однієї водойми, різні організми характеризуються коефіцієнтами накопичення, що відрізняються на один-два порядки [97]. В документі [61] зазначено, що критерію "екологічне лихо" відповідає коефіцієнт накопичення речовини, величина якого перевищує 100000. Надзвичайна екологічна ситуація характеризується коефіцієнтами накопичення 1000-100000. Проте, документи не визначають які саме речовини і в яких видах гідробіонтів необхідно визначати, що робить таку оцінку неможливою. Наприклад,  $K_H$  Cd тканинами *U.pictorum* в умовах незабруднених водойм становить 2200-35000. У той час, як  $K_H$  Cr становив лише 62-142 [97].

Тобто, у першому випадку накопичення Cd відповідає рівню "надзвичайна ситуація", а накопичення Cr відповідає незабрудненим водним екосистемам.

Більш глибокий аналіз процесів накопичення металів гідробіонтами показує, що зазначені коефіцієнти не можуть відображати процеси забруднення по кількох причинах:

- По-перше, якщо виходити з парадигми водної токсикології, що вміст забруднювача в організмі гідробіонта-концентратора є пропорційним його концентрації у навколишньому середовищі, то величина коефіцієнтів акумуляції повинна бути константною у широкому діапазоні концентрацій. Проте, процеси накопичення є нелінійними, і у випадку перевищення певного вітального рівня вмісту важкого металу в організмі гідробіонта відбувається гальмування процесів метаболізму, у тому числі акумуляції металу [143, 332]. Також на інтенсивність накопичення впливають механізми регуляції процесів акумуляції/виведення [359]. Це зумовлює зниження величини коефіцієнта накопичення при досягненні достатньо високих рівнів концентрації у навколишньому середовищі, тобто – за умов забруднення. Отже, у природних умовах спостерігається зворотна залежність між величиною коефіцієнта акумуляції та рівнем забруднення середовища [190, 199, 224].

- По-друге, механізми накопичення відрізняються в залежності від біологічної функції та хімічних особливостей певного металу. Есенціальні елементи зазвичай характеризуються більшою ефективністю асиміляції у порівнянні з токсичними. Для вилучення необхідних металів з водного середовища у молюсків функціонують спеціальні механізми акумуляції, які зумовлюють їх ефективне накопичення за умов низьких рівнів в середовищі. Тобто інтенсивність акумуляції, яка виражена через коефіцієнт накопичення, буде зростати при зниженні концентрації есенціальних елементів у навколишньому середовищі. У такому випадку знаходить пояснення відоме явище, вперше описане В.А.Абакумовим [2] для водних екосистем, коли на початкових стадіях забруднення відбувається збільшення інтенсивності метаболізму гідробіонтів зокрема та біоценозах взагалі.

В результаті, величина коефіцієнту накопичення буде більшою за умов низької концентрації металу у навколишньому середовищі (тобто відсутність забруднення), ніж за умов високої концентрації – явного забруднення [190, 224, 256]. Всі зазначені причини вказують на те, що  $K_H$  не можна використовувати для кількісної оцінки забруднення [199, 278].

Коефіцієнт донної біологічної акумуляції ( $K_{ДБА}$ ) традиційно використовують для характеристики процесів акумуляції забруднювачів з донних відкладів бентосними організмами-детритофагами – личинками комах [183], малощетинковими червами [158]. Для таких організмів донні відклади є саме тим навколишнім середовищем, хімічний склад якого впливає на процеси накопичення металів. Тому, величина  $K_H$  для таких гідробіонтів є непоказовою. У той же час  $K_{ДБА}$  для молюсків-фільтраторів не може кількісно описувати процеси акумуляції важких металів в організмі через відсутність зв'язку між процесами накопичення металу тканинами та його концентрацією у донних відкладах.

Проте, в багатьох вітчизняних дослідженнях, в яких розглянуто процеси накопичення металів молюсками в умовах прісноводних екосистем, одночасно наводять розрахунки величини як  $K_H$ , так і  $K_{ДБА}$  [52, 62, 129]. Однак, у більшості робіт логічна інтерпретація отриманих параметрів відсутня. Виключення становить серія монографій [96-98] в яких автори, незважаючи на величезний накопичений матеріал щодо вмісту важких металів у широкому колі видів гідробіонтів, використовують величини  $K_H$  і  $K_{ДБА}$  виключно для оцінки видової специфіки процесів акумуляції.

#### **1.4. Критерії оцінки забруднення при застосуванні організмів-біомоніторів**

Широке використання у прикладній екології методів біологічного моніторингу, спрямованих на визначення вмісту забруднювачів в тканинах організмів-моніторів, поставило проблему – яку граничну величину накопичення металів слід вважати за критерій забруднення. Тобто, як і при

традиційних методах еколого-аналітичного моніторингу, при проведенні оцінки ступеню забруднення виникає питання щодо нормування отриманих показників вмісту. У багатьох дослідженнях наявність статистично достовірного підвищення вмісту металу у тканинах гідробіонтів на окремій ділянці водойми у порівнянні з сусідніми є підставою для твердження щодо наявності “забруднення” [69, 255, 314].

В рамках "Mussel Watch Program" як фонові рівні використовують величини вмісту важких металів у тканинах молюсків з референтних, умовно чистих районів відкритого океану [206]. В результаті багаторічних досліджень було встановлено, що в таких районах Світового океану молюски *M. edulis* характеризуються близькими рівнями накопичення важких металів. Такі рівні вважаються фоновими, які становлять відповідно для Cr – 1,6 мг/кг; Cu – 7,9 мг/кг; Ni – 2,2 мг/кг; Cd – 2,0 мг/кг; Pb – 5,0 мг/кг; Zn – 130 мг/кг [185]. Проте, відомі випадки, коли вміст важких металів, зокрема Cd, був вищим у тканинах молюсків, відібраних з відкритого моря, ніж у молюсків, які мешкають на шельфі [180, 341]. Зазначені фонові рівні є неприйнятними для застосування у прісних водоймах, що пов'язано з іншим видовим складом молюсків континентальних водойм, їх значними відмінностями у біохімічних процесах регуляції обміну іонів та сполук металів та особливостями гідрохімічного складу прісних вод. Для прісноводних водойм характерні значно більші коливання рівнів рН, розчинених газів, макроелементів, біогенних речовин. З іншого боку, деякі мікроелементи (наприклад, Cr, Cd, As) у прісних водах мають вужчі діапазони коливань концентрації, у порівнянні з морськими [199].

Тому у прісноводних екосистемах застосовують порівняння хімічного складу гідробіонтів, відібраних одночасно зі задалегідь визначених “незабруднених” аналогічних ділянок (наприклад, розташованих вище за течією від передбачуваного району забруднення). В такому випадку вміст важких металів у гідробіонтах з таких районів виступає як “умовний фон”, статистично значиме перевищення якого буде вказувати на наявність додаткового надходження забруднення [97, 107, 269].

Проте, такий вибір умовно “чистих” районів часто є суб’єктивним, а на величину такого “фону” можуть здійснювати вплив різноманітні, часто невідомі, фактори (наприклад, специфічні геохімічні та гідрохімічні умови району, кліматичні відмінності порівнюваних ділянок, зміна фізіологічного стану гідробіонтів). В результаті, можуть бути випадки, коли молюски з “фонового” району характеризуються вищими рівнями накопичення металів у порівнянні з нижчими за течією [314]. Крім того, залишається невирішеним питання – яку значиму відмінність концентрації відносно “фонової” можна вважати забрудненням.

Крім того, “фонова” концентрація не може описуватися одним єдиним числом. По причині значного варіювання параметрів природних систем, а також існування часто невизначеної похибки пробовідбору та методів вимірювання величина “фону” повинна описуватися певним інтервалом значень [20]:

$$\text{"фон"} = \text{"середнє значення"} \pm \text{"міра варіювання"} \quad (1.2)$$

У такому випадку забрудненням слід вважати статистично значиме перевищення верхньої фонової межі. Нажаль, у більшості прикладних екологічних досліджень подібне застосування фонових показників як нормуючих величин не має коректного статистичного обґрунтування. Дещо краще розроблений статистичний апарат обробки даних хімічного складу в геохімії та гідрохімії [3, 55, 108]. Зокрема, згідно діючої “Методики встановлення і використання екологічних нормативів якості поверхневих вод суші та естуарій” [84] на попередньому етапі екологічної оцінки якості води необхідно оцінити середні та гранично припустимі величини природних коливань параметрів водного середовища. Проте, методику визначення таких величин у зазначеному документі не розкрито.

Основними парадигмами у геохімії є поняття “геохімічний фон” та “геохімічна аномалія”. Під поняттям “фон” найчастіше розуміють найбільш типовий, постійний, “нормальний” вміст хімічних елементів в об’єктах навколишнього середовища на певній ділянці поверхні Землі. Відповідно “аномалія” – концентровані форми знаходження хімічних елементів, значно

більш рідкісні, нетипові [137]. Частіше за все для оцінки середньої величини найбільш типових концентрацій застосовують різноманітні математичні показники: арифметичне середнє, геометричне середнє, моду та медіану.

Широко застосовувані на практиці метод розрахунку арифметичного середнього ( $\bar{X}$ ) та його стандартного відхилення ( $S$ ) у біологічних та екологічних дослідженнях, нажаль, часто не мають достатнього статистичного обґрунтування. Застосування арифметичного середнього для характеристики центральної тенденції варіаційного розподілу даних правомірне тільки за умов виконання нормального закону розподілу вибірових даних. Це пов'язано з тим, що на величину арифметичної середньої здійснюють сильний вплив окремі значення, що значно відрізняються від інших (так звані "виліти"). Нажаль, у більшості публікацій, присвячених дослідженням хімічного складу гідробіонтів, відповідні тести на виконання нормального розподілу не застосовуються. Крім того, розрахунок середнього арифметичного ускладнено у випадку значної кількості результатів, що знаходяться за межами аналітичної чутливості методу визначення вмісту металів у зразках [137, 227, 299].

Геометричне середнє широко застосовують у випадку, коли розподіл вибірових даних характеризується логнормальним законом. Широке застосування геометричного середнього та його стандартного відхилення отримало при визначенні фонових або базових концентрацій хімічних елементів у ґрунтах [166]. Тривалий час у геохімії та гідрохімії існувала гіпотеза універсальності логнормального розподілу [109, 137]. Нажаль, нерідко такий підхід без відповідної статистичної обробки застосовують і в екологічних роботах [10, 103]. Проте, як було переконливо показано численними дослідженнями, логнормальний розподіл характеризується дуже обмеженим розповсюдженням у природі [43, 188, 312].

Мода найкраще характеризує геохімічний фон. Проте, вибірова мода може сильно відрізнитися від значення моди генеральної сукупності внаслідок вільного вибору ширини інтервалу групування. Крім того, деякі вибірові варіаційні розподіли не мають моди (гіперболічні, плосковерхівкові, бімодальні).

Недоліків попередніх статистичних показників позбавлена медіана – непараметрична середня величина (середній кuartиль). Її величина мало залежить від форми розподілу даних у вибірці та наявності крайніх значень. За умови нормального розподілу значення медіани співпадає зі значенням середньої арифметичної. Медіану можна визначити навіть за наявності у вибірці до 25 % проб, вміст металу в яких є нижчим аналітичного порогу чутливості [34, 108, 137, 226].

**Підсумок:** Аналіз фахової наукової літератури показав, що моніторинг стану довкілля є основним методологічним підходом щодо визначення та контролю забруднення біосфери. Еколого-аналітичні методи визначення забруднюючих агентів у абіотичних компонентах (повітрі, воді та ґрунті) є пріоритетним напрямком моніторингу. Проте, такі підходи не дозволяють визначати безпосередній та опосередкований вплив забруднення. Існуюча концепція гранично допустимих концентрацій не може бути застосованою з метою екологічного нормування забруднення. Гідробіологічні методи моніторингу забруднення природних водних екосистем, які ґрунтуються на показниках сапробності та токсобності, на сучасному етапі свого розвитку не здатні задовольнити потреби державних та громадських суб'єктів моніторингу.

Альтернативним методологічним підходом є концепція екологічного нормування на підставі порівняння хімічного складу компонентів екосистеми з розрахунковими фоновими рівнями, характерними для непорушених екосистем. Хіміко-аналітичне визначення вмісту забруднюючих агентів в органах і тканинах специфічних видів-концентраторів або біомоніторів дозволяє аналізувати наявність в екосистемі забруднювачів у доступних для живих організмів формах.

Серед масових груп гідробіонтів, молюсків було визнано найкращими об'єктами-біомоніторами як акумуляторів важких металів. Біомоніторинг за допомогою молюсків-акумуляторів важких металів поєднує в собі переваги методів еколого-аналітичного та гідробіологічного моніторингу. Саме комплексність цього методу дозволяє вважати його найперспективнішим у здійсненні контролю за забрудненням водних екосистем. Проте застосування організмів-моніторів на даний час не має науково-методичного обґрунтування і

застосовується кожним дослідником на свій власний розсуд. Як результат, незважаючи на численні наукові дослідження з використанням організмів-моніторів, методи біомоніторингу не отримали офіційного визнання і не включені у нормативно-правові документи. Наявний на даний момент величезний обсяг інформації щодо закономірностей акумуляції цими гідробіонтами важких металів, вимагає аналізу та узагальнення з позицій формування науково обґрунтованих підходів щодо розробки методів біомоніторингу прісноводних екосистем та впровадження їх практику.

На підставі проаналізованих наукових джерел інформації можна сформулювати основні етапи щодо науково-практичного обґрунтування та впровадження використання організмів-моніторів для кількісного визначення рівнів забруднення важкими металами водних екосистем.

1. Вибір видів гідробіонтів, які відповідають вимогам, що висуваються до організмів-моніторів:

а) виконання еколого-морфологічних критеріїв – мала рухливість, поширення в межах території моніторингу, значна тривалість життя, великі розміри, легкість відбору та визначення;

б) широкий діапазон накопичення забруднювачів у тканинах, відсутність ефективних механізмів регуляції накопичення забруднювачів у тканинах;

в) високі коефіцієнти накопичення забруднювачів відносно навколишнього середовища.

2. Аналіз природної мінливості вмісту забруднювача в тканинах організму-монітору:

а) сезонна мінливість хімічного складу;

б) розмірно-вікова мінливість;

в) топографічна (географічна) мінливість рівнів накопичення забруднювачів.

3. Розрахунок фонових рівнів вмісту забруднюючих речовин в тканинах організмів моніторів:

а) вибір типових незабруднених та малозабруднених водойм;

б) вивчення розподілу вмісту забруднюючих речовин в організмах-моніторах;

в) визначення величини верхнього фонового рівня накопичення забруднювача в організмах-моніторах;

г) виявлення районів, в яких організми характеризуються аномальним хімічним складом тканин.

4. Обґрунтування та верифікація встановлених фонових рівнів накопичення забруднювачів:

а) використання модельних умов забруднення;

б) фізіолого-біохімічні показники, які підтверджують встановлені фонові рівні.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Характеристика матеріалу

##### 2.1.1. Вибір видів організмів-моніторів

У прісноводних водоймах на території України відомо понад 98 видів двостулкових, та не менше 80-ти видів черевоногих моллюсків [57, 130, 131, 140]. Не розглядаючи проблеми систематики прісноводних моллюсків, що виходить за межі даної роботи, слід відмітити неоднозначність меж між окремими видами прісноводних моллюсків. Це ускладнює використання моллюсків у методах біомоніторингу забруднення водних екосистем. Тому при виборі організмів-моніторів ми керувалися результатами досліджень [57, 83], в результаті чого було обрано 6 видів моллюсків: 3 види двостулкових (клас Bivalvia) – *Unio tumidus* (Retz.), *Anodonta anatina* L., *Dreissena bugensis* Andr. та 3 види черевоногих (клас Gastropoda) – *Viviparus viviparus* (Mull.), *Theodoxus fluviatilis* L., *Lymnaea stagnalis* L.

Аналіз наукових літературних джерел показав, що європейські дослідники найчастіше використовують представників родини Unionidae – *U.tumidus*, *U.pictorum*, *A.anatina* та *A.cugnea*. Для проведення досліджень з цього списку нами було обрано два види: *U.tumidus* та *A.anatina*. Це пов'язано з тим, що *U.tumidus* характеризується загальноєвропейським ареалом, зустрічається у річках, заплавах водоймах та озерах [57]. Він є менш реофільним порівняно з *U.pictorum*, тобто є більш витривалим до умов дефіциту кисню, що часто спостерігається в літній та зимовий період у континентальних водоймах України [57]. Вибір *A.anatina* зумовлено тим, що цей вид характеризується широким Євразійським ареалом і зустрічається у різних типах водойм. У той час як більш відомий вид *A.cugnea*, є порівняно рідкісним видом [57]. В більшості випадків дослідники, вказуючи у своїх публікаціях на *A.cugnea*, насправді мали справу з *A.anatina*.

Розповсюдження двох видів дрейсени – *Dreissena polymorpha* та *D. bugensis* зумовило їх широке використання як об'єктів моніторингу у Європі і Північній Америці. Проте, останнім часом спостерігається зниження щільності поселень молюсків *D. polymorpha* як у водоймах України, Росії [5] так і в водоймах Північної Америки [314]. На даний момент у бентосних та перифітонних поселеннях дніпровських водосховищ домінує *D. bugensis*, що зумовило її обрання як об'єкту дослідження.

Серед червононогих молюсків було обрано три види, які характеризуються чіткими видовими ознаками: з представників ряду Prosobranchia – *V. viviparus* та *T. fluviatilis*, з представників ряду Pulmonata – *L. stagnalis*. Вибір перших двох видів, які переважно зустрічаються у проточних водоймах, зумовлений тим, що, на відміну від двостулкових молюсків, ці червононогі молюски є збирачами детриту або зішкрябувачами перифітону. Тобто, їх існування пов'язане з субстратом не тільки топічними зв'язками, а й трофічними, що впливає на шляхи надходження важких металів.

Фільтраційний спосіб живлення зумовлює обширний контакт поверхні тіла двостулкових молюсків з водним середовищем. Однак, більшість видів великих прісноводних двостулкових молюсків фауни України є достатньо реофільними та оксифільними організмами, які вимагають наявності значної проточності екосистеми та збагачення води киснем [131]. Як результат, такі види як *A. anatina*, *U. tumidus* та *D. bugensis* характеризуються спорадичним поширенням у непроточних дрібних водоймах. В результаті, часто неможливо оцінити забруднення таких екосистем через відсутність в них видів-моніторів. Для біологічного моніторингу непроточних та малопроточних екосистем необхідно було підібрати інші види молюсків, які будуть відповідати критеріям, що висуваються до видів-моніторів та є звичайними мешканцями таких водойм.

Таким видом було обрано *L. stagnalis*, який характеризується широким циркумполярним ареалом, добре витримує умови евтрофікації, дефіциту кисню і тому є улюбленим об'єктом токсикологічних досліджень [260, 298, 301, 347].

Також, незважаючи на намагання виділити у межах цього виду дві симпатричні форми з видовим статусом *L.stagnalis* та *L.fragilis* [130], за морфологічними ознаками цей вид є достатньо добре ідентифікується від інших представників Lymnaeidae [83].

### 2.1.2. Методи відбору зразків компонентів водних екосистем

Молюсків на мілководдях водойм до глибини 0,7 м збирали вручну або із застосуванням легкої водолазної техніки при відборі з глибини 1-5 м на відстані до 100 м від берега. У порівняльних дослідженнях використовували молюсків стандартних розмірів:

*D.bugensis* – з довжиною черепашки 15-20 мм, масою особини – 0,40-0,65 г;

*A.anatina* – з довжиною черепашки 80-100 мм, масою особини – 65-100 г;

*U.tumidus* – з довжиною черепашки 50-90 мм, масою особини – 45-80 г;

*T.fluviatilis* – діаметром черепашки 8-10 мм, масою особини – 0,3-0,8 г;

*V.viviparus* – висотою черепашки 25-35 мм, масою особини – 3-4 г;

*L.stagnalis* – висотою черепашки 35-45 мм, масою особини – 2-4 г;

В окремих розділах досліджень використовували особин інших розмірів, про що буде вказано окремо.

Молюсків промивали проточною водою, очищали від твердих осадів зовнішню поверхню черепашки та доставляли до лабораторії протягом однієї доби або проводили розтин на місці відбору. При необхідності транспортування, молюсків розміщували у вологі бавовняні мішечки, які зберігали при температурі 5-8<sup>0</sup>С. При розтині використовували пластикові ножі або скальпелі з нержавіючої сталі. М'які тканини відділяли від черепашки та використовували безпосередньо у подальших дослідженнях або заморожували окремо для кожної особини зі збором всіх рідин (гемолімфа, екстрапаліальна рідина). Заморожені зразки зберігали при температурі -5-10<sup>0</sup>С в умовах морозильної камери побутового холодильника не більше 2-х місяців. Черепашки промивали проточною водою, ретельно очищали жорсткою щіткою

від твердих відкладів та зберігали у повітряно-сухому вигляді у паперових пакетах.

Проби води для визначення вмісту важких металів відбирали у пластикові або скляні пляшки об'ємом 1-2 літри. Воду перед відбором фільтрували на місці через паперовий фільтр (синя стрічка) або целюлозно-ацетатний фільтр (діаметр пор <0,45 мкм) з метою видалення завішених часток сестону та планктону. Проби води консервували 56 % HNO<sub>3</sub> у розрахунку 2 мл кислоти на 1 л проби [94]. Консервовані проби зберігали у лабораторії не більше 1-го місяця.

Для аналізу хімічного складу донних відкладів водойм використовували верхній шар (5 см) донних відкладів, який відбирали за допомогою скляного циліндру. Зразки донних відкладів природного гранулометричного складу висушували при температурі 95<sup>0</sup>С протягом 1-2 діб, після чого зберігали в умовах лабораторії до моменту аналізу. В ряді досліджень безпосередньо на місці проводили відокремлення мулистий фракції донних відкладів шляхом відмучування [87]. Ця процедура дозволяє відокремити тонкодисперсну гранулометричну фракцію діаметром <50 мкм.

### 2.1.3. Визначення віку молюсків

Вік двостулкових молюсків *U.tumidus* та величину річного приросту визначали за сезонними лініями зупинки росту черепашок. У зв'язку з тим, що метод визначення віку молюсків за кількістю зовнішніх дуг (кілець) на поверхні черепашок характеризується значною неточністю [50, 81], в роботі використовували підрахунок сезонних зупинок росту за внутрішніми маркерами черепашки [45, 71]. Кількість щорічних радіальних приростів черепашки та їх ширину визначали за допомогою окуляр-мікрометра на тонких шліфах тангенціальних зрізів. Зрізи виготовляли за допомогою низькошвидкісної дискової алмазної пили товщиною 1 мм (рис. 2.1). Розсічення стулок проводили під кутом до ліній наростання з метою збільшення ширини річних приростів. З однієї стулки виготовляли три зрізи, кожний з яких кріпили

на предметному склі епоксидною смолою. Два зрізи товщиною 3-4 мм використовували для відбору мікропроб з метою визначення хімічного складу окремих річних приростів черепашки. Один зріз товщиною 1 мм використовували для визначення віку та величини щорічного приросту черепашки.

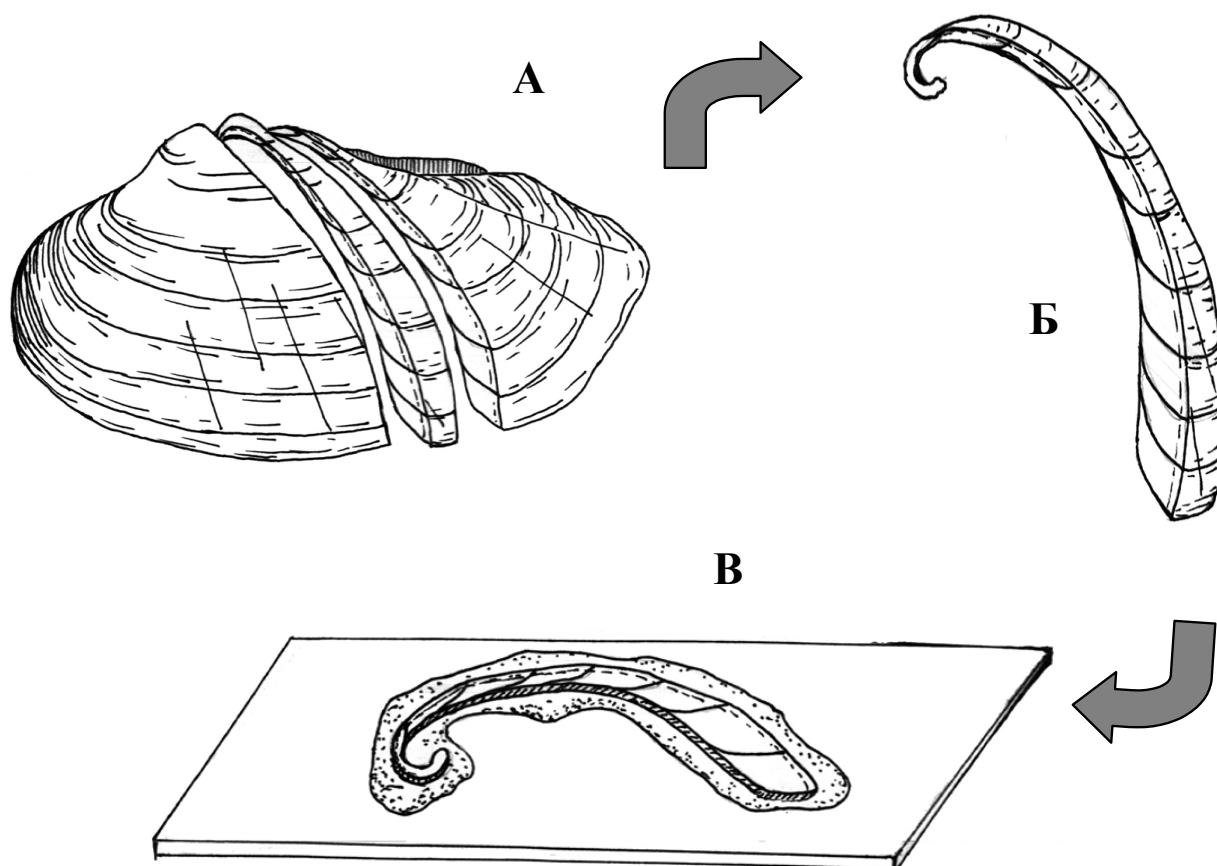


Рис. 2.1. Схема виготовлення шліфа поперечного зрізу черепашки: розсічення черепашки (А), отримання зрізу певної товщини (Б), виготовлення шліфа (В).

Полірування шліфів проводили пастою ГОІ. Після полірування шліфи піддавали диференційному забарвленню. Для цього використовували гістохімічне фарбування глікопротеїнів конхіоліну протягом 30 хвилин насиченим розчином толуїдинового синього або альціанового блакитного у 1% оцтовій кислоті відповідно методиці [283]. Профарбовані шліфи промивали та висушували. В результаті конхіоліновий періостракум та збагачені

конхіоліном лінії сезонних зупинок росту профарбовувалися у темно-фіолетовий (толуїдиновий синій) або блакитно-зелений (альціановий блакитний) кольори (рис. 2.2).

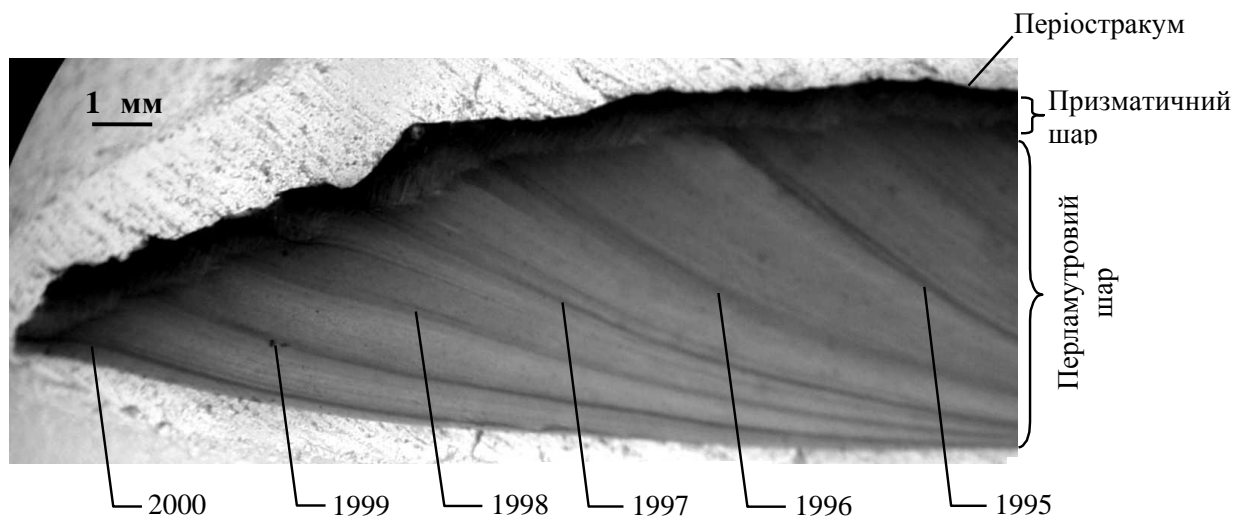


Рис. 2.2. Фрагмент забарвленого шліфа (№319, толуїдиновий синій) стулки *Unio tumidus* з лініями сезонних зупинок росту.

Крім зимових ліній зупинок росту на препаратах профарбовувалися і інші "додаткові", або "насправжні" лінії затримки росту, прояв яких не пов'язаний з сезонними змінами умов середовища. У зв'язку з тим, що зимовим зупинкам росту передують поступове зменшення темпів росту, які потім змінюються таким же поступовим їх збільшенням, вони найчастіше всього чітко відрізняються від "несправжніх" ліній. Крім того, за нашими спостереженнями такі лінії рідко бувають повними, вони часто обриваються, не отримують продовження у призматичному шарі черепашки [71].

Було проаналізовано вік 376 екз. молюсків *U.tumidus*.

## 2.2. Визначення концентрації важких металів

В дисертаційній роботі використано результати визначення хімічного складу 5320 проб м'яких тканин молюсків, з них *D.bugensis* – 782 проби; *A.anatina* – 1197 екземплярів; *U.tumidus* – 1350 особин; *U.pictorum* – 63

екземпляри; *T.fluviatilis* – 114 проби; *V.viviparus* – 154 особини; *L.stagnalis* – 1660 особин. Крім того проведено аналіз 1126 черепашок молюсків *D.bugensis*, *U.tumidus*, *A.anatina*.

Також визначено хімічний склад 634 проб донних відкладів та 1225 проб води. Всього проведено 32560 аналізів вмісту дев'яти важких металів.

### 2.2.1. Пробопідготовка

**М'які тканини.** М'які тканини молюсків висушували до постійної повітряно-сухої маси при температурі 95°C. Зразки зважували на аналітичних лабораторних вагах ВЛА-200 з точністю до 0,1 мг. Висушений матеріал заливали 56 % HNO<sub>3</sub>, отриманої після перегонки кислоти кваліфікації "хч" у скляному апараті. Кількість потрібної кислоти брали з розрахунку 2 мл кислоти на 1 г сухого матеріалу. Проби витримували протягом доби, після чого нагрівали на піщаній бані з додаванням кількох крапель 35-50 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (хч) згідно методики [85]. Нагрівання проводили до припинення виділення NO<sub>2</sub> та отримання безкольорового або світло-жовтого розчину. Для зменшення впливу матричного ефекту отриманий розчин розводили бідистильованою водою для отримання розчину у співвідношенні 1 г сухого зразка тканин на 10 мл розчину проби.

**Черепашки.** Черепашки, які зберігалися у лабораторії, ретельно відмивали мильною водою з жорсткою пластиковою щіткою та промивали дистильованою водою. Висушували при 95°C, подрібнювали у фарфоровій ступці. Наважку 1 г зважували з точністю до 0,1 мг та розчиняли у 5 мл перегнаної 56 % HNO<sub>3</sub> при додаванні 2 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Після упарювання до 2 мл проби розбавляли бідистильованою водою до 10 мл.

Для з'ясування впливу поверхневих відкладів на накопичення важких металів у черепашках молюсків проводили видалення періостракуму. Звичайне механічне відчищення поверхневих відкладів не завжди призводить до їх повного видалення, особливо у випадку значної поверхневої корозії зовнішнього шару [173]. Більшість дослідників проводять видалення

періостракуму за допомогою обробки 50 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  [209] або сильних лугів [274]. Ми застосовували обробку черепашок 20 % розчином  $\text{NaOH}$  (хч), через те, що концентрований перекис водню розчиняє карбонат кальцію черепашок і призводить до руйнування тонких черепашок дрейсени. Обробка лугом протягом доби призводила до повного видалення періостракуму при наступному промиванні проточною водою. Після цього черепашки витримували у кількох змінах дистильованої води до зникнення лужної реакції розчину.

Окремо проводили аналіз хімічного складу конхіолінового матриксу черепашок. Для виділення конхіоліну періостракуму та матриксу стулки обережно розчиняли у 10 %  $\text{HCl}$  (хч). Використання слабкого розчину кислоти забезпечує м'яке видалення карбонатів без руйнування органічного матриксу [40]. Після повного розчинення карбонатної частини розчин фільтрували через попередньо зважений паперовий фільтр "червона стрічка". Відфільтрований осад на фільтрувальному папері ретельно промивали дистильованою водою та висушували при  $95^\circ\text{C}$ . Масу органічної частки розчинених черепашок знаходили шляхом віднімання маси порожнього фільтру від маси висушеного фільтру з осадом. Проби черепашок та фільтри з видаленим органічним матриксом розчиняли при нагріванні у 5 мл 56 %  $\text{HNO}_3$  (хч) з додаванням 2 мл 50 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для визначення вмісту хімічних елементів у річних шарах черепашок було застосовано метод відбору серій мікропроб перламутрового шару поперечних зрізів черепашки за допомогою конусоподібного твердосплавного стоматологічного бору діаметром 0,5 мм [45, 364]. В результаті висвердлювання отримували кратери діаметром 1,0-1,5 мм. Після відбору проб проводили картування розташування окремих місць відбору по відношенню до верхівки черепашки шляхом вимірювання відстані за допомогою окуляр-мікрометра оптичного мікроскопу. В результаті на окремий річний приріст приходилося від однієї, до одинадцяти мікропроб.

Подрібнений матеріал окремої проби зважували на аналітичних вагах з точністю до 1 мкг. Маса матеріалу окремої мікропроби складала 100 – 300 мкг.

Відібраний матеріал розчиняли у 5 мл 1 н перегнаної  $\text{HNO}_3$ . Було проаналізовано хімічний склад 612 проб 34 особин *U.tumidus*.

**Вода.** Проби води концентрували шляхом випарювання 1 л до 10 мл [88, 94]. Випарювання проводили на піщаній бані без доведення до кипіння з додаванням 1 мл 4 н перегнаної  $\text{HNO}_3$  на 1 л проби. Визначення Mn та Fe у більшості випадків проводили без попереднього концентрування.

**Донні відклади.** Для визначення вмісту важких металів у донних відкладах використовували екстракцію 1 М  $\text{HNO}_3$  протягом доби на шутері відповідно стандартній методиці [112]. Показано, що така обробка найбільш адекватно відображає техногенне забруднення донних відкладів важкими металами [361]. Вміст органічної речовини у донних відкладах визначали шляхом визначення втрат маси при прожарюванні зразка при  $600^\circ\text{C}$  відповідно методу Густавсона [112]. Вміст органічної речовини виражали у відсотках від загальної маси зразка донних відкладів.

### 2.2.2. Особливості аналітичного визначення концентрації металів

Визначення концентрації важких металів проводили на базі Лабораторії фізико-хімічних методів досліджень кафедри біохімії біологічного факультету за допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометру С115-М1 (SELMI, Україна). Аналіз здійснювали шляхом безпосереднього введення рідкої проби у полум'я ацетилен-повітря. Для компенсації неселективного поглинання полум'я використовували дейтерієвий коректор фону [38, 85]. Реєстрацію аналітичних показників проводили за допомогою комп'ютерно-аналітичного комплексу КАС-101.

Було визначено концентрацію 9-ти важких металів: Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pb. Також аналізували розподіл вмісту Ca у річних приростах черепашок.

Концентрацію важких металів у твердих зразках (тканини, черепашки, донні відклади) виражали у мг/кг маси сухої речовини. Концентрацію металів у воді виражали у мг/л або мкг/л.

### 2.3. Характеристика районів проведення досліджень

Дослідженнями була охоплена вся територія України. Двостулкових молюсків *D.bugensis*, *A.anatina*, *U.tumidus* та черевоногих молюсків *T.fluviatilis* та *V.viviparus* відбирали з українських ділянок р. Дніпро, р. Південний Буг та р. Десна (рис. 2.3-2.5).

Крім того, було проаналізовано ці види молюсків з невеликих річок Центральної частини України: верхньої та середньої течії р. Рось, кількох станцій з р. Остер, р. Удай, р. Шостки, р. Сейм, р. Сула, р. Самара, р. Вовча, р. Кам'янка. Проаналізовано молюски з 47-ми районів (додаток А, табл. А.1).

З однієї станції на глибині 1,5–4,0 м відбирали 4–6 окремих вибірок дрейсени та 4–16 екземплярів перлівниць кожного виду. З метою нівелювання впливу розмірно-вікових особливостей накопичення важких металів у дослідженні використовували особин стандартизованих розмірів: *D.bugensis* з довжиною черепашки 15–20 мм, *A. anatina* – 80–100 мм, *U. tumidus* – 70–90 мм.

Концентрацію важких металів у м'яких тканинах молюсків *D.bugensis* та *T.fluviatilis* визначали в об'єднаних пробах по 15–30 особин; у м'яких тканинах перлівнищевих – у кожному екземплярі окремо.

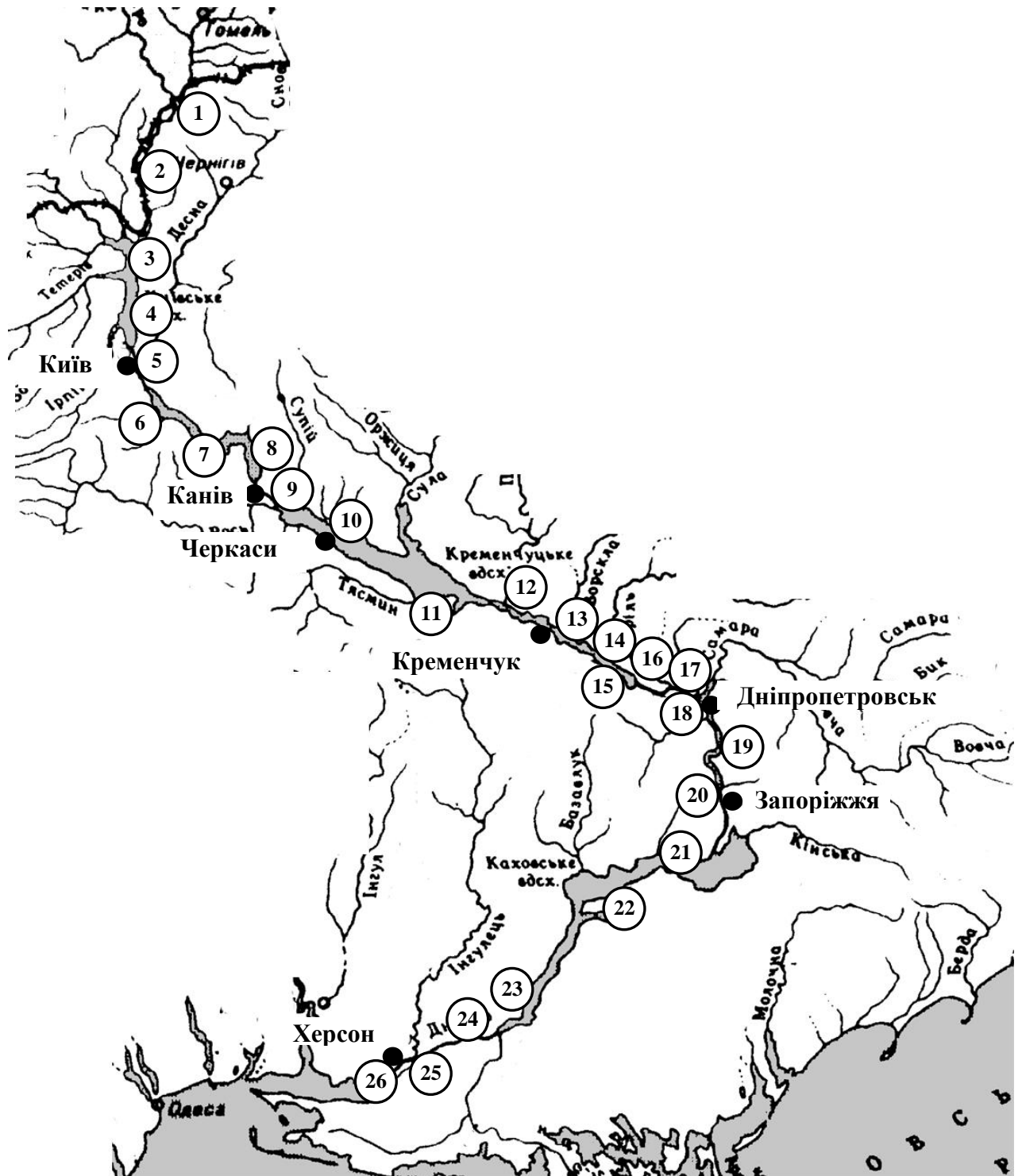


Рис. 2.3. Схема розташування районів відбору проб вздовж течії р.

Дніпро

1 – нижче м. Лоїв; 2 – вище с. Неданчичи; 3 – Київське в-ще, с. Ровжи; 4 – Київська ГЕС, верхній б'єф; 5 – Київська ГЕС, нижній б'єф; 6 – Канівське в-ще, м. Українка; 7 – Канівське в-ще, с. Ржищів; 8 – Канівська ГЕС, верхній б'єф; 9 – Канівська ГЕС, нижній б'єф; 10 – Кременчуцьке в-ще, вище м. Черкаси, 11 – Кременчуцьке в-ще, с. Адамівка, 12 – Кременчуцька ГЕС, верхній б'єф; 13 – вище м. Кременчук; 14 – Дніпродзержинське в-ще; с. Куцеволівка; 15 – Дніпродзержинське в-ще, с. Домоткань; 16 – Дніпродзержинська ГЕС, верхній б'єф; 17 – Дніпродзержинська ГЕС, нижній б'єф; 18 – Дніпровське в-ще, вище м. Дніпропетровськ; 19 – Дніпровське в-ще, с. Башмачка; 20 – Дніпровська ГЕС, верхній б'єф; 21 – Дніпровська ГЕС, нижній б'єф; 22 – Каховське в-ще, м. Кам'янка-Дніпровська; 23 – Каховська ГЕС, верхній б'єф; 24 – Каховська ГЕС, нижній б'єф; 25 – вище м. Херсон, 26 – Дніпровський лиман, с. Стара Збур'івка.

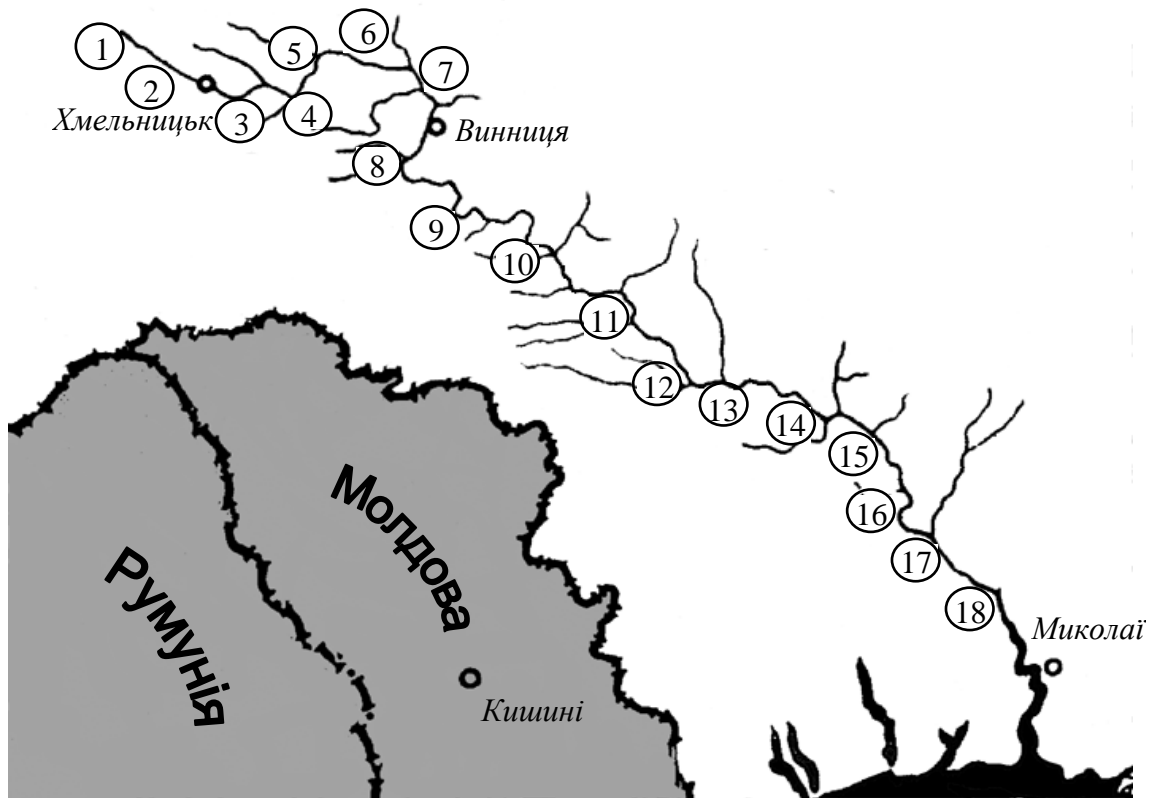


Рис. 2.4. Розташування районів відбору проб вздовж течії р. Південний Буг

1 – с. Купель; 2 – с. Гузевиця (вище м. Хмельницький); 3 – вище м. Меджибіж; 4 – вище м. Летичів; 5 – вище смт Новоконстантинів; 6 – с. Лелітка (вище м. Хмільник); 7 – с. Гушинці (вище м. Винниця); 8 – вище м. Тиврів; 9 – вище м. Брацлав; 10 – вище м. Ладижин; 11 – с. Ставки (вище м. Гайворон); 12 – вище смт Завальє; 13 – с. Дубіново; 14 – с. Чаусово (вище м. Первомайск); 15 – с. Панкратово (вище м. Південноукраїнск); 16 – с. Бугське (вище м. Вознесенськ); 17 – вище м. Нова Одеса; 18 – с. Гур'ївка (вище м. Миколаїв)

## Російська Федерація

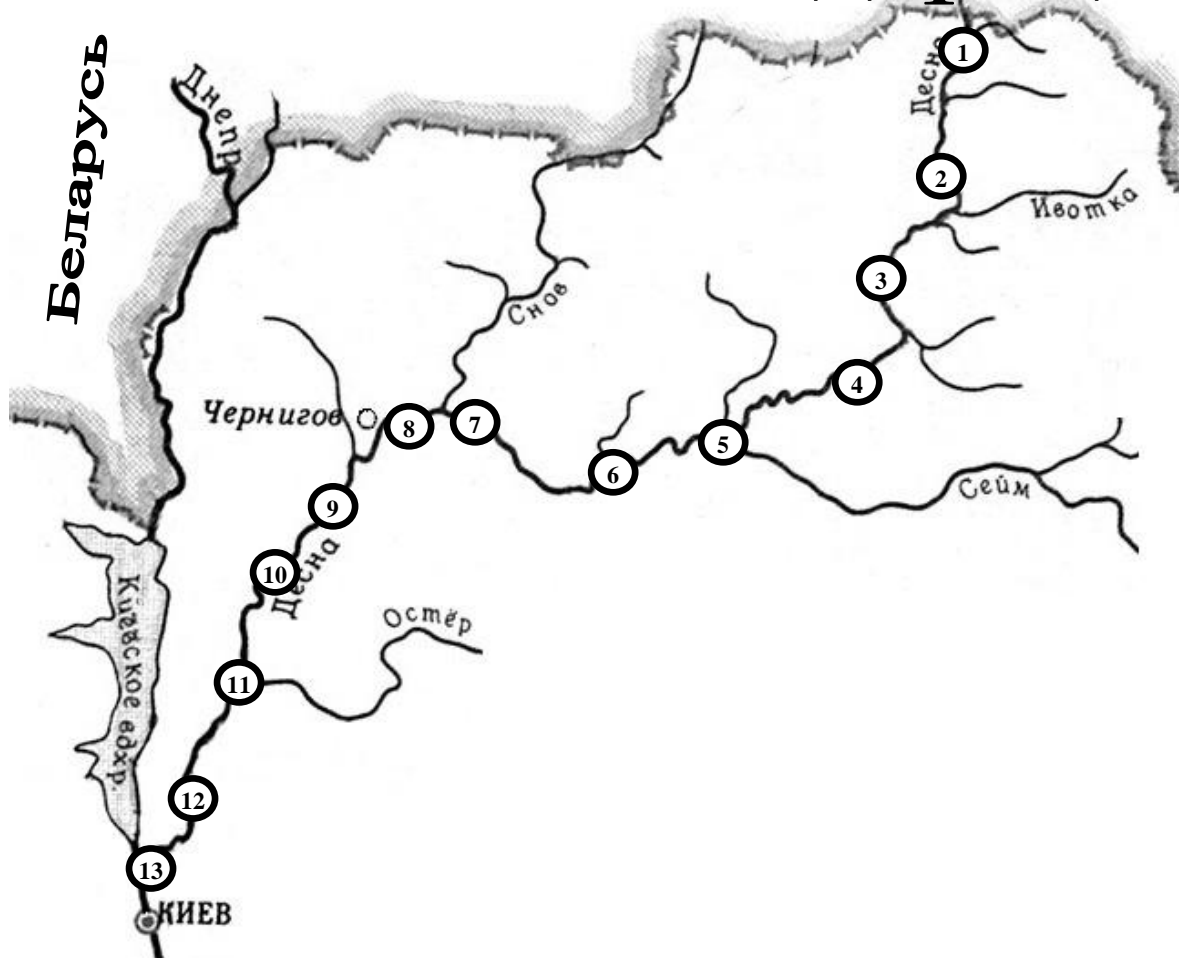


Рис. 2.5. Розташування станцій відбору проб в межах української ділянки р.Десна

1 – с. Камінь;; 2 – с.Домотканов (вище м.Новгород-Сіверський); 3 – с.Свердловка; 4 – с. Придеснянське (м Короп); 5 – с. Сосниця; 6 – с.Максаки (район пгт Макошино); 7 – с.Локнисте (район с. Березна); 8 – с.Бобровиця (вище м. Чернігів); 9 – с. Шестовиця; 10 – с.Надинівка; 11 – г.Остер; 12 – с.Летки; 13 – Деснянський водозабір м.Києва.

Для визначення фонових рівнів вмісту важких металів в організмі *L.stagnalis* було обстежено 201-ну водойму, які розташовані у всіх фізико-географічних зонах України (додаток А, табл. А.2). Матеріал збирали протягом 2005-2009 рр. До числа проаналізованих водойм було включено 134 стави, 41 дрібна річка, 12 озер, 7 каналів, 6 дрібних водосховищ. Для проведення

дослідження було обрано водойми без явних ознак забруднення, з відсутністю організованих випусків стічних вод, по можливості віддалених від промислових підприємств. Для визначення наявності забруднення, стоків підприємств, ступеня господарського використання використовували експертну оцінку за допомогою опитування місцевого населення.

#### **2.4. Визначення концентрації металотіонеїнів (МТ) в травній залозі**

##### ***L.stagnalis***

Вміст МТ визначали методом заміщення іонами  $Ag^+$  за [327] у модифікації [260, 261]. Метод ґрунтується на заміщенні атомів металів, хелатованих у молекулі МТ, на атоми  $Ag$ . Зразок тканини травної залози молюска масою 400 мг гомогенізували у 0,4 мл тріс- $HCl$  буферу (0,1 М, рН 8,5). Гомогенат нагрівали на водяній бані протягом 3-х хвилин, охолоджували та центрифугували в атмосфері азоту при  $5^{\circ}C$  протягом 20 хв. при 8000 г. До 0,2 мл супернатанту додавали 0,2 мл розчину 20 мг/л  $AgNO_3$  у тріс- $HCl$  буфері та інкубували при  $20^{\circ}C$  протягом 10 хв. Після цього вносили 0,1 мл 2% розчину бичачого гемоглобіну для зв'язування надлишку іонів  $Ag$ , нагрівали на водяній бані протягом 3-х хвилин, охолоджували та центрифугували 5 хв. при 4000 г для осадження денатурованого гемоглобіну. Розчин гемоглобіну вносили тричі. В кінці супернатант центрифугували протягом 30 хв. при 8000 г. До розчину додавали 0,5 мл 56% перегнаної  $HNO_3$  (хч), вимірювали кінцевий об'єм та визначали концентрацію  $Ag$  за допомогою атомно-адсорбційного спектрофотометру. Вміст  $Ag$  у супернатанті відповідав кількості зв'язаного металу молекулами МТ. Для калібрування використовували розчин МТ з нирки коня (Sigma, USA). Концентрацію МТ виражали у мкг/г маси сирої тканини.

#### **2.5. Статистична обробка результатів**

**Визначення середніх величин.** Нормальність розподілу значень концентрації важких металів у вибірках аналізували за допомогою тесту Шапіро-Уїлка як найбільш чутливого [115, 191, 227]. Якщо розподіл значень у вибірках був близьким до нормального, то довірчий інтервал записували як  $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ , де  $\bar{X}$  – середнє арифметичне,  $t$  – коефіцієнт Ст'юдента для рівня значимості  $p < 0,05$ ;  $S_{\bar{X}}$  – стандартне відхилення середнього арифметичного. Якщо розподіл концентрацій значимо відрізнявся від нормального, то для характеристики середньої концентрації використовували величину медіани  $Me$ , як міру варіабельності якої використовували величину медіанного стандартного відхилення [149]:

$$SD_{Me} = 1,48 \times Me(|X_1 - Me|, |X_2 - Me|, \dots, |X_n - Me|), \quad (2.1)$$

де величина у правій частині є медіаною абсолютних різниць кожної величини варіаційного ряду і значення медіани ряду.

Для визначення статистичної значимості відмінності окремих вибірових значень вмісту важких металів використовували непараметричний Mann-Whitney  $U$ -тест з рівнем значимості  $p < 0,05$  [191, 226, 227].

**Кореляційний аналіз.** Якщо виконувалися умови нормального вибірового розподілу, для визначення сили зв'язку між окремими параметрами застосовували коефіцієнт лінійної кореляції Пірсона  $r_p$  [117]. За умов відсутності нормального розподілу використовували непараметричний коефіцієнт кореляції Спірмена  $r_s$  [134, 149].

**Дисперсійний аналіз.** Для визначення статистичної значимості впливу певного фактору та оцінки їх комбінованого впливу застосовували метод одного та двофакторного дисперсійного аналізу. Крім того, дисперсійний аналіз використовували для кількісної оцінки відносного впливу окремих факторів навколишнього середовища на мінливість рівнів накопичення важких металів, який визначали за відношенням значень вибірових середніх квадратів [135].

**Визначення фонових концентрацій.** Для виявлення аномальних значень вмісту металів оцінювали значимість відмінностей окремих вибірових величин зі всією генеральною сукупністю значень концентрації, отриманих на

всіх експериментальних ділянках. В такому випадку виходили з припущення, що всі досліджувані ділянки відображають умовний фоновий рівень вмісту важких металів у тканинах молюсків певного району, бо всі станції відбору проб були розташовані на достатньому віддаленні від явних джерел антропогенного забруднення.

У зв'язку з тим, що величина фонового рівня накопичення важких металів у об'єктах навколишнього середовища є умовною статистичною величиною [20, 41], вона характеризується певним діапазоном статистично визначених природних коливань:

$$X_{\min/\max} = \bar{X} \pm X_v, \quad (2.2)$$

де  $X_{\min/\max}$  – величина крайніх коливань природної фонові концентрації;  $\bar{X}$  – середня фонові концентрація;  $X_v$  – статистично обґрунтовані граничні межі коливань фонові концентрації.

У вітчизняних геохімічних та екологічних роботах найчастіше за величину середнього фонового рівня вмісту металів у об'єктах навколишнього середовища приймають значення арифметичного середнього за умови нормального розподілу концентрацій у вибірках, або середнє геометричне – при логнормальному розподілі значень концентрації [3, 48, 55]. Відповідно формула (2.2) буде приймати вигляд:

$$X_{\min/\max} = \bar{X} \pm 2S_x \quad (2.3)$$

для нормального розподілу та

$$X_{\min/\max} = X_{\log} \pm 2S_{\log} \quad (2.4)$$

для логнормального розподілу.

У даному випадку для нормального розподілу:  $\bar{X}$  – арифметичне середнє сукупності концентрацій всіх проб на досліджуваній ділянці;  $S_x$  – його стандартне відхилення. Для логнормального розподілу:  $X_{\log}$  – геометричне середнє всієї сукупності концентрацій на досліджуваній ділянці;  $S_{\log}$  – антилогарифм стандартного відхилення логтрансформованих значень.

За відсутності нормального розподілу як середню фонові концентрацію рекомендують застосовувати величину непараметричного середнього – медіани [34, 55, 92, 188]. Для характеристики меж коливань медіани фонові концентрацій використовували метод розрахунку абсолютного відхилення медіани [311]:

$$X_{\min/\max} = Me_x \pm 2 MAD, \quad MAD = Me(|X_i - Me_x|) \quad (2.5)$$

де  $Me_x$  – значення медіани сукупності значень  $X_i$ ;  $Me$  – медіана різниці  $i$ -того значення  $X_i$  та медіани сукупності значень  $Me_x$ .

Для кількісної оцінки забруднення окремих водойм або районів русла ріки порівнювали вміст металу в молюсках з окремої станції зі значенням верхнього фонового рівня. Як критерій чутливості використовували коефіцієнт концентрації хімічної речовини [24, 105]:

$K_c = X_i / (\bar{X} + 2S_x)$  – для концентрації, вираженої арифметичним середнім;

$K_c = X_{i\log} / (X_{\log} + 2S_{\log})$  – для концентрації, вираженої геометричним середнім;

$K_c = Me_i / (Me_x + 2MAD)$  – для концентрації, вираженої медіаною.

В даному випадку  $K_c$  – коефіцієнт концентрації металу;  $X_i$  – середнє арифметичне концентрації металу в окремій  $i$ -тій вибірці;  $X_{i\log}$  – середнє геометричне концентрації металу в окремій  $i$ -тій вибірці;  $Me_i$  – медіана концентрації металу в окремій  $i$ -тій вибірці.

Якщо величина  $K_c$  (відношення значення концентрації металу, що є характерним для тканин молюсків з окремої вибірки, до величини верхнього фонового рівня) складала  $\geq 1$ , то таку концентрацію вважали аномально підвищеною. Якщо величина  $K_c$  складала  $< 1$ , то концентрацію металу в молюсках з такого району вважали такою, що знаходиться у межах коливань фону.

**Оцінка контрастності накопичення.** Для кількісної оцінки індикаторних властивостей організмів-біомоніторів, їх роздільної здатності щодо виявлення забруднення використовували показник контрастності геохімічних аномалій [146]:

$$K_k = \frac{X_{\max} - X_{\text{контр}}}{\sigma}, \quad (2.6)$$

де  $K_k$  – показник контрастності;  $X_{\max}$  – максимальна концентрація металу у забрудненому районі;  $X_{\text{контр}}$  – концентрація металу в контрольному районі;  $\sigma$  – стандартне відхилення концентрації металу в межах дослідженої території. Якщо показник  $K_k > 3$  – аномалія вважається контрастною; якщо  $K_k \leq 3$  – аномалія слабоконтрастна. Таким чином, при величній показника  $K_k$ , що перевищує 3, роздільну здатність акумуляційної активності біомоніторів щодо виявлення забруднення можна вважати високою.

**Картографічні методи візуалізації даних.** Для візуалізації розподілу вмісту важких металів у тканинах молюсків та їх концентрації у абіотичних

компонентах водних екосистем було застосовано цифрові карти, представлені у додатках В-Г. Картографічні матеріали було побудовано засобами ArcGIS 8 з використанням візуалізації у вигляді градієнтної заливки (функція "Graduated symbols"). Вхідна база даних була сформована у вигляді електронних таблиць програми MS Excel2000. Картографічною основою слугував цифровий атлас України (<http://www.uazone.net/atlas/>).

### РОЗДІЛ 3

## ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МОЛЮСКАМИ В УМОВАХ ПРІСНИХ ВОДОЙМ УКРАЇНИ

Основною парадигмою водної токсикології та біогеохімії є твердження про відповідність хімічного складу організму до складу його довкілля. Саме на цьому базуються методи екологічного моніторингу із застосуванням організмів-концентраторів забруднювачів та біогеохімічні методи пошуку корисних копалин. Однак, навіть у контрольованих умовах лабораторних експериментів, спостерігається виражена мінливість рівнів накопичення токсикантів, відсутність лінійної залежності їх рівнів накопичення в організмі від концентрації у навколишньому середовищі. Як результат, показники вмісту важких металів у складі тканин організмів концентраторів можуть відображати процеси, які безпосередньо не пов'язані зі змінами хімічного складу навколишнього середовища.

Відмічена мінливість показників вмісту важких металів відображає складність процесів накопичення, перетворення та виведення їх сполук в організмі тварин. Крім того, на процеси накопичення важких металів гідробіонтами мають вплив як екзогенні екологічні фактори довкілля, так і ендогенні властивості самого організму. Їх комплексна взаємодія зумовлює наявність вираженої мінливості величин накопичення важких металів навіть за умови постійності хімічного складу середовища існування організму. Різні види гідробіонтів будуть характеризуватися відмінностями у чутливості до впливу того чи іншого фактору, що визначатиме їх цінність як організмів-акумуляторів для екологічного моніторингу забруднення довкілля.

Застосування показників вмісту важких металів в організмі молюсків-акумуляторів з метою їх використання як критеріїв нормування забруднення водних екосистем, вимагає визначення впливу окремих екологічних факторів, оцінки їх відносного внеску до загальної мінливості вмісту важких металів в організмі молюсків-акумуляторів. Диференціація таких факторів на значущі та

незначущі дозволить відокремити причини, що мають вплив на хімічний склад тканин молюсків, проте не пов'язані із забрудненням середовища. При цьому різні види молюсків будуть характеризуватися

### **3.1. Мінливість рівнів накопичення важких металів у м'яких тканинах молюсків в умовах прісних водойм України**

Для порівняння з наявними в науковій літературі даними, які переважно представлені крайніми значеннями діапазону коливань концентрації важких металів у тканинах молюсків, було проведено аналіз середніх величин та граничних меж коливань вмісту важких металів у тканинах молюсків з водойм України.

**Кадмій (Cd).** Концентрація Cd у тканинах *D.bugensis* з водойм Євразії та Північної Америки за даними різних авторів показала значну мінливість (додаток, Б, табл. Б.1). Найнижчий вміст металу був характерний для незабруднених водойм СРСР [97] і становив 0,2 мг/кг. Найвищий вміст було відмічено у дрібних забруднених річках Фландрії (Бельгія), величина якого сягала 61 мг/кг [169]. Тобто розбіжність величин становила 300 разів. У незабруднених водоймах рівні накопичення Cd становили 0,5-1,5 мг/кг (розбіжність складала 3 рази). У водоймах з явними ознаками забруднення вміст металу коливався у діапазоні 6,5-61,0 мг/кг, що відповідало відмінностям майже у 10 разів. Великі водотоки України характеризувалися надзвичайно високими коливаннями концентрації Cd у *D.polymorpha*, які змінювалися у 460 разів (від 0,01 мг/кг до 4,6 мг/кг). Проте, верхня межа рівня накопичення даного металу була значно нижчою, ніж наведена в літературі. Так, дрейсена з забруднених ділянок Північно-Американських річок Ніагара та Св.Лаврентія накопичувала відповідно 6,5 та 7,4 мг/кг Cd.

Концентрація Cd у тканинах *A.anatina* показала значно менші межі коливань, які змінювалися у 28 разів і становили 0,17-4,70 мг/кг. Молюски з незабруднених водойм характеризувалися вмістом металу у межах 0,23-1,50 мг/кг. Результати наших досліджень вмісту металів у тканинах молюсків з

водойм України показують добру узгодженість отриманих величин з наведеними іншими авторами, які відповідали діапазону 0,01-4,60 мг/кг.

Відмінності між мінімальним та максимальним вмістом Cd у тканинах *U.tumidus* за літературними даними склали 17 разів (0,3–5,1 мг/кг). У незабруднених водоймах за результатами досліджень [62, 97] рівні накопичення становили 0,32-1,80 мг/кг. Встановлені нами коливання концентрації відповідають діапазону 0,01-3,00 мг/кг, що відповідає відмінностям у 300 разів, проте, максимальні рівні не досягають верхньої межі, зафіксованої іншими авторами.

Ставоктики *L.stagnalis* показали рівні накопичення Cd, подібні іншим видам молюсків, і відповідно становили від 0,08 мг/кг до 3,0 мг/кг. У незабруднених екосистемах вміст металу складав 0,14-0,20 мг/кг. Проте, у роботі [97] для незабруднених водойм вказана характерна концентрація, яка дорівнює 1,5 мг/кг, що є занадто високою. Так, в умовах надходження комунально-побутових стічних вод м.Відень до р.Дунаю максимальна концентрація Cd спостерігається на рівні 1,24 мг/кг.

Рівні накопичення Cd молюсками *V.viviparus* характеризувалися вужчим діапазоном порівнянно з попередньо проаналізованими видами і становили 0,1-1,2 мг/кг. Отримані нами результати цілком відповідають наведеному діапазону і складають 0,3-1,1 мг/кг. За даними [97] незабруднені водойми характеризуються наявністю молюсків із вмістом металів у діапазоні 0,2-1,2 мг/кг. При цьому очевидне забруднення стічними водами р.Дунай призвело до підвищення концентрації Cd лише до 0,2 мг/кг.

Високими рівнями накопичення Cd характеризувалися молюски *T.fluviatilis*, проте, діапазон коливання концентрації становив лише 0,2-1,7 мг/кг, що відповідає відмінностям у 8,5 разів. За нашими даними, вміст металу був у 2-17 разів вищим і в умовах водойм України становив 3,4-4,2 мг/кг. Такий високий вміст Cd можна пояснити тим, що при хімічному аналізі використовували цілих молюсків разом з м'якими тканинами та черепашкою.

Порівняння рівнів накопичення Cd дослідженими видами молюсків в умовах різноманітних водойм України показало близькі рівні, які коливалися у діапазоні 0,01–4,6 мг/кг. Лише молюски *T.fluviatilis* показали вищий вміст металу.

**Мідь (Cu).** Аналіз концентрації Cu у тканинах *D.bugensis* з водойм світу показав значну розбіжність величин, діапазон яких відповідав 2-238 мг/кг (додаток Б, табл. Б.2). Проте, молюски в незабруднених екосистемах мали близькі величини накопичення металу, які знаходилися у межах 8,5-70,4 мг/кг. При наявності забруднення вміст Cu сягав значень 223-238 мг/кг. Однак, як вказано у роботі [279], вже концентрацію 32 мг/кг можна вважати такою, що відповідає забрудненим умовам існування молюсків.

Накопичення Cu в молюсках *A.anatina* характеризувалося діапазоном коливань, подібним до *D.polymorpha*, який становив 0,8-273,0 мг/кг (розбіжність у 340 разів). В умовах незабруднених водойм Європи молюски накопичували 0,8-91,4 мг/кг цього металу (розбіжність у 114 разів). В умовах забруднення вміст Cu підвищувався до 84-273 мг/кг. У досліджених нами водоймах концентрація металу в молюсках характеризувалася діапазоном 2,2-36,3 мг/кг (розбіжність у 16 разів), що за літературними даними відповідає незабрудненим водоймам.

Рівні накопичення Cu молюсками *U.tumidus* з водойм Євразії характеризувалися меншим діапазоном коливань у порівнянні з *A.anatina*, який становив 0,7-144 мг/кг. В умовах незабруднених екосистем концентрація металу також характеризувалася вузьким діапазоном коливань, який дорівнював 0,7-26,9 мг/кг, що відповідає розбіжностям у 38 разів. При наявності забруднення вміст Cu підвищувався до 34-144 мг/кг (розбіжність у 4 рази). У перлівниць з водойм України концентрація Cu коливалася в межах 1,5-36,7 мг/кг, що свідчить про наявність забруднення.

Діапазон коливань концентрації Cu у ставковиків з водойм Євразії становить 3,9-185,0 мг/кг, що відповідає розбіжності у 47 разів. Незважаючи на те, що червононогі молюски в гемолімфі містять Cu-вмісний дихальний пігмент,

завдяки наявності якого концентрація Cu в організмі *L.stagnalis* є вищою, ніж у двостулкових [228], результати наших досліджень показують дещо нижчі середні рівні накопичення цього металу в організмі ставковиків порівняно з двостулковими молюсками. Проте, вміст Cu у ставковиків з водойм України характеризувався коливаннями від 1,7 мг/кг до 74,6 мг/кг, верхня межа якого була вищою (74,6 мг/кг), ніж характерна для двостулкових молюсків (від 28,8 мг/кг у *D.bugensis* до 36,7 мг/кг у *U.tumidus*).

Прісноводні передньозяберні молюски *V.viviparus*, для яких також є характерною наявністю дихальних пігментів у гемолімфі, показали вищі рівні накопичення Cu, ніж всі інші досліджені види молюсків. Вміст металу у молюсках з водойм Євразії коливався від 6 мг/кг до 541 мг/кг (розбіжність у 90 разів). У незабруднених водоймах концентрація складала 6-74 мг/кг, у забруднених – 80-541 мг/кг. Таким чином, рівні накопичення Cu у живородок з водойм України становили 33-46 мг/кг, що не перевищує концентрації, характерної для незабруднених екосистем. Вказані у літературних джерелах межі коливання рівнів накопичення Cu в молюсках *T.fluviatilis* значно нижчі, ніж у *V.viviparus*, які становили 10,5-30,7 мг/кг, що відповідає розбіжності лише у 3 рази. В умовах водойм України коливання вмісту даного металу виявилися незначними і знаходилися у діапазоні 2,1-5,9 мг/кг

Порівняння рівнів накопичення Cu дослідженими видами молюсків з водойм України показало близькі рівні накопичення металу. Лише вміст Cu у тканинах *V.viviparus* характеризувався вищими рівнями у 4-14 разів. Крім того, червоногі молюски *L.stagnalis* мали значні розбіжності за вмістом Cu.

**Цинк (Zn).** Вміст Zn у тканинах молюсків був значно вищим, ніж концентрація Cd та Cu. Діапазон коливань для *D.bugensis* становив 28-1785 мг/кг, що відповідало розбіжності у 63 рази (додаток Б, табл. Б.3). У незабруднених водоймах рівень накопичення металу дрейсною характеризувався відносною стабільністю (від 28,2 мг/кг до 114 мг/кг), що відповідає розбіжності у 4 рази. У той же час, при в умовах явного забруднення водних екосистем, молюски накопичували від 219 мг/кг до 1785 мг/кг

(розбіжність у 8 разів). В річках на території України середня концентрація Zn у тканинах *D.bugensis* дорівнювала 70 мг/кг, а межі коливань складали 39-378 мг/кг, що свідчить у низці випадків про наявність забруднення водойм даним металом.

Коливання вмісту Zn у тканинах *A.anatina* з водойм Євразії становили від 16 мг/кг до 2815 мг/кг, що відповідало розбіжностям у 157 разів. У незабруднених екосистемах було виявлено дуже широкі рівні накопичення, що відповідали діапазону 16-543 мг/кг (розбіжність у 34 рази). При наявності забруднення вміст підвищувався до 848-2815 мг/кг, але розбіжність при цьому зменшувалася до 3-х разів. У водоймах в межах України молюски накопичували від 26 мг/кг до 489 мг/кг Zn, що відповідало розбіжностям у 19 разів.

Перлівниці показали значно нижчі рівні накопичення даного металу, які у водоймах Євразії становили 21-945 мг/кг, що відповідало розбіжностям у 45 разів. В умовах незабруднених екосистем *U.tumidus* характеризувалися порівняно стабільними рівнями накопичення Zn – від 21 мг/кг до 145 мг/кг, що відповідало розбіжності у 7 разів. Забруднення водойм призводило до збільшення вмісту металу до 52-945 мг/кг (розбіжність у 18 разів). У водоймах України молюски накопичували від 33 мг/кг до 542 мг/кг металу, що відповідало розбіжностям у 16 разів, а верхня межа вмісту відповідала забрудненим екосистемам.

Молюски *L.stagnalis* з Європейських водойм характеризувалися коливаннями рівнів накопичення, які складали від 46 мг/кг до 697 мг/кг, тобто змінювалися у 15 разів. У незабруднених екосистемах вміст Zn становив 46-275 мг/кг (розбіжність у 6 разів). У забруднених – 352-697 мг/кг (розбіжність у 2 рази). У водоймах України молюски характеризувалися незначними коливаннями вмісту Zn, концентрація якого становила 31-140 мг/кг (розбіжність у 4,5 рази). Передньозяберні червононогі молюски *V.viviparus* подібно до дрейсени та аноднти характеризувалися високим вмістом Zn, коливання якого становили 30-1870 мг/кг, тобто змінювалися у 62 рази. У

незабруднених водоймах рівні накопичення становили 30-427 мг/кг. За умов забруднення концентрація зростала до 834-1870 мг/кг. У водоймах України живородки накопичували Zn від 163 мг/кг до 267 мг/кг.

Молюски *T.fluviatilis* у незабруднених умовах накопичують Zn у концентрації від 41 мг/кг до 160 мг/кг. В досліджених нами водоймах вміст металу становив 13-93 мг/кг.

Найвищий середній вміст Zn з усіх досліджених нами видів молюсків був виявлений у двостулкових молюсків *U.tumidus* та червононогих молюсків *V.viviparus*. Однак діапазон коливань концентрації металу в молюсках *U.tumidus* був найвищим. Загалом, червононогі молюски характеризувалися значно меншою мінливістю вмісту металу порівняно з двостулковими. Розбіжність між мінімальною та максимальною концентрацією для червононогих молюсків складала 2-7 разів, для двостулкових – 10-19 разів.

**Хром (Cr).** Літературні дані щодо рівнів накопичення Cr є обмеженими по причині складної аналітики визначення кількості цього металу у об'єктах навколишнього середовища (додаток Б, табл. Б.4). Концентрація Cr у м'яких тканинах *D.bugensis* з різноманітних водойм світу показала широкі межі коливань, які відповідали діапазону 0,1-9,5 мг/кг, що становить розбіжність у 95 разів. За даними [97] у незабруднених водоймах дрейсена накопичує 0,10-0,85 мг/кг металу. Проте, аналіз опублікованих результатів інших авторів показав, що у більшості європейських водойм молюски накопичують не менше 1,2-3,5 мг/кг Cr. За нашими даними діапазон коливань вмісту Cr в *D.bugensis* становить 0,4-21,0 мг/кг, що відповідає розбіжності між максимальною і мінімальною величиною у 52 рази. Така суттєва різниця вказує на значну гетерогенність екосистем за вмістом цього хімічного елемента.

Концентрація Cr у тканинах *A.anatina* коливалася у межах 0,07-4,40 мг/кг, що відповідає розбіжності у 63 рази. Для незабруднених екосистем наводиться дуже вузький діапазон: 0,07-0,5 мг/кг. Інформація у літературних джерелах щодо рівнів накопичення Cr анодонтами за умов забруднення екосистеми відсутня. Найвищі рівні були характерні для молюсків з дельти

Дунаю, що характеризується значним забрудненням [284]. За нашими даними, вміст Сг в тканинах *A.anatina* з водойм України характеризувався вищими рівнями, ніж наведені у наукових публікаціях. Діапазон коливань склав від 1,0 мг/кг до 19,5 мг/кг. У незабруднених екосистемах молюски характеризуються рівнем накопичення у межах 0,1-1,2 мг/кг. За умов надходження забруднених стоків вміст може зростати до 3,6-4,3 мг/кг. В умовах прісних водойм України спостерігаються дещо вищі рівні накопичення цього металу – 2,3-12,9 мг/кг.

Інформації у доступній літературі щодо рівнів нагромадження Сг перлівницями *U.tumidus* дещо більше. Ці молюски характеризуються подібним діапазоном мінливості вмісту Сг, межі якого склали від 0,1 мг/кг до 4,3 мг/кг, що у загальних рисах відповідає такому для *A.anatina*. За умов відсутності антропогенного забруднення зазначені молюски накопичують від 0,1 мг/кг до 0,9 мг/кг. Надходження забруднених стоків до водойми призводить до підвищення концентрації до 3,6 мг/кг. При цьому в умовах гирла Дунаю були зафіксовані рівні накопичення до 4,3 мг/кг. В умовах водойм України нами були зафіксований вміст металу на рівні від 2,3 мг/кг до 12,9 мг/кг, що значно перевищує вказані іншими авторами.

Загальний діапазон коливань вмісту Сг в *L.stagnalis* складає 0,1-40,2 мг/кг. У незабруднених екосистемах молюски накопичують незначні рівні металу, які коливаються від 0,1 мг/кг до 0,7 мг/кг. За умов забруднення вміст піднімається до 2,5-40,2 мг/кг. У водоймах України діапазон коливань цього елемента в ставковиках становить 0,1-29,9 мг/кг.

Описані рівні накопичення Сг передньозябровими червононогими *V.viviparus* складають 0,13-4,9 мг/кг. За даними [98] у незабруднених водоймах концентрація Сг не перевищує 0,5 мг/кг. Проте, в судноплавному каналі без явних ознак забруднення вміст металу у цих молюсках складав 2,8-4,9 мг/кг. За нашими даними у водоймах України вміст металу у тканинах живородки коливався у межах 1,3-11,2 мг/кг.

Найвищі середні рівні накопичення Сг були властиві для *U.tumidus* та *V.viviparus*, при цьому для даних видів були характерні найменші коливання

вмісту металу. Найбільші коливання було відмічено для червононогих молюсків *L.stagnalis*.

**Нікель (Ni).** Зазначені у літературних джерелах рівні накопичення Ni молюсками *D.bugensis* характеризуються надзвичайно великими коливаннями, діапазон яких становить 0,7-134,0 мг/кг, що відповідає розбіжності у 190 разів (додаток Б, табл. Б.5). Для молюсків з незабруднених екосистем вміст металу становить 0,7-1,7 мг/кг. За умов забруднення вміст металу може сягати рівня 29-134 мг/кг. У більшості досліджених європейських водойм концентрація Ni коливалася від 1,6 мг/кг до 16 мг/кг. В Україні дрейсена накопичує Ni в межах 5,7-20,5 мг/кг, що відповідає зазначеному у літературі рівню.

Концентрація Ni у тканинах *A.anatina* з європейських водойм коливається в межах діапазону 0,5-46,0 мг/кг, що відповідає розбіжності у 92 рази. У переважній більшості водойм рівні накопичення не виходять за межі 0,5-7,3 мг/кг. За нашими спостереженнями у водоймах України вміст Ni у тканинах *A.anatina* знаходиться у діапазоні 0,1-2,3 мг/кг.

Величина концентрації Ni у *U.tumidus* відповідає рівням накопичення, характерним для *A.anatina*, і становить 0,7-30,0 мг/кг. Для більшості водойм літературні джерела вказують діапазон вмісту металу від 0,7 мг/кг до 4,2 мг/кг. У водоймах України перлівниці накопичували 0,1-7,6 мг/кг, що незначно перевищує діапазон, вказаний іншими авторами.

Інформації щодо накопичення Ni живородкою *V.viviparus* є недостатньо. Вміст даного металу у тканинах молюсків з водойм України становив 0,9-6,6 мг/кг, у той час, як в судноплавному каналі (Литва) концентрація металу в молюсках не перевищувала рівня 0,9 мг/кг.

Порівняння рівнів накопичення Ni молюсками з досліджених нами водойм України показало, що найінтенсивніше нагромаджують зазначений метал двостулкові молюски *D.bugensis*, для яких також є характерними значні коливання його вмісту.

**Свинець (Pb).** Згідно опублікованих даних вміст Pb у тканинах *D.bugensis* коливався у широкому діапазоні від 0,3 мг/кг до 58 мг/кг, що

відповідає розбіжностям у 200 разів (додаток Б, табл. Б.6). У незабруднених водоймах вміст металу у молюсках характеризується значною мінливістю через значне глобальне забруднення Рb біосфери [127]. В результаті у таких екосистемах *D.bugensis* накопичує 0,3-19,5 мг/кг. На території України концентрація Рb в молюсках відповідає значно вужчим межах, які становлять 0,03-5,40 мг/кг.

Молюски *A.anatina* в межах свого ареалу також характеризуються значною мінливістю вмісту Рb, яка відповідає діапазону коливань від 0,8 мг/кг до 89,5 мг/кг (розбіжність у 111 разів). У незабруднених водоймах концентрація Рb становить 0,8-13,4 мг/кг. За наявності забруднення вміст зростає до 7,8-89,5 мг/кг. Анодони з водойм України характеризувалися стабільним вмістом, який відповідав межах коливань 0,1-6,8 мг/кг.

Аналіз літературних джерел показав, що перлівниці *U.tumidus* містять подібні рівні Рb, що відповідають діапазону 1,0-64,8 мг/кг. У незабруднених водоймах вміст металу дорівнює 1,0-10,4 мг/кг. Вплив забруднених стоків призводить до підвищення концентрації до 5,7-64,8 мг/кг. Проте, у досліджених нами водоймах на території України вміст Рb у тканинах *U.tumidus* у 5 разів нижчий, ніж в *A.anatina* і складає 0,02-1,50 мг/кг.

Порівняння рівнів накопичення Рb молюсками з водойм України показало, що найвищу кількість металу нагромаджує *D.bugensis*. Однак в ряді випадків, молюски *A.anatina* можуть досягати вищих рівнів акумуляції у зв'язку зі значною мінливістю вмісту цього хімічного елемента в м'яких тканинах.

**Кобальт (Co).** У проаналізованих наукових публікаціях інформація щодо нагромадження Co прісноводними молюсками міститься в обмеженій кількості, що можна пояснити низькими рівнями накопичення цього металу молюсками та складною аналітичною хімією кількісного визначення цього елемента (додаток Б, табл. Б.7). В тканинах дрейсени за літературними даними концентрація Co відповідає діапазону від 0,56 мг/кг до 1,00 мг/кг. За результатами наших досліджень у річках України *D.bugensis* має більш

широкий діапазон коливань вмісту Co – від 0,1 мг/кг до 3,9 мг/кг, що відповідає розбіжності у 39 разів.

Молюски *A.anatina* характеризуються значно вужчим діапазоном вмісту Co, який становить 0,3-1,2 мг/кг. У водоймах України за нашими даними концентрація цього металу є близькою до наведених в наукових публікаціях величин і складає 0,1-1,8 мг/кг. Близький діапазон зазначено для тканин молюсків *U.tumidus*, який становить за літературними даними 0,3-1,0 мг/кг, за оригінальними – 0,1-1,7 мг/кг.

**Марганець (Mn).** В тканинах молюсків спостерігається інтенсивне нагромадження Mn, рівні якого сягають величини десятків грамів на кілограм маси сухої тканини. Для *D.polymorpha* з водойм світу було встановлено діапазон накопичення від 35 мг/кг до 3900 мг/кг, що відповідає розбіжності у 111 разів (додаток Б, табл. Б.8). Причому у незабруднених екосистемах концентрація металу знаходиться у достатньо вузькому діапазоні – 29-160 мг/кг. У той же час, за умов забруднення вміст його може зростати з 160 мг/кг до 880 мг/кг (тобто збільшується у 5 разів). В наших дослідженнях діапазон коливань Mn виявився надзвичайно великим – від 86 мг/кг до 6710 мг/кг, що відповідає розбіжності у 86 разів.

В тканинах *A.anatina* коливання вмісту Mn були найбільшими серед всіх видів досліджених молюсків і становили від 32 мг/кг до 11258 мг/кг, що відповідало розбіжності у 352 рази. Для незабруднених водойм [97] вказує дуже вузький діапазон, що відповідає інтервалу 210-730 мг/кг. У той же час за нашими даними мінімальна зареєстрована концентрація Mn в тканинах анодони становила 1160 мг/кг, що перевищує у 1,6 рази максимальну концентрацію металу в молюсках, вказану А.М.Никаноровим [97]. Діапазон коливань вмісту Mn у *A.anatina* з водойм України становив 1160-15696 мг/кг, що відповідає розбіжності у 13 разів.

Перлівниці *U.tumidus* характеризувалися нижчими рівнями накопичення Mn у діапазоні 150-5092 мг/кг, що відповідає розбіжності у 34 рази. Для незабруднених водойм [97] вказує рівні від 150 мг/кг до 375 мг/кг. За нашими

даними вміст Mn у водоймах України становив 350-15368 мг/кг, що відповідає розбіжності у 44 рази.

Опубліковані результати досліджень інших авторів вказують на незначні коливання вмісту Mn у тканинах *L.stagnalis*, що відповідають діапазону 61-785 мг/кг. Зазначені рівні є характерними для молюсків, які мешкають у незабруднених водоймах [97]. У прісних водоймах України концентрація Mn дещо вища і коливається від 28 мг/кг до 2342 мг/кг.

Найвужчий діапазон накопичення Mn зареєстровано для молюсків *V.viviparus*, що становить 60-450 мг/кг і цілком відповідає рівням нагромадження металу, характерним для водойм України – 177-448 мг/кг. Для молюсків з незабруднених екосистем концентрація Mn становила від 91 мг/кг до 185 мг/кг.

Порівняння рівнів накопичення Mn, характерних для молюсків з прісних водойм України, показало, що максимальний середній вміст металу є притаманним для тканин *U.tumidus* та *A.anatina*. Також для цих видів є характерними найбільші коливання вмісту металу, розбіжності між мінімальними та максимальними рівнями становлять 43 та 14 разів відповідно.

**Залізо (Fe).** Дефіцит інформації стосовно рівнів накопичення Fe для деяких видів молюсків пояснюється тим, що більшість дослідників не приділяють достатньої уваги цьому елементу у зв'язку з його невисокою токсичністю (додаток Б, табл. Б.9). Проте, накопичення цього металу в тканинах молюсків може бути маркером антропогенного забруднення водних екосистем важкими металами. В тканинах дрейсени накопичення Fe інші дослідники фіксували на рівнях від 190 мг/кг до 3360 мг/кг, що відповідає розбіжності у 18 разів. У незабруднених екосистемах вміст Fe не перевищував меж діапазону 530-1350 мг/кг. За нашими даними, в тканинах *D.bugensis* з річок України концентрація цього металу коливалася від 263 мг/кг до 8042 мг/кг, що відповідає розбіжності у 31 раз.

Вміст Fe у тканинах *A.anatina* з водойм Євразії становив 550-3900 мг/кг, що відповідає розбіжності у 7 разів. В умовах відсутності антропогенного

забруднення, концентрація металу знаходилася у межах від 550 мг/кг до 3100 мг/кг [97]. Проте, за нашими даними максимальний рівень накопичення Fe, зареєстрований у забруднених водоймах України, дорівнював 2544 мг/кг.

Рівні накопичення Fe молюсками *U.tumidus* з європейських водойм були дещо вищими і відповідали діапазону 370-5510 мг/кг. Як і у випадку *A.anatina*, вміст Fe в тканинах перлівниць навіть з забруднених водойм на території України, не перевищував максимального рівня, вказаного для незабруднених екосистем СРСР [97].

Концентрація Fe у тканинах молюсків *L.stagnalis* з водойм Європи показала коливання у межах 301-2560 мг/кг. Для ставковиків з незабруднених водойм вміст Fe відповідав діапазону 283-1125 мг/кг. В умовах надходження стічних вод до річкової екосистеми концентрація металу підвищувалася до величини 2146 мг/кг [190]. За нашими даними, концентрація Fe у ставковиків з водойм України знаходилася у діапазоні 99-8896 мг/кг.

Накопичення Fe передньозяберними червоногими молюсками *V.viviparus* в межах ареалу характеризувалося коливаннями у межах від 93 мг/кг до 1350 мг/кг. У незабруднених водоймах вміст металу відповідав діапазону 153-1350 мг/кг. При цьому наявність забруднення екосистеми комунально-побутовими стоками призводила до підвищення концентрації металу з 93 мг/кг до 225 мг/кг. Такі рівні цілком відповідали молюскам з незабруднених екосистем [97]. В умовах прісних водойм України нами встановлено високі рівні накопичення Fe, що знаходилися у межах 657-2428 мг/кг.

Порівняння рівнів накопичення Fe дослідженими видами молюсків з водойм України показало, що для більшості молюсків характерні близькі концентрації у межах 806-1508 мг/кг. Лише передньозябрені червоногі молюски *T.fluviatilis* мали найнижчий вміст металу на рівні 228 мг/кг. Межі коливань вмісту металів у різних видів молюсків значно відрізнялися. Найбільші діапазони були виявлені для *D.bugensis* та *U.tumidus*.

Аналіз накопичення важких металів молюсками в умовах прісних водойм України показав, що найбільші абсолютні коливання були характерні

для концентрації Cd, розбіжність між мінімумом і максимумом якої становила для *D.bugensis* та *A.anatina* 460 разів, для *L.stagnalis* – 356 разів, для *U.tumidus* – 300 разів (табл. 3.1). Також великий діапазон коливань характерний для вмісту Pb, розбіжність між крайніми значеннями якого становила для *D.bugensis* 180 разів, для *A.anatina* – 68 разів. Для деяких видів значною виявилася розбіжність вмісту Cr (*L.stagnalis* – 299 разів; *D.bugensis* – 53 рази), Ni (*U.tumidus* – 76 разів; *A.anatina* – 23 рази), Mn (*L.stagnalis* – 84 рази; *D.bugensis* – 78 разів; *U.tumidus* – 44 рази).

Таблиця 3.1

Діапазон коливання концентрації важких металів ( $\frac{\text{min}-\text{max}}{\text{min}/\text{max}}$ , мг/кг)

в тканинах молюсків з прісних водойм України

Метал Вид	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Co	Mn	Fe
<i>L.stagnalis</i>	<u>0,01-3,56</u> <b>356,0</b>	<u>1,7-74,6</u> <b>43,9</b>	<u>31-140</u> 4,5	<u>0,1-29,9</u> <b>299,0</b>	–	–	–	<u>28-2342</u> <b>83,6</b>	<u>99-8896</u> <b>89,9</b>
<i>A.anatina</i>	<u>0,01-4,6</u> <b>460,0</b>	<u>2,2-36,3</u> <b>16,5</b>	<u>26-489</u> <b>18,8</b>	<u>1,0-19,5</u> <b>19,5</b>	<u>0,1-2,3</u> <b>23,0</b>	<u>0,1-6,8</u> <b>68,0</b>	<u>0,1-1,8</u> 18,0	<u>1160-15696</u> <b>13,5</b>	<u>93-2544</u> <b>27,4</b>
<i>U.tumidus</i>	<u>0,01-3,00</u> <b>300,0</b>	<u>1,5-36,7</u> <b>24,5</b>	<u>33-542</u> <b>16,3</b>	<u>2,3-12,9</u> 5,6	<u>0,1-7,6</u> <b>76,0</b>	<u>0,02-1,5</u> <b>75,0</b>	<u>0,1-1,7</u> 17,0	<u>350-15368</u> <b>43,9</b>	<u>201-3832</u> <b>19,1</b>
<i>V.vivparus</i>	<u>0,3-1,1</u> 3,7	<u>33-46</u> 1,7	<u>163-267</u> 1,6	<u>4,3-11,2</u> 2,6	<u>0,9-6,6</u> 7,3	–	<u>0,45-2,03</u> 4,5	<u>177-448</u> 2,5	<u>657-2428</u> 3,7
<i>D.bugensis</i>	<u>0,01-4,60</u> <b>460,0</b>	<u>5,5-28,8</u> 5,2	<u>39-378</u> 9,7	<u>0,4-21,0</u> <b>52,5</b>	<u>5,7-20,5</u> 3,6	<u>0,03-5,40</u> <b>180,0</b>	<u>0,1-3,9</u> <b>39,0</b>	<u>86-6710</u> <b>78,0</b>	<u>263-8042</u> <b>30,6</b>
<i>T.fluviatilis</i>	<u>3,4-4,2</u> 1,2	<u>2,1-5,9</u> 2,8	<u>13-93</u> 7,1	<u>2,3-4,6</u> 2,0	<u>0,4-1,2</u> 3,0	<u>0,17-0,43</u> 2,5	<u>10,4-12,2</u> 1,7	<u>522-1705</u> 3,3	<u>190-308</u> 1,6

Примітки: 1)– - дані відсутні

2) **виділено** – винятково високі величини.

Таким чином, найбільші коливання були характерні для неесенціальних елементів, таких як Cd та Pb, а тож для металів, для яких функція в організмі молюсків остаточно не встановлена – Cr та Ni. Це пов'язано з тим, що процеси накопичення таких елементів погано регулюються організмом молюсків, або не регулюються взагалі. В результаті зміни хімічного складу оточуючого

середовища молюсків призводять до пропорційного зростанні вмісту хімічних елементів в їх тканинах.

Серед досліджених видів молюсків найбільшими коливаннями рівнів накопичення важких металів характеризувалися червоногі молюски *L.stagnalis*. Для розглянутих металів розбіжність концентрації становила від 44 разів для Cu, до 356 разів для Cd. Лише Zn характеризувався постійним рівнем накопичення, зміни якого не перевищували 4-х разів. Також значним різноманіттям хімічного складу характеризувалися сидячі двостулкові молюски *D.bugensis*, для яких розбіжність величин концентрації металів сягала від 10 разів для Zn, до 460 разів для Cd. Лише вміст Cu та Ni характеризувався постійністю, зміни рівнів яких не перевищували 4-5 разів.

Чим більше велична діапазону коливань рівня важкого металу в організмі певного виду молюска, тим більшою є індикаторна здатність даного виду до виявлення забруднення середовища цим металом [44]. При цьому реалізується принцип пропорційності зміни хімічного складу безбар'єрного організму при коливаннях вмісту металів у навколишньому середовищі. Слід відмітити, що абсолютна величина вмісту металу не є важливою для визначення індикаторної цінності виду молюсків. Наприклад абсолютні показники вмісту Cd в тілі *T.fluviatilis* у 10-100 разів вищі, ніж в інших видів молюсків. Проте концентрація цього металу є стабільною, навіть, за умов змін хімічного складу середовища, а діапазон коливань не перевищує 3,4-4,2 мг/кг. В результаті даний вид молюсків характеризується незначною роздільною здатністю щодо виявлення забруднення цим металом.

Таким чином, серед досліджених видів найбільшою роздільною здатністю щодо накопичення важких металів характеризуються молюски по відношенню до наступних металів:

*A.anatina* –Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Mn, Fe;

*U.tumidus* – Cd, Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Fe;

*D.bugensis* – Cd, Cr, Pb, Co, Mn, Fe;

*L.stagnalis* – Cd, Cu, Cr, Mn, Fe;

### **Коефіцієнти акумуляції важких металів молюсками.**

Аналіз розподілу коефіцієнтів накопичення важких металів організмами в умовах природних екосистем показує, що навіть для одного виду спостерігаються величезні діапазони коливання величин коефіцієнтів акумуляції певного металу, які сягають кількох порядків [42]. Такі коливання відображують різноманіття процесів накопичення/виведення металу в залежності від геохімічних та гідрохімічних умов середовища, фізіологічного стану організму, його індивідуальних властивостей тощо. Механістичний підхід щодо розуміння процесів акумуляції важких металів живими істотами призводить до того, що отримані величини коефіцієнтів не несуть жодного смислового навантаження. Їх не можливо інтерпретувати та порівнювати.

Однією з причин неможливості використовувати значення  $K_H$  для характеристики ступеня забруднення є наявність складної зворотної залежності між величиною коефіцієнтів накопичення та концентрацією металу в середовищі (рис. 3.1).

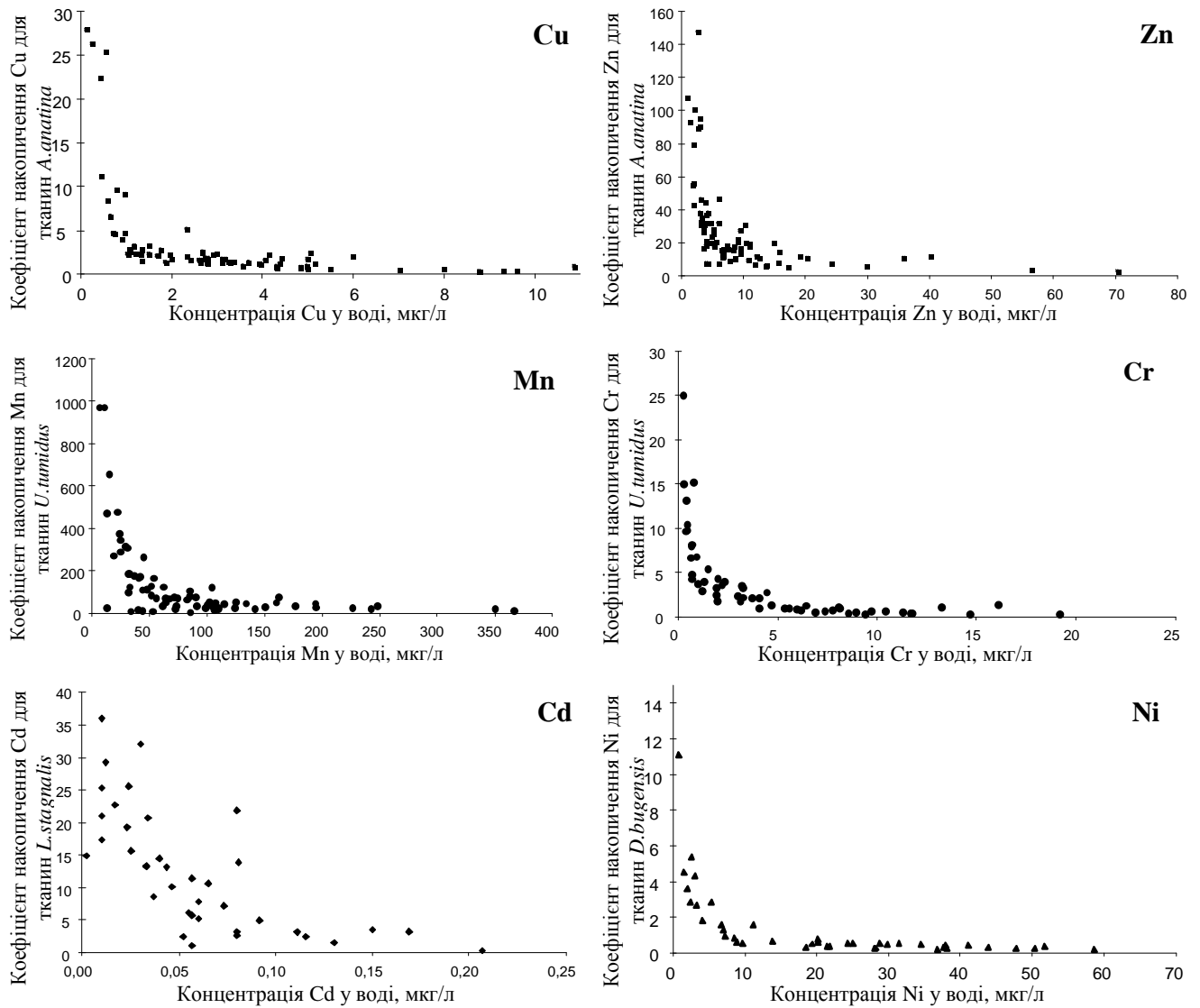


Рис. 3.1. Залежність величини коефіцієнту накопичення ( $K_H$ ) важких металів від концентрації важких металів у воді ( $n = 60 - 82$ )

Подібна залежність є наслідком складних процесів регуляції накопичення металів молюсками та їх впливу на фізіолого-біохімічний стан організму (див. розділ 1.3.). Як результат, нижчі величини коефіцієнту накопичення можуть свідчити про більш інтенсивне забруднення водного середовища.

З іншого боку, величина коефіцієнтів акумуляції може слугувати для кількісної оцінки здатності певного виду організму-монітору накопичувати підвищений вміст металу, що буде визначати його індикаторні властивості щодо виявлення забруднення. З такою метою було розраховано величини  $K_H$ ,

так і  $K_{ДБА}$  досліджених видів молюсків та проведено порівняння їх акумуляційної здатності.

Аналіз величин коефіцієнту акумуляції для досліджених видів молюсків показав, що всі молюски характеризуються вираженою акумуляційною здатністю, нагромаджуючи по відношенню до водного середовища значну кількість металів. Найбільший коефіцієнт акумуляції спостерігали для накопичення Mn молюсками *U.tumidus*, який дорівнював 973000 при середньому рівні 125811 (табл. 3.2). Найменші коефіцієнти акумуляції були характерні для Cd та Ni, і не перевищували 10.

Таблиця 3.2

**Середні величини коефіцієнтів накопичення ( $K_H$ ) важких металів  
молюсками в умовах водойм України (n = 52 – 288)**

<b>Метал</b> <b>Вид</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<i>L.stagnalis</i>	<u>12200</u>	<u>20653</u>	11639	<u>5747</u>	–	–		<u>7036</u>	<u>12065</u>
<i>A.anatina</i>	<u>3600</u>	2599	28557	<u>4487</u>	<u>5424</u>	1230	<u>6376</u>	<u>4273</u>	<u>103021</u>
<i>U.tumidus</i>	<u>3739</u>	<u>3631</u>	<u>34643</u>	<u>3610</u>	<u>4765</u>	591	849	<u>125811</u>	<u>4933</u>
<i>V.vivparus</i>	312	1856	25496	–	394	–	–	2863	<u>5314</u>
<i>D.bugensis</i>	<u>3443</u>	2975	<u>32532</u>	1606	<u>9078</u>	1210	265	<u>24620</u>	<u>5955</u>
<i>T.fluviatilis</i>	<u>4230</u>	1490	3682	<u>3411</u>	17	1791	1151	<u>57701</u>	662

Примітки: 1) – - дані відсутні  
2) **виділено** – винятково високі величини

Найбільш ефективно накопичували Cd молюски *L.stagnalis*, для яких  $K_H$  досягав 36000 при середній величині 12200. Також висока акумуляційна здатність була характерна для *A.anatina* – 34600 (середнє 3600) та *U.tumidus* – 32000 (середнє 3800). Також ставковики виявилися найбільш ефективними акумуляторами Cu, коефіцієнт накопичення якого досягав 122000 при середньому рівні 20600. Інші види молюсків характеризувалися значно меншими рівнями накопичення даного металу, які в середньому складали для *A.anatina* – 2600, *U.tumidus* – 3600, *D.bugensis* – 3000, *T.fluviatilis* – 1500. Виразним накопиченням Zn характеризувалися двостулкові молюски *U.tumidus*,  $K_H$  для яких в середньому становив 34600; *A.anatina* – 29000;

*D.bugensis* – 32500; та червононогих молюсків *V.viviparus* – 25500. Для Cr максимальний коефіцієнт акумуляції був зареєстрований для молюсків *A.anatina*, який дорівнював 28600 при середньому значенні 4500. Також висока акумуляційна здатність була характерна для *L.stagnalis*,  $K_H$  якого досягав 22400 при середньому рівні 5700. Найбільш ефективно накопичували Ni молюски *D.bugensis*, коефіцієнт акумуляції яких досягав 238000 при середній величині 9000. Молюски *A.anatina* характеризувалися найбільшою акумуляційною здатністю для Pb та Co, коефіцієнти накопичення яких досягали відповідно 10800 та 28300 при середніх рівнях 1200 та 6400. Найвищий коефіцієнт накопичення Fe був виявлений у молюсків *A.anatina*, який в середньому дорівнював 103000.

На відміну від рівнів акумуляції з водного середовища, накопичення металів з донних відкладів виражене значно слабше. Це пов'язано з відсутністю безпосередніх прямих потоків металів від донних відкладів до організму більшості розглянутих видів молюсків. Зареєстровані випадки пропорційного зростання рівнів накопичення металів молюсками в умовах збільшення вмісту важких металів у донних відкладах, що може свідчити про спільне джерело надходження металів до організму молюсків та донних відкладів (наприклад, планктоногенний детрит, відмерлі рослинні рештки, техногенні зависи тощо) [179]. Більш того, відомі випадки, коли в умовах підвищеного вмісту металу у донних відкладах, зокрема Zn, спостерігали гальмування акумуляції Cd [170].

Як і у випадку величини  $K_H$ , значення коефіцієнту донної акумуляції є максимальним для накопичення Mn молюсками *A.anatina*, яке досягало 1340 при середньому рівні 143 (табл. 3.3). Найнижчі рівні були характерні для Cr при накопиченні молюсками *L.stagnalis* та Pb при накопиченні молюсками *U.tumidus*.

Коефіцієнти донної акумуляції ( $K_{ДБА}$ ) важких металів молюсками в умовахводойм України ( $\frac{\bar{X}}{\min-\max}$ ) (n = 12 – 122)

Метал Вид	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Co	Mn	Fe
<i>L.stagnalis</i>	<u>2,5</u> 0,1-7,5	<u>6,7</u> 0,1-73,3	<u>7,6</u> 0,6-78,0	<u>0,5</u> 0,1-2,9	–	–	–	<u>4,1</u> 0,3-53,1	<u>0,8</u> 0,1-6,5
<i>A.anatina</i>	<u>4,3</u> 0,2-35,7	<u>9,6</u> 0,2-248	<u>26,0</u> 2,3-117	<u>1,0</u> 0,1-7,8	<u>2,6</u> 0,1-61,8	<u>1,1</u> 0,1-8,2	<u>1,0</u> 0,1-4,7	<u>143</u> 1,0-1340	<u>0,3</u> 0,1-0,47
<i>U.tumidus</i>	<u>5,0</u> 0,5-52,0	<u>7,0</u> 0,5-39	<u>34,0</u> 4,9-140	<u>1,3</u> 0,2-5,0	<u>5,0</u> 0,1-84,0	<u>1,5</u> 0,02-6,0	<u>1,6</u> 0,1-6,0	<u>69,0</u> 2,3-720	<u>0,2</u> 0,1-0,4
<i>V.vivparus</i>	<u>7,6</u> 1,2-36,0	<u>20,3</u> 2,3-51	<u>18,0</u> 3,8-28	<u>1,4</u> 0,2-1,0	<u>1,4</u> 0,4-3,0	–	<u>1,6</u> 0,7-3,0	<u>1,0</u> 0,2-2,0	<u>0,7</u> 0,2-1,0
<i>D.bugensis</i>	<u>4,5</u> 0,2-36,0	<u>19,0</u> 0,5-248	<u>33,0</u> 2,3-117	<u>0,8</u> 0,1-7,0	<u>71</u> 0,4-507	<u>1,1</u> 0,1-8,0	<u>1,5</u> 0,1-4,0	<u>29,0</u> 0,5-397	<u>2,6</u> 1,5-3,0
<i>T.fluviatilis</i>	<u>11,0</u> 5-27,0	<u>0,4</u> 0,2-0,9	<u>0,7</u> 0,3-1,2	–	–	–	<u>1,3</u> 1,2-1,9	–	–

Примітки: 1) – дані відсутні

1) підкреслено – винятково високі величини

Всі досліджувані види молюсків характеризувалися значними рівнями акумуляції Cd по відношенню до донних відкладів. Середня величина  $K_{ДБА}$  коливалася від 2,5 для *L.stagnalis*, до 11,0 для *T.fluviatilis*. Акумуляція Cu найбільш інтенсивно проходила у молюсків *D.bugensis* та *V.vivparus*, для яких коефіцієнт становив 20,3 та 19,0 відповідно. Проте, максимальні рівні  $K_{ДБА}$  були характерні для *D.bugensis* та *A.anatina*. Найменший рівень акумуляції був виявлений для молюсків *T.fluviatilis*, для яких  $K_{ДБА}$  дорівнював <1. Подібно до накопичення Cu, коефіцієнт донного накопичення Zn для всіх молюсків був високим і коливався від 7,6 до 34,0, за винятком *T.fluviatilis*, для яких середня величина  $K_{ДБА}$  була <1. Рівні накопичення Cr відносно донних відкладів були незначними для всіх досліджуваних видів молюсків. Максимальна величина  $K_{ДБА}$  була встановлена для *A.anatina* (7,8 при середньому значенні 1,0). Найбільшою середньою акумуляційною здатністю Cr по відношенню до донних відкладів характеризувалися молюски *V.vivparus*, для яких величина  $K_{ДБА}$  складала 1,4. Значну вибіркковість щодо накопичення Ni показали молюски

*D.bugensis*, середня величина  $K_{ДБА}$  для яких дорівнювала 71 при максимумі до 507. Величини  $K_{ДБА}$  Pb та Co показали значну подібність, середнє значення яких для досліджуваних молюсків не виходила за межі 1,0-1,6. Найбільшою акумуляційною здатністю щодо накопичення Mn відносно донних відкладів характеризувалися перлівницеві молюски *A.anatina* та *U.tumidus*, середнє значення  $K_{ДБА}$  для яких становило 143 та 69 відповідно. У той же час передньозяброві молюски *V.vivparus* показали низький рівень дискримінації накопичення цього металу. Високі коефіцієнти акумуляції Fe показали молюски *D.bugensis*, для яких середня величина  $K_{ДБА}$  становила 2,6.

За класифікацією Никанорова А.М. и Жулидова А.В. [97] всі розглянуті види молюсків накопичують важкі метали з водного середовища на рівні  $K_H > 2$ , і тому можуть бути віднесеними до макроконцентраторів. Щодо накопичення металів з донних відкладів, то різні види молюсків показали відмінності у акумуляційній здатності. До макроконцентраторів ( $K_{ДБА} > 2$ ) Zn можна віднести молюсків *A.anatina*, *U.tumidus*, *D.bugensis* та *V.vivparus*. Макроконцентратором Mn виступають молюски *U.tumidus*; Cu – *V.vivparus*; Cd – *T.fluviatilis*. Мікроконцентраторами металів ( $1 < K_{ДБА} < 2$ ) відносно донних відкладів для Mn є молюски *A.anatina*, для Cd – *V.vivparus*; для Fe – *D.bugensis*; для Co – *T.fluviatilis*. Для всіх інших проаналізованих металів досліджені види молюсків виступали як деконцентратори при  $K_{ДБА} < 1$ .

### **Вплив локальних екологічних особливостей існування молюсків на накопичення важких металів**

Окрім таких очевидних факторів, що впливають на величини накопичення важких металів, як сезон року, розмірно-вікові особливості угруповань молюсків, нерівномірності розподілу металів в організмі, є такі важливі параметри, які не мають очевидного зв'язку з процесами акумуляції важких металів. Для з'ясування можливості застосування цих гідробіонтів з

метою екологічного моніторингу необхідно не лише ідентифікувати такі екологічні фактори, а й визначити їх внесок на загальну мінливість вмісту важких металів в організмі молюсків. Було проведено оцінку впливу гідрологічних особливостей водойм, інвазії паразитів та наявності мінеральних часток у кишечнику на рівні накопичення важких металів червононогими молюсками *Lymnaea stagnalis*.

Для цього під час пробопідготовки зразків для визначення вмісту важких у м'яких тканинах проводили візуальну оцінку наявності паразитів трематод та вмісту мінеральних фракцій у шлунково-кишковому тракті (визначали за твердим залишком після розчинення тканин).

Аналіз накопичення важких металів ставковиками показав, що в межах дослідженої території України спостерігається значна мінливість вмісту окремих хімічних елементів. Коефіцієнт варіації вмісту важких металів у м'яких тканинах ставковиків з дослідженої території складав відповідно для Cd – 45%, Zn – 22%, Cr – 64%, Cu – 72%, Mn – 87%. Високі показники варіації вмісту більшості досліджених металів свідчать про вплив численних факторів, що визначають їх процеси накопичення.

Для з'ясування причин такої мінливості було проведено дослідження впливу на дисперсію вмісту важких металів у тканинах *L. stagnalis* таких факторів, як гідрологічні особливості водойм, наявність у кишечнику мінеральних фракцій, паразитарної інвазії (табл. 3.4).

Гідрологічні особливості водойм, з яких були відібрані молюски, статистично значимо впливали на акумуляцію марганцю ( $p < 0,05$ ). Вміст цього металу в м'яких тканинах молюсків зі ставків був вищим у 1,4 рази. Причому найбільше варіювання його концентрації було характерне для особин, які мешкали у річкових екосистемах. Гідрологічні умови місця мешкання визначали 3,7% дисперсії концентрації Mn у ставковиків з досліджених водойм.

**Результати однофакторного дисперсійного аналізу впливу гідрологічних особливостей водойм, інвазії паразитів та вмісту кишечника на рівні накопичення важких металів у тканинах *Lymnaea stagnalis* (n = 516)**

Метал/Фактор	Критерій Фішера, F	Рівень значимості, p	Доля впливу фактору, η%	Концентрація мг/кг	Коефіцієнт варіації
<b>Гідрологічні особливості</b>					
Mn Ставок Річка	5,07	0,03	3,7%	510±66 362±47	60% 90%
<b>Інвазія паразитів</b>					
Cd Наявність паразитів Відсутність паразитів	6,03	0,02	4,2%	0,62±0,03 0,41±0,07	44% 35%
<b>Наявність у кишечнику важких мінеральних фракцій (пісок)</b>					
Zn Наявність піску Відсутність піску	11,47	<0,01	7,6%	68±2,2 73±2,3	19% 21%
<b>Наявність у кишечнику легких мінеральних фракцій (мул)</b>					
Cr Наявність мулу Відсутність мулу	4,23	0,04	3,0%	4,7±0,7 3,0±0,2	49% 58%
Cu Наявність мулу Відсутність мулу	8,11	0,01	5,5%	15,5±2,8 11,3±1,0	59% 67%
Mn Наявність мулу Відсутність мулу	4,34	0,04	3,0%	534±120 378±37	71% 78%

Подібні відмінності було відмічено при вивченні особливостей накопичення важких металів моллюсками родини Viviparidae з річкових та озерних популяцій. Згідно теорії проточності, під час проходження води через проточне озеро, макрофіти та фітопланктон вилучають з води важкі метали, що призводить до збагачення ними донних відкладів [229]. Враховуючи те, що ставковики за способом живлення є фітофагами та збирачами-детритофагами,

вони здатні захоплювати значну кількість донних відкладів, у складі яких можуть бути легкозасвоювані фракції металів.

Досліджені ставковики були заражені партенітами трематоди *Echinoparyphium aconiatum* (syn. *Pseudoechinoparyphium echinatum*). Екстенсивність інвазії особин у досліджених водоймах складала  $24 \pm 5,2\%$  і коливалася у межах від 16% до 88%. При цьому середні показники інтенсивності інвазії становили  $48 \pm 19$  екз./особ. Інвазія ставковиків партенітами трематоди призводила до суттєвих змін у рівнях накопичення Cd у тканинах молюсків. В результаті інвазованих особини *L. stagnalis* характеризувалися статистично значимим підвищенням у 1,5 рази вмісту цього металу. Застосування однофакторного дисперсійного аналізу показало, що паразитарна інвазія визначала 4,2% всієї мінливості вмісту кадмію. Відомо, що інтенсивна паразитарна інвазія призводить до гальмування синтезу металотіонеїнів, які є основною ланкою детоксикації кадмію [171]. Як наслідок, у інвазованих особин порушуються процеси виведення металу з організму, що спричинює зростання його вмісту у тканинах [172]. Вплив інвазії паразитами на накопичення інших досліджених металів складала 0,2-1,8% і тому був несуттєвим.

Наявність мінеральних фракцій у складі вмісту кишечника призводить з одного боку, до збільшення маси тканин молюсків; з іншого боку, може збагачувати проби металами теригенного походження, які входять до складу мінеральної фракції і не є власно засвоюваними організмом. В умовах деяких водойм спостерігали випадки, коли піщана фракція вмісту кишечника у пробі м'яких тканин складала до 10–18% загальної маси сухої речовини у пробі. Маса При цьому дрібнодисперсна легка фракція мулу складала <1% загальної маси тканин.

За наявності піску у шлунково-кишковому тракті молюсків спостерігалось незначне, але статистично значиме зниження вмісту цинку

( $p < 0,01$ ). В результаті вміст піску у травній системі визначав понад 7% всієї мінливості накопичення цинку тканинами молюсків. У той же час, помітний вміст мулистих часток у кишечнику призводив до суттєвого зростання концентрації хрому, міді та марганцю, вміст яких підвищувався відповідно у 1,6 та 1,4 рази. Внесок мулу у мінливість накопичення цих металів ставковиками становив 3,0–5,5%. Зниження концентрації Zn в особинах, кишечник яких було заповнено піском, можна пояснити тим, що наявність важких мінеральних часток призводила до збільшення маси зразків у той час, як вміст металу у тканинах не змінювався.

Відомо, що чистий пісок слабо сорбує Zn у водному розчині [170], тому його наявність у кишечнику не збагачує організм молюсків важкими металами. Проте, мулисті частки, характеризуються значною площею поверхні та відрізняються високим вмістом органічних сполук, що зумовлює інтенсивну адсорбцію ними важких металів з води. В результаті організм особин, кишечник яких заповнено мулистими фракціями, збагачується важкими металами [317]. Слід зазначити, що у 74% випадків значна кількість піску у кишечнику *L. stagnalis* була характерна для молюсків, які мешкали у ставках. Наявність мулистого вмісту не була пов'язана з гідрологічними особливостями водойми, де були відібрані молюски.

**Висновок.** Аналіз параметрів накопичення важких металів у тканинах молюсків (діапазону коливань вмісту та коефіцієнтів накопичення) дозволяє виявити види, які є найбільш цінними видами-моніторами для виявлення наявності та величини забруднення середовища свого мешкання:

*A. anatina* – як концентратор найкраще акумулює всі досліджені метали: Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Mn, Fe, хоча величина  $K_H$  для Cu та Zn виявилася недостатньо високою;

*U.tumidus* – Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, хоча роздільна здатність щодо акумуляції Cr виявилася невисокою;

*D.bugensis* – Cd, Zn, Cr, Pb, Co, Mn, Fe, хоча величина  $K_H$  для Cr та Co виявилася невисокою;

*L.stagnalis* – Cd, Cu, Cr, Mn, Fe.

Хімічний склад тканин передньозяберних черевоногих молюсків *V.viviparus* та *T.fluviatilis* виявився недостатньо чутливим до змін вмісту важких металів у навколишньому середовищі та характеризується невисокою акумуляційною здатністю (за винятком Mn, Fe), що не дозволяє рекомендувати зазначені види до використання в екологічному моніторингу забруднення біотичних компонентів екосистем із застосуванням молюсків-акумуляторів.

Аналіз впливу гідрологічного типу водойми, наявності мінеральних часток у шлунково-кишковому тракті та інвазії паразитів показав, що незважаючи на статистично значимий вплив на накопичення важких металів ставковиками, їх внесок у загальну мінливість не перевищує 3–8%.

### **3.2. Вплив хімічного складу абіотичних компонентів водних екосистем на накопичення важких металів молюсками**

Хімічний склад тканин гідробіонтів з точки зору гідроекології та біогеохімії повинен знаходитися у чіткій відповідності з особливостями хімічного складу їх навколишнього середовища. Саме на цьому базуються методи біогеохімічної індикації (зокрема виявлення розташування корисних копалин в земній корі). Проте, аналіз наукової літератури показав неоднозначність такої залежності. Ряд авторів відмічають наявність безпосереднього зв'язку між концентрацією важких металів у водному середовищі та їх вмістом у тканинах і черепашках молюсків [173, 213, 243, 322]. Також встановлено вплив донних відкладів на накопичення важких металів

моллюсками [179, 190, 228, 233]. Одночасно накопичено значний обсяг інформації щодо відсутності відповідності між рівнями накопичення важких металів та їх присутністю у довкіллі. Показано, що основний вплив на процеси акумуляції важких металів має ступінь біодоступності (засвоюваності) сполук металів у воді, донних відкладах та харчових об'єктах [28, 197, 345, 308]. Причому на ступінь біодоступності впливають як властивості самих сполук важких металів, особливості біології моллюсків, так і фізичні параметри навколишнього середовища.

Для з'ясування впливу хімічного складу води та донних відкладів на вміст важких металів в моллюсках, які відносяться до різних екологічних та систематичних груп було проведено співставлення вмісту важких металів у тканинах моллюсків з валовою концентрацією металів у воді та кислоторозчинній фракції донних відкладів.

### **Особливості накопичення важких металів моллюсками в умовах української ділянки р.Дніпро**

Аналіз хімічного складу води з різних ділянок русла Дніпра показав, що для низки елементів спостерігається тенденція закономірної зміни їх вмісту вздовж русла річки (табл. 3.5). Найбільш чітко вираженою такою тенденцією була характерна для концентрації лужних та лужноземельних металів – К, Na та Са. Так концентрація К монотонно зростає від верхнього Дніпра до його гирла. При цьому відбувається збільшення його вмісту більш, ніж у 3 рази. Концентрація Na у межах середньої течії залишається стабільною (в середньому 7,4 мг/л). Проте, починаючи з Дніпровського водосховища, вміст металу різко зростає більше, ніж у 4 рази, досягаючи максимальної концентрації  $37,5 \pm 5,6$  мг/л нижче Каховської ГЕС. Концентрація Са також зростає у напрямку до гирла Дніпра, досягаючи максимальних показників у воді руслової ділянки річки.

**Середня концентрація розчинених форм металів (мкг/л) у воді р. Дніпро  
з різних ділянок русла ( $Me \pm S_{Me}, n = 4$ )**

<b>№</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>	<b>Fe</b>
1	3,3±0,3	8,0±1,4	0,20±0,05	91±26	0,16±0,06	1371±88
3	2,0±0,5	2,0±1,4	0,88±0,16	29±8	0,60±0,09	584±123
4	1,3±0,5	1,4±0,4	3,21±0,58	15±4	0,05±0,01	369±78
5	1,7±0,4	3,0±0,8	0,20±0,03	13±4	0,05±0,01	323±68
6	2,2±0,6	2,3±0,4	0,50±0,18	25±7	0,06±0,02	356±75
7	2,7±0,2	6,4±2,2	4,22±1,63	42±12	0,25±0,08	548±115
8	2,9±0,6	5,4±1,0	0,20±0,05	24±7	0,34±0,05	291±61
9	3,0±0,4	3,7±0,7	0,95±0,14	44±13	0,05±0,01	419±88
10	4,3±0,4	4,1±0,9	0,30±0,07	45±13	0,05±0,02	385±81
11	2,0±0,1	1,9±0,4	0,56±0,08	31±9	0,34±0,08	405±85
13	3,0±0,5	4,3±0,8	0,20±0,03	98±28	0,35±0,05	89±19
14	3,0±0,6	0,5±0,2	3,21±0,48	350±100	0,07±0,02	121±25
15	4,8±0,6	1,3±0,2	4,48±0,67	125±36	0,25±0,09	144±30
16	3,3±0,3	3,2±0,6	2,66±0,40	62±18	0,56±0,08	108±23
17	9,1±1,2	3,2±0,6	8,20±1,23	194±56	0,13±0,02	416±87
18	2,6±0,8	2,2±0,4	4,28±0,64	104±30	0,05±0,01	157±33
19	15,0±4,3	4,5±0,8	0,80±0,42	54±15	0,22±0,03	202±42
22	6,4±1,2	1,9±0,5	4,11±0,62	64±18	0,17±0,02	328±69
23	9,5±3,1	8,1±1,5	2,24±0,34	11±3	1,60±0,24	532±82
24	10,3±2,3	7,4±1,3	1,74±0,66	48±14	0,66±0,10	532±212
25	5,6±1,3	18,8±3,4	3,30±0,59	39±11	0,29±0,04	599±106
26	15,7±2,2	3,3±1,6	0,22±0,04	15±4	0,07±0,01	303±64
<b>№</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>
1	3,5±2,0	36,9±3,5	2,2±0,4	46,2±8,5	4,3±1,6	1,5±0,2
3	1,8±0,4	28,2±5,3	2,3±0,4	48,1±12,0	7,1±1,1	1,7±0,2
4	3,3±0,7	28,1±4,2	2,4±0,4	52,7±18,2	7,1±1,1	1,3±0,1
5	2,8±0,6	19,3±3,1	2,3±0,4	53,0±13,2	7,2±1,1	1,3±0,3
6	2,7±0,6	11,2±4,2	2,9±0,5	57,9±4,5	7,8±1,2	1,7±0,2
7	2,7±0,6	38,1±4,5	2,7±0,5	57,2±6,3	7,4±1,1	1,6±0,1
8	3,8±0,8	13,9±6,2	2,8±0,5	51,3±12,8	6,6±1,0	1,8±0,3
9	4,4±0,9	21,5±3,2	3,1±0,5	54,1±5,5	6,9±1,0	1,8±0,2
10	5,0±1,0	20,1±3,8	3,1±0,5	51,5±12,9	6,7±1,0	2,0±0,4
11	2,4±0,5	24,4±4,6	2,7±0,5	44,0±5,0	6,7±1,0	2,4±0,3
13	3,9±0,8	0,2±0,1	1,3±0,2	45,5±4,4	7,4±1,1	2,5±0,2
14	1,0±0,2	2,0±0,1	2,3±0,4	46,5±3,6	7,1±1,1	3,0±0,1
15	2,4±0,5	1,5±0,5	2,0±0,3	45,9±9,5	7,6±1,1	2,9±0,3
16	2,7±0,5	0,9±0,2	2,6±0,4	46,4±3,6	8,3±1,2	2,9±0,2
17	3,1±0,5	0,1±0,1	2,4±0,4	46,4±5,6	8,0±1,2	2,9±0,4
18	3,2±0,5	3,2±0,7	2,6±0,4	46,5±3,6	8,5±1,3	2,9±0,6
19	9,3±1,5	6,7±1,3	3,0±0,4	46,9±8,7	12,3±1,8	2,8±0,4
22	2,8±0,5	7,0±1,4	3,8±0,6	52,1±9,0	18,6±3,8	3,3±0,6
23	3,3±0,6	21,8±4,1	4,2±0,7	58,7±5,7	31,6±4,7	3,7±0,7
24	4,2±0,7	20,2±5,6	4,9±0,4	77,8±9,4	37,5±5,6	3,1±0,6
25	3,7±0,5	37,6±2,7	4,4±0,8	59,5±6,9	31,0±4,6	4,2±0,7
26	2,9±0,6	18,6±3,5	4,0±0,6	59,5±5,9	34,7±5,2	4,1±0,7

Подібно до вмісту лужних та лужноземельних металів, спостерігається тенденція до збільшення концентрації Zn, Co, Cd та Cr у напрямку до нижніх ділянок русла Дніпра. Концентрація Zn до нижнього б'єфу Дніпродзержинської ГЕС виявилася порівняно стабільною і в середньому складала 2,8 мкг/л. Але, починаючи з верхів'я Дніпровського водосховища, відбувається стрімке зростання вмісту цього металу до рівнів 6,4 – 15,7 мкг/л. Концентрація Co, Cd та Cr також підвищується в русловій ділянці Дніпра нижче Каховської ГЕС.

Підвищені концентрації Mn та Pb спостерігаються в середній течії Дніпра, в Дніпродзержинському водосховищі. Найбільш динамічним виявився вміст у річковій воді Fe, Ni та Cu. Підвищений вміст Fe та Ni спостерігався до пониззя Кременчуцького водосховища. Далі до верхів'я Дніпровського водосховища, їх вміст знижується у 4 – 16 разів. Але, починаючи з району м. Запоріжжя, відбувається стрімкий ріст концентрації даних металів. Концентрація Cu у воді дослідженої частини р. Дніпро характеризується стабільністю. Зареєстровано єдине суттєве підвищення вмісту цього металу нижче м. Дніпропетровська.

Аналіз вмісту важких металів у донних відкладах р. Дніпро виявив складні закономірності їх розподілу вздовж річкового русла (табл. 3.6). Найвищий вміст металів виявлено у донних відкладах нижньої частини Канівського та Кременчуцького водосховищ (станції 7-8, 11), а також нижче Каховської ГЕС та в Дніпровському лимані. Підвищений вміст всіх досліджених елементів в мулах Дніпровського лиману пов'язаний з високим вмістом в них органічної речовини (в середньому 18 %). Концентрації Zn, Pb, Ni та Mn у донних відкладах на станції 8 (верхній б'єф греблі Канівської ГЕС) також відповідають високому вмісту органічної речовини у сірих мулах в цьому районі (в середньому 10,3 %). Проте, високий вміст Cr, Cu, Co на станції 7 (сmt. Ржищів) та станції 24 (нижче Каховської ГЕС), не супроводжується значними обсягами органічної речовини у донних відкладах (0,4 – 1,2 %).

**Середній вміст важких металів (мг/кг маси сухої речовини) у верхньому 5 см шарі донних відкладів з різних ділянок русла р.Дніпро ( $Me \pm S_{Me}, n = 4$ )**

№	Cr	Cu	Co	Cd	Zn	Pb	Ni	Mn
1	5,5±0,8	0,7±0,1	0,18±0,03	<0,05	4,5±1,8	0,8±0,2	0,02±0,01	45±10
3	2,4±1,4	0,2±0,0	<0,1	<0,05	3,8±1,7	1,4±0,3	0,19±0,04	133±31
4	7,1±2,1	0,4±0,1	<0,1	<0,05	2,2±0,8	2,1±0,5	0,05±0,01	53±12
5	2,0±0,5	0,3±0,0	<0,1	<0,05	3,8±0,8	0,2±0,1	<0,03	125±29
6	2,5±0,4	0,5±0,1	<0,1	<0,05	1,9±0,3	0,9±0,2	0,12±0,03	12±3
7	46,5±7,0	17,4±1,1	7,70±1,39	1,13±0,30	2,8±0,5	<0,1	0,18±0,04	26±6
8	13,7±2,0	2,2±0,4	0,83±0,15	<0,05	104,0±18,5	29,5±7,1	22,50±14,80	1254±288
9	2,7±0,5	0,4±0,1	0,20±0,04	<0,05	15,1±5,7	5,9±3,4	2,85±0,61	300±99
10	1,7±0,3	0,2±0,1	0,26±0,05	<0,05	2,6±0,8	<0,1	0,35±0,07	29±7
11	15,8±2,9	4,3±0,8	2,30±0,41	1,02±0,12	1,5±0,7	<0,1	0,06±0,03	35±8
13	1,0±0,3	0,1±0,1	<0,1	<0,05	1,2±0,3	<0,1	<0,03	22±5
14	2,1±0,4	0,3±0,1	<0,1	<0,05	2,2±0,4	<0,1	0,25±0,05	51±12
15	3,5±0,5	0,3±0,1	<0,1	<0,05	1,7±0,3	<0,1	0,45±0,10	54±12
16	3,7±1,6	0,6±0,1	0,26±0,05	<0,05	4,1±0,7	1,4±0,3	0,56±0,12	36±8
17	8,8±1,4	0,5±0,1	0,38±0,07	<0,05	3,8±0,9	1,1±0,3	0,30±0,06	213±49
18	4,2±0,6	0,7±0,1	0,35±0,06	<0,05	15,1±2,7	1,6±0,4	0,48±0,10	241±65
19	6,6±2,0	1,4±0,2	0,99±0,18	<0,05	10,6±1,9	2,3±0,6	1,11±0,24	242±126
22	2,5±0,4	0,2±0,1	0,24±0,04	<0,05	3,4±0,6	0,3±0,1	0,15±0,03	126±29
23	1,6±0,6	0,3±0,1	0,18±0,03	<0,05	3,5±0,9	0,1±0,1	<0,03	6±2
24	5,1±2,8	5,1±0,9	1,33±0,24	0,05±0,01	23,3±14,1	27,4±6,6	2,90±0,62	140±32
25	3,5±2,5	0,9±0,2	0,45±0,08	<0,05	8,6±3,5	2,3±1,6	0,35±0,07	29±17
26	20,3±3,5	14,6±2,1	3,20±0,58	0,92±0,21	60,2±12,7	22,5±5,4	15,65±5,34	369±85

Аналіз розподілу концентрацій важких металів у м'яких тканинах молюсків на дослідженій ділянці річкового русла Дніпра за допомогою тесту Шапіро-Уїлка показав у більшості випадків відсутність нормального розподілу (рис. 3.2-3.3). Нормальний розподіл було виявлено тільки для накопичення Cu молюсками *A.anatina* та Co і Pb – молюсками *U.tumidus*. У розподілах переважали проби з низькими концентраціями важких металів, що зумовило позитивну асиметрію емпіричних варіаційних кривих.

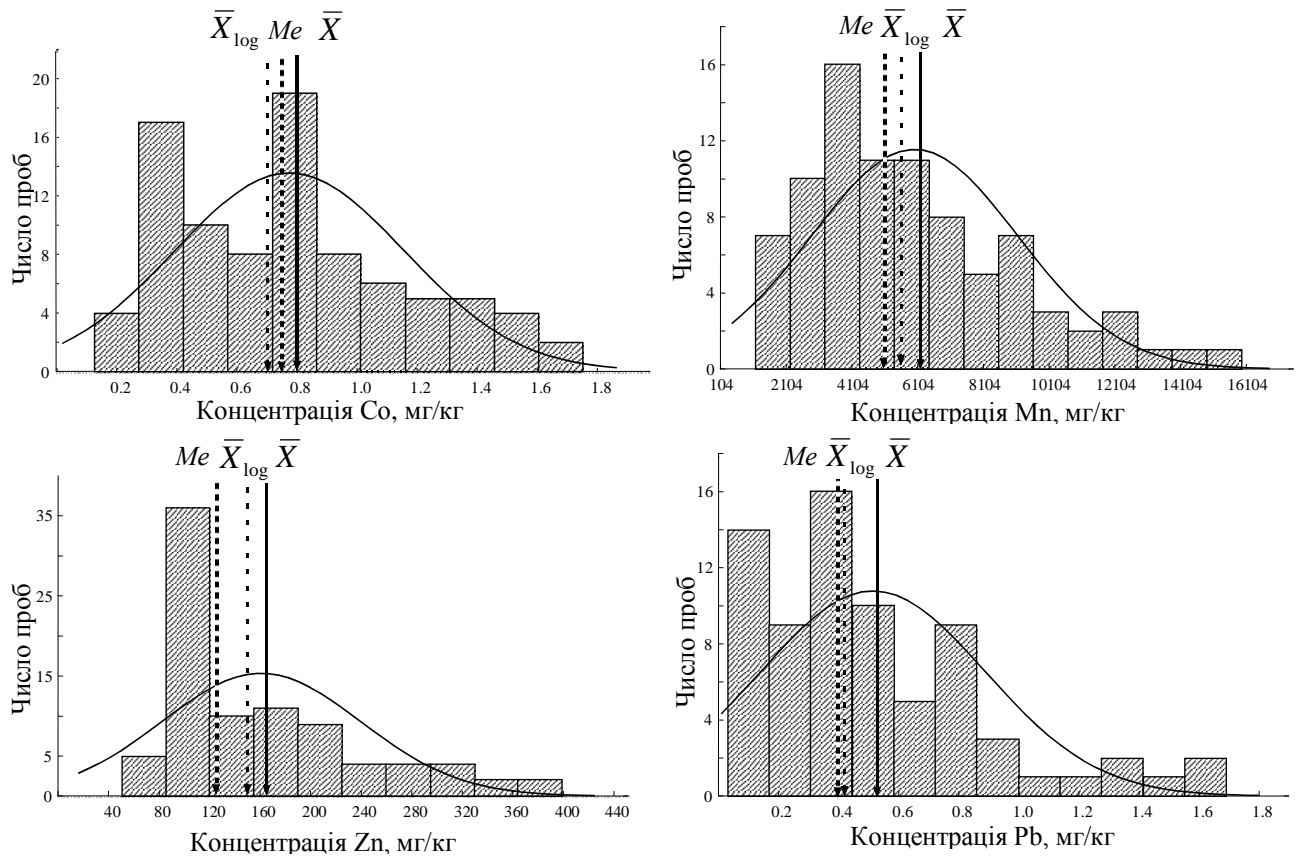


Рис. 3.2. Варіаційний розподіл значень концентрації деяких важких металів у пробах м'яких тканин молюсків *A. anatina* з української частини р. Дніпро.

Примітка:  $\bar{X}$  – значення арифметичного середнього;  $\bar{X}_{\log}$  – значення геометричного середнього;  $Me$  – значення медіани концентрації.

Позитивна асиметрія варіаційного розподілу вмісту металів у тканинах молюсків з природних водойм є добре відомим фактом [213, 266]. Така асиметрія є характерною для більшості природних популяцій молюсків і її можна пояснити такими факторами, як включення до вибірки молюсків з різною масою тканин (але однаковими лінійними розмірами), статеві відмінності, наявність різних генетичних груп [316]. В результаті вираженої асиметрії варіаційних кривих розподілу концентрації металів у вибірках м'яких тканин середнє арифметичне у більшості випадків давало завищені значення. Таким чином, для порівняльного аналізу накопичення металів молюсками неможливо застосування арифметичного середнього як параметричного показника.

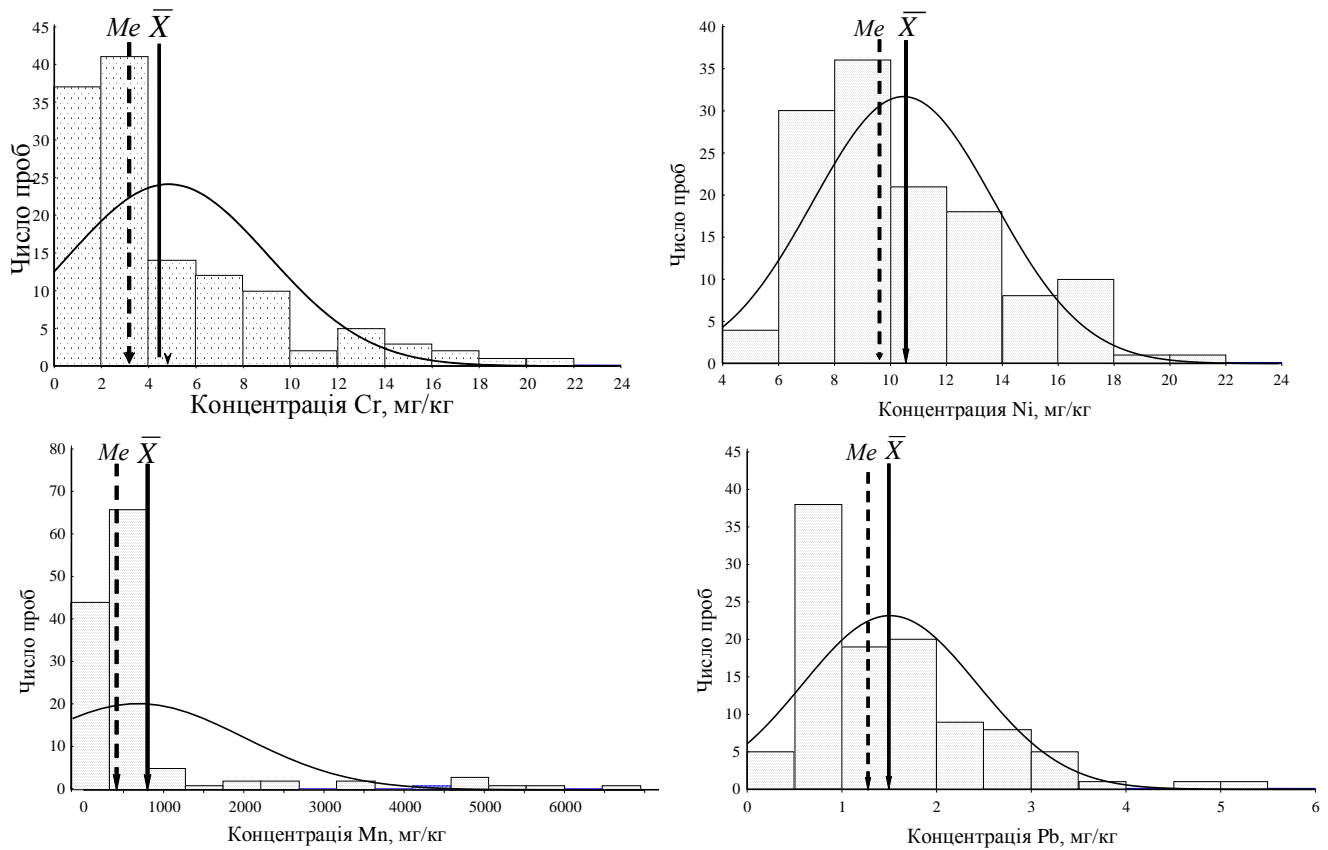


Рис. 3.3. Варіаційний розподіл значень концентрації деяких важких металів у пробах м'яких тканин молюсків *D.bugensis* з української частини р. Дніпро. Примітка:  $\bar{X}$  – значення арифметичного середнього;  $Me$  – значення медіани концентрації.

Логтрансформація даних дозволила частково наблизити до нормального розподілу емпіричні криві варіаційного розподілу концентрації Fe, Ni, Cd, Mn, Cr в тканинах *A.anatina*; Cd, Cr в тканинах *U.tumidus* та Zn в тканинах *D.bugensis*. Проте, метод логтрансформації виявився не спроможним нормалізувати варіаційний розподіл всіх досліджених металів. Найбільш універсальним показником, який характеризує центральну тенденцію отриманих емпіричних розподілів, виявилася медіана.

Використання однофакторного непараметричного дисперсійного аналізу Краскела-Уоліса ( $p < 0,05$ ) показало статистично значимі зміни вмісту всіх проаналізованих металів на різних ділянках досліджуваного району русла Дніпра.

Порівняння вмісту важких металів у тканинах двостулкових молюсків з хімічним складом води в окремих ділянках русла показало, що концентрація Zn в молюсках родини Unionidae має статистично значимий зв'язок з його валовою концентрацією у воді (рис. 3.4)

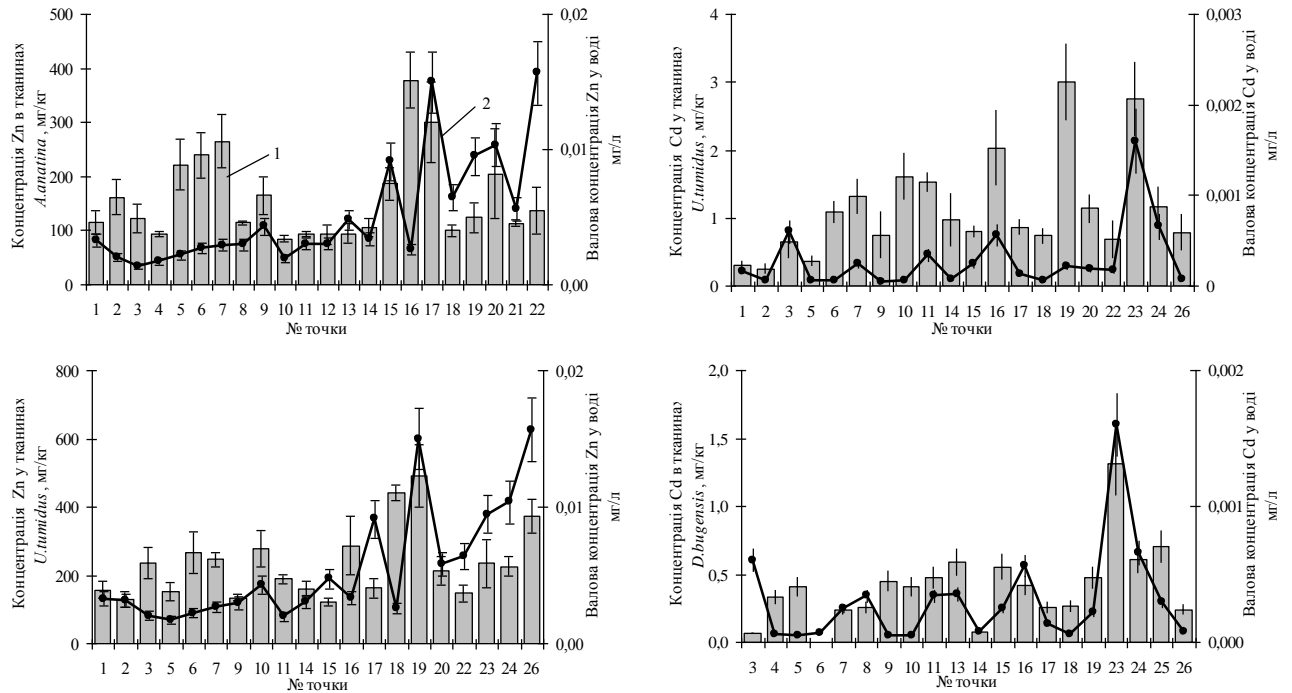


Рис. 3.4. Вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків (1) та воді (2) в різних районах р. Дніпро ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 4-16$ )

Коефіцієнт кореляції Спірмена для *A. anatina* становив +0,38, для *U. tumidus* – +0,48. Також статистично значимий зв'язок було виявлено між рівнем накопичення Cd у тканинах молюсків *U. tumidus* та *D. bugensis*, який відповідно становив +0,56 та +0,73. Таку залежність вмісту зазначених металів у тканинах молюсків від їх концентрації у воді можна пояснити тим, що значну частку Zn та Cd у природних водах становлять вільні іони [68]. Як результат, накопичення розчинених форм Zn з води є пропорційним часу експозиції [204] та концентрації у воді [356]. Причому, відсутність залежності вмісту Zn у тканинах молюсків роду *Dreissena* від його вмісту у воді було відмічено іншими авторами [249]. Для перлівицевих молюсків встановлено зв'язок між

концентрацією Cd у воді та м'якими тканинами, у той же час такої залежності від вмісту металу у донних відкладах не виявлено.

Вміст деяких металів у м'яких тканинах молюсків також відповідав хімічному складу донних відкладів у місцях відбору проб. Для всіх трьох досліджених видів нами було відмічено статистично значимий зв'язок між вмістом Cu у тканинах та концентрацією металу у донних відкладах (рис. 3.5).

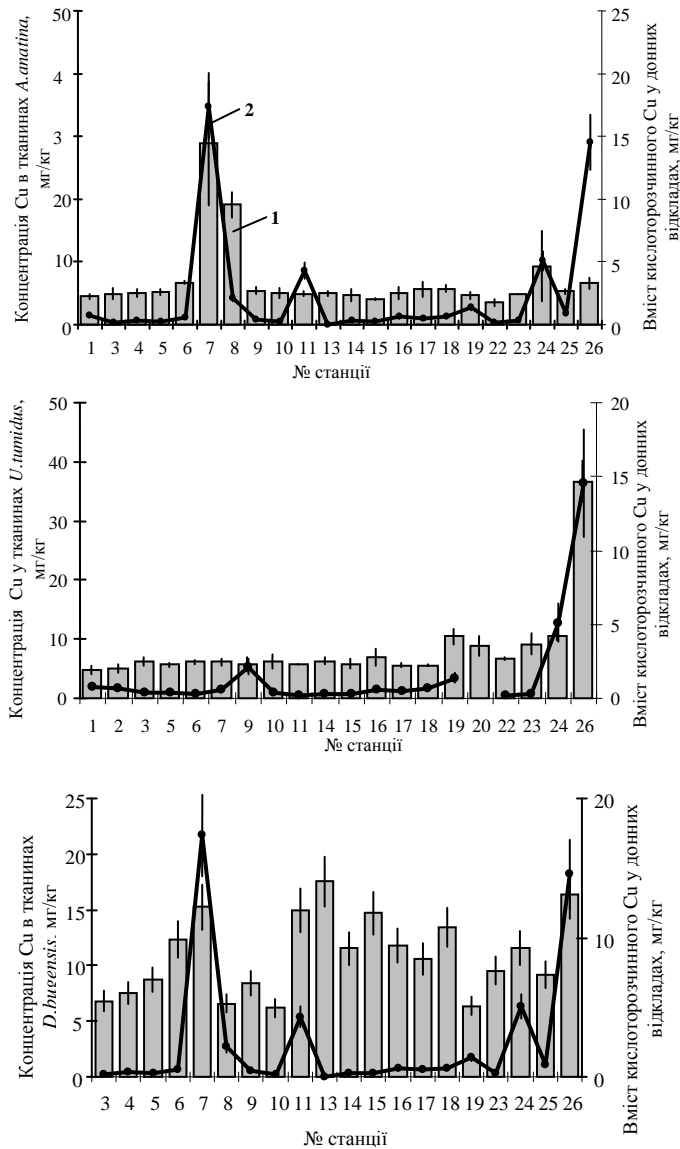


Рис. 3.5. Вміст Cu у м'яких тканинах молюсків (1) та донних відкладах (2) в різних районах р. Дніпро ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 4-16$ )

Причому для *U. tumidus* коефіцієнт кореляції Спірмена сягав +0,96. Для *A. anatina* коефіцієнт Спірмена склав +0,69, для *D. bugensis* – +0,48. Значний

зв'язок між вмістом  $Cu$  у тканинах перлівниць та донних відкладах, можна пояснити тим, що зазначена група молюсків має безпосередній топічний зв'язок з донними відкладами, коли особини мешкають повністю, чи частково зануреними у донні відклади. Дрейсена при цьому оселяється на твердому субстраті і часто безпосереднього контакту з донними відкладами не має.

Також всі три види молюсків характеризуються близькими рівнями кореляції між вмістом  $Cu$  у тканинах та донних відкладах (рис. 3.6).

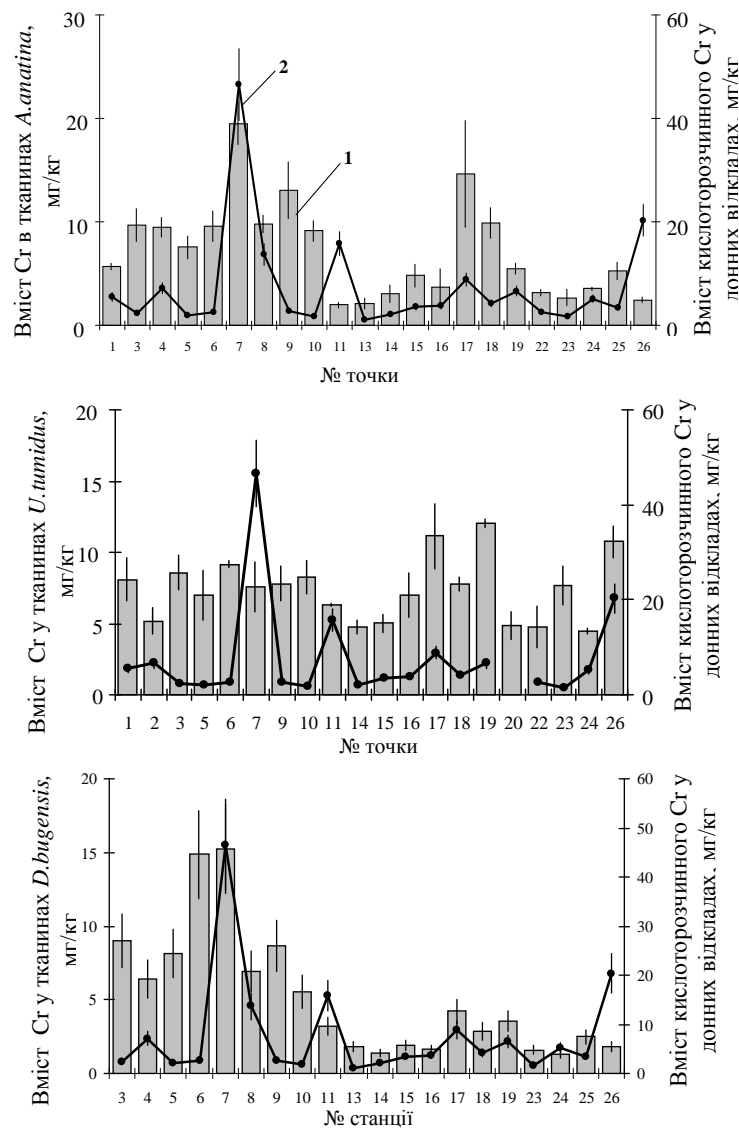


Рис. 3.6. Вміст  $Cu$  у м'яких тканинах молюсків (1) та донних відкладах (2) в різних районах р. Дніпро ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 4-8$ )

Зокрема, коефіцієнт кореляції Спірмена для молюсків *A.anatina*, *U.tumidus* та *D.bugensis* складав відповідно +0,48; +0,47 та +0,42 ( $p<0,05$ ). Відомо, що Cr практично не поглинається двостулковими молюсками з харчових об'єктів, а основна його кількість в організмі припадає на вміст кишечника [357]. Відомо, що рівні накопичення металів молюсками часто відповідають вмісту металів у донних відкладах, проте невідомо, чи накопичують метали молюски безпосередньо з донних відкладів, чи джерело надходження металів до організму молюсків та донних відкладів є спільним (наприклад, планктоногенний детрит) [179].

На відміну від *D.bugensis*, у перлівницевих молюсків встановлено статистично значимий зв'язок між вмістом Ni та Zn у м'яких тканинах та донних відкладах, коефіцієнт кореляції Спірмена для яких становив +0,38 – +0,42 ( $p<0,05$ ). Отже, для молюсків родини Unionidae в умовах р. Дніпро нами чітко зареєстровано залежність між хімічним складом м'яких тканин особин та донних відкладів, на яких вони мешкають, для Cu, Cr, Ni та Zn. Це свідчить про подібність механізмів накопичення металів молюсками *A.anatina* та *U.tumidus*.

### **Особливості накопичення важких металів молюсками в умовах р.Південний Буг**

Для проведення досліджень було обрано 18 станцій вздовж русла р.Південний Буг – від витоку до гирла (див. рис. 2.3). Вибір місць відбору проб було проведено з розрахунком того, щоб вони були розташовані вище за течією від великих населених пунктів і не зазнавали безпосереднього забруднення стічними водами. Як і при дослідженні р. Дніпро, для зменшення впливу сезону року на хімічний склад води та гідробіонтів, відбір проб проводили у стислі терміни – з 25 по 28 липня 2006 р.

Аналіз хімічного складу води р. Південний Буг з різних ділянок річкового русла показав, що спостерігається закономірна зміна вмісту розчинених форм металів вздовж течії річки (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

**Середня концентрація розчинених форм металів у воді  
р. Південний Буг, мкг/л ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3$ )**

№ ст.	Cd		Cr		Cu		Zn		Ni		Mn		Fe	
	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>
1	<0,1	–	6,9	1,2	1,7	0,9	6,8	2,0	11	6	100	25	308	189
2	<0,1	–	11,7	1,8	8,0	1,9	10,9	2,7	51	13	151	38	1112	256
3	<0,1	–	4,1	1,9	1,4	0,2	5,9	1,9	11	6	72	18	177	75
4	<0,1	–	8,6	2,3	5,0	1,3	17,2	2,6	33	8	75	19	335	102
5	<0,1	–	1,0	0,6	3,6	1,3	11,7	1,8	12	4	33	8	138	89
6	<0,1	–	6,1	1,5	7,0	1,8	12,5	1,9	26	7	85	21	258	99
7	<0,1	–	6,2	1,5	1,5	1,0	6,9	1,0	14	6	248	16	185	64
8	<0,1	–	5,4	1,4	2,7	0,3	4,7	1,7	21	5	31	8	207	55
9	<0,1	–	11,8	1,5	5,5	1,0	9,4	1,4	27	5	90	23	283	56
10	<0,1	–	9,7	1,6	4,9	0,6	6,5	3,0	33	8	41	10	426	122
11	<0,1	–	4,7	1,7	5,2	0,9	3,8	1,6	27	5	24	10	403	146
12	<0,1	–	11,3	1,5	4,3	1,5	2,0	0,3	30	4	25	9	420	46
13	1,8	0,7	9,4	1,7	8,8	2,1	0,9	0,4	36	5	32	11	539	148
14	<0,1	–	7,7	1,6	2,8	0,7	6,6	3,0	22	6	37	9	299	45
15	<0,1	–	10,4	1,8	4,1	1,4	4,1	1,6	12	3	52	13	191	59
16	2,2	0,6	8,9	1,5	4,0	1,5	4,0	1,6	14	5	19	15	164	67
17	5,4	1,2	19,2	2,9	2,3	1,0	2,9	1,4	18	5	7	3	361	175
18	2,4	0,8	14,7	2,7	1,5	1,1	3,0	1,5	13	3	56	14	273	66
ГДКв	1,00	–	500	–	1000	–	100	–	100	–	100	–	300	–
ГДКвр	0,50	–	5	–	1	–	10	–	10	–	10	–	100	–

Концентрація Cd на більшості станцій знаходилася нижче граничного рівня чутливості для застосованого аналітичного методу (<0,1 мкг/л). Проте, у нижній течії було зареєстровано наявність даного елемента у воді, причому його концентрація перевищувала норматив ГДКв. Вода у верхній течії річки характеризувалася підвищеною концентрацією розчиненого Fe та Mn (1,1 г/л та 151 мг/л відповідно). Причому на всіх ділянках спостерігали перевищення ГДКвр для Mn у 5–15 разів, а на станціях 1–2 реєстрували перевищення навіть нормативів ГДКв. Також дещо підвищеним (403–539 мг/л) виявився вміст Fe у воді середньої течії Південного Бугу (станції №10-13), де також мало місце

перевищення рівнів ГДКвр. Вміст Cr у воді вздовж всього русла річки відрізнявся значною динамікою. Однак, достатньо чітко прослідковувалася тенденція до підвищення концентрації цього елементу у воді нижньої течії річки. Практично вздовж всього русла вода Південного Бугу характеризується перевищенням ГДКвр. Концентрація Zn статистично значимо була підвищеною в районі станцій №4-6 і становила 11,7–17,2 мг/л, що перевищує ГДКвр у 1,1–1,7 разів. Однак, при наближенні до гирла річки вміст цього елементу знижується до 0,9–4,1 мг/л. Тільки для вмісту Cu та Ni було відмічено коливання, які не пов'язані з віддаленістю від витоку річки. Перевищення нормативів ГДКвр для цих елементів відмічено вздовж всієї течії р.Південний Буг. Підвищену концентрацію даних металів на деяких станціях спостерігали як у верхів'ях, так і в районі нижньої течії Південного Бугу. Подібний просторовий розподіл вмісту Cu вздовж русла річки також описано для нижньої ділянки р.Дон [12].

М'які тканини молюсків з різних районів річкового русла статистично достовірно відрізнялися за вмістом важких металів (*ANOVA*,  $p < 0,05$ ). При цьому вміст Fe у тканинах молюсків обох видів лінійно залежав від концентрації розчиненого Fe у воді (коефіцієнт кореляції Спірмена складав для *A. anatina* +0,87, для *U. tumidus* +0,79;  $p < 0,05$ ). Максимальний вміст Fe в молюсках відмічено безпосередньо в районі витоку Південного Бугу вище м. Хмельницький (рис. 3.7). В цьому районі русло протікає по болотистій місцевості з кислими торф'янистими ґрунтами. Застосування статистичного тесту Мана-Уїтні дозволило виявити значиме перевищення вмісту Fe у молюсках зі станції №2 у порівнянні з іншими 17-ма дослідженими станціями.

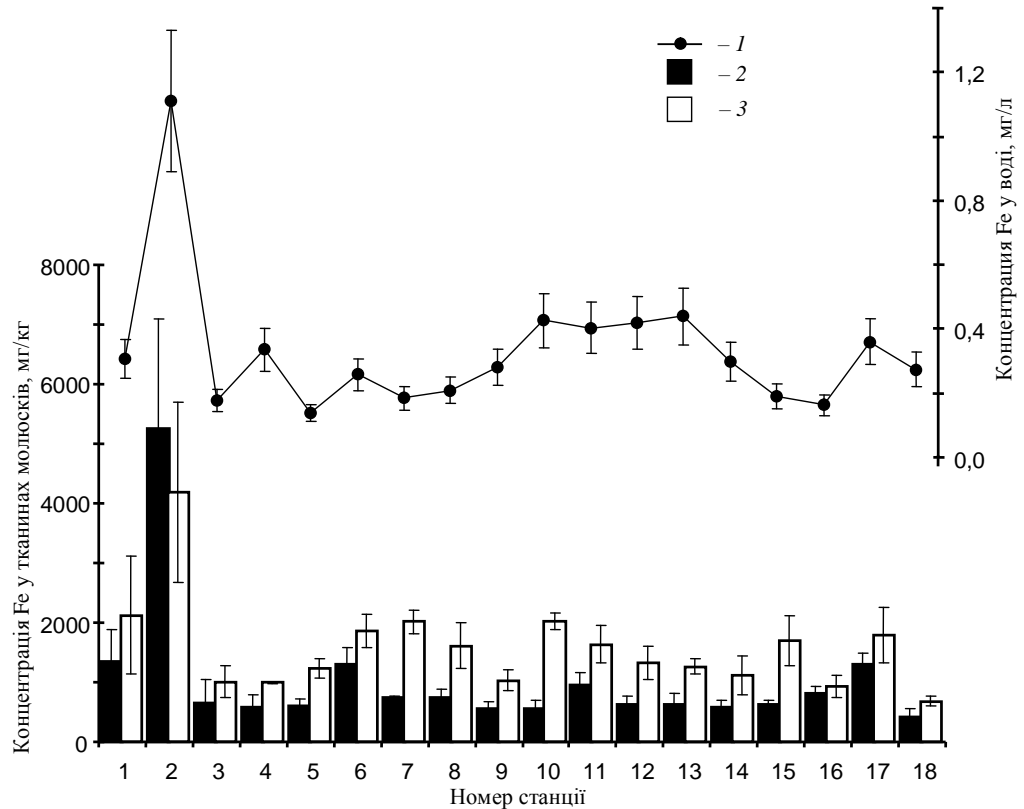


Рис. 3.7. Просторова динаміка концентрації Fe у воді (1) та вмісту у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* (2) та *U. tumidus* (3) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3-15$ )

Подібно до Fe, вміст Mn у тканинах молюсків з верхів'я Південного Бугу залежав від концентрації розчиненого металу у воді (рис. 3.8). На ділянці від витоку річки, до Ладжинського водосховища включно (станція №10) спостерігається достовірна кореляція між вмістом Mn у воді та молюсках (*A. anatina* –  $r_s = +0,78$ , для *U. tumidus* –  $r_s = +0,58$ ;  $p < 0,05$ ). Проте, на наступних ділянках річкового русла до гирла річки включно така кореляція була відсутня. В результаті, незважаючи на зниження концентрації Mn у річковій воді, вміст цього металу в м'яких тканинах молюсків підвищувався, що свідчить стабільність біологічної доступності його розчинених форм.

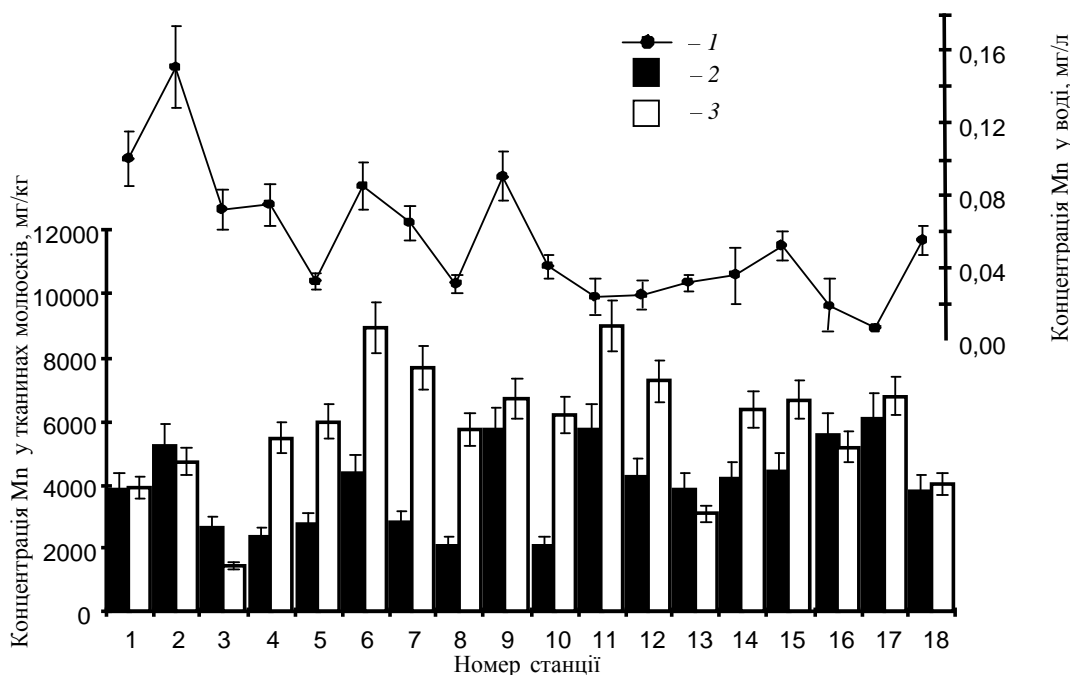


Рис. 3.8. Просторова динаміка концентрації Mn у воді (1) та вмісту у м'яких тканинах моллюсків *A. anatina* (2) та *U. tumidus* (3) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3-15$ )

Також спостерігали слабкий зв'язок між вмістом Cr у тканинах моллюсків та концентрацією цього металу у воді. В результаті відмічено поступове підвищення вмісту Cr у тканинах моллюсків по мірі наближення до гирла Південного Бугу. Коефіцієнт кореляції Спірмена для *A. anatina* склав +0,52 ( $p < 0,05$ ).

### Особливості накопичення важких металів моллюсками в умовах р.Десна

Аналіз просторової динаміки хімічного складу води р.Десна показав, що для Zn, Mn та Cr характерна закономірна зміна вмісту їх розчинених форм вздовж дослідженої ділянки русла річки (табл. 3.8). Так, концентрація Zn у верхів'ях середньої течії Десни в середньому становила 7,3–12,0 мкг/л (станції №№1-4) і статистично значимо перевищувала рівні, характерні для нижньої течії (3,9–6,8 мкг/л). На станціях №№2-3 спостерігали перевищення припустимих рівнів ГДКвр для цього елемента. Слід зазначити, що подібна тенденція у розподілі даного елемента була характерна для р. Південний Буг.

## Середня концентрація (мкг/л) розчинених форм металів у воді р. Десна

 $(Me \pm S_{Me}, n=2-4)$ 

№ ст.	Cd		Zn		Mn		Cr		Cu		Ni		Fe		Co	
	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>
1	0,08	0,03	7,3	2,1	62	30	0,4	0,2	2,6	1,0	0,54	0,27	140	28	<0,06	–
2	0,17	0,03	12,0	3,4	64	31	0,3	0,1	0,6	0,3	<0,03	–	122	18	<0,06	–
3	0,15	0,05	10,7	4,0	74	13	1,2	0,5	1,2	0,6	0,90	0,45	173	36	<0,06	–
4	0,11	0,05	8,3	4,0	52	15	0,3	0,1	0,7	0,4	1,64	0,48	108	24	0,33	0,12
5	0,05	0,02	3,9	1,9	99	18	2,0	0,3	2,0	0,6	0,66	0,33	189	38	0,09	0,04
6	0,07	0,03	3,4	1,6	105	22	0,4	0,2	0,7	0,4	0,43	0,21	139	19	0,33	0,05
7	0,09	0,04	6,8	3,2	142	27	0,7	0,3	1,3	0,5	2,09	0,50	193	37	<0,06	–
8	0,11	0,04	3,5	1,7	114	25	0,7	0,2	1,4	0,7	0,72	0,36	139	20	0,11	0,04
9	0,10	0,03	5,2	2,5	102	22	0,6	0,3	2,6	0,9	0,53	0,26	117	21	0,09	0,05
10	0,13	0,06	4,3	2,1	107	23	0,7	0,3	0,7	0,3	<0,03	–	118	25	0,18	0,05
11	0,12	0,02	4,3	2,0	124	41	0,7	0,1	1,9	0,7	0,44	0,22	113	31	<0,06	–
12	0,07	0,03	4,0	1,9	106	18	0,5	0,2	1,0	0,5	0,54	0,27	125	15	<0,06	–
13	0,10	0,04	6,0	2,9	110	25	0,9	0,3	1,1	0,5	<0,03	–	123	15	<0,06	–
ГДКв	1,00	–	100	–	100	–	500	–	1000	–	100	–	300	–	100	–
ГДКвр	0,50	–	10	–	10	–	5	–	1	–	10	–	100	–	10	–

Вміст Mn, навпаки, характеризувався зворотною залежністю: підвищені рівні (105–124 мкг/л), які перевищували припустимі ГДКв, були характерні для нижньої частини дослідженої ділянки русла. У той же час, в верхів'ях середньої течії Десни вода містила порівняно невеликі концентрації металу (52–74 мкг/л). На всій дослідженій ділянці русла вода р. Десна характеризувалася понад 10-ти кратним перевищенням нормативів ГДКвр. Вміст Cr у річковій воді характеризувався складнішою просторовою динамікою. Так, на верхній ділянці, поряд зі станціями з низькою концентрацією металу, було відмічено райони підвищеного вмісту (станції №№3, 5). По мірі наближення до гирла річки спостерігали поступове зростання вмісту Cr у воді від 0,4 мкг/л до 0,9 мкг/л. На жодній з досліджених ділянок перевищення ГДК не зареєстровано. Подібну тенденцію до збагачення Cr води нижньої течії річки нами було описано вище для р. П.Буг.

Вода на різних ділянках русла р. Десна характеризувалася статистично незначними коливаннями вмісту Cd (ANOVA,  $p > 0,05$ ). Концентрація Cu та Ni у пробах води з різних станцій відрізняється істотно, проте будь-якої закономірності в розподілі відносно течії річки не виявлено. Вміст Cu у воді на

більшості досліджених станцій перевищував рівень ГДКвр. Слід відмітити, що майже за 50-ти річний період концентрація даних металів у воді р.Десна практично не змінилася. Так у 1961-63 рр. концентрація Cu у воді вище гирла р.Шостка коливалася у межах 0,8-2,0 мкг/л. Концентрація Ni при цьому складала 0,8-1,5 мкг/л. Найбільш забрудненою ділянкою було визначено район с.Короп. Нижче впадіння р.Сейм концентрація даних металів складала відповідно 3,0 мкг/л та 1,2 мкг/л [33].

Концентрація розчинених форм Fe у воді протягом всієї дослідженої ділянки русла р. Десна перевищувала критичну величину ГДКвр. У середній течії відбувається вирівнювання вмісту Fe, який в середньому складає 113-125 мкг/л. Висока концентрація Fe та Mn може відобразити наявність на водозбірній території боліт, інфільтрація яких збагачує поверхневий стік органічними комплексами даних металів [29].

Аналіз вмісту кислоторозчинної фракції важких металів у верхньому 5 см шарі річкових донних відкладів показав раніше встановлену залежність концентрації важких металів від вмісту органічної речовини [76]. Найбільше збагачення органічною речовиною донних відкладів спостерігали на станціях №№3, 4, 9 та 12 (табл. 3.9). Як результат, найвищу концентрацію всіх досліджених металів виявлено саме в цих районах.

Таблиця 3.9

**Середня концентрація кислоторозчинних форм важких металів (мг/кг) у донних відкладах з різних ділянок русла р.Десна ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 2-4$ )**

№ ст.	Орг. %	Zn		Mn		Cr		Cu		Ni		Fe		Co	
		Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>	Me	S <sub>Me</sub>
1	1,3	5,2	2,4	710	132	8,8	4,4	2,0	1,0	1,6	0,8	4210	405	1,1	0,5
2	1,2	7,7	3,5	320	152	16,0	8,0	2,3	1,2	2,5	0,8	2690	645	0,8	0,2
3	3,5	16,2	5,2	1140	351	23,8	5,9	4,4	1,2	3,6	0,9	5270	635	2,4	0,3
4	3,7	13,0	5,9	1110	129	20,9	5,5	4,7	1,4	4,3	0,6	5060	532	2,7	0,2
5	1,1	5,4	2,5	180	86	11,0	5,2	1,1	0,8	1,2	0,6	1410	507	0,6	0,2
6	2,1	10,7	4,9	540	257	19,0	7,5	2,5	1,0	2,2	0,9	3170	585	1,2	0,3
7	0,9	4,2	1,9	150	70	9,5	4,8	1,1	0,6	1,5	0,8	1170	521	0,8	0,3
8	1,7	8,1	2,4	415	198	11,4	5,7	1,7	0,9	2,0	1,0	1200	451	1,7	0,4
9	4,2	18,2	3,2	688	228	17,3	6,7	3,0	1,2	3,3	1,1	2700	350	1,2	0,4
10	0,9	4,7	2,1	200	95	9,7	4,9	1,4	0,7	1,5	0,8	1430	517	0,9	0,3
11	1,5	5,6	2,5	350	167	12,4	6,2	1,5	0,8	2,2	0,9	1950	575	1,2	0,2
12	2,7	9,2	4,2	720	234	17,2	6,2	2,6	1,1	2,7	0,9	3290	645	1,3	0,3
13	1,4	4,9	2,2	250	119	13,7	6,9	1,3	0,7	2,3	1,2	2200	510	1,2	0,3

Коефіцієнт кореляції Спірмена між вмістом органічної речовини у донних відкладах та концентрацією важких металів коливався від +0,66 (для Fe), до +0,95 (для Zn). Вміст Cd на всіх досліджених ділянках русла знаходився нижче мінімального детектованого рівня <0,01 мг/кг.

Аналіз просторового розподілу важких металів у тканинах молюсків показав для всіх досліджених хімічних елементів наявність закономірних змін вмісту вздовж річкового русла Десни (ANOVA,  $p < 0,05$ ). Зміни вмісту металів характеризувалися подібною просторовою динамікою для обох досліджених видів молюсків, що свідчить про загальні закономірності накопичення хімічних елементів.

Порівняння вмісту важких металів у тканинах молюсків з хімічним складом води і донних відкладів р.Десна показало, що лише для Zn спостерігається статистично значимий зв'язок. Причому для обох видів перлівниць залежності виявилися близькими, що свідчить про спільні механізми накопичення даного металу ( $r_s = 0,70$  для *A.anatina*;  $r_s = 0,74$  для *U.tumidus*)

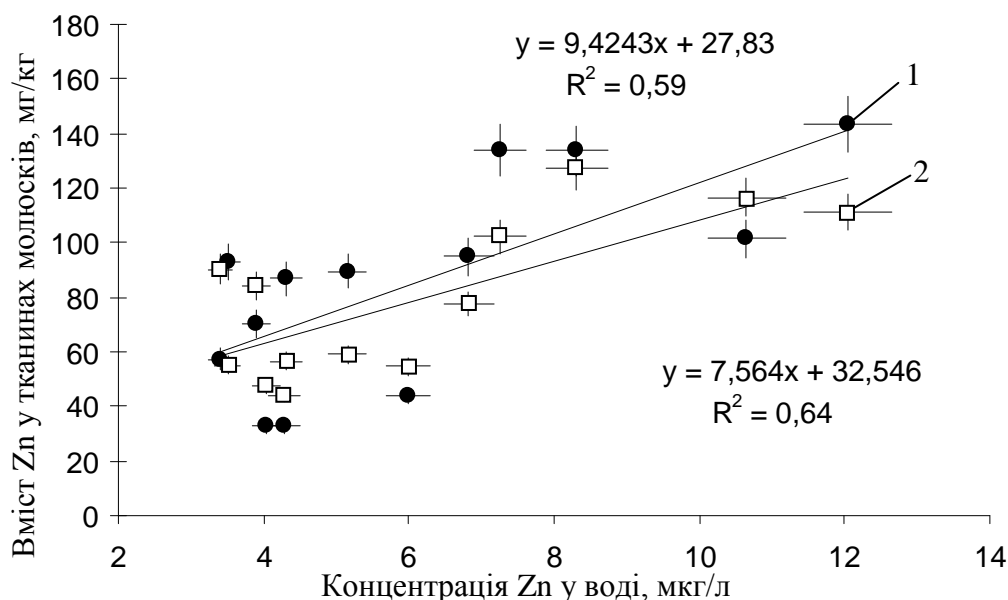


Рис. 3.9. Залежність вмісту Zn у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* (1) та *U. tumidus* (2) від концентрації металу у воді ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3-16$ )

**Висновок.** Аналіз впливу хімічного складу абіотичних компонентів водних екосистем України на вміст важких металів у тканинах молюсків показав певні спільні риси. Зокрема, для всіх молюсків встановлена чітка залежність між вмістом Zn у м'яких тканинах та валовою концентрацією металу у воді. При цьому коефіцієнти кореляції характеризувалися винятково високими значеннями ( $r_s = 0,48-0,93$ ). В умовах р.Дніпро було відмічено наявність зв'язку вмісту Cd у тканинах молюсків *U.tumidus* та *D.bugensis* з його концентрацією у воді.

Для всіх трьох досліджених видів було відмічено статистично значимий зв'язок між вмістом Cu та Cr у тканинах та концентрацією металу у донних відкладах. Причому більш виражений вплив донних відкладів на накопичення Cu, Cr, Ni та Zn було зареєстровано для перлівницевих молюсків, що можна пояснити безпосереднім топічним зв'язком з донними відкладами даної екологічної групи молюсків, коли особини мешкають зануреними у донні відклади. Дрейсена при цьому оселяється на твердому субстраті безпосереднього контакту з донними відкладами не має.

### 3.3. Розмірно-вікові особливості акумуляції металів

У більшості досліджень щодо вивчення накопичення важких металів молюсками приділено багато уваги питанню впливу розмірно-вікових параметрів молюсків на процеси акумуляції металів. Це пов'язано з тим, що під час відбору зразків для визначення рівнів накопичення металів при проведенні моніторингових спостережень дослідник стикається з проблемою, якого саме розміру об'єкти обирати. Відсутність знань щодо закономірностей накопичення важких металів обраними видами прісноводних молюсків в умовах водойм України у різні періоди онтогенезу може значно знизити якість отриманих даних. Відмінності вмісту забруднювачів в організмі індикаторних видів можуть бути пов'язані не з різним ступенем забруднення екосистеми, а походити від відмінностей розмірно-вікової структури угруповань молюсків [174, 262, 282]. Наприклад, відмічено значні коливання вмісту металів в молюсках *M.edulis* у одному і тому ж місці в один і той же час лише через гетерогенність розмірного складу особин у пробах [267].

Молюски характеризуються постійним ростом протягом всього періоду свого життя. І хоча після періоду інтенсивного росту, який триває у *D.bugensis* кілька місяців, а в представників родини Unionidae – 3-4 роки [71], величина щорічних приростів молюсків значно зменшується. Проте, завдяки великій тривалості життя, яка для дрейсени може становити 3-4 роки, а для перлівницевих – до 50 років [71], молюски досягають значних розмірів. Причому, одночасно у поселенні можуть зустрічатися особини, розмір яких відрізняється у десятки разів.

Нажаль, аналіз результатів опублікованих досліджень інших авторів не дає можливості вивести чіткі закономірності накопичення металів різнорозмірними особинами обраних видів молюсків. Для з'ясування впливу розмірно-вікової структури популяцій індикаторних видів молюсків на рівні накопичення важких металів, розрахунку діапазону коливань концентрації металів у особин різного розміру та визначення впливу на якість інформації для моніторингу забруднення водних екосистем, було проведено серію польових досліджень в умовах незабруднених та слабо забруднених водних екосистем Центральної України.

Молюсків *D.bugensis* відбирали з незабруднених ділянок руслової частини Канівського та Кременчуцького водосховищ. Молюски *U.tumidus* та *A.anatina* були відібрані у верхів'ях Київського та Канівського водосховищ, з р.Десна та р.Рось. Черевоногих молюсків *L.stagnalis* та *L.palustris* збирали з ставк у Київському, Козелецькому, Чернігівському та Канівському районах. Для нівелювання впливу сезонних змін фізіологічного стану гідробіонтів та гідрохімічних параметрів водойм, молюсків відбирали в один і той же сезон – середину серпня.

Вибірки *D.bugensis* розділяли на 5 розмірних груп за довжиною черепашки (<10, 10-15, 15-20, 20-25, >25 мм). Враховували кількість екземплярів у кожній групі, зважували та розраховували середню масу особини у розмірній групі. Довжину черепашки молюсків *U.tumidus* та *A.anatina* вимірювали з точністю до 0,1 мм. Кожний екземпляр зважували окремо. Для

перлівниць *U.tumidus* визначали вік шляхом підрахунку зимових ліній зупинки росту у фарбованих шліфах поперечних зрізів стулок.

Для опису залежності концентрації металу розмірів тіла особин використовували рівняння ступеневої регресії  $y = ax^b$ , де  $y$  – концентрація металу, мг/кг;  $x$  – показник розміру тіла, мм або г;  $a$  і  $b$  – коефіцієнти. Для оцінки сили зв'язку між концентрацією елементів та розмірами тіла молюсків застосовували коефіцієнт кореляції Пірсона ( $r_p$ ).

### **Розмірно-вікові та розмірно-вагові залежності накопичення важких металів**

Під терміном "розмір" зазвичай розуміють "масу м'яких тканин" або "довжину черепашки" молюсків [267]. Незважаючи на різний біологічний зміст маси та довжини, залежність між вмістом металів та розмірними параметрами зберігає дивовижну сталість при переході від одних розмірних показників до інших. Наприклад, дослідження зв'язку концентрації Zn з розмірними параметрами показало, що коефіцієнт кореляції  $r_p$  практично не змінюється: зв'язок з загальною масою  $-0,46$ ; з масою м'яких тканин  $-0,43$ ; довжиною черепашки  $-0,44$ ; шириною черепашки  $-0,46$ ; висотою черепашки  $-0,44$  [267].

Застосування поняття "розмірно-вікова" залежність пов'язане тим, що незважаючи на алометричний лінійний ріст молюсків, коли перші 3-4 роки інтенсивність росту значно вище ніж у наступні роки життя особини, спостерігається лінійна залежність між абсолютним віком особини та її довжини (рис. 3.10). При цьому виявлено дуже сильний зв'язок між цими параметрами для молюсків з різних водойм України ( $r_p = 0,87$ ). Це свідчить про подібність процесів росту молюсків з різних водойм, що дозволяє використовувати величину довжини тіла (черепашки) як параметр віку.

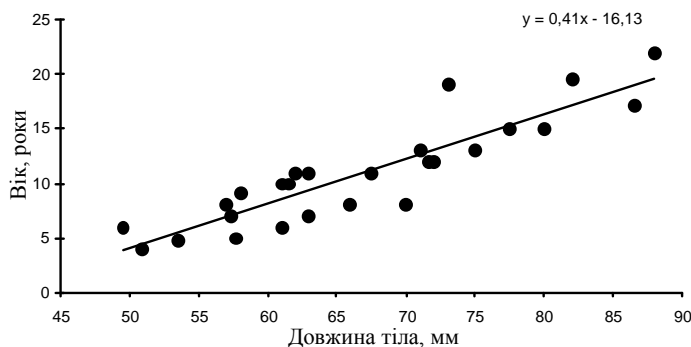


Рис. 3.10. Залежність довжини черепашки молюсків *U.tumidus* від віку особини ( $n = 26$ )

Розмірно-вагова залежність для досліджених видів молюсків є чітко встановленою [255]. Така залежність описується ступеневою функцією виду  $y = ax^b$  (рис. 3.11). Особливо зручно використовувати розмірно-вагову залежність для молюсків *D.bugensis*, черепашки яких не мають чітких ліній зимової зупинки росту.

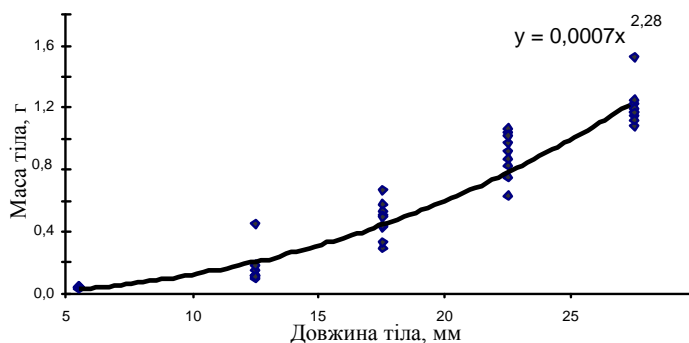


Рис. 3.11. Залежність маси тіла молюсків *D.bugensis* від довжини черепашки ( $n = 38$ )

Однофакторний дисперсійний аналіз (ANOVA,  $p < 0,05$ ) показав статистично значимий вплив розміру особин *D.bugensis* на накопичення Pb, Cr та Cd. Розмірні параметри молюсків у вибірках визначали для Pb 38 % мінливості концентрації; для Cr – 39 %; для Cd – понад 60 %. Концентрація Pb та Cr значно знижувалася з масою тіла молюсків (рис. 3.12). Коефіцієнт апроксимації ступеневої регресії  $R^2$  складав 0,33-0,36. Вміст металів Cu, Ni, Zn та Co характеризувався слабо вираженою негативною залежністю. Коефіцієнт

апроксимації  $R^2$  складав 0,046-0,107. Концентрація Mn практично не залежала від розміру молюсків.

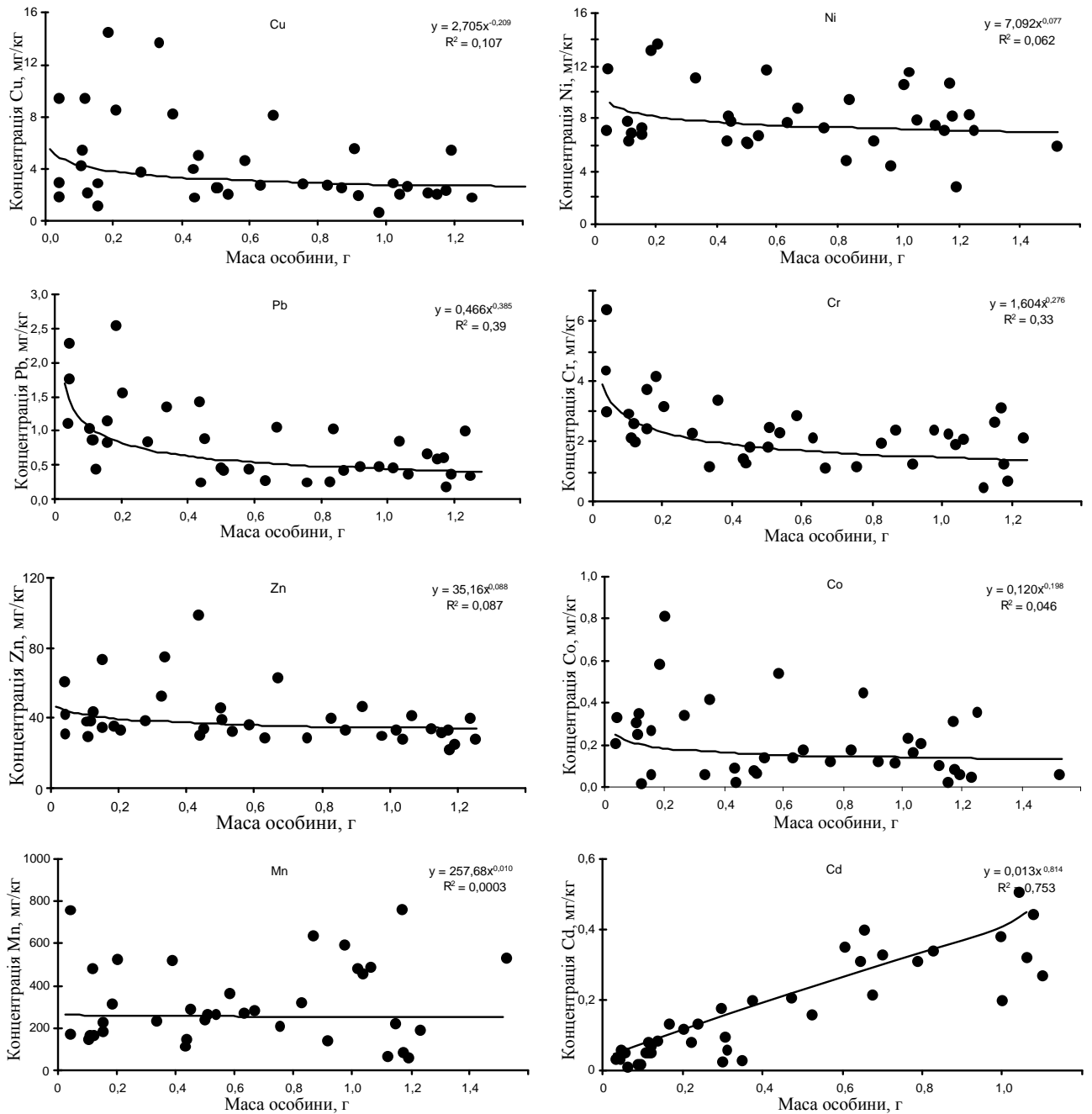


Рис. 3.12. Залежність вмісту важких металів у тканинах *D. bugensis* від маси тіла ( $n = 36-38$ ).

Найбільша мінливість була характерна для вмісту Cd у м'яких тканинах молюсків. Причому дрібні особи характеризувалися найменшими рівнями накопичення цього металу. Збільшення маси особи у 10 разів призводило до збільшення концентрації Cd майже у 20 разів.

Для молюсків родини Unionidae також є вираженою залежність хімічного складу від розмірів особин (рис. 3.13-3.14). Аналогічно до *D.bugensis* вміст більшості металів зменшувався зі збільшенням розмірів молюсків, за винятком Cd. Накопичення цього металу характеризувалося позитивною залежністю від розмірів особини як *U.tumidus*, так й *A.anatina*.

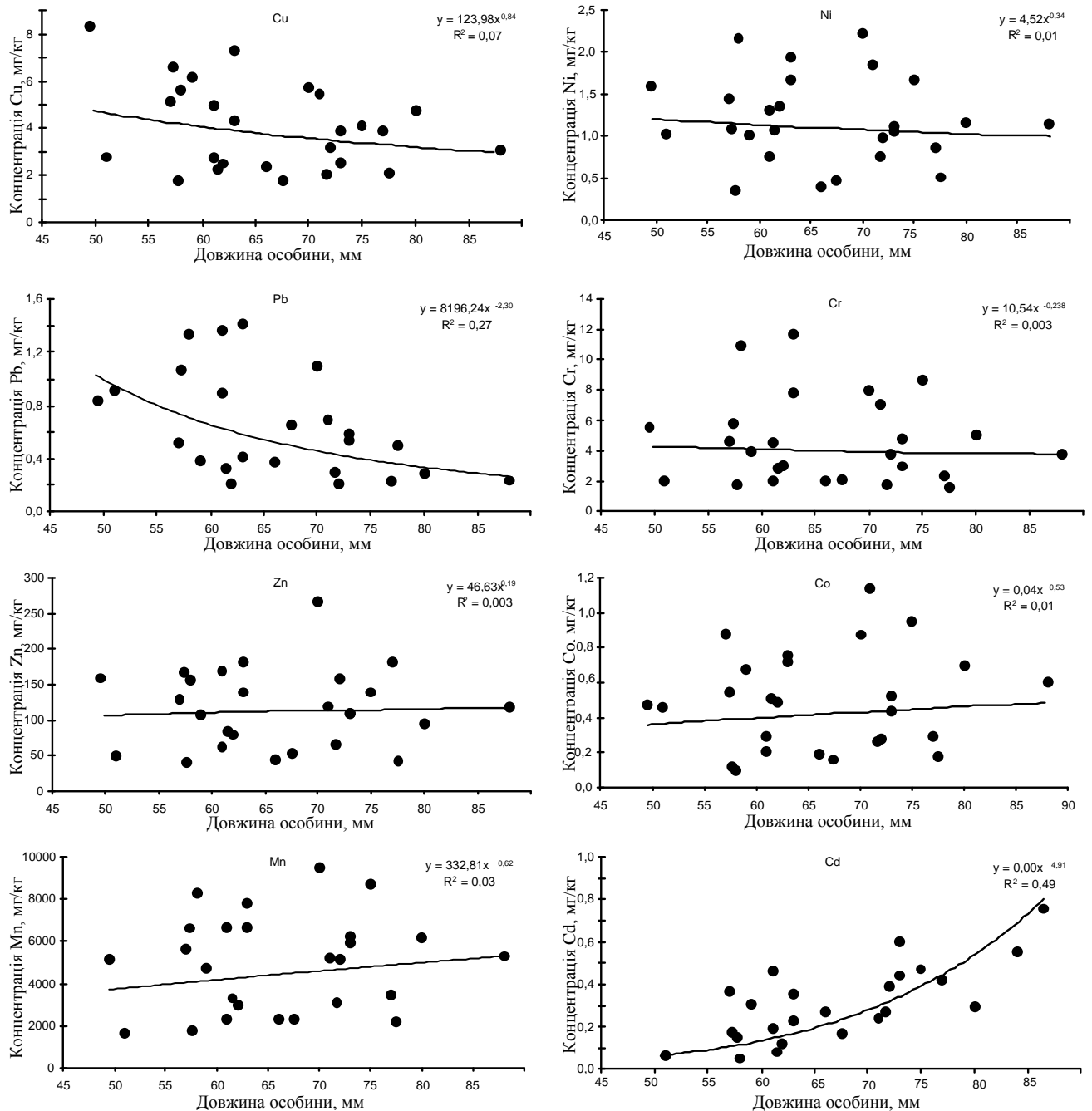


Рис. 3.13. Залежність вмісту важких металів у тканинах *U.tumidus* від довжини тіла ( $n = 26$ )

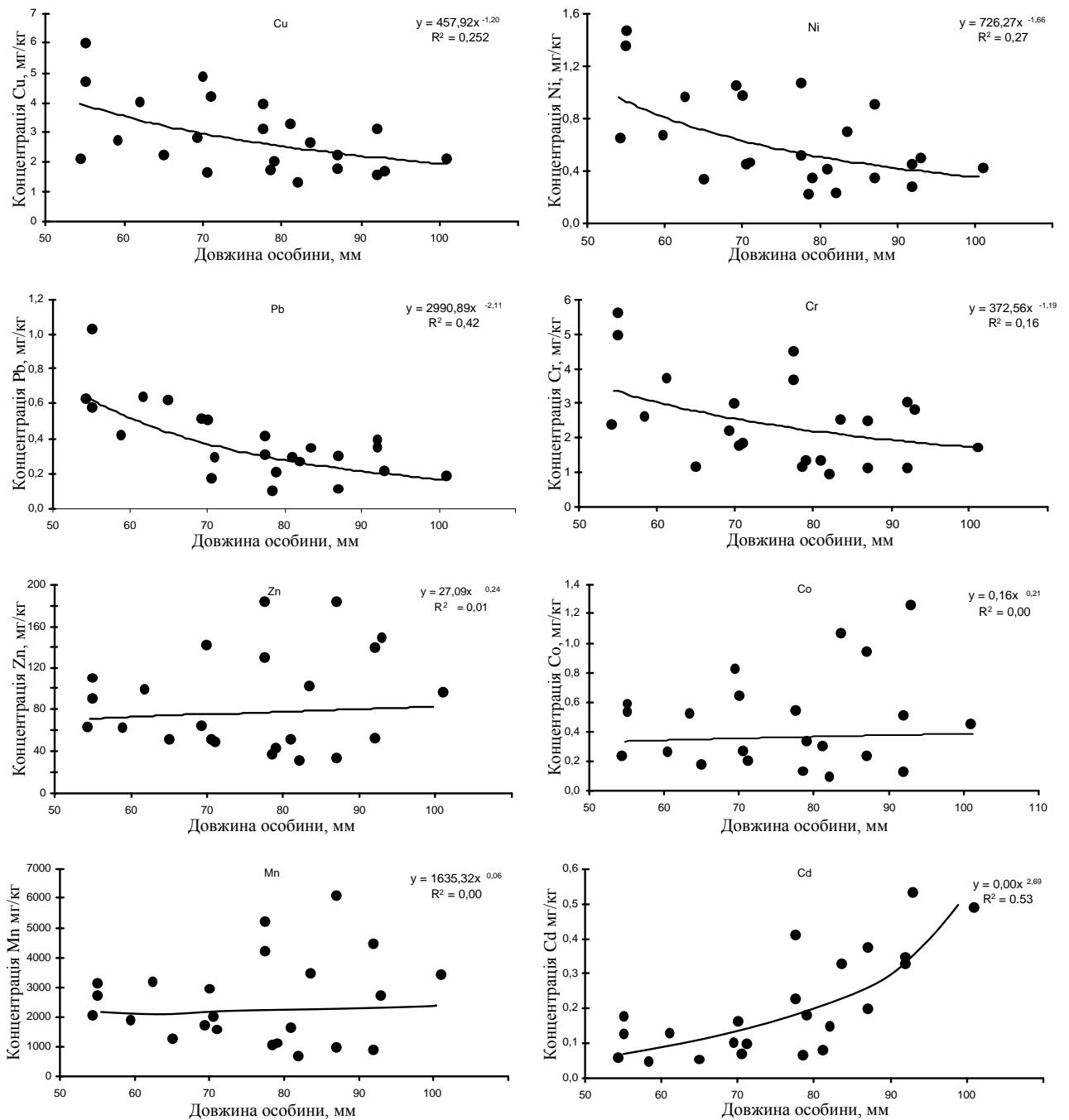


Рис. 3.14. Залежність вмісту важких металів у тканинах *A. anatina* від довжини тіла ( $n = 25$ )

Процес проникнення та нагромадження металів з навколишнього середовища є енергетично залежним процесом. Тому, його інтенсивність буде залежати від інтенсивності метаболізму організму-концентратора. Відомо, що інтенсивність метаболізму молюсків зменшується пропорційно збільшенню розмірів особини [4]. В результаті, дрібні екземпляри характеризуються більшою питомою інтенсивністю метаболізму, який зокрема виражається у

збільшенні споживання кисню на одиницю маси [4]. Таким чином, у дрібних особин відбувається більш активний обмін речовин. Це проявляється у вигляді більшої інтенсивності накопичення дрібними особинами як есенціальних металів [291], так і ксенобіотиків – хлорорганічних пестицидів [139] та радіонуклідів [73].

Численними як польовими [255, 292] так і лабораторними дослідженнями [240, 343] показано, що на інтенсивність накопичення важких металів впливають різні фактори, у тому числі пов'язані з інтенсивністю росту та лінійними розмірами особин. Причому всередині популяції молюсків саме розмір (вік) особини є визначальним фактором, який впливає на мінливість накопичення металів. Для молюсків родини Unionidae з р. Св.Лаврентія встановлено, що відмінності у швидкості росту молюсків з різних ділянок визначають 2-12 % загальної мінливості вмісту важких металів у вибірках [255]. Для молюсків *Vembicium nanum* відмінності маси тіла особин забезпечують до 19 % мінливості хімічного складу м'яких тканин [213]. Одночасно в літературі містяться відомості про відсутність залежності інтенсивності акумуляції металів з параметрами розміру (росту) [316, 360]. Однією з причин відсутності такої залежності є близькі розміри проаналізованих молюсків. Для реєстрації статистично значимих відмінностей накопичення металів у різнорозмірних особин необхідно використовувати молюсків, маса тіла яких відрізняється не менше ніж на три порядки, наприклад, 0,01-0,29 г [341].

Аналіз динаміки вмісту важких металів у тканинах різнорозмірних молюсків показав, що спостерігається три варіанти функціональної залежності:

I – концентрація важких металів у тілі молюсків зростає пропорційно збільшенню лінійних розмірів тіла (коефіцієнт регресії  $b > 0$ ). Спостерігається позитивна кореляція між вмістом металів та розмірами особин. Такий тип залежності характерний за умов переважання процесів акумуляції над процесами виведення. Крім того, збільшення вмісту металів буде спостерігатися за умов швидкого надходження металу до організму (наприклад, при прогресуючому забрудненні), коли збільшення маси тіла (ріст) відбувається

повільно [261]. В результаті у особин з повільним ростом спостерігають підвищену концентрацію металу [282].

II – концентрація важких металів не залежить від лінійних розмірів (коефіцієнт регресії  $b \approx 0$ ). Процеси акумуляції та виведення є динамічно зрівноваженими або метал депонується в органі або структурі, розмір якої залежить від розмірів тіла [316].

III – концентрація важких металів зменшується зі збільшенням розмірів тіла (коефіцієнт регресії  $b < 0$ ). Спостерігається негативна кореляція між вмістом металів та розмірами особин. Це може бути пов'язано з високими темпами росту та інтенсивним метаболізмом молодих особин, коли інтенсивність надходження хімічного елементу до організму відстає від швидкості збільшення маси тканин (явище "тканьового розведення") [261].

У більшості випадків в природних популяціях молюсків спостерігається третій варіант акумуляції, коли концентрація металу зменшується при збільшенні розмірів особини (табл. 3.10). Найчастіше у молодих та дрібних молюсків концентрація Cu, Pb, Zn, Ni є вищою, ніж у великих. У той же час, при накопиченні Cd спостерігається позитивна кореляція вмісту металу з розмірами молюсків.

Таблиця 3.10

**Кількість зареєстрованих випадків різних варіантів залежності  $y = ax^b$  вмісту важких металів від розмірів тіла молюсків за показником коефіцієнту регресії  $b$  (за даними літературних джерел)**

Метал	Значення коефіцієнту		
	$b > 0$	$b \approx 0$	$b < 0$
Cu	1	1	5
Ni	–	1	3
Pb	2	2	4
Cr	1	1	2
Zn	2	2	4
Mn	1	1	2
Cd	7	3	1
Всього	14	11	21

Примітка: джерела інформації [174, 176, 217, 240, 255, 282, 262, 263, 292, 257, 343, 347].

Така залежність відображає зміни рівня метаболізму з віком гідробіонтів. Рівні накопичення металів пов'язані з масою (довжиною) математичною функцією виду  $y = ax^b$  [292]. Високий вміст важких металів у молодих особинах молюсків є наслідком кількох процесів:

1) високий рівень метаболізму зумовлює швидкі процеси обміну речовин з зовнішнім середовищем. По мірі росту відбувається гальмування процесів надходження речовин всередину організму [261];

2) дрібні особини характеризуються більшим співвідношенням поверхня тіла/об'єм тіла [292]. В результаті велика площа контакту з зовнішнім середовищем забезпечує інтенсивні процеси поглинання металів [245]. Наприклад, дрібні молюски характеризуються великим відносним розміром зябер, що впливає на їх внесок у загальне накопичення металу [240].

Однак, метаболітично залежними є не тільки процеси накопичення важких металів, а також процеси детоксикації, зокрема виведення металів з організму молюсків. Наприклад, концентрація Cd, Zn, Pb, Co, Ni у нирках двостулкових молюсків *Laternula elliptica* збільшується до досягнення довжини тіла 80 мм, після чого відбувається зниження вмісту важких металів. Велика відносна площа поверхні зябер молодих молюсків також може впливати на процеси виведення металів за межі організму [245]. Таким чином, молоді молюски можуть ефективно регулювати концентрацію важких металів, зокрема есенціальних Cu та Zn [262]. Проте, при старінні ефективність процесів виведення може знижуватися, що призводить до збільшення вмісту металів у тканинах великих особин, особливо у випадку накопичення неесенціальних металів Cd, Pb [282]. В умовах забруднення ефективність регуляції гомеостазу знижується, що призводить до порушення рівноваги процесів накопичення/виведення, внаслідок чого в таких районах значення розміру молюсків є більш вираженим [262, 282].

При позитивному зв'язку концентрації металу з масою тіла молюска розглядають три варіанти такої залежності:

I –  $b=0,75$ . Інтенсивність накопичення металу знаходиться у пропорційному відношенні до інтенсивності метаболізму. Найчастіше реєструється для важливих есенціальних хімічних елементів, таких як Cu у червононогих молюсків [174] або Zn для двостулкових молюсків [228].

II –  $b=1,00$ . Важкі метали при надходженні до організму зв'язуються з певними речовинами у тканинах, концентрація яких в організмі постійна і не залежить від розмірів особини. Наприклад, накопичення Ni у амебоцитах гемолімфи устриць [174, 316].

III –  $b>2,00$ . Депонування металів відбувається у специфічних тканинах та органах, виведення з яких відсутнє або дуже сповільнене. Наприклад, накопичення Cd у травній залозі або зябрах завдяки утворенню твердих водонерозчинних конкрецій [174, 201, 330].

Аналіз результатів досліджень інших авторів показує подібний розподіл вмісту металів у різнорозмірних молюсків. Найбільш вираженою негативна кореляція металів є характерною для Cu та Pb (див. табл. 3.6), що підтверджують отримані нами результати. Розподіл Cd характеризується позитивною кореляцією, що характерно для більшості молюсків.

Аналіз коефіцієнту регресії  $b$  метаболічного рівняння  $y = ax^b$ , подібно до описаного в роботі [174], показав, що  $b>0$  є характерним для накопичення Cd всіма дослідженими видами молюсків (табл. 3.11). Таким чином, інтенсивність акумуляції цього металу випереджає процеси його виведення з організму. Крім того, такий тип накопичення може свідчити про прогресуюче забруднення водних екосистем.

**Значення коефіцієнту регресії  $b$  рівняння  $y = ax^b$  залежності концентрації важких металів у тканинах від розмірів тіла молюсків та коефіцієнту апроксимації  $R^2$**

Метал	<i>D.bugensis</i>		<i>U.tumidus</i>		<i>A.anatina</i>	
	$b$	$R^2$	$b$	$R^2$	$b$	$R^2$
Cu	-0,21	0,11	-0,84	0,07	-1,19	0,25
Ni	-0,08	0,06	-0,34	0,01	-1,66	0,27
Pb	-0,39	0,39	-2,30	0,27	-2,11	0,42
Cr	-0,28	0,33	-0,24	0,003	-1,19	0,16
Zn	-0,09	0,09	0,19	0,003	0,24	0,01
Cd	0,81	0,70	4,91	0,49	2,69	0,43
Mn	-0,01	0,003	0,62	0,03	0,06	0,001
Co	-0,20	0,05	0,53	0,01	0,21	0,001

Для накопичення Pb та Cr молюсками *D.bugensis* було виявлено явище зниження вмісту металів при збільшенні розмірів особин. Про це свідчить значення коефіцієнту, що відповідає  $b < 0$ . Як було показано раніше (див. табл. 3.10), такий розподіл є характерним для більшості металів у більшості видів досліджених молюсків. В молюсках *U.tumidus* така залежність, крім того, була характерна для Ni, а в *A.anatina* значну негативну кореляцію з розмірами тіла було відмічено для Pb, Cr, Ni та Cu. Такі суттєві відмінності між цими двома систематично та екологічно близькими видами молюсків, можливо, пояснюється різним співвідношенням органів та частин тіла, в яких переважно депонуються важкі метали, як то зябра або вісцеральна маса [235].

Таким чином, наведені результати свідчать, що часто особливості накопичення важких металів молюсками є пов'язаними не з глибинними біологічними особливостями різних за спорідненістю видами, а відображують фізичну масу метаболічно активних тканин. Можна припустити, що систематично та екологічно близькі види молюсків будуть характеризуватися подібними процесами накопичення та виведення металів, які будуть залежати від їх розмірних характеристик.

Для з'ясування такого припущення було відібрано черевоногих молюсків, які є систематично та екологічно подібними – *L.stagnalis* та

*L.palustris*. Молюсків відбирали з однієї і тієї ж водойми одночасно (запланованою водоймою р.Дніпро в околицях с.Лепляво, Черкаська обл.). Аналіз вмісту металів показав, що розкриті закономірності акумуляції більшості металів цими видами молюсків доповнюють одна одну. Так, накопичення Cd, Ni та Cu характеризувалося позитивною кореляцією з масою особини (рис. 3.15). Акумуляція Mn та Fe, навпаки, негативно зв'язана з масою молюсків. Причому для дрібних молюсків *L.palustris* залежність від маси тіла є більш вираженою.

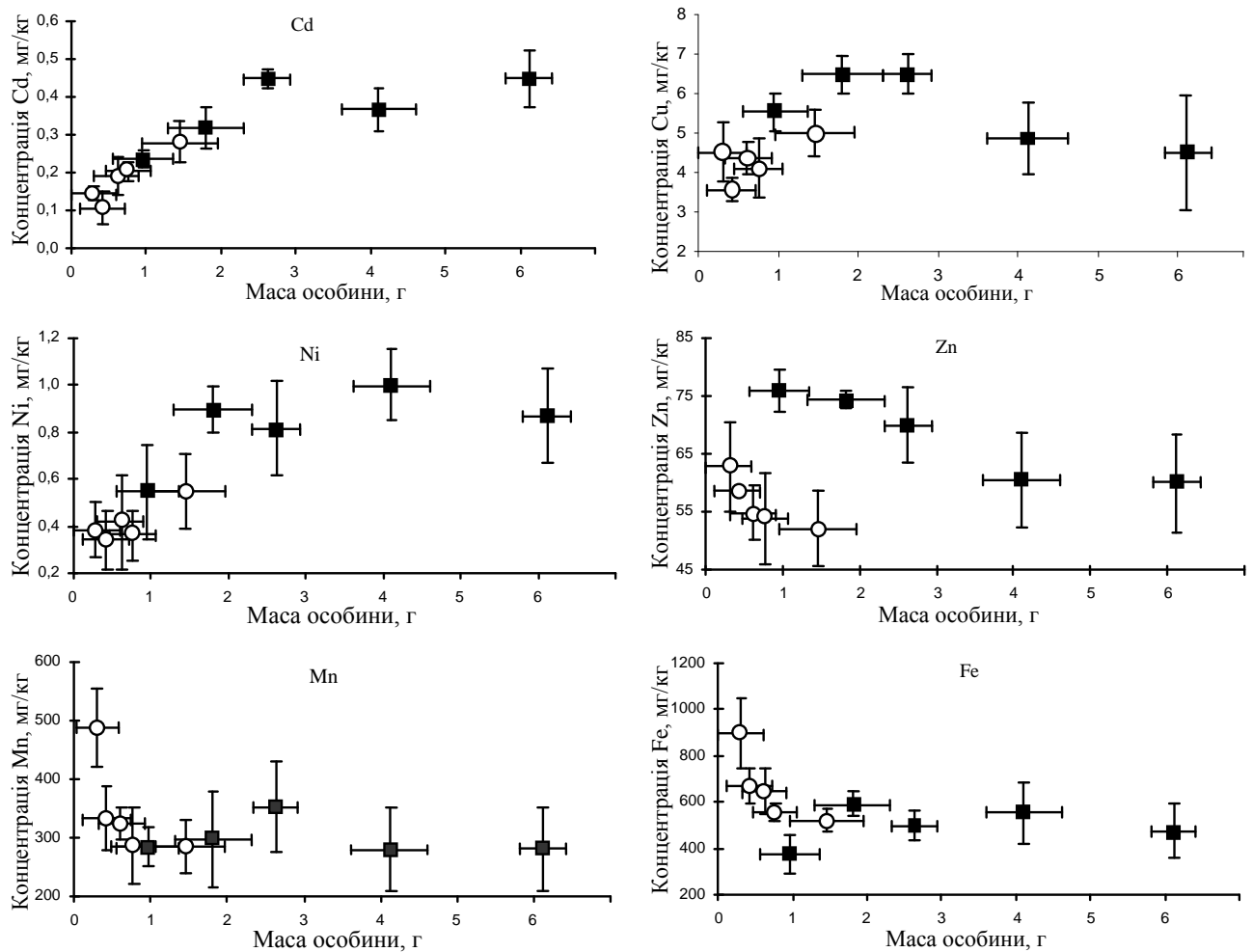


Рис. 3.15. Залежність вмісту важких металів у тканинах *L.stagnalis* та *L.palustris* від маси тіла ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 78 - 106$ )

Порівняння накопичення металів молюсками родини Lymnaeidae показало загальну закономірність розподілу металів у молюсків різного розміру (маси). Максимальні вагові класи *L.palustris* перекривалися з мінімальними

класами *L.stagnalis*, що дозволило виявити загальну тенденцію накопичення металів цими моллюсками, яка свідчить про те, що визначальним фактором є не видова приналежність, а маса (розмір) особини. Подібне припущення було висловлено при аналізі процесів нагромадження важких металів у забрудненому середовищі близькими видами моллюсків [228].

Лише для накопичення Zn відмічено чіткі видові відмінності, які, можливо, відображають особливості біохімічних процесів досліджених видів. Відомо, що Zn входить до складу простетичних груп низки важливих ферментів, наприклад карбоангідрази та карбоксисинтетази, які відіграють визначальну роль у формуванні черепашки моллюсків [228].

Таким чином, розмір тіла моллюсків є надзвичайно важливим фактором, роль якого часто перевищує вплив видової специфічності моллюсків, і значною мірою визначає рівні накопичення металів моллюсками. Розмірні відмінності угруповань моллюсків викривлюють результати біологічного моніторингу, знижують його чутливість та роздільну здатність [262]. Проте, існують методичні підходи, які здатні значною мірою подолати негативні наслідки розмірно-вікових особливостей накопичення забруднювачів. Всі запропоновані підходи можна поділити на дві групи:

- 1) методи математично-розрахункової компенсації впливу розмірно-вікових особливостей накопичення металів;
- 2) методи регламентації відбору та підготовки зразків.

Перший комплекс методів спрямований на введення поправки на розмірні відмінності особин в різних угрупованнях, що порівнюються. Наприклад, в роботі [228] для компенсації впливу розмірів тіла моллюсків на накопичення металів було запропоновано стандартизацію показників вмісту металів шляхом розрахунку наступного рівняння:

$$C_{st} = c + a(\bar{x} - x), \quad (3.1)$$

де  $c$  – виміряна концентрація металу, мг/кг;  $a$  – коефіцієнт нахилу прямої залежності між концентрацією металу та розмірами тіла;  $\bar{x}$  – середня довжина тіла моллюсків;  $x$  – індивідуальна довжина тіла моллюсків.

Подібний підхід, незважаючи на свою простоту та теоретичну обґрунтованість, має значні недоліки. По-перше, для отримання значення коефіцієнту  $a$  необхідно провести додаткові попередні дослідження. Причому, як було показано вище, параметри рівнянь залежності між хімічним складом тканин молюсків та їх розмірами не є сталими і значно відрізняються в різних районах та різні сезони року. По-друге, будь які математичні операції з фактичними даними вносять певну похибку і знеточнюють отримані результати.

Другий методичний підхід ґрунтується на використанні для аналізу молюсків з певними розмірно-віковими параметрами [262]. Як було показано, значні відмінності хімічного складу тканин молюсків спостерігаються при 2–3-х кратній відмінності розмірів тіла [341]. Однак, при цьому у дослідників немає єдиної думки, яку саме розмірну групу обирати для аналізу. Дрібні молюски характеризуються високим співвідношенням площі поверхні до об'єму тіла, часто мають високий вміст деяких, особливо есенціальних елементів; вони частіше зустрічаються у вибірках; на накопичення металів такими особинами не впливає сезонний процес розмноження [246, 263]. Проте, у зв'язку з інтенсивним метаболізмом молодих особин спостерігається більше варіювання вмісту багатьох металів та розмірно-вагових характеристик у порівнянні зі статевозрілими [316]. Також кількості тканин дрібної особини часто не вистачає для проведення аналізу, в результаті чого приходиться об'єднувати в одну пробу зразки кількох екземплярів, що вносить невизначену похибку. Великі молюски характеризуються підвищеним вмістом неесенціальних металів, таких як Cd, а кількості тканин одного молюска є достатньою для проведення індивідуального хімічного аналізу. Крім того, зі збільшенням розмірів зменшується варіювання показників маси та лінійних розмірів тіла. Таким чином, для проведення аналізу необхідно обирати таку розмірну групу молюсків, яка буде відповідати наступним характеристикам:

- представлена у достатній кількості особин в усіх вибірках;
- кількості тканин вистачає для проведення індивідуального аналізу;
- характеризується найменшою мінливістю свого хімічного складу.

Для обраних нами індикаторних видів моллюсків встановлено наступні розмірні групи, які відповідають наведеним критеріям:

*D. bugensis* з довжиною черепашки 15-20 мм, масою особини 0,22-0,35 г;

*A. anatina* – довжиною черепашки 80-100 мм, масою особини 65-110 г;

*U. tumidus* – довжиною черепашки 50-90 мм, масою особини 45-80 г;

*L. stagnalis* – висотою черепашки 35-45 мм, масою особини 2-4 г.

### Спосіб розрахунку концентрації важких металів

Незважаючи на значний зв'язок між більшістю розмірно-вагових параметрів моллюсків та їх подібністю впливу на хімічний склад тканин, деякі показники мають високе різноманіття та безпосередньо не взаємопов'язані. На перший погляд маса сирі (живої) тканини та маса цієї ж тканини у висушеному (обезводненому) стані є залежними. Проте, ці два параметри характеризуються більш складним взаємовідношенням (рис. 3.16). Дрібні моллюски *D. bugensis* характеризуються практично лінійною залежністю між масою сирі та сухої тканини. Проте, у великих особин при досягненні довжини 14,5 мм співвідношення маси сухої та сирі речовини практично не змінюється. Така залежність пов'язана зі ступенем обводненості моллюсків. Відомо, що молоді моллюски не мають сталої осморегуляції, що дозволяє їм легко пристосовуватися до змін загальної мінералізації води.

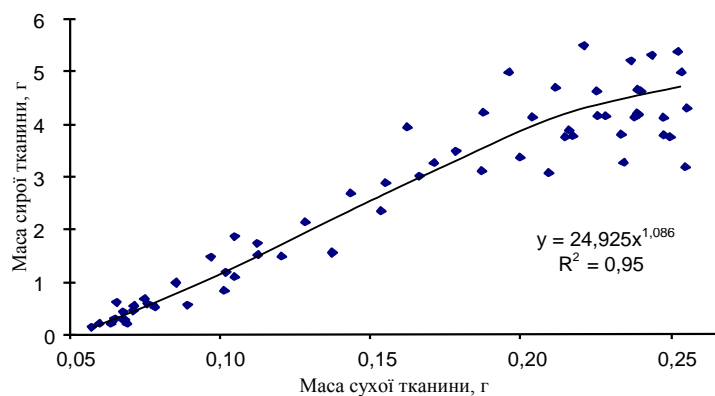


Рис. 3.16. Залежність маси сирії тканини та маси сухої тканини моллюсків *D. bugensis* ( $n = 63$ )

Значний вплив на величину вмісту важких металів має спосіб розрахунку одиниць виміру концентрації важких металів у м'яких тканинах молюсків. Традиційно у нормативних документах та санітарно-гігієнічних методиках щодо визначення вмісту забруднювачів у продуктах харчування людини концентрацію речовини виражають у розрахунку на масу сирої речовини. Таким чином, аналіз проводять зі зразком у тому вигляді, в якому він був представлений під час пробовідбору. В багатьох дослідженнях при визначенні забруднення водного середовища за допомогою гідробіонтів розрахунки вмісту важких металів проводять також на одиницю маси сирої тканини м'якого тіла молюсків [157, 168, 186, 193]. Слід зазначити, що у радіоекологічних дослідженнях традиційним є розрахунок питомої активності радіонуклідів саме на масу сирої речовини [80, 120].

Незважаючи на очевидний зв'язок між параметрами маси тіла особини, вираженими у вигляді маси сирої та сухої речовини, розподіл показників вмісту металів в організмі молюсків значно відрізняється (рис. 3.9).

Перш за все слід відмітити більше різноманіття показників концентрації металів у розрахунку на масу сирої речовини. Так діапазон коливання вмісту Cu у тканинах *A.anatina* становив 0,2-1,1 мг/кг ( $C_v = 38 \%$ ); Ni – 0,07-0,28 ( $C_v = 37 \%$ ); Cd – 0,07-0,47 ( $C_v = 66 \%$ ); Mn – 75-340 мг/кг сирої речовини ( $C_v = 44 \%$ ). Тобто, величина концентрації Cu змінювалася у 5 разів; Ni – у 4,3 рази; Cd – майже у 7 разів; Mn – у 4,5 рази. У той же час, концентрація металів у розрахунку на масу сухої речовини знаходилася у діапазоні для Cu 3,75-5,91 мг/кг ( $C_v = 13 \%$ ); Ni – 0,87-1,67 ( $C_v = 19 \%$ ); Cd – 0,79-2,44 ( $C_v = 33 \%$ ); Mn – 635-1806 мг/кг ( $C_v = 23 \%$ ). Таким чином концентрація Cu коливалася у 1,6 разів; Ni – 1,9 разів; Cd – 3,1 рази; Mn – 2,8 разів.

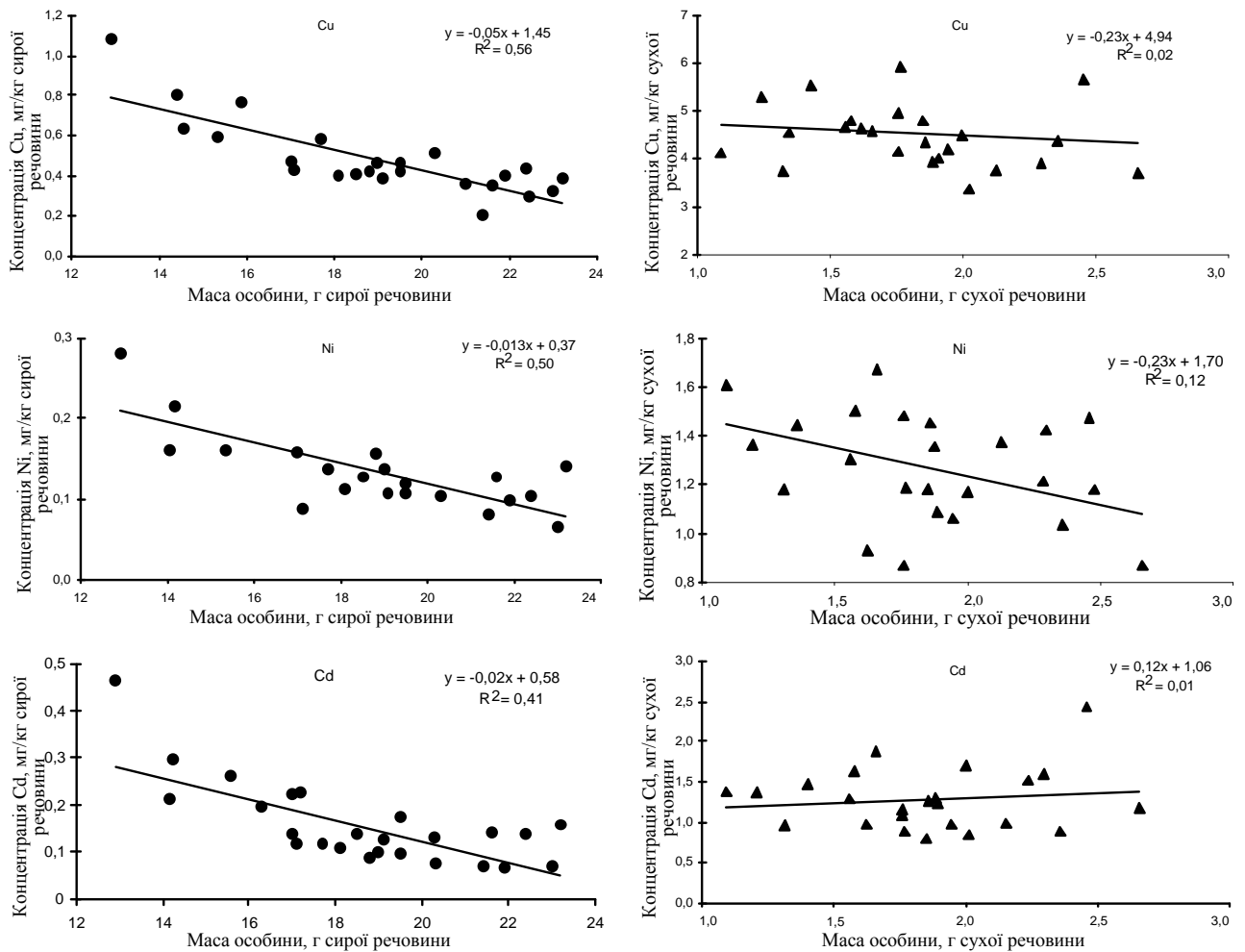


Рис. 3.17. Залежність вмісту важких металів від маси тіла особини *A. anatina* у розрахунку на одиницю масу сирої та сухої речовини ( $n = 25$ )

Крім того, для величини концентрації металів, вираженої до одиниць маси сирої речовини, є характерною чітка видима залежність із загальною масою організму. У більшості випадків коефіцієнт апроксимації  $R^2$  дорівнював 0,41-0,56. Для концентрації металів, розрахованих на одиницю маси сухої речовини така залежність виявилася невираженою (див. рис. 3.17).

За даними інших дослідників, які приділяли увагу цьому питанню, маса сирої речовини характеризувалася вираженими статистичними змінами зі збільшенням віку молюсків. Thomson E.A. [346] встановив, що концентрація металів, розрахована на одиницю маси сирої речовини зменшується при зростанні маси тіла молюсків, у той час як концентрація металів при розрахунку на одиницю маси сухої речовини практично не змінюється.

Отже, перехід до одиниць виміру концентрації металів у м'яких тканинах молюсків, виражених у одиницях маси металу до одиниці маси сухої речовини (мг/кг або мкг/г) призводить до зменшення варіювання на 20-35 %, що покращує відтворюваність результатів польових досліджень та дозволяє здійснювати їх порівняльну оцінку. Таким чином, з метою проведення біомоніторингу із застосуванням гідробіонтів необхідно здійснювати розрахунки одиниць виміру концентрації важких металів на одиницю маси сухої речовини.

**Висновок.** Розмірні параметри молюсків у вибірках визначають для Pb 38 % мінливості концентрації; для Cr – 39 %; для Cd – понад 60 %. Концентрація Pb та Cr значно знижувалася з масою тіла молюсків. Вміст металів Cu, Ni, Zn та Co характеризувався слабо вираженою негативною залежністю. Концентрація Mn практично не залежить від розміру особин.

Порівняння накопичення металів молюсками родини Lymnaeidae показало загальну закономірність розподілу металів у молюсків різного розміру (маси), яка свідчить про те, що визначальним фактором є не видова приналежність, а маса (розмір) особини.

Порівняння показників накопичення важких металів молюсками-акумуляторами при проведенні екологічного моніторингу забруднення екосистем можливе лише за умов подібності розмірних характеристик досліджуваних особин. Тому необхідно використовувати уніфіковані вибірки молюсків за розмірними параметрами особин. Встановлено, що така уніфікована розмірна група молюсків-акумуляторів важких металів повинна бути представленою у достатній кількості особин в усіх вибірках, кількості тканин особини повинно вистачати для проведення індивідуального аналізу, повинна характеризуватися найменшою мінливістю свого хімічного складу. Для *D. bugensis* така розмірна група відповідає довжині черепашки 15-20 мм, масою особини 0,22-0,35 г; *A. anatina* – 80-100 мм, масою особини 65-110 г; *U. tumidus* – 50-90 мм, масою особини 45-80 г; *L. stagnalis* – висотою черепашки 35-45 мм, масою особини 2-4 г.

### 3.4. Особливості розподілу важких металів по органах і тканинах

Розподіл важких металів по органах і тканинах організму молюсків є нерівномірним [180, 268, 301]. Така нерівномірність розподілу зумовлена кількома причинами:

- 1) наявністю сполук металів, що виконують структурні функції, входячи до складу опорних скелетних утворів (черепашка, кісткова та хрящова тканини);
- 2) відкладення внутрішньоклітинних та позаклітинних металовмісних мінеральних гранул у тканинах (гранули фосфату або карбонату кальцію);
- 3) локалізація металовмісних білків та пептидів (металоферментів, дихальних пігментів, металотіонеїнів) у певних органах і тканинах;
- 4) нагромадженням металу як біологічного аналогу есенціального елементу за конкурентним принципом (нагромадження  $Cd^{2+}$  замість  $Ca^{2+}$ );
- 5) процесами виведення металу за межі організму.

Органи, в яких вміст депонованого металу в кілька разів перевищує його кількість в інших структурах організму, називають органами-депо. Такі органи, з одного боку, можуть виконувати функцію збереження необхідного запасу хімічного елементу, що може бути використаним за необхідності. З іншого боку, у таких структурах відбувається локалізація та ізоляція токсичних металів, які, таким чином, виключаються з участі у біохімічних процесах організму.

В більшості опублікованих робіт для біомоніторингу забруднення водних екосистем за допомогою молюсків використовують всі м'які тканини без врахування нерівномірності хімічного складу окремих органів. Проте, відомо, що деякі органи молюсків характеризуються багаторазовим підвищенням вмісту окремих металів. В результаті нерівномірності нагромадження металів в різних органах, особливо завдяки відкладенню мінеральних гранул, спостерігається значна варіабельність вмісту важких металів при використанні в аналізі м'якого тіла молюсків [228, 352].

Внесок окремого органу у формування загального хімічного складу організму молюсків часто визначається не величиною абсолютної концентрації металу, а відносною масою його тканин. Наприклад, встановлено, що вісцеральна маса *Saccostrea glomerata* складає 42-54 % від загальної маси (у перерахунку на масу сухої речовини). Незважаючи на порівняно невисоку концентрацію важких металів у цій частині тіла молюска, її внесок до загального хімічного складу організму є суттєвим [316].

Крім того, значний ступінь нагромадження важких металів вісцеральною масою, травною залозою та зябрами може бути обумовлений захопленням твердих металовмісних частинок. Такі частки можуть бути антропогенного походження і являти собою металовмісні пігменти (фарби), окисли металів і, навіть металічний пил. Захоплення молюском такої частинки масою 10 мкг, яка містить 20 % металу, збільшує його загальний вміст в організмі на 2 мг/кг [247]. Такі “гарячі частки” зумовлюють появу у вибірках особин з екстремально високими показниками нагромадження важких металів [247, 367]. Включення до аналізу таких особин може призводити до суттєвого завищення середнього вмісту важких металів у молюсках з досліджуваного району.

Отже, ігнорування явища нерівномірного розподілу металів в організмі гідробіонтів при проведенні моніторингу може призводити до того, що зміна маси певного органу буде зумовлювати істотні зміни загальної концентрації важких металів в цілому організмі, які не пов'язані зі змінами хімічного складу середовища. Наприклад, маса гонад може складати 40-50 % від загальної маси тіла молюсків [255, 258]. Швидке дозрівання статевих продуктів і, як наслідок, збільшення загальної маси тіла молюсків, у більшості випадків призводить до зменшення загальної концентрації накопичених важких металів. Таке явище отримало назву “тканинне розбавлення” (tissue dilution) [217, 341, 258, 261]. Причому, процес вивільнення статевих продуктів призводить ще до більшого зниження концентрації деяких металів (наприклад Zn), що дозволило деяким авторами говорити про нерест, як про своєрідну детоксикацію організму, коли разом з статевими продуктами виводяться нагромадженні метали [360].

Отже, завдяки нерівномірному розподілу важких металів в організмі молюсків можлива поява особин-“суперконцентраторів”у вибірці з незабрудненої екосистеми [206, 266]. Одночасно у забруднених районах можуть реєструватися екземпляри з низьким вмістом металів [341].

Таким чином, для з'ясування причин мінливості процесів нагромадження важких металів прісноводними молюсками перш за все необхідно встановити закономірності розподілу металів в окремих органах і частинах тіла молюсків. При цьому важливо з'ясувати вплив забрудненого середовища на зміни розподілу важких металів в певних органах молюсків. Для цього було проведено дослідження концентрації 9-ти металів в п'яти органах та частинах тіла молюсків *A.anatina*. Вибір зазначеного виду молюсків зумовлений великими розмірами особин та легкістю розчленування їх м'якого тіла, широкою розповсюдженістю у водоймах України та великою численністю їх поселень.

Для проведення дослідження було обрано дві модельні водойми: умовно фонові – гирло р. Десна (р-н. с. Хотянівка, Київський район); забруднена – затока р. Дніпро, 500 м нижче скиду стічних вод Бортницької станції аерації (комунальні очисні споруди м. Києва). З кожної ділянки відбирали по 15 молюсків для дослідження вмісту металів в окремих органах та по 50 молюсків для аналізу вмісту металів у м'яких тканинах. Для нівелювання впливу розмірів тіла на процеси нагромадження металів використовували особин зі стандартними розмірно-ваговими характеристиками: довжина черепашок молюсків з р. Десна 95-104 мм, маса – 77,7-84,1 г, з р. Дніпро – 100-105 мм та 96,2-107,6 г.

М'яке тіло молюсків видаляли з черепашки, просушували фільтрувальним папером та розділяли на органи і частини: 1) мантия з аддукторами, 2) зябра з лабіальними пальпами, 3) травна залоза, 4) нога з кишечником та гонадами, 5) реноперикардальний комплекс (нирки). Для аналізу загальної концентрації металів м'яке тіло молюска видаляли з черепашки та використовували цілком.

### Відносна маса органів молюсків.

Аналіз маси сухої речовини окремих органів та частин тіла *A.anatina* показав, що найбільшим внеском характеризується нога з вісцеральним мішком. Відносна маса цієї частини тіла складає понад 40 % від загального вмісту маси сухої речовини у м'якому тілі анадонти. Внесок мантиї становить 21-26 %; зябер – 14-19 %; травної залози – 14-15 %; нирок – 4-5 % (рис. 3.18). Близькі значення розподілу маси тіла для *A.anatina* наведено в роботі [235]: нога – 47 %; мантия – 24 %; зябра – 14 %; травна залоза – 15 %; нирки – 1,3 %. При цьому відмічено, що зябра, травна залоза та нирки близького виду *A.cyanea* важчі, ніж у *A.anatina*, і складають 28 %, 18 % та 3 % від загальної маси відповідно. Для інших видів двостулкових молюсків були характерні подібні внески окремих органів до загальної маси сухої речовини. Наприклад, нирки складають 2-5 % від загальної маси *Laternula elliptica* [268]; нога з вісцеральною масою складають 42-54 % маси *Saccostrea glomerata* [316].

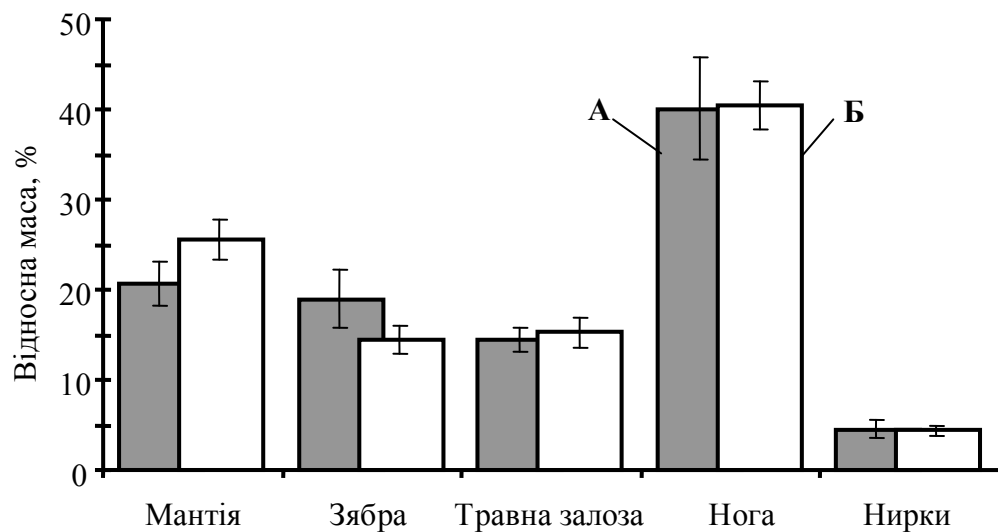


Рис. 3.18. Внесок окремих органів (%) до загальної маси сухої речовини м'яких тканин *A.anatina* (А – р.Десна; Б – р.Дніпро), ( $n = 15$ ).

Порівняння відносної маси окремих органів молюсків з р. Десна та р. Дніпро показало відсутність статистично значимих відмінностей ( $p > 0,05$ ) (див. рис. 3.10). Мінливість маси сухої речовини окремих органів виявилася незначною. Найбільші коливання були характерні для нирок *A.anatina* з р.

Десна (3,3-6,2 %), де коефіцієнт варіації склав 27 %. Найбільш стабільними показниками характеризувалася маса ноги дніпровських молюсків, коефіцієнт варіації склав 9 %. Порівняння вмісту сухої речовини у м'яких тканинах молюсків з обох досліджених водотоків не показало значимих відмінностей ( $p > 0,05$ ). Відносна середня маса сухої речовини в організмі *A. anatina* становила 10,0-10,6 % від живої маси. Також істотних відмінностей не виявлено у вмісті сухої речовини у всіх органах молюсків, крім зябер. Зябра анодонт з р. Дніпро містили в середньому  $22,6 \pm 2,6$  % сухої речовини, у той час, як зябра анодонт з р. Десна містили тільки  $15,0 \pm 1,9$  % сухої речовини. Можна припустити, що більший вміст сухої речовини у зябрах дніпровських молюсків пов'язаний з нагромадженням цими органами більшої кількості мінеральних часток зависів, які молюски вилучають з води.

#### **Розподіл важких металів по органах молюсків.**

Аналіз вмісту важких металів у воді р. Десна та р. Дніпро показав наявність достовірного підвищення всіх проаналізованих металів на ділянці русла Дніпра нижче Києва у місці впадіння стічних вод комунальних очисних споруд. Найбільше підвищення було зареєстроване для Zn, Mn, Cu, Ni та Cr (у 8,2; 4,4; 2,3; 2,0 і 1,8 разів відповідно).

Порівняння загального вмісту важких металів у м'яких тканинах молюсків з досліджених районів показало достовірне підвищення концентрації Cu, Zn та Ni в районі скиду очисних споруд у 4,9, 1,9 та 2,1 рази відповідно (табл. 3.12) Незважаючи на підвищену концентрацію Cd, Pb та Cr у воді р. Дніпро, вміст цих металів у м'яких тканинах молюсків у даному районі відрізнявся не істотно. При цьому молюски відібрані нижче Києва характеризувалися суттєво нижчими рівнями нагромадження Mn та Fe у порівнянні з деснянськими у 2,1 та 1,8 раз відповідно. Незважаючи на незначну загальну мінливість вмісту важких металів у тканинах молюсків, в умовах Десни варіабельність хімічного складу була дещо вищою. Найбільші коливання

були характерні для концентрації Zn та Cu (CV дорівнював відповідно 37 % и 27 %).

Таблиця 3.12

**Розподіл концентрації важких металів (мг/кг маси сухої речовини) в органах *A. anatina* з рр. Десна та Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{x}}$ , n=15-50)**

Метал	Водойма	Мантія	Зябра	Печінка	Нога	Нирки	Загальний вміст
Mn	Десна	5631±1714	19449±6021	2396±522	2353±607	9696±3447	9252±1085
	CV %	49,1	44,7	35,2	41,6	44,4	31,1
	Дніпро	3402±1425	62772±12017	1763±1046	2200±874	9263±4998	4345±469
	CV %	64,1	47,5	97,4	60,8	82,6	23,4
Fe	Десна	1674±760	4284±1343	1549±326	1404±415	2362±310	2039±231
	CV %	51,8	35,8	24,0	33,7	11,6	30,0
	Дніпро	499±150	2660±1043	760±189	898±274	1760±600	1121±79
	CV %	43,4	56,6	35,8	44,0	49,2	15,3
Zn	Десна	171±35	350±40	116±18	96±19	249±46	191±25
	CV %	33,3	18,3	24,3	31,9	23,0	31,0
	Дніпро	286±64	1664±342	322±50	261±67	653±193	395±31
	CV %	34,0	31,5	23,9	39,6	45,3	17,0
Cd	Десна	0,44±0,16	0,93±0,13	0,80±0,11	0,26±0,15	3,64±1,26	0,71±0,05
	CV %	30,4	23,5	23,0	43,1	20,6	20,0
	Дніпро	0,40±0,09	1,26±0,16	0,83±0,09	0,24±0,10	4,13±1,54	0,76±0,05
	CV %	16,9	19,2	17,3	32,9	25,8	15,3
Cr	Десна	6,7±1,2	13,5±1,5	8,1±1,1	6,0±1,0	16,6±3,2	7,1±0,5
	CV %	19,5	17,5	21,8	27,2	24,2	20,0
	Дніпро	2,3±0,4	10,4±2,6	3,4±0,7	3,6±1,1	12,2±4,0	7,5±0,5
	CV %	28,5	38,8	33,3	44,8	49,8	15,3
Pb	Десна	0,42±0,06	0,49±0,10	0,40±0,13	0,26±0,09	4,1±3,4	0,5±0,05
	CV %	23,2	33,1	52,5	55,0	29,9	29,4
	Дніпро	0,27±0,10	0,45±0,09	0,42±0,15	0,33±0,07	3,6±2,9	0,4±0,05
	CV %	34,1	18,1	30,4	19,9	18,2	28,0
Cu	Десна	2,4±0,3	2,0±0,4	4,6±0,4	3,4±0,8	5,5±1,3	3,5±0,4
	CV %	20,8	34,9	13,5	39,2	28,6	26,9
	Дніпро	10,7±2,2	30,4±6,3	25,2±3,0	13,0±2,6	44,6±15,2	17,1±1,1
	CV %	31,5	31,6	18,5	30,9	52,1	13,3
Ni	Десна	0,8±0,2	1,4±0,5	1,1±0,2	0,7±0,2	3,7±1,1	0,9±0,1
	CV %	43,4	55,3	36,0	46,4	35,2	31,8
	Дніпро	0,5±0,2	1,7±0,6	2,4±0,5	0,4±0,1	2,6±0,9	2,0±0,2
	CV %	58,7	53,4	30,1	52,1	58,2	17,0

Таким чином, незважаючи на очевидне забруднення води в районі скиду очисних споруд, підвищене накопичення тканинами молюсків було характерне тільки для Cu, Zn та Ni. Можливо, незначне накопичення інших важких металів

пов'язане з низьким вмістом біологічно доступних форм елементів у воді дослідженого району Дніпра у зв'язку з підвищеним вмістом органічних сполук у скидах очисних споруд. Відомо, що хімічний склад тканин молюсків найчастіше не відображає валового вмісту металів в оточуючому середовищі [213, 308, 341]. Причому накопичення молюсками навіть розчинених форм важких металів залежить від співвідношення органічних та неорганічних лігандів у воді [318].

Аналіз розподілу концентрації важких металів по окремих органах свідчить про наявність депонування, в результаті якого вміст металу в одному органі у декілька разів перевищує вміст у інших. Максимальна концентрація Mn, Fe, Zn відмічена у зябрах молюсків, Cd, Cr, Pb, Cu та Ni – у нирках (див табл. 3.4). За даними [307] у зябрах *A. cygnea* також спостерігається переважне нагромадження Mn та Zn (дані щодо вмісту Fe відсутні). У нирках *A. cygnea* з рибоводних ставків Угорщини також спостерігався високий вміст Cu та Pb ( $14,8 \pm 0,8$  та  $29,9 \pm 8,0$  мг/кг) [324], що правда суттєво перевищує показники нагромадження металів з р. Дніпро.

Порівняння розподілу концентрації окремих важких металів по органах молюсків з обох досліджених водойм дозволило встановити подібність їх накопичення. Концентрація Cr у мантиї збільшується пропорційно зростанню вмісту Zn та Mn як в умовах Десни, так і Дніпра (рис. 3.19). Коефіцієнт лінійної кореляції накопичення молюсками Cr та Zn з р. Десна складав 0,93; з р. Дніпро – 0,87. Кореляція між вмістом Cr та Mn становила 0,92 в умовах Десни та 0,67 в умовах Дніпра. У зябрах спостерігали статистично значиму кореляцію вмісту Ni та Cr як в умовах р. Десни ( $r_p = 0,88$ ), так і у р. Дніпро ( $r_p = 0,82$ ). Акумуляція Zn та Mn у нозі та нирках також характеризувалася значною подібністю.

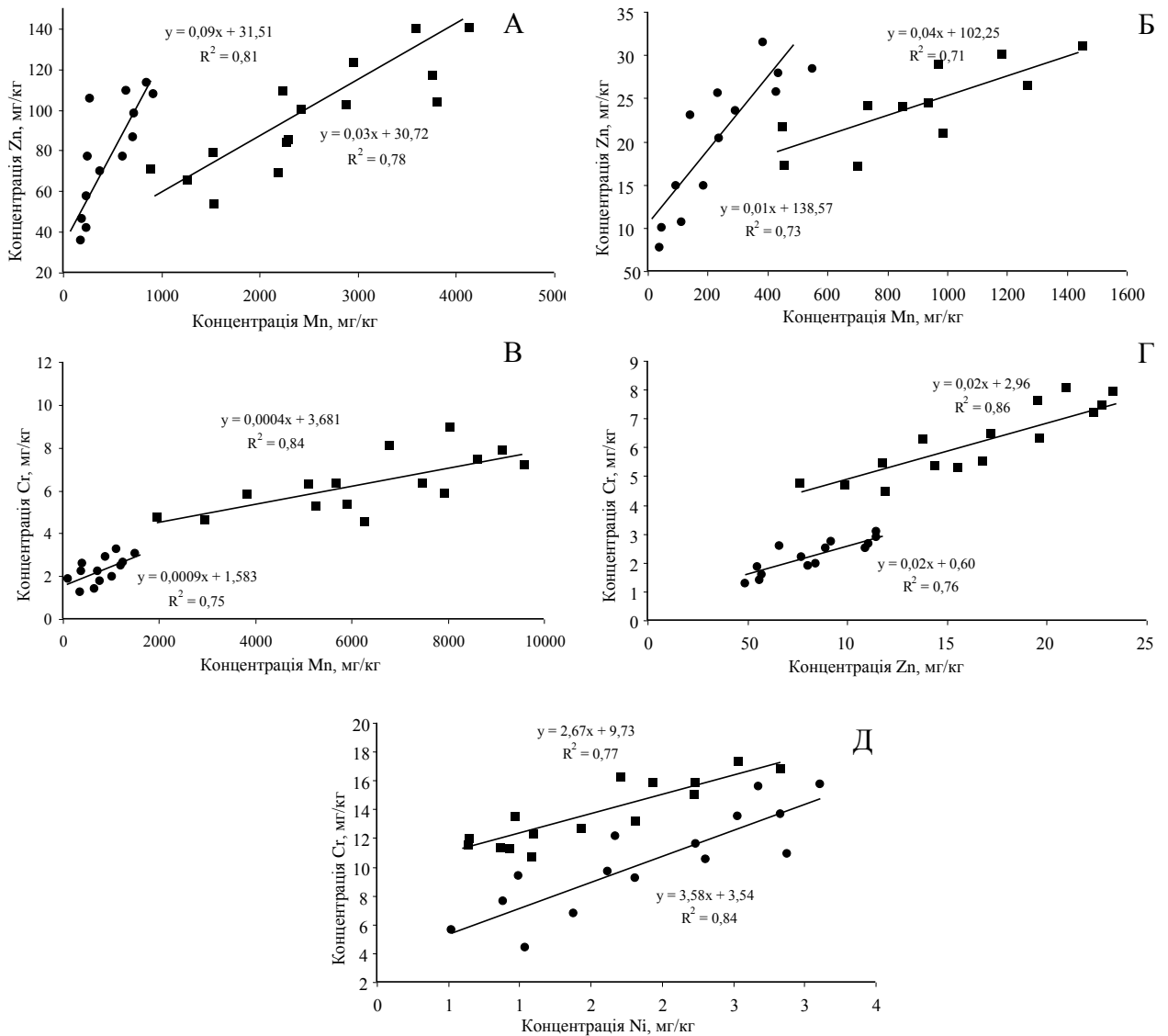


Рис. 3.19. Розподіл вмісту важких металів в окремих органах молюсків *A. anatina* (А – нога; Б – нирки; В – мантия; Г – мантия; Д – зябра; ● – р. Дніпро; ■ – р. Десна) ( $n = 13-15$ ).

Підвищена концентрація металів у певних органах може бути зумовлена спільними шляхами їх надходження до організму молюсків. Показано, що у випадку переважання накопичення важких металів з води у розчиненому вигляді, високі концентрації металів реєструються у зябрах. При переважному надходженні металів аліментарним шляхом з їжею, вони концентруються у травній залозі [212]. Пропорційне накопичення згаданих металів у досліджених органах може свідчити про їх сумісну роль у біохімічних процесах. Наприклад,

Zn входить до складу таких ферментів як карбоангідраза, карбоксипептидази, деяких гідрогеназ, а Mn міститься у піруваткарбоксилазі. В результаті у багатьох тканинах молюсків спостерігається сумісне накопичення цих металів [189].

Крім того, у багатьох тканинах молюсків зареєстровано формування металовмісних гранул, які у більшості випадків складаються з фосфату кальцію. Такі гранули зареєстровані у мантиї молюсків родини Unionidae [352], у травній залозі Gastropoda [288], нирках [189] та перикардіальних залозах Bivalvia [218]. В гранулах зафіксовано високу концентрацію Ca, Ba, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu та Pb. Такі гранули можуть слугувати запасом необхідних хімічних елементів для побудови черепашки (Ca, P, Mg). Крім того шляхом відкладення металів у гранулах може проходити детоксикація організму від важких металів (Mn, Zn, Cu, Pb). Підтвердженням цього є збільшення діаметру гранул та підвищення в них вмісту Cd при інтоксикації організму молюсків цим металом [296].

Подібність накопичення Mn та Zn у нирках молюсків може бути пов'язана з формуванням позаклітинних конкрецій у нирковому епітелії, які містять підвищені концентрації цих металів. Такі конкреції характерні для молюсків *Donax trunculus* [277] та *Modiolus modiolus* [189]. Подібні мінеральні гранули можуть визначати накопичення Mn і Zn у мантиї, нозі, травній залозі та зябрах.

Співставлення відносної маси окремих органів та вмісту в них важких металів дозволило встановити внесок кожного органу до загального накопичення металів організмом молюсків (табл. 3.13).

**Внесок (%) окремих органів *A.anatina* у загальне накопичення важких металів в організмі молюсків ( $n = 15-50$ )**

Метал	Водойма	Мантія	Зябра	Печінка	Нога	Нирки
Mn	Десна	21,0±4,8	58,0±8,1	5,9±2,5	12,7±2,5	5,4±2,7
	Дніпро	7,5±2,5	79,6±5,6	2,2±1,1	7,6±2,0	5,3±4,0
Fe	Десна	12,9±2,2	48,9±2,2	12,6±3,0	24,0±2,1	5,8±0,7
	Дніпро	11,7±1,7	34,4±4,0	11,2±1,8	34,9±4,0	7,8±2,7
Zn	Десна	21,5±3,3	43,4±3,8	9,6±1,5	23,2±2,0	6,4±1,8
	Дніпро	14,8±1,8	48,5±3,6	10,2±1,3	20,9±2,3	5,6±1,2
Cd	Десна	18,7±1,3	17,2±2,3	12,6±1,7	21,8±5,3	35,9±4,8
	Дніпро	18,8±2,1	16,8±2,5	11,7±1,5	17,1±1,7	35,5±3,7
Cr	Десна	16,3±1,4	34,0±3,0	14,4±2,1	30,3±3,7	9,1±1,0
	Дніпро	12,9±1,4	31,9±2,7	11,7±2,1	31,1±3,9	10,9±3,4
Pb	Десна	25,1±3,1	25,8±3,5	15,2±2,8	28,0±3,4	14,0±2,1
	Дніпро	15,0±3,9	18,2±2,8	17,0±7,8	38,6±9,0	12,7±2,5
Cu	Десна	13,6±2,3	13,2±2,3	25,8±3,1	16,9±3,1	35,4±2,5
	Дніпро	14,9±2,2	23,6±2,9	21,6±3,5	27,2±4,4	10,6±3,6
Ni	Десна	17,1±2,7	27,3±2,8	17,7±3,4	29,8±7,0	16,9±2,1
	Дніпро	13,0±4,4	22,6±3,5	37,2±6,5	15,4±5,0	10,4±3,0

Основний внесок у нагромадження організмом Mn дають зябра. В умовах Дніпра в них накопичується у середньому 62,8 г/кг Mn, що у 3,2 рази більше, ніж в умовах Десни (19,4 г/кг). У той же час концентрація цього металу у мантії молюсків з р. Десна була вище у 1,7 разів. При цьому, незважаючи на низьку концентрацію Mn, тканини дніпровських молюсків характеризуються більшою варіабельністю вмісту.

В результаті, на долю зябер дніпровських молюсків приходиться 80 % всього накопиченого металу, а на долю мантії – 7,5 %. У деснянських молюсків на долю зябер приходиться тільки 58 % всієї кількості Mn, тоді як внесок мантії складає 21 %. Саме завдяки внеску мантії, відносна маса якої складає 21-26 % від загальної маси тіла (маса зябер складає лише 14-19 %), загальний вміст Mn у м'яких тканинах *A.anatina* більше в умовах Десни. За даними [309] в умовах незабрудненої екосистеми у близького виду *A.sugnea* максимальну концентрацію Mn також спостерігали у зябрах (19,7 г/кг) та мантії (13,1 г/кг). Переважання накопичення Mn у зябрах молюсків в умовах Дніпра може

свідчити про основний шлях накопичення цього металу безпосереднім поглинанням його розчинених форм зябрами молюсків [212].

Високі показники накопичення Fe були характерні для зябер та нирок. Проте, в умовах Десни основним депо Fe є зябра, в яких міститься до 49 % загального вмісту металу. При цьому на долю ноги припадає 24 % всієї кількості Fe в організмі молюсків. У той же час, у Дніпрі на долю ноги припадає 35 % загального вмісту металу, а на долю зябер – тільки 34 %. Значний вплив хімічного складу ноги на загальний вміст Fe у організмі молюска пояснюється тим, що маса ноги складає 40-41 % загальної маси організму. Крім того, значний внесок тканин ноги у загальне нагромадження металу організмом молюсків пов'язано з тим, що у складі вмісту кишечника можуть знаходитися мінеральні частки, які характеризуються високим вмістом Fe. Наприклад, у кишечнику *Mytilus edulis* може знаходитися 46-100 % Fe теригенного походження [247]. Як і у випадку накопичення Mn, підвищений вміст Fe у зябрах в умовах Дніпра свідчить про основний шлях знаходження цього металу через зябра [212].

Зябра виступають основним депо Zn в організмі *A.anatina*. На їх долю припадає 43-49 % загального вмісту цього металу в організмі. Найбільші відмінності у нагромадженні Zn характерні для зябер молюсків з досліджених водотоків, що можна пояснити їх значною площею контакту з забрудненим середовищем. Тому в умовах надходження забруднених стоків, концентрація Zn у зябрах дніпровських молюсків збільшується у 5 разів у порівнянні з молюсками з гирла Десни.

Концентрація Cd у нирках більше, ніж у 10 разів перевищує показники накопичення інших органів. По цій причині, незважаючи на їх незначну відносну масу (4,3-4,5 %), нирки виступають основним депо Cd, в якому зосереджено 36 % цього металу. За даними [235] у нирках *A.cygnea* зосереджено до 16 % Cd, у той час як у травній залозі – 31 %. У представників родини Pectenidae у травній залозі сконцентровано 52-74 % загальної кількості

Cd [180]. У травній залозі *A.anatina* з досліджених нами водойм було накопичено не більше 13 % загальної кількості Cd в організмі молюсків.

Незважаючи на високу концентрацію Cr та Pb у нирках (12-17 мг/кг та 3,6-4,1 мг/кг відповідно), на їх долю припадає тільки 9-14 % загального вмісту цих металів в організмі. За даними [324] максимальну концентрацію Pb в організмі *A.cyanea* також спостерігали у нирках. Вагомий внесок у накопичення Cr та Pb мають зябра (26-32 %) та нога (28-39 %). Як і у випадку розподілу Fe, значний внесок тканин ноги у нагромадження цих металів при їх невисокій концентрації пояснюється масивністю цієї частини тіла молюсків.

Максимальну концентрацію Cu відмічено у нирках. Причому, в умовах Дніпра її концентрація в нирках у 8,2, а в зябрах – у 15,6 разів перевищує значення, характерні для Десни (див. табл. 3.4). При цьому в умовах Десни нирки *A.anatina* накопичують більше 35 % Cu, у той час як у Дніпрі нижче Києва на нирки припадає менше 11 % загальної кількості цього металу в організмі молюсків. Основний внесок у акумуляцію Cu в таких умовах мають тканини ноги (27 %) й зябра (24 %). Можна припустити, що при незначному вмісті Cu в оточуючому середовищі у гирлі Десни основну роль у детоксикації організму виконують нирки. При надходженні до організму в умовах забруднення додаткової кількості Cu через зябра (на що вказує підвищене накопичення металу цими органами), нирки не справляються з видільною функцією, в результаті чого відбувається підвищення нагромадження Cu у тканинах ноги.

Розподіл Ni в організмі молюсків подібний до розподілу Cu: максимальна концентрація характерна для нирок (3,7 мг/кг в умовах Десни; 2,6 мг/кг в умовах Дніпра). Крім того, травна залоза особин з району надходження стічних вод (р.Дніпро, нижче Києва) характеризується підвищеним накопиченням Ni (2,4 мг/кг), що призводить до депонування у її тканинах 37 % загальної кількості цього металу. В даному випадку можна припустити про аліментарний шлях надходження цього металу до організму молюсків є основним. Наприклад, в умовах надходження стічних вод м.Монреаль до річки

Св.Лаврентія у накопиченні Ni в організмі молюска *Elliptio complanata* (Unionidae) основну участь бере саме травна залоза [212].

Таким чином, в організмі молюсків *A.anatina* спостерігається нерівномірний розподіл всіх досліджених важких металів. Нирки накопичують високу концентрацію Cd, Fe, Cr, Pb, Cu та Ni. Причому, у ряді випадків концентрація металу у нирках багатократно перевищує його вміст у інших частинах тіла, що було відмічено і в інших видів молюсків [268]. Проте, незважаючи на високу концентрацію металів у цьому органі, тільки для Cd нирки виступають як орган-депо. У зв'язку з незначною відносною масою нирок, їх хімічний склад слабо впливає на загальний вміст важких металів в організмі молюсків. Подібна особливість накопичення важких металів була відмічена для інших видів молюсків [268]. Таким чином, основний внесок у накопичення важких металів буде притаманний тим органам, відносна маса яких складає значну частину загальної маси тіла. Відомо, що для морських двостулкових молюсків характерна визначальна роль саме вісцеральної маси у акумуляції важких металів [316]. Такою частиною тіла *A.anatina* є нога з вісцеральним мішком, маса яких становить понад 40 % маси тіла. В результаті саме нога молюсків у ряді випадків є основним депо Fe, Cr, Pb та Cu.

Слід враховувати, що частина нагромаджених металів може входити до складу спожитої їжі і не являє собою власне акумульованих організмом форм. З метою корекції впливу хімічного складу вмісту травної системи на загальне накопичення металів організмом молюсків часто проводять попереднє очищення молюсків шляхом витримки їх перед аналізом певний час у чистій воді [52, 255, 282]. Однак, як було показано численними дослідженнями, вільний вибір тривалості періоду очищення, призводить до втрат частини акумульованих металів, пов'язаних з іншими тканинами [170]. Доведено, що надходження теригенних матеріалів з їжею достовірно призводить до збагачення організму молюсків тільки Al, Cr, Fe та Si [247, 317]. Причому, зміна каламутності води призводить до змін внеску донних відкладів у накопичення важких металів організмом молюсків [247].

Такі органи, як зябра, що характеризуються значною масою (до 19 %) та високою концентрацією металів, також можуть визначати їх загальний вміст в організмі молюсків. Даний орган характеризується значною площею поверхні, що контактує з оточуючою водою. Тому зябра швидко накопичують та віддають важкі метали, що можна використовувати для спостереження за короткочасними змінами хімічного складу середовища [268]. Встановлено, що у молюсків з р. Дніпро та гирла Десни зябра можуть виступати як депо Zn, Mn, Cr, Pb та Cu. Є дані, що молюски здатні поглинати іони важких металів безпосередньо з води саме за допомогою зябер. Наприклад, слиз, який виділяє зябровий епітелій, здатний зв'язувати іони кальцію та деякі важкі метали [136]. Доведено, що крез кальцієві канали мембран клітин зябрового епітелію в організм молюсків здані проникати інші хімічні елементи [328].

У зв'язку з тим, що у органах-депо молюсків міститься значна частина нагромаджених металів, мінливість таких параметрів, як концентрація металу в органі та маса його тканин, визначає варіабельність накопичення у цілому організмі. За нашими даними найбільші коливання відносної маси були характерні для тканин ноги ( $CV = 29\%$ ) та зябер ( $CV = 26\%$ ). Концентрація досліджених важких металів у цих органах також у більшості випадків характеризувалася значною мінливістю (див. табл. 3.4). Можливо, підвищена мінливість вмісту металів в районі скиду стічних вод очисних споруд пов'язана з захопленням зябрами металовмісних частинок. Такі частинки можуть також надходити до травної системи молюсків [247]. Відмічене підвищення концентрації Mn у зябрах *A. anatina* з р. Дніпро у 7-36 разів у порівнянні з іншими органами, можливо, пов'язано з захопленням мінеральних частинок зависів. В умовах Десни концентрація Mn у зябрах тільки у 2-8 разів перевищує вміст в інших органах. Подібне збагачення тканин Fe з водної каламуті відмічено для морських двостулкових молюсків *Perna perna* [206].

Аналіз частоти появи особин, які характеризуються екстремальними значеннями вмісту досліджуваних елементів, показав, що в умовах забруднення частка таких особин у вибірці збільшується. Так, концентрація Ni у 24 % та Cr у

17 % молюсків, відібраних з р. Дніпро, у 1,4-1,5 разів перевищувала середні вибіркові показники. Частка особин з двократним перевищенням вмісту Cd складала 6 %. В умовах Десни такими властивостями характеризувалися поодинокі особини (не більше 2 %). Можна припустити, що збільшення числа молюсків з екстремально-високими показниками накопичення важких металів у вибірках з р. Дніпро також пов'язане з можливістю захоплення цими особинами металовмісних частинок, які надходять з скидними водами очисних споруд.

Описані вище причини впливають на мінливість показників накопичення важких металів прісноводними молюсками. Тому для проведення моніторингових досліджень забруднення водних екосистем важкими металами з використанням двостулкових молюсків необхідно оцінити вплив варіабельності накопичення важких металів на вибіркові показники їх концентрації у м'якому тілі молюсків. Відбір достатньо численних вибірок молюсків з досліджених водойм дозволив оцінити мінімальний обсяг вибірки для отримання точності оцінки середньої концентрації, рівної 10 %. Встановлено, що для дослідження накопичення Cr необхідно відібрати 4 однорозмірних екземпляри молюсків; Cu – 7 екземплярів; Ni, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe – 9-11 екземплярів молюсків. Близькі значення мінімального обсягу вибірки були отримані при дослідженні дисперсії вмісту важких металів у тканинах молюсків *Vembicium auratum* [341].

**Висновок.** Дослідження розподілу важких металів по органах і тканинах показало, що незважаючи на високий вміст Cd, Cr, Pb, Cu та Ni у нирках молюсків, основний внесок у накопичення важких металів мають масивні органи – нога з вісцеральним мішком, мантия та зябра. Маса ноги *A.anatina* з вісцеральним мішком становить 40 % загальної маси тіла; маса мантиї – 21-26 %; зябер – 14-19 %; травної залози – 14-15 %; нирок – 4-5 %. Як результат на зябра молюсків припадає 58-80% загального вмісту Mn; 34-49% – Fe; 43-49% – Zn; 32-34% – Cr. Нога містить 17-22% загального вмісту Cd; 28-39% – Pb; 15-30% – Ni. Тільки для Cd нирки виступають як орган-депо, концентруючи до 36

% цього металу. Як результат, коливання маси таких органів-депо може призводити до відчутних змін загального вмісту важких металів в організмі. Так, основний внесок у нагромадження Mn *A.anatina* мають зябра. В умовах Дніпра в них накопичується у середньому 62,8 г/кг Mn, що у 3,2 рази більше, ніж в умовах Десни (19,4 г/кг). Однак, завдяки відмінностям маси зябер молюсків у зазначених водоймах, на їх долю в умовах Дніпра припадає 80% від загальної кількості Mn, а в Десні – 58%, що відповідає відмінностям лише у 1,4 рази.

### 3.5. Сезонна динаміка накопичення важких металів

Основною вимогою, яку пред'являють до об'єктів біологічного моніторингу, є здатність до акумуляції забруднювачів в організмі гідробіонтів. При цьому вміст досліджуваного забруднювача в органах і тканинах повинен відображати просторові та часові зміни хімічного складу середовища мешкання індикаторних організмів [255]. Якщо вплив району відбору на вміст важких металів у організмі молюсків різних систематичних груп досліджено достатньо докладно [255, 314], то впливу сезонності відбору проб приділено значно менше уваги. Проте, в різні сезони року молюски відрізняються за своїм репродуктивним станом, темпами росту, спектром та інтенсивністю харчування тощо. Зокрема, було показано вплив зміни темпів росту, лінійних розмірів, репродуктивного циклу молюсків на хімічний склад їх м'яких тканин [74, 258, 261].

З метою аналізу сезонної динаміки накопичення металів було обрано два види молюсків: *D.bugensis* та *T.fluviatilis*, які відрізняються як за систематичним положенням (відповідно є представниками класів Bivalvia та Gastropoda), так і за екологічними особливостями (відповідно представники прикріплених фільтраторів та рухомих збирачів-мікрофагів). Проби молюсків відбирали протягом 27 місяців з р. Дніпро в районі Річкового вокзалу (м. Київ). Вибір саме цього місця відбору обумовлений тим, що на цій ділянці русла

завдяки значній течії та глибині у зимовий період не утворюється стійкого льодового покриву. Проби молюсків відбирали з поверхні гранітного облицювання берега за допомогою ручного шкребка з глибини 1,5 м один раз на місяць (10-25 числа) у період з лютого 2004 р. по квітень 2006 р. Кожний місяць відбирали 3-4 вибірки *D. bugensis* – по 60-120 екз., *T. fluviatilis* – 3 вибірки по 10-15 екз. Для дослідження використовували молюсків стандартизованих розмірів: *D. bugensis* з довжиною черепашки 15-25 мм, *T. fluviatilis* – 8-10 мм. Живих молюсків ретельно промивали проточною водою і заморожували.

Для характеристики репродуктивного стану особин *D. bugensis* у вибірках використовували величину діаметру ооцитів гонад самок. Відомо, що величина ооцитів збільшується по мірі дозрівання статевих продуктів, досягаючи своєї максимальної величини у переднерестовий період та під час нересту [21]. Для цього з кожної вибірки заморожених молюсків відбирали 15 самок, виготовляли тимчасові препарати нефарбованих мазків статевих залоз. Діаметр ооцитів вимірювали за допомогою окуляр-мікрометра мікроскопу. На окремому препараті вимірювали діаметр 10 ооцитів. Для характеристики ступеня статевої зрілості гонад молюсків у вибірці використовували середню арифметичну величину діаметру ооцитів.

### **Сезонна динаміка хімічного складу води р. Дніпро**

Аналіз хімічного складу води у р. Дніпро (район Річкового вокзалу) за період з квітня 2005 р. по квітень 2006 р. показав значні сезонні коливання вмісту частини розчинених форм важких металів (табл. 3.14). Найбільш значні сезонні коливання були характерні для концентрації Zn, вміст якого протягом року змінювався у 19 разів; Cr – у 16 разів; Mn – у 13 разів. Концентрація Co та Pb протягом всього року не перевищувала нижнього рівня чутливості використаної аналітичної методики (<0,002 мг/л).

## Середня концентрація (мг/л) важких металів у воді р. Дніпро в районі

Річкового вокзалу, м. Київ ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 4-6$ )

Місяць	Ni	Cu	Zn	Cd	Mn	Cr
Січень	0,05±0,013	0,010±0,002	0,057±0,014	0,0008±0,0003	0,081±0,020	0,007±0,002
Лютий	0,03±0,009	0,005±0,001	0,021±0,005	0,0003±0,0003	0,076±0,019	0,008±0,002
Березень	0,04±0,010	0,003±0,001	0,003±0,001	0,0008±0,0002	0,065±0,016	0,006±0,002
Квітень	0,03±0,008	0,003±0,001	0,003±0,001	0,0007±0,0002	0,053±0,013	0,006±0,002
Травень	0,03±0,007	0,018±0,005	0,012±0,003	0,0014±0,0004	0,042±0,011	0,010±0,003
Червень	0,04±0,010	0,004±0,001	0,007±0,002	0,0005±0,0002	0,029±0,007	0,009±0,003
Липень	0,05±0,015	0,006±0,002	0,006±0,001	0,0011±0,0003	0,025±0,006	0,016±0,004
Серпень	0,04±0,011	0,002±0,001	0,003±0,001	0,0020±0,0005	0,016±0,004	0,004±0,001
Вересень	0,05±0,013	0,006±0,001	0,005±0,001	0,0007±0,0003	0,020±0,005	0,006±0,001
Жовтень	0,05±0,012	0,003±0,001	0,005±0,001	0,0009±0,0002	0,068±0,017	0,003±0,001
Листопад	0,03±0,006	0,012±0,003	0,007±0,002	0,0004±0,0002	0,214±0,053	<0,001
Грудень	0,03±0,007	0,004±0,001	0,004±0,001	0,0005±0,0002	0,141±0,035	0,003±0,001

Методом дисперсійного аналізу (ANOVA,  $p < 0,05$ ) встановлено, що достовірні сезонні зміни концентрації у воді були характерні лише для Zn, Cr, Mn та Cu. Причому вміст Zn у воді достовірно підвищувався під час льодоставу у січні-лютому до 0,02-0,06 мг/л (рис. 3.20). Після скресання льоду його концентрація різко знижувалася. Хоча навесні у травні спостерігалася деяке підвищення до 0,012 мг/л, після чого відбувалося поступове падіння його вмісту, досягаючи мінімуму у серпні (0,003 мг/л). Концентрація Mn різко підвищувалася у жовтні-грудні, досягаючи 0,07-0,21 мг/л. Починаючи з січня відбувалося монотонне зниження вмісту Mn у дніпровській воді, досягаючи мінімальних показників у серпні-вересні (0,02 мг/л). Підвищена концентрація Cr у воді спостерігалася у травні-липні (0,01-0,02 мг/л). З кінця літа – до початку зими у воді відмічено мінімальний вміст цього металу (0,003-0,006 мг/л), після чого відбувалося поступове підвищення концентрації Cr.

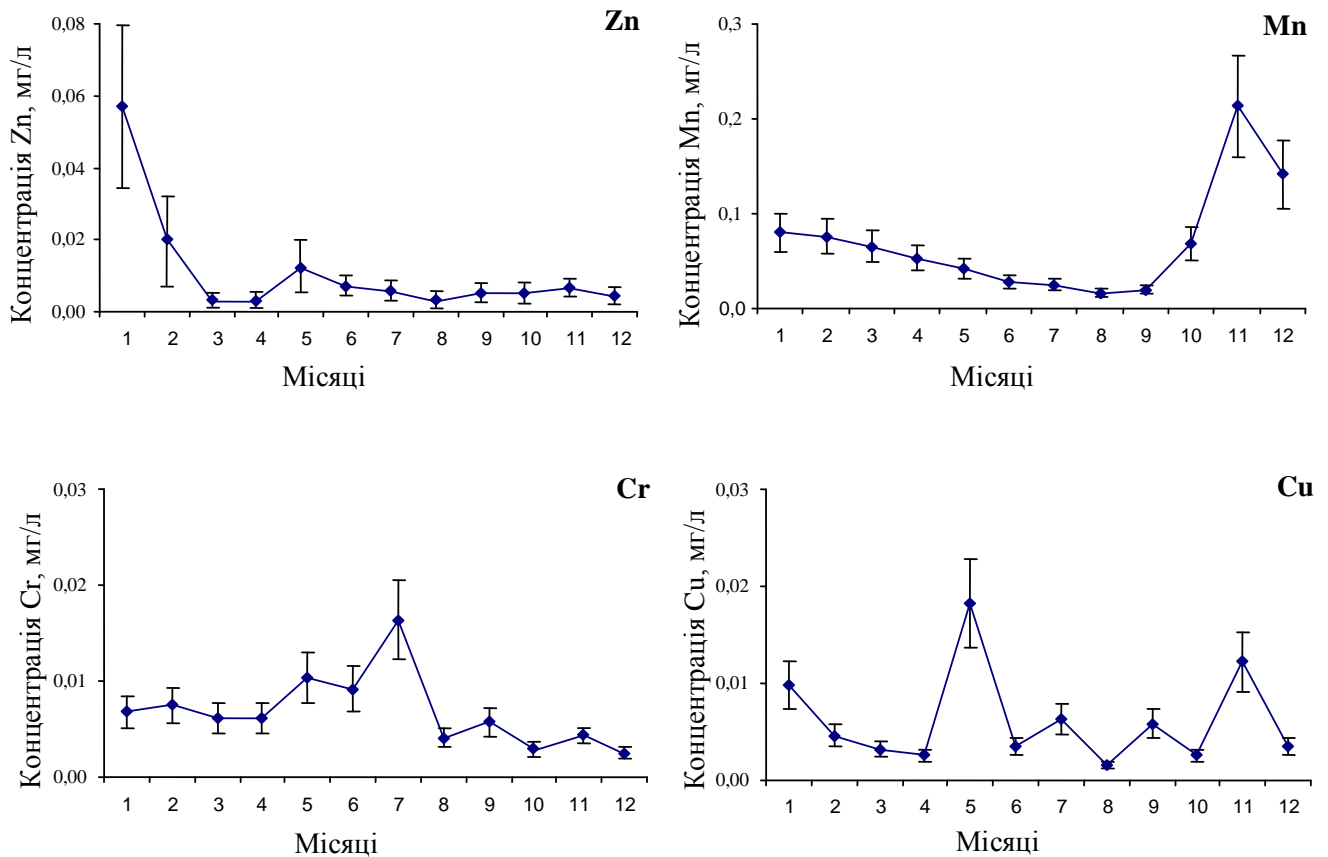


Рис. 3.20. Сезонна динаміка концентрації важких металів у воді р. Дніпро ( $n = 26$ )

Порівняння вмісту важких металів у воді з нормативними санітарно-гігієнічними ГДКв показало, що протягом року не спостерігається перевищення концентрації Ni (<0,1 мг/л), Cu (<1 мг/л), Cr (<0,5 мг/л), Zn (<1 мг/л). У літній період було відмічено двократне перевищення вмісту Cd (>0,001 мг/л), а у зимовий період – Mn (>0,1 мг/л). У той же час концентрація більшості досліджених хімічних елементів перевищувала нормативи вмісту у воді для водойм рибогосподарського призначення.

### Сезонна динаміка хімічного складу м'яких тканин *D.bugensis*

Дисперсійним аналізом даних хімічного складу молюсків встановлено достовірність відмін (ANOVA,  $p < 0,05$ ) вмісту всіх проаналізованих металів у пробах м'яких тканин *D.bugensis*, відібраних протягом року (табл. 3.15). Максимальну концентрацію Ni спостерігали у навесні (8,0-8,5 мг/кг), після чого

відбувалося поступове зниження до 5,5-7,9 мг/кг. Мінімального рівня вмісту цього хімічного елементу у тканинах дрейсени досягав у січні-лютому (4,1-4,7 мг/кг).

Таблиця 3.15

**Середній вміст важких металів (мг/кг) у м'яких тканинах *D.bugensis* протягом року ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 9-12$ )**

Місяць	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Mn	Cr
Січень	4,7±4,0	1,15±0,36	7,6±1,5	64±7	2,36±0,34	95±10	4,6±1,7
Лютий	4,1±1,4	1,05±0,33	8,8±1,0	57±10	0,64±0,07	305±153	3,8±0,7
Березень	8,3±1,3	0,98±0,04	12,1±5,5	51±4	0,66±0,10	182±100	4,2±0,7
Квітень	8,5±4,2	1,77±0,41	8,1±0,8	52±10	0,90±0,28	929±512	4,7±1,9
Травень	8,0±1,1	1,76±0,65	7,6±2,0	43±5	0,87±0,25	845±399	5,0±2,9
Червень	7,8±1,6	1,13±0,53	8,9±4,6	39±5	0,44±0,21	734±385	3,5±0,6
Липень	5,9±0,7	0,81±0,48	5,4±3,6	31±5	0,42±0,03	449±202	3,0±1,5
Серпень	7,5±3,0	1,05±0,77	9,6±7,5	35±3	0,48±0,17	575±135	3,0±0,5
Вересень	5,5±1,5	0,97±0,31	5,2±1,0	33±4	0,35±0,12	243±124	2,1±1,0
Жовтень	6,2±0,9	0,86±0,20	6,9±3,7	36±7	0,36±0,15	222±68	2,7±0,7
Листопад	7,1±0,8	0,80±0,11	6,1±1,8	39±3	0,32±0,11	186±133	4,4±0,8
Грудень	7,2±0,6	0,92±0,14	7,0±0,6	44±3	0,54±0,10	273±91	3,9±1,0

Концентрація Co протягом всього року в середньому складала  $0,97 \pm 0,33$  мг/кг. У квітні-травні спостерігали різке збільшення вмісту цього металу у тканинах *D.bugensis* до рівня  $1,76 \pm 0,53$  мг/кг.

Нагромадження Cu характеризувалося значними коливаннями протягом року. Підвищений вміст Cu характерний для тканин молюсків, відібраних у березні, червні та серпні. Слід зазначити, що подібні значні коливання концентрації Cu з максимумами у березні-квітні, червні та жовтні були відмічені і для *D.polymorpha* з р. Мозель [279].

Концентрація Zn у м'яких тканинах дрейсени монотонно знижувалася у період з січня по червень, після чого спостерігали поступове підвищення вмісту даного металу. Причому подібна тенденція була характерна і для *D.polymorpha* з р. Св.Лаврентія (США) [255].

Максимальні значення вмісту Cd спостерігали у січні під час утворення льодового покриву –  $2,4 \pm 0,4$  мг/кг. У той час, як протягом всього року його вміст характеризувався незначною мінливістю і в середньому складав  $0,5 \pm 0,1$  мг/кг.

Максимальна концентрація Mn була характерна для тканин *D.bugensis* під час повені – у квітні місяці, досягаючи 929 мг/кг. Найменшу концентрацію відмічено у холодний період року з вересня по березень, що в середньому складала  $215 \pm 97$  мг/кг. За даними [255] м'які тканини *D.polymorpha* з р. Св.Лаврентія також мали підвищений вміст Mn у травні-червні, після чого у липні-серпні відбувалося різке зниження концентрації цього металу.

Максимальна концентрація Cr була відзначена для молюсків, відібраних у травні ( $5,0 \pm 2,9$  мг/кг). У літні місяці спостерігали поступове зниження вмісту металу, яке досягало мінімуму у вересні –  $2,0 \pm 1,0$  мг/кг. У період з жовтня по листопад спостерігали підвищення вмісту Cr, після чого до лютого його концентрація знову знижувалася.

### **Сезонна динаміка хімічного складу молюсків *T.fluviatilis***

Дисперсійний аналіз даних хімічного складу *T. fluviatilis* показав наявність стабільного (*ANOVA*,  $p > 0,05$ ) вмісту Cr протягом всього року. Сезонна мінливість вмісту інших важких металів виявилася статистично значимою. Концентрація Cd у тілі молюсків протягом всього періоду досліджень не перевищувала мінімального рівня чутливості аналітичного методу ( $< 0,15$  мг/кг).

Максимальна концентрація Ni була відмічена для молюсків, відібраних у січні ( $1,18 \pm 0,57$  мг/кг) (табл. 3.16). У наступні два місяці спостерігали різке зниження рівнів нагромадження цього металу, після чого у період з квітня по липень відбувалося поступове зростання концентрації Ni. З липня по грудень концентрація даного металу залишалася відносно стабільною і в середньому складала  $0,69 \pm 0,18$  мг/кг.

**Середній вміст важких металів (мг/кг) в молюсках *T. fluviatilis* в протягом року ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 6-9$ )**

Місяць	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Mn	Cr
Січень	1,18±0,57	2,76±0,38	2,8±0,8	18±2	5,4±0,2	1806±452	4,0±1,5
Лютий	0,42±0,20	0,70±0,06	5,9±3,8	15±1	0,5±0,1	7717±1929	3,8±1,7
Березень	0,59±0,19	0,62±0,12	5,0±2,7	17±1	3,3±0,2	4853±1213	4,6±1,7
Квітень	0,54±0,60	0,13±0,12	2,6±0,4	15±1	1,4±0,5	2632±658	2,4±1,9
Травень	0,60±0,16	1,44±0,03	2,8±1,0	16±1	12,4±1,8	2977±744	3,1±2,9
Червень	0,73±0,23	1,10±0,11	4,0±1,3	16±1	6,2±3,1	2900±725	2,7±1,6
Липень	0,94±0,09	1,45±0,06	2,6±1,2	12±1	7,5±2,8	2927±732	3,1±1,5
Серпень	0,70±0,43	0,80±0,17	6,0±3,8	11±3	5,2±2,1	2088±522	3,1±1,5
Вересень	0,76±0,21	1,20±0,15	2,9±0,5	13±2	5,3±1,3	2435±609	2,7±1,0
Жовтень	0,66±0,13	1,21±0,02	7,3±1,9	14±2	2,6±1,0	3154±788	3,6±1,7
Листопад	0,50±0,12	0,70±0,08	5,0±1,9	9±2	2,8±1,0	2106±526	2,3±0,8
Грудень	0,60±0,08	1,07±0,20	7,7±1,3	18±2	5,8±2,2	2650±663	3,7±1,0

Концентрація Co більшу частину року (з травня по грудень) незначно коливалася і в середньому становила  $1,12 \pm 0,10$  мг/кг. Але у січні (як і у випадку з накопиченням Ni), спостерігали різке підвищення вмісту цього елемента до  $2,76 \pm 0,38$  мг/кг, яке потім у лютому-квітні змінювалося зниженням до  $0,48 \pm 0,10$  мг/кг.

Також, як і у тканинах дрейсени, вміст Cu у *T. fluviatilis* протягом року характеризувався значною динамікою, досягаючи високих значень у лютому-березні, серпні, жовтні та грудні.

Концентрація Zn у тілі *T. fluviatilis*, подібно до м'яких тканин дрейсени, знижувалась у період з січня по серпень, після чого відбувалося поступове підвищення, яке досягало максимуму у грудні.

Найвищий вміст Mn відмічено у лютому-березні ( $6285 \pm 1571$  мг/кг). Протягом інших місяців року концентрація даного металу змінювалася неістотно, і в середньому складала  $2567 \pm 642$  мг/кг.

Найнижчі величини накопичення Pb у тілі *T. fluviatilis* були зареєстровані у жовтені-листопаді (2,6-2,8 мг/кг) та лютому-квітні (0,2-3,3 мг/кг). У травні відбувалося різке підвищення вмісту цього металу до 12,4 мг/кг, після чого у наступні місяці відбувалося повільне падіння інтенсивності його акумуляції.

**Причини річних змін рівнів накопичення важких металів молюсками різних систематичних та екологічних груп.** Вміст більшості досліджених важких металів у тканинах як двостулкових, так і червононогих молюсків протягом року характеризується значною сезонною мінливістю. Найсуттєвішими були коливання концентрації Zn, вміст якого протягом року змінювався у 21 раз, Mn – у 13 разів, Cu – в 11 разів, Cr – майже у 7 разів.

Річні коливання інтенсивності накопичення молюсками різних хімічних елементів значно відрізняється. Встановлено, що у м'яких тканинах дрейсени найбільшими сезонними коливаннями характеризується вміст Mn, вміст якого протягом року змінюється майже у 10 разі: мінімальна концентрація відмічена у січні (189 мг/кг), а максимальна – у квітні (1858 мг/кг). Концентрація інших металів у тканинах дрейсени характеризувалася порівняно невеликими коливаннями – від 1,7 разів для Ni, до 2,4 для Cr.

Черепашки характеризувалися також значною сезонною мінливістю нагромадження важких металів. Причому видалення періостракуму не призводило до зменшення параметрів накопичення. Так, найбільш значні коливання характерні для концентрації Zn у черепашках без періостракуму, величина якої в листопаді та січні відрізнялася більш ніж у 18 разів. Також значна варіабельність була характерна для вмісту Pb (у 12 разів) та Cu (у 9 разів). При цьому, акумуляція Cr та Mn характеризувалася незначними змінами, в результаті чого відмінність мінімальних та максимальних показників нагромадження цих елементів у черепашках як з періостракумом, так і без нього, відрізнялася у 1,3-2,2 рази.

Для червононогих молюсків *T. fluviatilis* розбіжність нагромадження важких металів у різні періоди року була подібна до наведеної для *D. bugensis*. Найбільші коливання були характерні для вмісту Pb (у 27 разів) та Co (у 21 раз). Відомо, що м'які тканини дрейсени в умовах р. Св.Лаврентія (Північна Америка) також характеризуються значними коливаннями вмісту Mn протягом року, концентрація якого змінювалася більш ніж у 8 разів [255].

Відсутність достовірних коливань вмісту Cr, Co та Cu протягом року у цільних черепашках та Mn у черепашках без періостракуму дає можливим використовувати дані щодо вмісту даних елементів як показник ступеню хімічного забруднення протягом року. Такі ж властивості притаманні для динаміки вмісту Cr в молюсках *T. fluviatilis*.

Наявність значних коливань хімічного складу м'яких тканин *D.bugensis* вимагає обережної інтерпретації результатів, отриманих в різні сезони року, і, навіть, в окремі місяці. Хоча найчастіше моніторингові дослідження проводяться протягом теплого періоду року, що зменшує ймовірність отримання значних коливань, викликаних сезонною мінливістю накопичення важких металів. Проте, в ряді випадків спостерігаються значні коливання хімічного складу тканин молюсків за відносно невеликий проміжок часу. Так, наприклад, концентрація Mn у м'яких тканинах дрейсени в липні була у 1,6 разів нижчою у порівнянні з червнем, а вміст Cu у серпні перевищував у 1,8 разів рівні липня. Причому така тенденція була характерна для літнього періоду і 2004, і 2005 років. Відмінності концентрації інших досліджених хімічних елементів в окремі літні місяці виявилися не такими значними.

Порівняння динаміки накопичення важких металів в молюсках з вмістом їх розчинених форм у воді у більшості випадків показало відсутність безпосереднього зв'язку. Чисельні дослідження підтверджують невідповідність величини концентрації важких металів у тканинах молюсків до їх вмісту у воді [170, 261, 308]. Як було показано в експерименті з міченими атомами, накопичення розчинених форм важких металів залежить від вмісту біологічно доступних сполук, співвідношення органічних та неорганічних лігандів у воді, що характеризується значними коливаннями у часі та просторі [318]. Крім того, ряд дослідників відводять керівну роль у надходженні важких металів до організму молюсків-фільтраторів відводять їжі, склад та кількість якої характеризується значною сезонною динамікою [255, 261, 308, 318]. В результаті динаміка вмісту металів у м'яких тканинах більшою мірою відображає короточасні коливання хімічного складу середовища, складу їжі та спектру харчових об'єктів. Показано, що при переміщенні дрейсени з умовно "чистої" екосистеми до "забрудненої", стабілізація концентрації металів у м'яких тканинах відбувається протягом 4-6 тижнів [169, 279]. У молюсків *M.galloprovincialis* така стабілізація відбувалася за 2 тижні [310].

Зазначені нами річні зміни накопичення важких металів молюсками можна віднести до трьох основних причин:

- 1) По-перше, сезонна мінливість вмісту ряду важких металів в тканинах молюсків може залежати від змін хімічного складу води протягом року. Вплив донних відкладів на нагромадження важких металів в ході виконання даного

дослідження виключаємо у зв'язку зі значною відстанню від місця відбору проб до поверхні дна (понад 4 м). В такому випадку концентрація важких металів у молюсках має адекватно відображати лише ступінь забруднення водного середовища.

Порівняння сезонної залежності хімічного складу молюсків та вмісту Zn у воді показало помітний зв'язок між вмістом металу у м'яких тканинах *T.fluviatilis* та його концентрацією у воді (коефіцієнт кореляції  $r_p=+0,70$ ). Крім того значимою виявилася залежність між вмістом Ni у воді та молюсках *T. fluviatilis* (коефіцієнт кореляції  $r_p=+0,73$ ).

Порівняння отриманих нами результатів з даними інших дослідників показало, що подібна сезонна динаміка була характерна для нагромадження Zn в м'яких тканинах *D.polymorpha* з р. Св. Лаврентія [255]. Крім того, максимальні показники накопичення цього металу тканинами *Mytilus edulis* (Тихоокеанське узбережжя США) були відмічені пізньою зимою – ранньою весною [258]. Максимальні значення вмісту Zn у тканинах *Donax truncatulus* (Середземне море, Алжир) [168] та *Perna perna* (Атлантичний океан, Бразилія) [206] були характерні також у зимовий період.

2) По-друге, вміст металів у тканинах молюсків може змінюватися в залежності від вмісту у середовищі біологічно доступної частки металів. Найбільшою доступністю характеризуються вільні іони металів, їх низькомолекулярні комплекси, а також частка металів, що входить до складу їжі [318]. Нагромадження таких форм металів буде залежати від кліматичних гідрологічних та загальних гідрохімічних параметрів водойми. Якщо зробити припущення щодо подібності біологічної доступності хімічних елементів для молюсків, то можна очікувати подібність нагромадження важких металів у молюсків різних систематичних та екологічних груп.

Аналіз сезонної мінливості вмісту важких металів в молюсках *D.bugensis* та *T. fluviatilis* показав, що для всіх досліджуваних важких металів спостерігається значна подібність динаміки акумулювання хімічних елементів (рис. 3.17). Причому вміст Zn, Ni, Mn и Co у *T. fluviatilis* більш достовірно корелював з вмістом у черепашках дрейсени (коефіцієнт кореляції відповідно складав +0,55; +0,61; +0,63; +0,80;  $p<0,05$ ). Таку подібність хімічного складу зазначених видів молюсків можна пояснити тим, що черепашка *T. fluviatilis* є

досить масивною і складає близько 90 % маси сухої речовини особини. Тому внесок черепашки до загального хімічного складу цього виду є суттєвим.

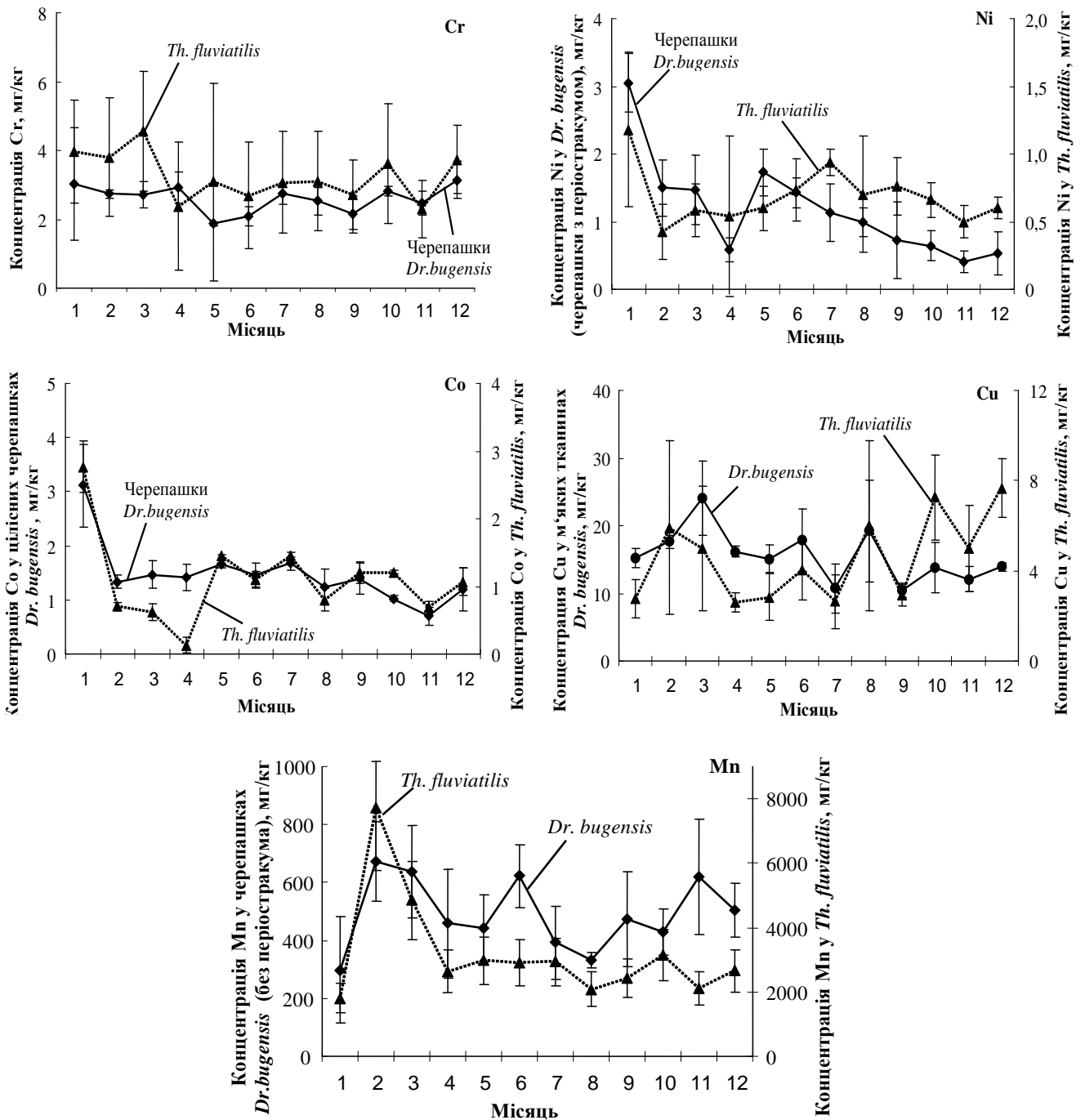


Рис. 3.17. Річна динаміка вмісту важких металів у молюсках *D. bugensis* та *T. fluviatilis* ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 6-12$ ).

3) По-третє, сезонна динаміка вмісту хімічних елементів у молюсках може відображати вплив ендогенних факторів, які пов'язані з сезонними змінами фізіологічного стану організму молюсків – зміни інтенсивності росту, репродуктивного циклу, накопичення/витрачання поживних речовин тощо. Аналіз публікацій, присвячених дослідженню сезонної динаміки вмісту важких металів як прісноводних, так і морських молюсків показав, що більшість дослідників на перший план виводять фактори, пов'язані зі збільшенням маси тіла молюсків [168, 176, 255, 261]. При цьому відмічається, що швидке збільшення маси тіла молюсків у більшості випадків призводить до зменшення концентрації накопичених металів в тканинах. Таке явище отримало назву “тканинне розведення” (tissue dilution) [217, 258, 261, 341]. Саме за цієї причини особини з більш інтенсивним ростом характеризуються меншим вмістом важких металів [173, 262, 282]. Це, наприклад, характерно для стерильних триплоїдів *Crassostrea gigas*, які характеризуються високою швидкістю росту та низьким вмістом важких металів у порівнянні з звичайними диплоїдними особинами [156].

Найбільш різкі сезонні зміни маси тіла молюсків пов'язані з репродуктивним циклом. Відомо, що маса гонад може складати 40-50 % від загальної маси тіла молюсків [258, 255]. При цьому процес вивільнення статевих продуктів призводить ще до більшого зниження концентрації певних металів, що дозволило деяким авторам стверджувати про нерест як своєрідну детоксикацію організму, коли разом з статевими продуктами назовні виводяться і акумульовані в них важкі метали [360].

Порівняння стану репродуктивної системи молюсків *D.bugensis* з динамікою накопичення важких металів показало, що нагромадження Mn, Co та Cr залежить від зрілості гонад (рис. 3.18).

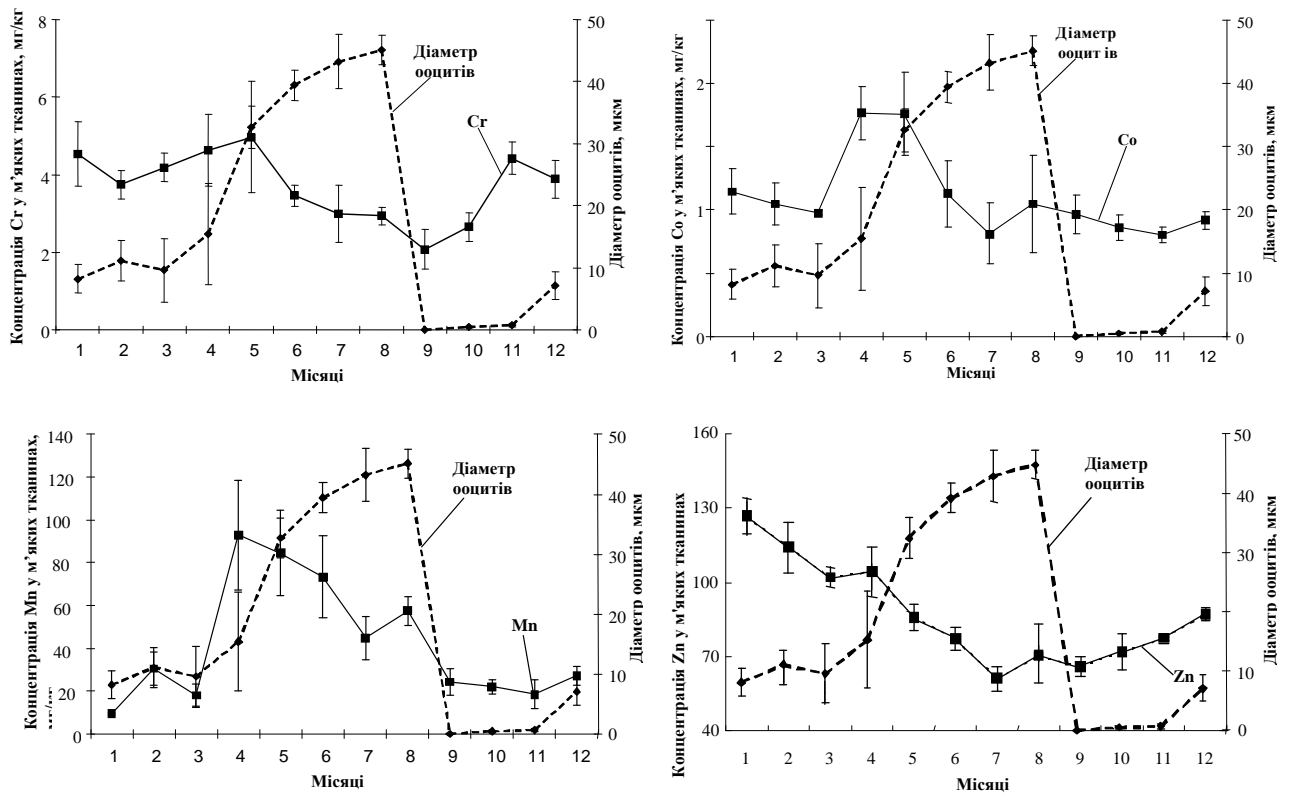


Рис. 3.18. Порівняння сезонної динаміки вмісту Cr, Co та Mn у м'яких тканинах *D. bugensis* та ступеню зрілості статевих продуктів ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 9-12$ )

У весняний період, коли гонади дрейсени знаходилися на ранніх стадіях гаметогенезу (діаметр ооцитів 0,68-15,4 мкм), інтенсивність накопичення металів збільшувалася, що призводило до різкого підвищення їх вмісту у м'яких тканинах. Інтенсивний ріст статевих залоз та збільшення маси тіла молюсків викликає поступове зниження концентрації зазначених металів. В осінній період, коли відбувалося повне спустошення гонад, вміст металів в організмі молюсків досягало мінімуму. Подібні причини підвищення вмісту Mn у травні-червні та наступне зниження його концентрації в липні-серпні були описані для м'яких тканини *D. polymorpha* з р. Св. Лаврентія [255].

Таким чином, при використанні показників хімічного складу тканин дрейсени з метою характеристики забруднення водних екосистем Mn, Co та Cr необхідно враховувати відмінності репродуктивного статусу молюсків з різних районів. Відомо, що при наявності нерівномірного прогріву води різні поселення дрейсени навіть у межах однієї водойми приступають до

розмноження неодноразово [8]. Наявність значних коливань хімічного складу м'яких тканин молюсків вимагає обережної інтерпретації результатів біологічного моніторингу отриманих в різні сезони року.

Вивчення сезонної динаміки накопичення важких металів молюсками в умовах м. Києва показало, що сезонна мінливість накопичення важких металів молюсками є наслідком кількох причин: з одного боку – акумуляція металів залежить від їх концентрації у навколишньому середовищі (накопичення Zn *D. bugensis* та *T. fluviatilis*, Ni – *T. fluviatilis*). З іншого – хімічний склад тканин молюсків залежить від фази репродуктивного циклу: процес дозрівання гонад та наступний нерест призводить до різкого зниження концентрації Mn, Co та Cr. Саме стадія дозрівання гонад є визначальним фактором, який впливає на вміст важких металів в організмі *D. bugensis*.

Лише накопичення Cr в організмі *T. fluviatilis* характеризується достатньою стабільністю. Хімічний склад м'яких тканин *D. bugensis* виявив значну сезонну мінливість. Відповідно, можна рекомендувати використання молюсків *T. fluviatilis* для проведення моніторингу забруднення екосистем Cr протягом всього року. Крім того, значний зв'язок між вмістом Zn у молюсках та його концентрацією у воді, дозволяє використовувати *D. bugensis* та *T. fluviatilis* як чутливих індикаторів забруднення води Zn. Хімічний склад тіла *T. fluviatilis* достатньо точно відображає концентрацію Ni у воді.

**Висновок.** Вміст важких металів характеризується вираженою річною динамікою, яка проявляється у зниженні рівнів накопичення в літньо-осінній період року. Сезонна мінливість накопичення важких металів молюсками є наслідком кількох причин: з одного боку акумуляція металів залежить від їх концентрації у навколишньому середовищі (накопичення Zn значною мірою залежить від його концентрації у воді). З іншого боку, на вміст важких металів в організмі молюсків має вплив репродуктивний цикл: процес дозрівання гонад та наступний нерест призводить до різкого зниження концентрації Mn, Co та Cr. Зареєстровані коливання вмісту важких металів не виходили за межі природного діапазону фонового вмісту, характерних для проаналізованих видів молюсків.

### 3.6. Акумуляція важких металів у черепашках молюсків

Черепашка молюсків є багаторічним скелетним утвором, формування якого відбувається протягом всього їх життя. Численними дослідженнями було показано можливість використання черепашок з метою моніторингу хімічного забруднення прісноводних екосистем [17, 274]. Черепашки характеризуються деякими перевагами порівняно з традиційно використовуваними в екологічних дослідженнях м'якими тканинами. У зв'язку з тим, що черепашка формується протягом всього життя особини, її хімічний склад є інтегральним показником складу оточуючого середовища за довготривалий період [265]. Також зміни хімічного складу окремих річних приростів черепашок молюсків з тривалим періодом життя можуть слугувати для ретроспективної оцінки забруднення [313, 349, 274]. Крім того, порівняно з м'якими тканинами, черепашки молюсків більш зручні у зборі, зберіганні та лабораторній обробці.

Проте, хімічний склад черепашок молюсків може змінюватися під впливом різноманітних чинників. Незважаючи на те, що черепашки складаються переважно з карбонату кальцію, органічна складова є обов'язковим компонентом, який формує матрикс черепашки. Вміст органічної речовини у черепашках молюсків різних систематичних груп може значно змінюватися. Крім того, за певних умов вміст органічної речовини в черепашках молюсків одного виду може значно відрізнятися. За деякими даними органічний матрикс може значною мірою визначати хімічний склад черепашок. Метали в черепашці можуть адсорбуватися органічним матриксом з екстрацелюлярної рідини [265, 340]. Наприклад, показано, що основна частка Mn у черепашках прісноводних молюсків входить до складу конхіоліну [255, 289, 307]. До 50 % Zn у черепашках молюсків зв'язано з періостракумом, адсорбуючись безпосередньо з розчинів [177, 200]. В результаті, черепашки молюсків, які містять значну частку органічної речовини, не можуть слугувати біоіндикаторами [265]. Двовалентні метали з іонними радіусами більше, ніж  $\text{Ca}^{2+}$  інтенсивно вбудовуються у кристалічну решітку арагоніту черепашок ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) [274, 349]. Розподіл багатьох інших важких металів залишається до цих пір ще нез'ясованим.

Важкі метали у складі черепашок молюсків можуть бути присутніми у наступних формах:

1) безпосередньо вкривати поверхню періостракуму у вигляді гідрооксидних або сульфідних відкладів, асоціюватися з бактеріальними або водоростевими плівками;

2) входити до складу конхіоліну черепашки як у складі періостракуму, так і органічного матриксу;

3) входити до складу кристалічної решітки карбонату кальцію, заміщаючи іони кальцію;

4) формувати мінеральні частки, які випадково захоплюються під час формування черепашки і вбудовуються в її структуру.

### Вміст органічної речовини у черепашках двостулкових молюсків

Як показали наші дослідження, черепашки *D. bugensis* та *U. tumidus* статистично значимо відрізнялися за середнім вмістом органічної речовини від черепашок *A. anatina* (рис. 3.21).

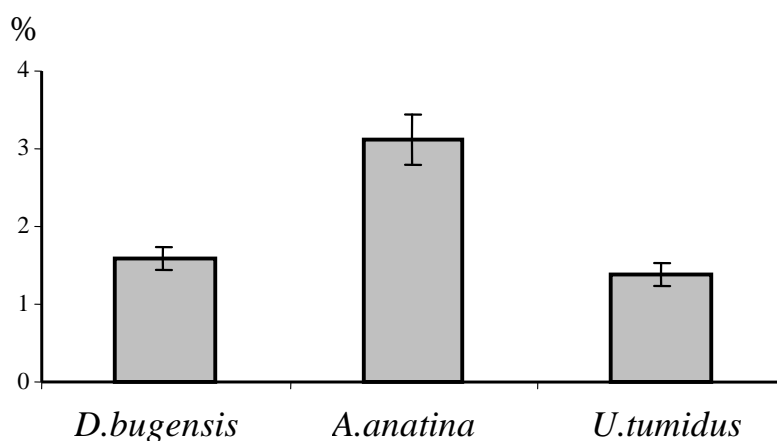


Рис. 3.21. Вміст конхіоліну (% від загальної маси) у черепашках трьох видів прісноводних двостулкових молюсків, р. Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n=8-25$ )

Середній вміст конхіоліну в черепашках дніпровських *D. bugensis* та *U. tumidus* складає відповідно  $1,6 \pm 0,1$  % та  $1,4 \pm 0,2$  %. Вміст конхіоліну у

черепашках анадонт виявився значно вищим –  $3,1 \pm 0,3$  %. Близькі значення вмісту органічної матриці вказано для *D. polymorpha* та *A. anatina* з нижньої течії р. Дон, які відповідно склали 1,58 % та 3,17-4,21 % [12]. Проте, молюски роду *Unio* з цього району характеризувалися значно нижчим вмістом органічної речовини у черепашках – 0,27 %.

Вміст органічної матриці у черепашках *D. bugensis* та *A. anatina* закономірно знижується зі збільшенням розмірів черепашок. Для черепашок дрейсени найбільш вираженою виявилася залежність від довжини черепашки, а для *A. anatina* визначальним параметром є маса черепашки (рис. 3.22).

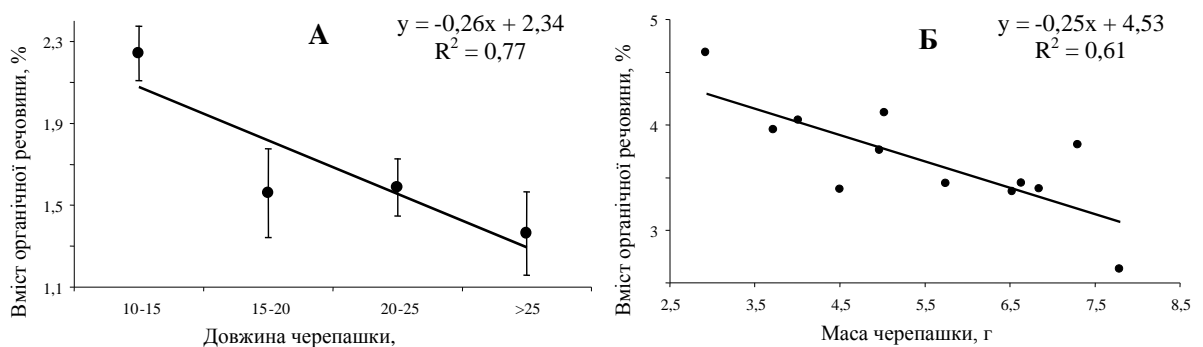


Рис. 3.22. Залежність вмісту органічної речовини від довжини черепашки *D. bugensis* (А) та маси черепашки *A. anatina* (Б) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n=8-25$ )

### Розподіл важких металів по структурних компонентах черепашки

Відомо, що органічний компонент черепашок молюсків може значною мірою впливати на їх хімічний склад [265, 289]. Для дослідження впливу вмісту органічної речовини на накопичення важких металів черепашки молюсків розділяли на окремі стулки. Ліві стулки використовували для аналізу вмісту органічної речовини. У правих стулках тих самих особин визначали концентрацію важких металів.

Аналіз вмісту важких металів показав, що у черепашках дрейсени спостерігається лінійна залежність між концентрацією Cu, Pb, Zn та вмістом органічної речовини (рис. 3.23). Концентрація Ni, навпаки, знижувалася при збільшенні вмісту органічної речовини у матеріалі черепашок.

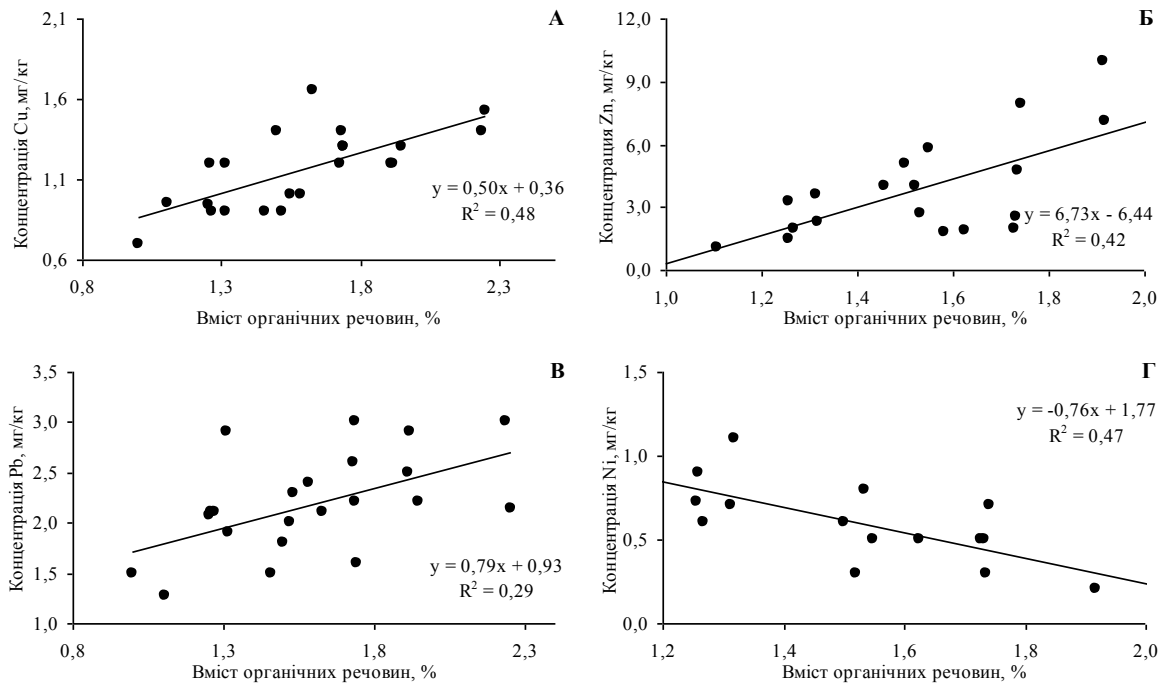


Рис. 3.23. Залежність концентрації важких металів у черепашках *D. bugensis* від вмісту органічної речовини ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 19-25$ )

Хімічний склад черепашок *A. anatina* також змінювався в залежності від вмісту органічної речовини. Проте, статистично значимі зміни було відмічено тільки для Cr, Cu, Fe та Zn (рис. 3.24). Такої залежності у черепашках *U. tumidus* відмічено не було у зв'язку з незначною мінливістю вмісту органічної речовини у досліджуваних зразках.

Крім органічного матриксу, на величину вмісту важких металів черепашками молюсків впливає зовнішній органічний шар – періостракум. Важкі метали можуть бути пов'язані з періостракумом наступним чином (за [209]):

- 1) безпосередньо вкривати поверхню періостракуму у вигляді гідрооксидних або сульфідних відкладів;
- 2) асоціюватися з зовнішніми водоростевими або бактеріальними плівками;
- 3) безпосередньо входити до складу конхіоліну періостракуму.

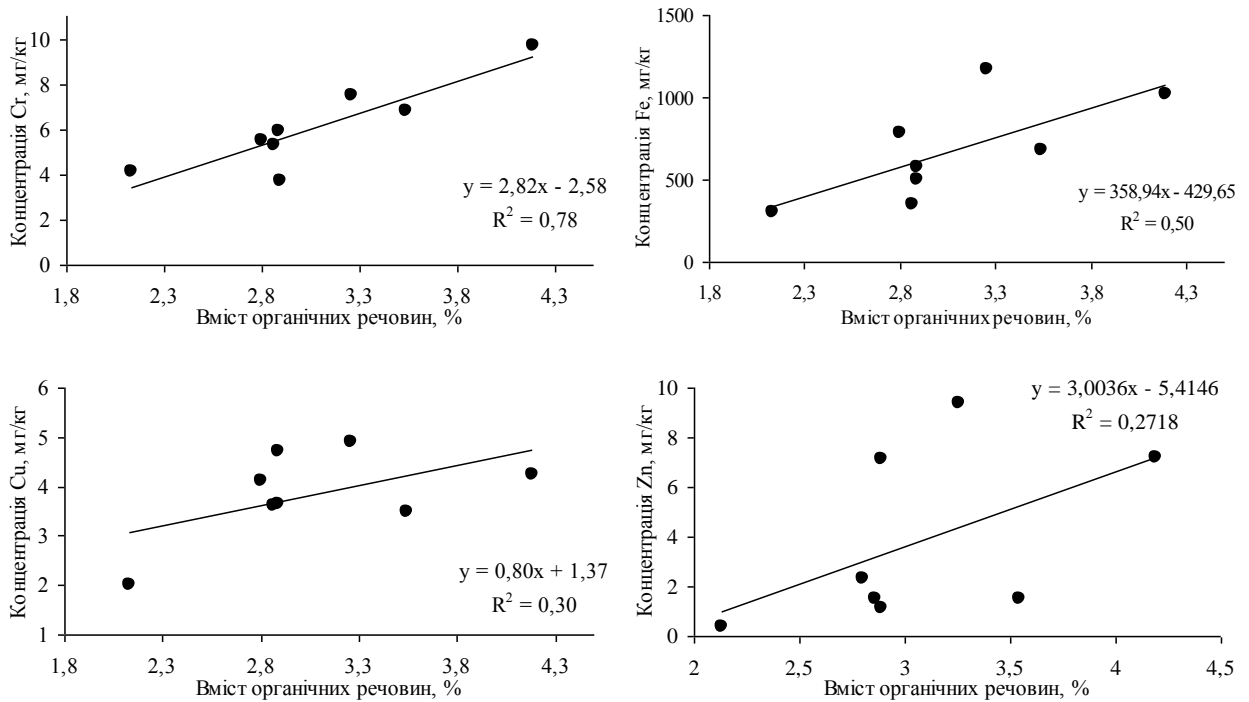


Рис. 3.24. Залежність накопичення концентрації металів у черепашках *A. anatina* від вмісту органічної речовини ( $n = 8$ )

Утворення масивних відкладів на поверхні періостракуму, які найчастіше представлені гідрооксидами або сульфідами Fe та Mn, відображає відновлювальні умови середовища, пов'язані з наявністю значної кількості розчинених органічних речовин, збагачення середовища сірководнем, наявність лужних умов тощо. Утворення органічних плівок на поверхні черепашок зумовлено біологічною активністю епіфітних бактерій та водоростей, які інтенсивно розвиваються протягом вегетаційного періоду при наявності достатнього освітлення (водорості) або вільних органічних речовин (бактерії). Накопичення важких металів, асоційованих з такими відкладами на поверхні

періостракуму, безпосередньо не пов'язане з метаболітичною активністю молюсків.

Видалення періостракуму черепашок *D. bugensis* призводить до достовірного зменшення вмісту таких металів як Cu (у 4,6 разів), Mn (у 3,6 разів), Zn (у 3,6 разів), Fe (у 2,3 рази) и Cr (у 1,5 рази) (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

**Концентрація металів (мг/кг) у черепашках з періостракумом (+per.), без періостракуму (–per.) та органічній частині (орг. ч.) черепашок прісноводних молюсків з р. Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ , n=8-25)**

Вид	Cr	Cu	Mn	Fe	Pb	Zn	Ni
<i>D. bugensis</i> + per.	7,2±1,4	1,17±0,08	863±109	538±111	2,2±0,2	3,2±0,7	0,8±0,2
<i>D. bugensis</i> –per.	4,9±0,9	0,25±0,04	237±37	229±49	2,1±0,2	0,9±0,2	<0,2
<i>D. bugensis</i> орг. ч	20,4±3,5	10,57±5,74	11±3	4249±458	<1,0	<0,5	<0,2
<i>A. anatina</i> +per.	5,7±1,0	3,73±0,45	744±78	616±139	1,8±0,4	2,9±1,0	0,5±0,1
<i>A. anatina</i> –per.	1,9±0,5	0,56±0,15	679±66	123±37	3,9±0,7	1,6±0,4	<0,2
<i>A. anatina</i> орг. ч	10,6±3,2	<0,05±	<2	2395±336	<1,0	<0,5	<0,2
<i>U. tumidus</i> +per.	6,9±0,6	3,21±0,39	568±46	203±57	1,6±0,5	17,1±5,5	0,4±0,1
<i>U. tumidus</i> –per.	4,9±0,5	0,34±0,04	542±57	34±11	1,1±0,3	1,9±0,5	<0,2
<i>U. tumidus</i> орг. ч	5,6±1,8	0,08±0,04	4±2	1478±327	4,0±1,6	13,6±6,5	1,7±0,7

Видалення періостракуму черепашок *A. anatina* зменшує вміст Cu (у 6,7 разів), Fe (у 5,0 разів), Cr (у 3,0 разів), Zn (у 1,9 раз). У черепашок *U. tumidus* таке зниження було характерне для Cu (у 9,3 разів), Zn (у 9,0 разів), Fe (у 6,0 разів), Cr (у 1,4 рази). При цьому видалення періостракуму не впливало на вміст Pb у черепашок всіх трьох видів молюсків. Крім того, концентрація Mn у черепашках молюсків родини Unionidae, на відміну від *D. bugensis*, при видаленні періостракуму залишалася практично незмінною. Можна зробити висновок, що лише незначна частка зазначених металів є асоційованою з поверхнею періостракуму. Тому при проведенні моніторингу забруднення водойм Pb та Mn можна використовувати черепашки молюсків без видалення зовнішнього органічного матриксу. При проведенні досліджень вмісту інших хімічних елементів необхідно видаляти зовнішній органічний шар черепашки разом з адсорбованими на його поверхні сполуками металів.

Таким чином, особливості розподілу деяких важких металів між органічною та мінеральною частиною черепашок є видоспецифічною ознакою. Черепашки *D.bugensis* є відносно бідними на органічну речовину. Вони характеризуються значним вмістом Cr, Cu та Fe в органічній речовині. У зв'язку з цим на органічну частину черепашки припадає 4,6 % всієї кількості Cr, 14,4 % – Cu та 12,6 % – Fe (табл. 3.20). Решта металів, зв'язаних з органічною речовиною, складає менше 1 % (наприклад, Mn – 0,02 %, Pb – 0,71 %). У черепашках *A.anatina*, органічна речовина яких відносно багата на Cu та Fe, її внесок у нагромадження цих елементів складає 5,7 % та 12,1 % відповідно. Тільки у черепашках *U. tumidus* внесок органічної речовини у накопичення Zn сягає 9,9 %, Ni – 5,3 %, Pb – 3,4 %. При цьому частка Fe, зв'язаного з конхіоліном черепашок, складає лише 10 %, а Cr – 1,1 %.

Таблиця 3.20

**Внесок органічної матриці у накопичення важких металів у черепашках двостулкових молюсків (% від загального вмісту металу у черепашках, n=8-25)**

Метал Вид	Cr	Cu	Mn	Fe	Zn	Ni	Pb
<i>D.bugensis</i>	4,6	14,4	0,02	12,6	<0,25	<0,38	0,71
<i>A.anatina</i>	5,7	0,04	<0,01	12,1	<0,53	<1,2	<1,7
<i>U.tumidus</i>	1,1	0,03	0,01	10,0	9,9	5,3	3,4

Отже, незважаючи на незначний вміст органічної речовини у черепашках прісноводних молюсків, її внесок у хімічний склад в низці випадків може бути суттєвим. Особливо помітним такий вплив буде при накопиченні Fe, Cu, Cr, Zn та Pb. На такий вплив вказує позитивний зв'язок між концентрацією Cu, Zn та Pb у черепашках *D.bugensis*, та концентрацією Cr, Fe, Cu та Zn у

черепашках *A.anatina*. Однак, не підтверджено інформацію щодо зв'язку концентрації Mn у черепашках із вмістом органічної речовини [255, 289, 309].

### **Сезонна динаміка накопичення важких металів у черепашках молюсків**

Видалення періостракуму з поверхні черепашок *D.bugensis* призводило до статистично значимого зниження вмісту всіх досліджуваних важких металів (Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ) (табл. 3.21). Найбільш значне зниження було зареєстровано для Zn, яке перевищувало 40 разів. Більше ніж у 4 рази знижувалася концентрація Cu та Mn. У черепашках без періостракуму вміст Ni зменшувався у 3 рази, Co – у 2,7 рази, Cr – у 1,5 рази. Таким чином, можна зробити висновок, що у складі поверхневих відкладів та самому періостракумі сконцентровано значну частину важких металів, що реєструються у черепашках молюсків.

Дисперсійний аналіз даних хімічного складу черепашок *D.bugensis* показав наявність стабільного (ANOVA,  $p > 0,05$ ) вмісту Cr, Co та Cu у черепашках з періостракумом протягом всього року. Середня концентрація Cr складала  $3,9 \pm 0,4$  мг/кг, Co –  $1,47 \pm 0,25$  мг/кг та Cu –  $2,23 \pm 0,74$  мг/кг. У черепашках без періостракуму протягом року спостерігали стабільний вміст Cr ( $2,6 \pm 0,4$  мг/кг) та Mn ( $490 \pm 132$  мг/кг).

**Середній вміст важких металів (мг/кг) у черепашках *D. bugensis* в різні періоди року (2004-2006 рр.) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 9-12$ )**

Місяць	Ni	Co	Cu	Zn	Mn	Pb	Cr
<b>Черепашки з періостракумом</b>							
Січень	3,05±0,44	1,80±0,77	3,32±0,98	19,4±4,6	1281±326	5,2±0,5	3,95±0,36
Лютий	1,50±0,42	1,33±0,12	3,75±1,59	8,3±1,3	1616±302	3,1±0,2	4,10±0,23
Березень	1,47±0,51	1,47±0,25	2,80±1,09	9,0±0,5	1695±466	3,4±1,1	4,31±0,48
Квітень	0,58±0,18	1,42±0,24	1,57±0,40	6,9±1,5	1493±373	4,1±0,4	4,07±0,41
Травень	1,73±0,34	1,66±0,17	1,66±0,26	11,7±0,7	2296±227	3,3±1,0	4,06±0,64
Червень	1,42±0,22	1,45±0,23	2,97±1,08	9,5±0,9	1862±70	2,6±0,3	3,38±0,45
Липень	1,13±0,43	1,68±0,12	1,16±0,24	7,5±1,6	1577±88	4,6±0,9	3,46±0,58
Серпень	1,00±0,21	1,25±0,33	2,07±0,79	8,3±1,1	1391±178	5,1±0,4	3,94±0,58
Вересень	0,73±0,57	1,40±0,30	2,20±0,68	4,7±0,9	1320±238	3,0±0,3	3,43±0,32
Жовтень	0,64±0,23	1,03±0,05	1,61±0,28	7,2±1,9	1210±139	3,9±0,4	3,94±0,28
Листопад	0,40±0,16	0,70±0,16	1,85±1,03	4,4±0,3	1278±28	2,9±1,4	4,09±0,31
Грудень	0,53±0,31	1,20±0,39	1,76±0,45	8,2±2,6	1259±304	3,4±0,7	3,59±0,21
<b>Черепашки без періостракума</b>							
Січень	0,50±0,11	1,27±0,52	1,30±0,45	1,1±0,7	298±184	4,7±0,9	3,01±1,63
Лютий	0,49±0,18	1,02±0,09	1,34±0,63	1,8±0,9	671±137	3,3±0,8	2,73±0,14
Березень	0,47±0,17	0,85±0,20	2,03±0,82	0,8±0,1	636±159	2,4±0,3	2,71±0,38
Квітень	0,20±0,04	1,00±0,18	0,22±0,09	0,8±0,1	460±188	5,3±0,6	2,92±0,47
Травень	0,37±0,09	0,50±0,14	0,62±0,45	2,8±1,1	443±117	0,4±0,2	1,86±0,06
Червень	0,48±0,20	0,40±0,24	0,45±0,20	1,9±0,3	622±108	<0,1	2,08±0,28
Липень	0,30±0,08	0,70±0,21	0,85±0,10	1,1±0,8	392±128	5,1±0,1	2,73±0,28
Серпень	0,33±0,09	0,48±0,09	0,95±0,37	0,3±0,1	332±28	5,3±0,2	2,53±0,40
Вересень	0,30±0,08	0,38±0,12	0,78±0,67	4,2±0,5	474±164	2,1±0,3	2,14±0,54
Жовтень	0,40±0,24	0,58±0,32	0,93±0,53	0,2±0,1	429±78	4,0±0,6	2,81±0,13
Листопад	0,30±0,13	0,50±0,26	0,76±0,47	2,9±0,6	620±200	1,7±0,6	2,47±0,36
Грудень	0,27±0,13	0,83±0,06	0,50±0,19	0,9±0,3	503±93	2,5±1,0	3,14±0,54

Максимальний вміст Ni у черепашках дрейсени спостерігали у січні (з періостракумом – 3,1 мг/кг, без періостракума – 0,5 мг/кг). У період з лютого по квітень відбувалося зниження концентрації цього металу, більш виражене у черепашках з періостракумом (до 0,58 мг/кг). У мінеральних шарах черепашок до березня проходило повільне зниження вмісту Ni, після чого у квітні наставало різке падіння до 0,2 мг/кг. У травні липні спостерігали деяке підвищення вмісту металу у черепашках (з періостракумом – до 1,7 мг/кг, без періостракума – 0,48 мг/кг), після чого до січня місяця відбувалося поступове зниження його концентрації, більш характерне для черепашок з періостракумом.

Порівняння сезонної динаміки вмісту Zn у черепашках до та після видалення періостракуму показало, що у черепашках вкритих періостракумом спостерігається поступове зниження концентрації цього металу у період з січня по березень. Після чого у травні відбувається незначне підвищення його концентрації з поступовим монотонним зниженням і стабілізацією в осінній період. Слід відмітити, що подібна тенденція характерна для сезонної динаміки Zn у воді і м'яких тканинах дрейсени (рис. 3.25). Відповідні коефіцієнти кореляції Спірмена між вмістом Zn у черепашках та воді склали +0,85, у черепашках і м'яких тканинах – +0,68 ( $p < 0,05$ ). Концентрація Zn у черепашках без періостракуму характеризується значними коливаннями, максимумами яких в різні роки припадають на травень, вересень або листопад.

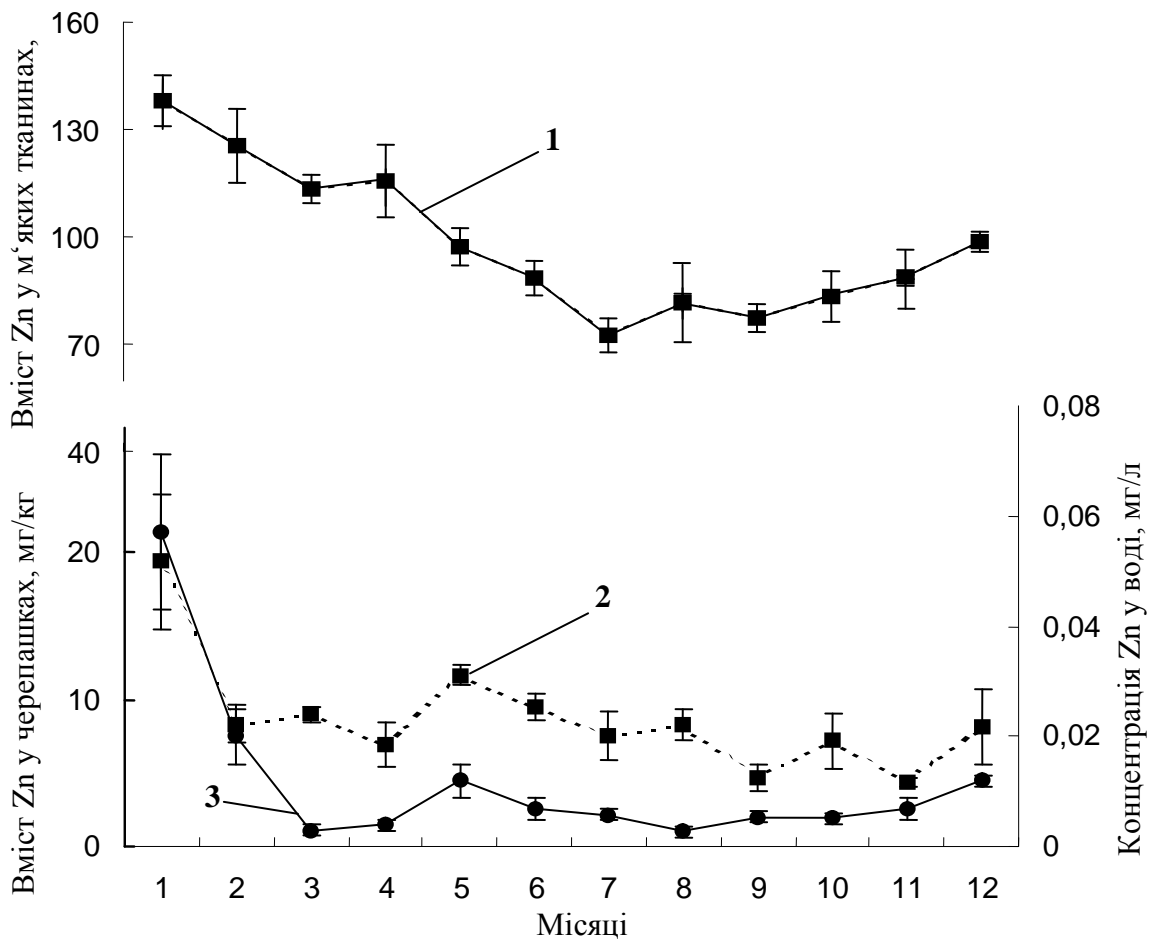


Рис. 3.25. Річна динаміка вмісту Zn у м'яких тканинах *D. bugensis* (1), її цілісних черепашках (2) та воді (3) р.Дніпро ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 9-12$ )

Концентрація свинцю у черепашках характеризується значною річною динамікою. Максимальний вміст відмічено у різні роки у січні, квітні, липні-серпні. Причому, видалення періостракуму призводить лише до невеликого зниження вмісту свинцю і не змінює сезонної динаміки його концентрації. В результаті коефіцієнт лінійної кореляції між вмістом Pb у цілісних черепашках та позбавлених періостракуму складає  $+0,85$ , що свідчить про відсутність зв'язку накопичення свинцю з періостракумом. Крім того, спостерігається статистично значима лінійна кореляція між вмістом свинцю у м'яких тканинах та черепашках,  $r_p=+0,85$  (для черепашок з періостракумом).

Динаміка накопичення Mn у цілісних черепашках характеризується подібністю з акумуляцією цього металу м'якими тканинами (рис. 3.26). Проте, спостерігається відставання накопичення Mn у черепашках від м'яких тканин на один місяць. Так у м'яких тканинах *D.bugensis* у березні відбувається зниження вмісту Mn. У черепашках таке зниження спостерігається лише у квітні. Різке нагромадження Mn м'якими тканинами спостерігається у квітні, а у черепашках – в червні. Це свідчить про процеси акумуляції Mn м'якими тканинами, депонування цього металу у певних органах (зябрах, мантиї), а потім – участь у формуванні матеріалу черепашки.

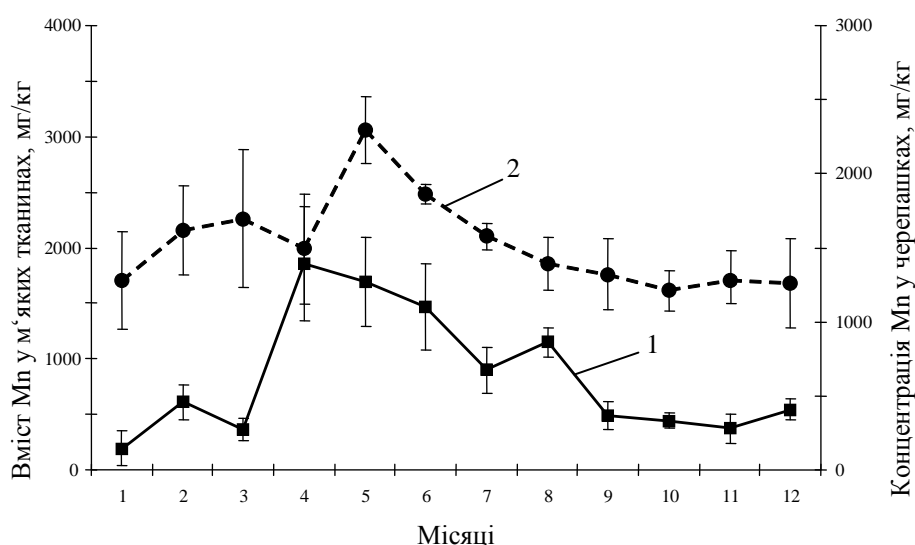


Рис. 3.26. Річна динаміка накопичення Mn у м'яких тканинах (1) та цілісних черепашках (2) *D.bugensis* ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 9-12$ )

Вміст кобальту у черепашках без періостракуму поступово знижувався з лютого по червень, після чого стабілізувався на значенні  $1,21 \pm 0,19$  мг/кг. У грудні-січні спостерігали помітне підвищення концентрації даного елементу в мінеральній частині черепашок дрейсени.

Вміст Cu у черепашках без періостракуму поступово підвищувався у січні-березні до  $2,0 \pm 0,8$  мг/кг., після чого у квітні відбувалося різке зниження концентрації металу до  $0,2 \pm 0,1$  мг/кг. В літній період спостерігали підвищення вмісту Cu та його стабілізацію на середньому рівні  $0,9 \pm 0,5$  мг/кг.

Аналіз сезонної динаміки хімічного складу черепашок дрейсени показав високу стабільність вмісту важких металів протягом року. Незначною мінливістю за період проведення досліджень у цільних черепашках стабільністю характеризувався вміст Cr, Co та Cu; у черепашках без періостракуму – Cr, Mn. Такий консерватизм хімічного складу цих структур є наслідком того, що черепашка молюсків формується протягом всього життя особини. Крім того, для черепашок не характерні значні сезонні коливання маси [173]. Відмічена сезонна динаміка вмісту важких металів більшою частиною пояснюється присутністю на поверхні періостракуму адсорбованих форм металів [308]. Крім розглянутих вище причин змін хімічного складу молюсків можна припустити наявність впливу неперіодичного надходження до акваторії даного району досліджень антропогенних стоків, збагачених важкими металами (наприклад стоки зливової каналізації). Можливо, реєстрація значних сезонних коливань концентрації у воді Cu, Zn, Cr, Cd пов'язана саме з цими причинами.

### **Ретроспективний аналіз накопичення важких металів у річних приростах черепашок молюсків**

Одною з актуальних проблем сучасної гідробіології є розробка чутливих методів моніторингу забруднення водних екосистем важкими металами, які б дозволяли отримувати прогностичну оцінку процесів надходження та міграції токсичних елементів у водоймах. Нажаль, для визначення часової динаміки забруднення водних екосистем важкими металами є необхідним тривалий систематичний відбір проб компонентів екосистеми (води, донних відкладів, гідробіонтів), що пов'язано зі значними витратами. За цієї причини методи

ретроспективного аналізу хімічного забруднення водних екосистем є перспективними і отримують все більше поширення. Одним з таких методів є аналіз хімічного складу річних шарів приросту черепашок молюсків [259, 313, 349, 350].

Як було показано численними дослідженнями, хімічний склад черепашок молюсків залежить від умов середовища мешкання. Metали до складу матеріалу черепашки можуть надходити як зі спожитої їжі, так і поглинатися безпосередньо з товщі води епітелієм зябер та мантиї. Коливання хімічного складу води та трофічних об'єктів в екосистемі, зміна спектру та інтенсивності живлення гідробіонтів може впливати на рівні накопичення важких металів у черепашках молюсків. Наприклад, відомо, що співвідношення концентрацій Mg/Ca у кальцитових та Sr/Ca у арагонітових черепашках залежить від таких параметрів як температура та солоність води. Тому для багатьох хімічних елементів, що входять до складу черепашок молюсків, характерні чіткі сезонні коливання концентрації в окремих шарах річних приростів [59]. Для деяких металів показано зв'язок між їх вмістом у черепашках та воді і донних відкладах [244].

Враховуючи той факт, що вік деяких прісноводних молюсків вимірюється десятками років [74], використовуючи методи точкового відбору матеріалу з окремих річних приростів черепашок можна отримати дані щодо сезонної динаміки їх хімічного складу. Наявні аналітичні методи дозволили виявити на достовірному рівні часові коливання Mn та Zn у річних шарах приростів черепашок молюсків *U.tumidus* з річок Дніпро та Десна за період 1989-2003 рр.

Матеріалом для досліджень слугували черепашки молюсків, відібрані з р. Десна (пгт. Макошино, Чернігівська обл.) та з р. Дніпро (м. Київ, р-н мосту імені Патона та верхній б'єф Канівського водосховища). Живих молюсків збирали на мілководді, відокремлювали м'які тканини від черепашок, черепашки ретельно промивали проточною водою та зберігали у висушеному стані при кімнатній температурі у паперових пакетах. Для аналізу використовували обидві стулки черепашки молюсків з широкими річними приростами.

### Сезонна динаміка накопичення Mn у річних приростах черепашок

Хімічний аналіз проб перламутрового шару черепашок морлюсків *U. tumidus* показав, що концентрація Mn значно змінюється вздовж профілю поперечного зрізу стулки молюска. Середня концентрація даного елемента у матеріалі перламутрового шару черепашок з досліджених водойм складала  $601 \pm 74$  мг/кг. Найменший середній вміст Mn був характерний для черепашок молюсків з р. Десна (538 мг/кг), найбільше – з р. Дніпро у центрі Києва (669 мг/кг). Проте, встановлені відмінності у хімічному складі черепашок з досліджених водойм були статистично не значимими ( $p > 0,05$ ) (табл. 3.22).

Таблиця 3.22

#### Концентрація Mn у перламутровому шарі черепашок *U. tumidus* та

воді досліджених водойм ( $\frac{\bar{X} \pm tS_{\bar{x}}}{\min - \max}$ ,  $n = 22-48$ )

Водойма	Концентрація у черепашці, мг/кг	Концентрація у воді 1989-2002*, мг/л
р. Десна, с. Макошино	$\frac{538 \pm 76}{122-1375}$	$\frac{0,061 \pm 0,034}{0,007-0,133}$
р. Дніпро, м. Київ	$\frac{669 \pm 445}{71-1635}$	$\frac{0,035 \pm 0,020}{0,006-0,075}$
Канівське в-ще, м. Канів	$\frac{596 \pm 92}{151-1875}$	$\frac{0,031 \pm 0,012}{0,011-0,048}$

Примітки: \* – за даними мережі Державної гідрометеорологічної служби ([www.dnipro-gef.net](http://www.dnipro-gef.net)).

Для всіх екземплярів черепашок молюсків з досліджених водойм відмічено значні коливання вмісту Mn у межах окремих річних приростів. Співставлення розташування максимумів та мінімумів концентрації цього металу відносно ліній зимових зупинок росту показало, що коливання хімічного складу черепашок молюсків характеризуються строгою річною динамікою (рис. 3.27).

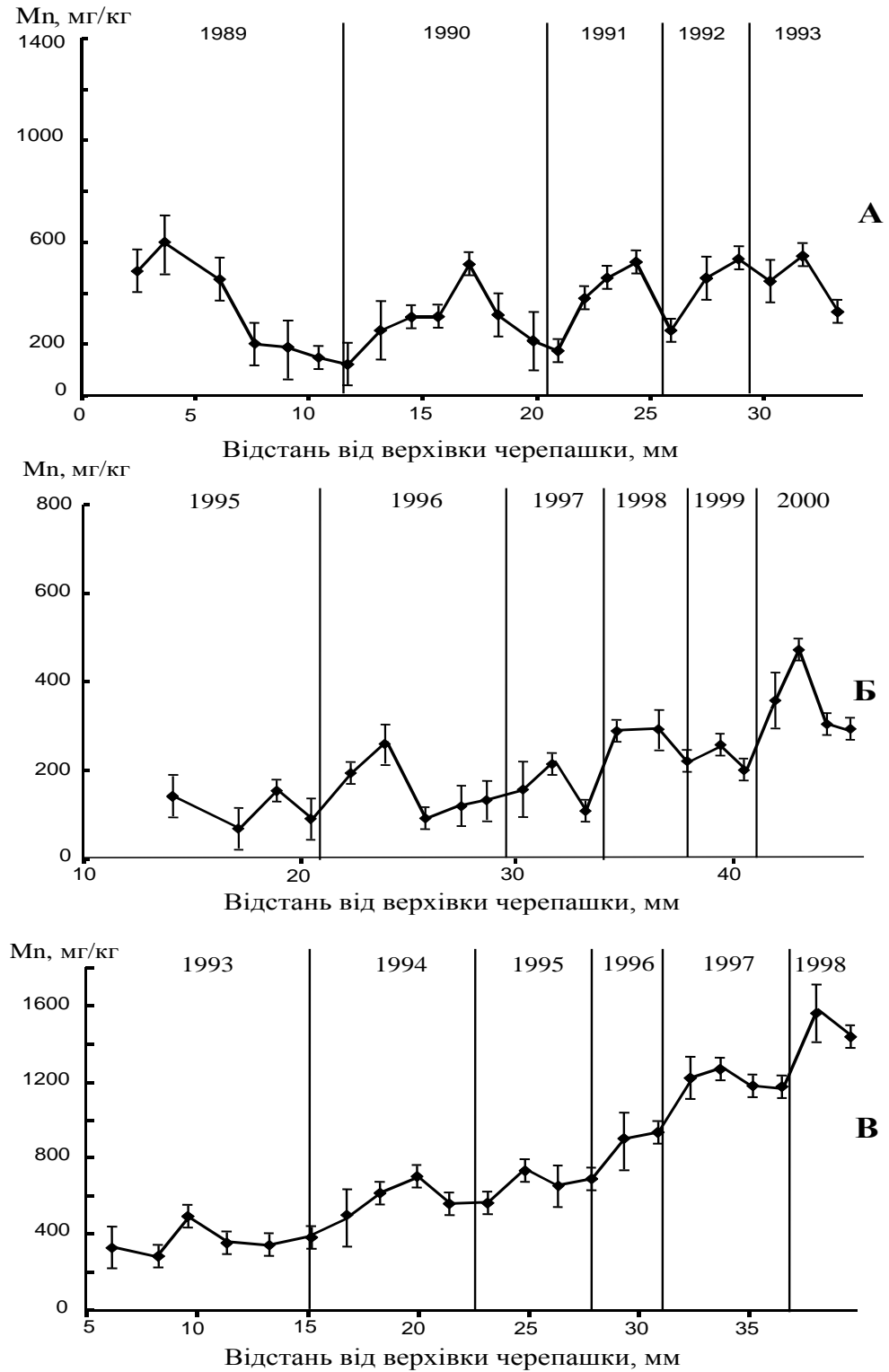


Рис. 3.27. Динаміка вмісту Mn у перламутровому шарі вздовж поперечного зрізу черепашок *U. tumidus* з р. Десна (А); р. Дніпро в районі Києва (Б); р. Дніпро, верхнього б'єфу Канівського водосховища (В) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 22-48$ )

Відмічені сезонні коливання концентрації Mn у межах одного річного приросту складають 1,5-3,0 рази. Максимум вмісту Mn у перламутровому шарі приходить на середину річного приросту. Враховуючи те, що найбільша інтенсивність росту черепашок *U.tumidus* у досліджених водоймах спостерігається у літній період після закінчення нересту [71], то можна зробити висновок, що максимальна інтенсивність накопичення металу у черепащі також відповідає даному сезону. Нажаль при досягненні моллюском віку 5 років величина річних приростів різко зменшується, що не дає можливість відібрати достатню серію мікропроб для виявлення описаної сезонної динаміки для більшого періоду часу.

Крім сезонних змін вмісту Mn, для моллюсків з обох досліджених ділянок русла р. Дніпро відмічено поступове збільшення його концентрації з 1993 по 2000 рр. (див. рис. 3.21, Б-В). У той же час, у черепашках моллюсків з р. Десна за період 1989-1995 рр. подібних змін не спостерігали. Нажаль, ці періоди перекриваються лише протягом двох років, що обумовлено відмінностями у параметрах лінійного росту обстежених моллюсків з даних водойм. Моллюски з р. Десна після досягнення 3-х річного віку різко зменшують величину річного приросту. У той же час, моллюски з р. Дніпро характеризуються зменшенням щорічних приростів після досягнення 5-ти років. Аналіз динаміки середньорічної концентрації розчиненого Mn у воді р. Дніпро не виявив монотонного збільшення за період 1993-2000 рр., відміченого у черепашках дніпровських моллюсків. Таке явище можна пояснити тим, що вміст Mn у тканинах моллюсків слабо залежить від концентрації його істинно розчинених форм. Підтвердженням цього є встановлена нами незалежність сезонної динаміки накопичення Mn тканинами *D.bugensis* від змін хімічного складу води [75].

Як було показано дослідженнями [66, 67] в умовах Десни і Дніпра для концентрації Mn у воді характерні чіткі сезонні зміни. Максимальна концентрація Mn характерна для зимового періоду, коли у воді домінують розчинені форми металу. У цей час ріст черепашок практично не відбувається. У літній період спостерігається різке зниження вмісту всіх розчинених форм, а

домінуючою стає завішена форма міграції даного хімічного елементу. В результаті основними формами міграції Mn стають завішені форми, які складають до 93 % від загальної кількості металу, що знаходиться у річковій воді [25, 95]. Саме на період максимального домінування завішених форм у воді припадає пік накопичення Mn у річних приростах черепашок молюсків. Подібну динаміку було виявлено для накопичення Mn у річних приростах черепашок *M.edulis* [349].

Іншими авторами також відмічено значні сезонні коливання концентрації Mn у різних шарах черепашок як прісноводних [289, 329], так і морських двостулкових молюсків [259, 349]. Причому, такі коливання вмісту Mn були виявлені як в арагонітових, так і кальцитових шарах черепашок. Таким чином, акумуляція даного металу не залежить від типу кристалографічної модифікації карбонату кальцію. Тому такі коливання хімічного складу черепашок молюсків дослідники пов'язують з декількома причинами:

- 1) сезонні зміни темпів росту черепашки;
- 2) сезонні зміни структури черепашки;
- 3) коливання хімічного складу води;
- 4) зміни хімічного складу їжі або спектру живлення.

Для обґрунтування можливості використання черепашок молюсків з метою ретроспективного аналізу хімічного складу води необхідно розглянути внесок кожного з наведених чинників у зміни вмісту Mn в матеріалі черепашок.

1) Темпи росту черепашок молюсків можуть визначати інтенсивність включення до структури черепашки певних хімічних елементів. Відомо, що зі збільшенням інтенсивності метаболізму швидкість накопичення багатьох металів збільшується [73]. Проте, як було переконливо доведено [350], закономірні коливання концентрації вздовж профілю зрізу черепашки молюсків, характерні не для всіх хімічних елементів, як цього можна було б очікувати.

2) Причини річних змін хімічного складу черепашок можуть бути пов'язані зі зміною структури черепашки, що також залежить від швидкості росту. Як було показано R.Siegele зі співавторами [329], концентрація Mn

залежить від співвідношення органічного та мінерального компонентів черепашки. На думку цих дослідників Mn у черепашці молюсків знаходиться переважно у зв'язаному з органічним матриксом стані. Відмічено, що у збагачених органічною речовиною ділянках черепашки (такими є темні лінії зимових зупинок росту) спостерігається понижений вміст Ca та підвищений вміст Mn. Однак, результати наших досліджень показують зниження концентрації Mn під час зимових зупинок росту. Крім того, як було показано раніше, видалення періостракуму у молюсків родини Unionidae не призводить до суттєвого зниження вмісту Mn. Відносна кількість цього металу, що пов'язана з органічною матрицею, не перевищує 0,01 % від його загальної кількості у черепашці молюсків.

Як маркер зміни вмісту органічної речовини у перламутровому шарі вздовж профілю черепашки використовували концентрацію Ca – основного структурного хімічного елементу черепашки. Встановлено, що у межах одного річного приросту черепашки молюсків спостерігаються значні коливання концентрації Ca, що може відображати зміни вмісту органічної речовини матриксу. Розподіл показника відношення концентрації Ca/Mn вздовж профілю зрізу черепашки свідчить про збагачення матеріалу зимових ліній Mn (рис. 3.28). Однак, безпосереднього зв'язку між концентрацією Ca та Mn не встановлено. Ділянки черепашки з підвищеним вмістом Ca часто містили різну концентрацію Mn.

Максимальну концентрацію Mn у черепашках найчастіше реєстрували у матеріалі черепашки, сформованому у період інтенсивного росту протягом літнього сезону. За цією причиною такі коливання не можна пов'язувати тільки зі змінами вмісту органічної речовини у черепашці. Так, на думку E. Vander Putten [349], Mn у матеріалі черепашки молюсків може бути пов'язаним як з органічним матриксом, так і бути безпосередньо вбудованим у кристалічну решітку карбонату Ca.

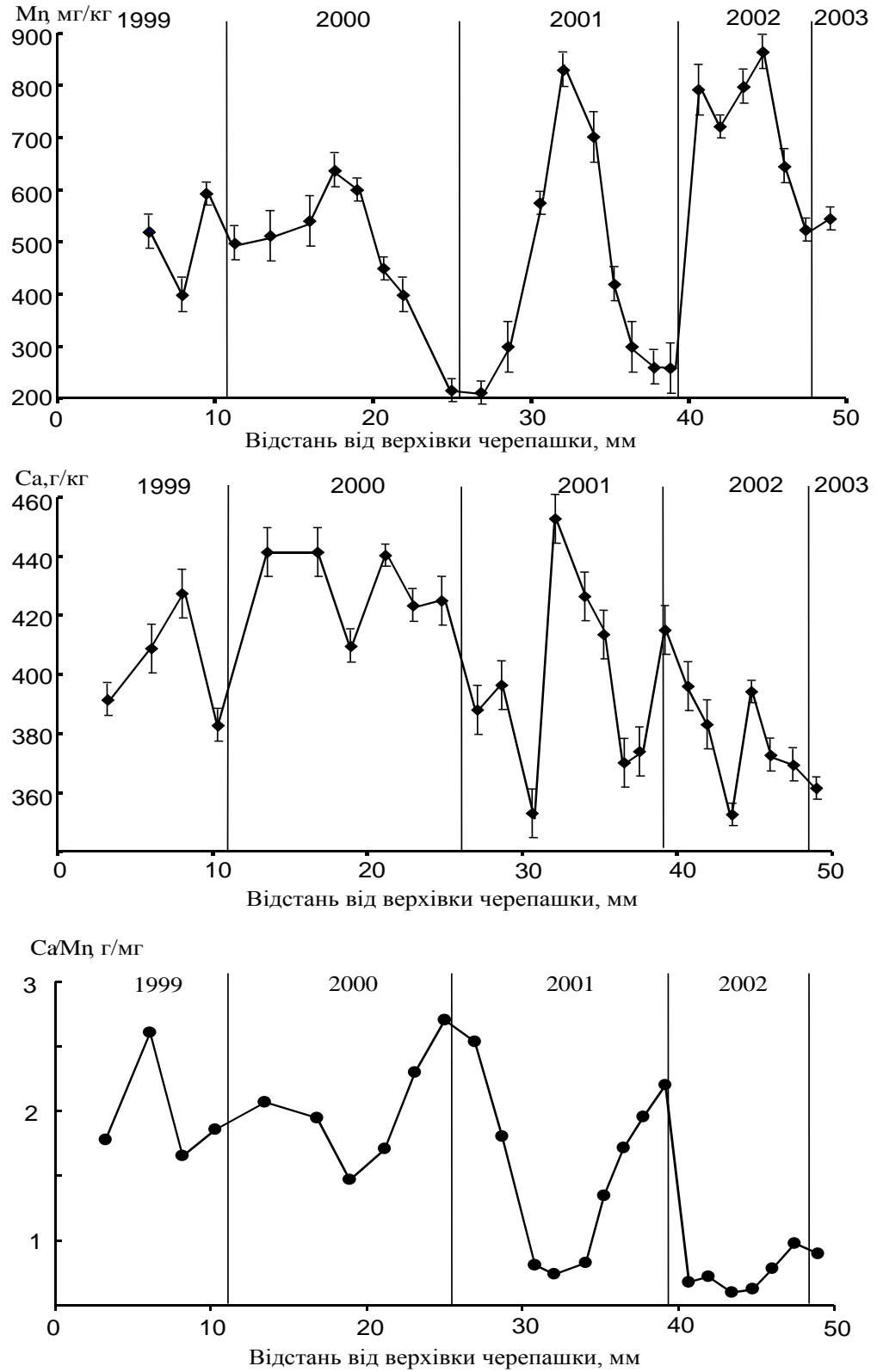


Рис. 3.28. Динаміка концентрації Mn, Ca та відношення концентрації Ca/Mn у перламутровому шарі вздовж поперечного зрізу черепашок *U. tumidus* з р. Дніпро в районі Києва ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 22-48$ )

3) Як було показано вище, порівняння середньорічної динаміки концентрації розчиненого Mn у воді з динамікою його накопичення у черепашках молюсків за досліджений період не виявило безпосереднього зв'язку. Складність встановлення залежності між вмістом даного металу у молюсках і його концентрацією у воді пов'язана зі значним різноманіттям форм міграції Mn у прісноводних екосистемах – незакомплексовані іони ( $Mn^{2+}$ ), комплексні сполуки з різною молекулярною масою та колоїдні форми [68].

4) Використовуючи радіоактивні ізотопи елементів як радіоактивну мітку Roditi та Fisher [318] показали, що молюски-фільтратори інтенсивно поглинають важкі метали з фітопланктону. Тому склад їжі у природних умовах може істотно впливати на інтенсивність надходження важких металів до організму молюсків. Як для прісноводних, так і для морських двостулкових молюсків характерне підвищення концентрації Mn у м'яких тканинах в період максимальної швидкості росту черепашки. Можливо, це пов'язано з інтенсивним накопиченням даного елемента у черепашці, яка виступає основним депо Mn в період максимального збагачення їжі цим металом [255].

Дійсно, в літній період основна кількість Mn у воді Дніпра представлена завішеними формами планктоногенного характеру. Саме завдяки цьому як внутрішньорічна та міжрічна мінливість вмісту колоїдного Mn у воді, так і його просторовий розподіл в різних районах акваторії Дніпра, залежать переважно від інтенсивності розвитку фітопланктону [25]. Відомо, що фітопланктон є основним харчовим об'єктом для двостулкових молюсків [152]. Звідси можна зробити висновок, що підвищення вмісту Mn у черепашках протягом періодів максимальної інтенсивності їх росту відображає збільшення його біологічної доступності для засвоєння організмом молюсків, що пов'язано зі зростанням вмісту у воді завішених форм металу в складі фітопланктону та сестону.

Порівняння розподілу концентрації Mn вздовж профілю зрізів черепашок молюсків з двох досліджених водотоків показало, що літні максимуми накопичення металу більше виражені в умовах Десни, ніж Дніпра. Можливо, описані відмінності обумовлені тим, що у воді Десни у всі сезони

року переважають завішені форми Mn над його розчиненими формами. У той час, як у воді Дніпра в районі Києва завішені форми домінують тільки у літній період (червень-серпень), що спричинено впливом стоку вище розташованого Київського водосховища. Крім того, спектр молекулярних мас завішених форм Mn у даних водоймах значно відрізняється, що пов'язано з відмінностями в характері живлення цих річок [68].

Таким чином, максимальне накопичення Mn у річних приростах спостерігається у літній період, під час найбільш інтенсивного росту черепашки молюсків. Найбільш ймовірним фактором, який визначає нагромадження Mn у черепашках, є підвищення концентрації завішених форм Mn у воді під час максимального розвитку фітопланктону.

#### **Динаміка накопичення Zn та Fe у річних приростах черепашок**

Помітними коливаннями характеризувалася концентрація Zn та Fe у матеріалі річних приростів черепашок *U.tumidus* з досліджених водойм (рис. 3.29). Динаміка накопичення цих металів у загальних рисах була подібною до сезонних змін вмісту Mn: мінімальна концентрація металів була характерна для ділянок черепашки, що наближені до ліній зимових зупинок росту; максимальні – середній частині річних приростів, що відповідають ділянкам найбільш прискореного росту. Можна припустити, що акумуляція цих важких металів відбувається подібно до накопичення Mn. Менш виражені сезонні коливання, можливо, свідчать про наявність інших джерел надходження цих металів, окрім фітопланктону.

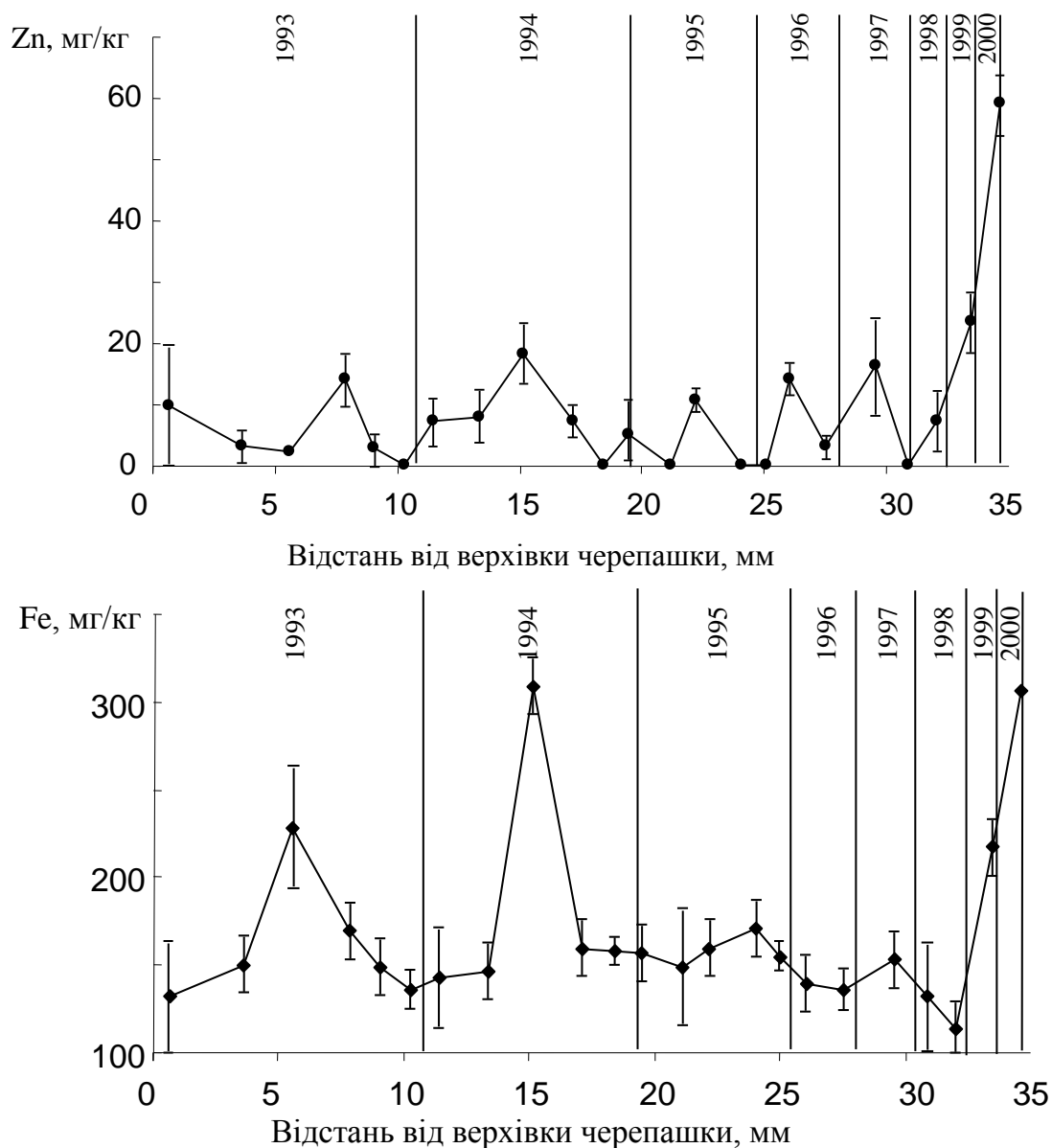


Рис. 3.29. Динаміка концентрації Zn та Fe у матеріалі перламутрового шару вздовж поперечного зрізу черепашок *U.tumidus* з р. Дніпро в районі м.Києва ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 22-48$ )

Таким чином, нагромадження Mn, Zn та Fe у черепашках моллюсків найбільш інтенсивно відбувається у період найшвидшого росту черепашки. Тобто, концентрація важких металів залежить від швидкості формування черепашки та надходження хімічних елементів із зовнішнього середовища.

**Висновок.** Середній вміст конхіоліну в черепашках дніпровських *D. bugensis* та *U. tumidus* складає відповідно  $1,6 \pm 0,1$  % та  $1,4 \pm 0,2$  %. Вміст

конхіоліну у черепашках *A. anatina* виявився значно вищим –  $3,1 \pm 0,3$  %. При зростанні вмісту органічної речовини у черепашках *D. bugensis* спостерігається пропорційне збільшення концентрації Cu, Zn та зменшення концентрації Ni. Для черепашок *A. anatina* такі зміни були зафіксовані у вигляді збільшення концентрації Cr, Cu, Fe та Zn.

Видалення періостракуму черепашок призводить до значного зменшення (у 1,5-9,3 рази) вмісту Cu, Zn, Fe, Cr, Ni, Co. Лише концентрація Pb та Mn (для представників Unionidae) залишається практично незмінною. Це свідчить про те, що зазначені метали не утворюють відкладів на поверхні періостракуму. Тому при проведенні моніторингу забруднення водойм Pb та Mn можна використовувати черепашки молюсків без видалення зовнішнього органічного матриксу. Для досліджень вмісту інших хімічних елементів необхідно видаляти зовнішній органічний шар черепашки разом з адсорбованими на його поверхні сполуками металів.

Акумуляція важких металів у черепашках залежить від інтенсивності формування скелетного матеріалу. Максимальне накопичення Mn, Zn та Fe у річних приростах черепашок *U. tumidus* спостерігається у літній період, під час найбільш швидкого росту черепашки молюсків і не відповідає максимальним концентраціям даних елементів у водному середовищі.

**Підсумок.** Вміст важких металів у м'яких тканинах та черепашках прісноводних молюсків характеризується високою мінливістю, на величину якої мають вплив як ендогенні властивості організму, так і екологічні фактори довкілля. Аналіз внеску окремих факторів у загальну дисперсію параметрів вмісту важких металів у тканинах молюсків показав, що такі параметри, як гідрологічний тип водойми, наявність паразитарної інвазії, вміст шлунково-кишкового тракту, хімічний склад води, незважаючи на статистично значимий вплив, забезпечують мінливість хімічного складу в межах 10%. Серед визначальних факторів слід зазначити вплив мінливості маси тіла особини молюсків, яка визначає 38-60% загальної дисперсії вмісту металів. Одна з причин, яка зумовлює таке вплив маси особини на рівні накопичення металів, є формування масивних статевих залоз, маса тканин яких може складати до 50% загальної маси тіла молюсків.

## РОЗДІЛ 4

# ОСОБЛИВОСТІ АКУМУЛЯЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МОЛЮСКАМИ-АКУМУЛЯТОРАМИ В УМОВАХ АНТРОПОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ

### 4.1. Просторовий розподіл накопичення важких металів

Найбільш розповсюдженим джерелом забруднення водою є комунально-побутові стоки великих міських центрів, які представляють найбільшу небезпеку для водних екосистем. Стічні води комунальних підприємств характеризуються широким і непостійним хімічним складом, часова динаміка надходження яких не піддається прогнозуванню. Важкі метали до комунально-побутових стічних вод можуть надходити різними шляхами: в результаті виробничої діяльності міських промислових підприємств, використання миючих засобів населенням, корозії трубопроводів і, навіть, виділень людини. В результаті зазначених особливостей, моніторинг забруднення водних екосистем комунально-побутовими стічними водами являє собою велику методичну проблему.

Зміни хімічного складу води в районі надходження стічних вод до річкової екосистеми часто неможливо проконтролювати звичайними аналітичними методами у зв'язку зі значною мінливістю та неперіодичністю пусків різних водокористувачів. В такому випадку можуть бути з успіхом застосовані методи біологічної індикації, що ґрунтуються на біоаккумуляційних властивостях деяких гідробіонтів.

Для розробки уніфікованих методів екологічного нормування вмісту хімічних забруднювачів у водних екосистемах за допомогою біоаккумуляційних параметрів молюсків необхідна їх верифікація на модельних об'єктах в реальних умовах забруднення. Результатом досліджень, включених до даного розділу, є порівняльний аналіз процесів накопичення важких металів різними видами молюсків з їх вмістом у воді та донних відкладах великих річкових екосистем в умовах надходження комунально-побутових стічних вод з

точкового джерела та визначення найбільш індикативних видів молюсків для проведення біологічного моніторингу.

Для проведення дослідження було обрано дві модельних ділянки на річках, які відрізняються своїми гідрологічними параметрами та особливостями надходження стічних вод: р.Десна в районі надходження стічних вод комунальних очисних споруд м.Чернігова та р.Дніпро в районі надходження стічних вод м.Києва. Вибір даних районів дослідження був обумовлений тим, що ці об'єкти визначені як "гарячі точки" забруднення басейну Дніпра [47]. Так ДКП "Київводоканал" визначає до 8,5 % надходження стічних вод до басейну р.Дніпро, виступаючи як найбільше джерело забруднення в регіоні. Внесок ДКП "Чернігівводоканал" до сумарного скиду стічних вод до водойм басейну р.Дніпро складає 0,54 %. При цьому протягом 2000 р. зі стічними водами м.Києва до р.Дніпро надійшло 8,62 т. нафтопродуктів; завішених речовин – 7,0 тис. т; органічних речовин – 4,7 тис. т.; Cu – 4,2 т; Zn – 8,4 т; Ni – 8,4 т. За той же період стічні води м.Чернігова привнесли до р.Десни нафтопродуктів – 1,4 т; завішених речовин – 0,3 тис.т; органічних речовин – 0,2 тис.т.; Cu – 0,5 т; Zn – 0,38 т; Ni – 0,41 т (за даними програми ПРООН-ГЭФ).

Матеріал відбирали протягом липня-серпня місяця 2008-2009 рр. В районі м.Києва було обрано 7 експериментальних створів по лівому берегу Канівського водосховища: контрольний створ на відстані 1 км вище місця скиду очисних споруд; 0,1 км нижче за течією; 1,6 км; 3,1 км; 7,1 км та 16 км нижче скиду. В районі м.Чернігова було обрано 10 створів: на відстані 0,1; 0,6; 1,8; 3,0; 5,4; 7,6; 9,7; 12,0 км нижче гирла р.Білоус (місце випуску стічних вод до р.Десни). Як контрольні створи було обрано райони, розташовані на відстані 18 км вище скиду очисних споруд м.Чернігова (с.Бобровица), 40 км вище (с. Локнисте, район с.Березна), 75 км вище (с. Максаки, район с.Макошино).

На обраних створах двічі на рік проводили відбір проб молюсків (по 5 екз.); води – дві проби по 2 л; зразків верхнього 5 см шару донних відкладів (по 2 проби).

## Вплив стічних вод на хімічний склад річкової води

Середня концентрація Zn у воді контрольних створів на досліджених річках відрізнялася статистично незначно, і складала для р.Дніпро  $5,0 \pm 2,8$  мкг/кг, для р. Десна –  $4,7 \pm 1,7$  мкг/л (рис. 4.1). Надходження стічних вод призводить до різкого підвищення концентрації металу у воді на ділянці 0,1-1,2 км нижче скиду до 29,9-40,1 мкг/л.

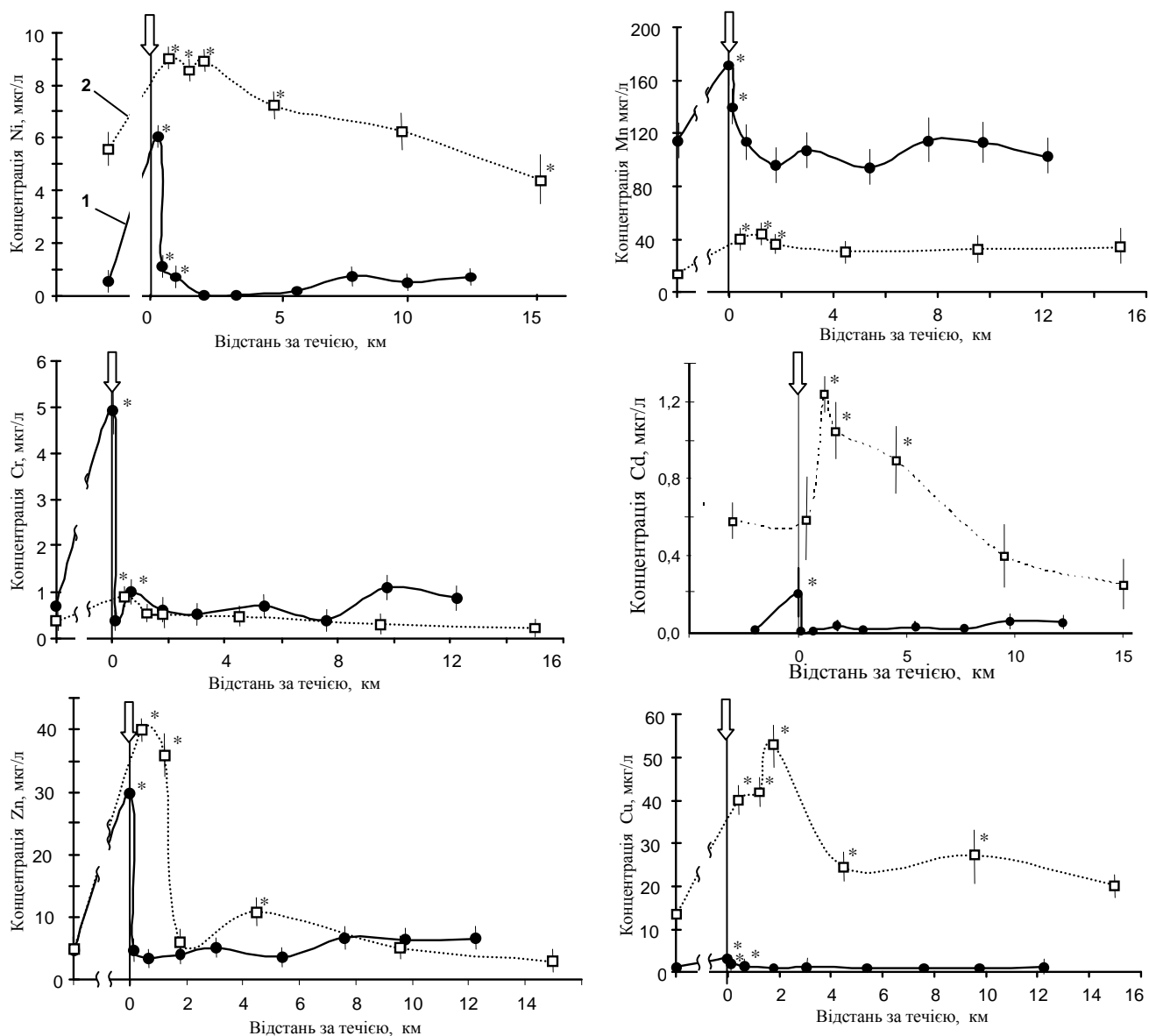


Рис. 4.1. Просторова динаміка вмісту важких металів у воді в районі надходження стічних вод комунальних очисних споруд м.Чернігова (р.Десна) – 1, м. Києва (р.Дніпро) – 2 ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 4$ )

Примітки: \* – статистично значимі відмінності ( $p < 0,05$ );  
 ↓ - точка скиду стічних вод.

Середній вміст Ni у воді контрольного створу р. Дніпро у 10 разів перевищує вміст металу в р.Десна, і складає  $5,6 \pm 1,1$  мкг/л та  $0,55 \pm 0,16$  мкг/л відповідно. Надходження стічних вод до р.Десни призводить до більш суттєвого підвищення вмісту металу у річковій воді. В умовах р.Дніпро на відстані 1,8-3,1 км від джерела стічних вод спостерігається стабільно підвищена концентрація Ni. Розведення стічних вод не відбувається. Після віддалення на 700 м в умовах Десни концентрація металу знижується і стабілізується на фоновому рівні, тоді як у Дніпрі зниження металу продовжується навіть при віддаленні на 15 км, досягаючи рівня, який у 2,2 рази нижче контрольного.

Концентрація Cu у воді незабрудненого району р.Десна була значно нижчою, ніж в р.Дніпро і складала  $1,1 \pm 0,1$  мкг/л, у той час як в Дніпрі вона сягала  $13,4 \pm 1,2$  мкг/л. Після надходження стічних вод м.Києва відбувається поступове підвищення концентрації даного металу у воді Дніпра. Причому по мірі віддалення від джерела забруднення спостерігається поступове збільшення концентрації Cu до  $53 \pm 12$  мкг/л на відстані 1,7 км. Відсутність підвищення вмісту Cu безпосередньо в районі скиду стічних вод та виявлення забруднення на деякому віддаленні від джерела було відмічено для р.Дон в районі очисних споруд м.Волгодонська [12].

Концентрація Cd у воді контрольного створу р. Десна була меншою майже у 30 разів і складала 0,02 мкг/л проти 0,58 мкг/л у Дніпрі. На відстані 100 м від скиду очисних споруд Чернігова концентрація Cd у воді збільшувалася у 10 разів і досягала величини  $0,21 \pm 0,08$  мкг/л. Але вже на відстані 100 м концентрація знижувалася до фонових величин. В р.Дніпро надходження стічних вод призводило до появи максимуму вмісту металу у воді на відстані понад 1 км. Після цього на ділянці 5 км вміст Cd поступово знижувався.

Концентрація Cr у воді досліджених водотоків практично не відрізнялася і знаходилася у межах 0,36-0,7 мкг/л. Проте, в районі надходження стічних вод м.Чернігова спостерігається різке підвищення вмісту даного металу до  $0,9 \pm 0,2$  мкг/л. Вода р.Десна є збагаченою на Mn, де в умовах контрольного

створу концентрація металу в середньому становить 115 мкг/л, що у 8,6 разів перевищує вміст Mn у воді р.Дніпро. Після надходження стічних вод до водотоків відбувається підвищення концентрації у 1,5-3,3 рази. На відстані перших сотень метрів відбувається поступове зниження концентрації Mn до контрольних рівнів.

### **Вплив стічних вод на хімічний склад донних відкладів**

Донні відклади р.Десна виявилися більш багатими на важкі метали порівняно з відкладами р.Дніпро як у контрольних створах, так і при надходженні комунально-побутових стічних вод. Середній вміст Zn у донних відкладах р.Дніпро вздовж всієї дослідженої ділянки виявився у 1,3-2,0 разів нижчим, ніж в р.Десна (рис. 4.2). Надходження забруднених стоків м.Києва призводить до статистично значимого збільшення концентрації кислоторозчинної фракції Zn у донних відкладах Дніпра лише при віддаленні на 1,2 км нижче скиду води з очисних споруд. В результаті вміст металу зростає від  $7,0 \pm 2,1$  мкг/кг до  $12,4 \pm 1,1$  мг/кг. По мірі збільшення відстані концентрація Zn плавно знижується, досягаючи у створі 9,6 км контрольного рівня. Надходження забруднених стоків м.Чернігова до р.Десни створює район підвищеного вмісту Zn у донних відкладах на відстані 100 м від джерела забруднення, де концентрація металу досягає величини  $70,2 \pm 4,6$  мг/кг, що у 5 разів перевищує контрольні значення. Проте, при віддаленні на 1,6 км відбувається різке зниження вмісту до рівнів, характерних для контрольного створу.

Вміст Ni у поверхневому шарі донних відкладів р.Дніпро у контрольному створі також був у 1,2-5,5 разів нижчим, ніж у р.Десна. Надходження металу із забрудненими стоками до р.Дніпро призводить до підвищення у 5 разів вмісту металу у донних відкладах безпосередньо в районі скиду. Зниження концентрації до контрольного рівня відбувається повільно і досягає його тільки на відстані 16 км. У той же час у р.Десна концентрація Ni безпосередньо в районі скиду зростає тільки у 3,6 разів, а вже на відстані 1,6 км

відбувається різке зниження, в результаті якого концентрація металу перевищує контрольний рівень лише у 1,5 рази.

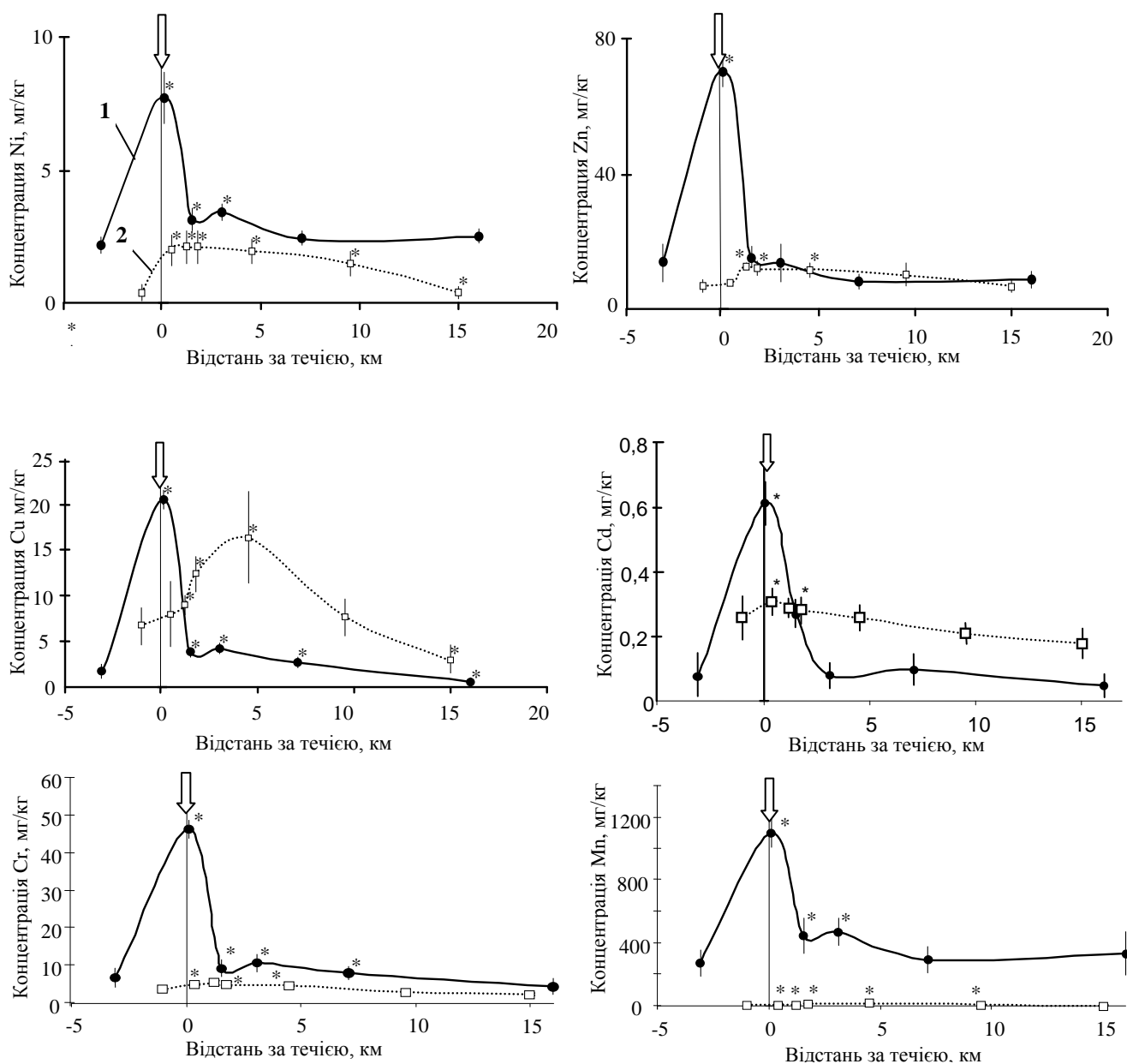


Рис. 4.2. Просторова динаміка вмісту важких металів у донних відкладах р.Десна (1) та р.Дніпро (2) в районі надходження стічних вод комунальних очисних споруд ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 4$ )

Середній вміст Cu у донних відкладах контрольного створу р.Дніпро більше ніж у 4 рази перевищує вміст, характерний для р.Десни і складає 6,6 мг/кг та 1,6 мг/кг відповідно. В районі безпосереднього впливу стічних вод

Києва концентрація Cu у донних відкладах, як і у воді, зростає неістотно. Свого максимуму вміст досягає тільки при віддаленні від джерела забруднення на 4,5 км, де сягає рівня  $16 \pm 5$  мг/кг, що у 2,5 рази перевищує концентрацію, характерну для контрольного створу. При збільшенні відстані спостерігається плавне зниження концентрації Cu до контрольного рівня на відстані 9,6 км. У той же час за умов надходження стічних вод до р.Десни безпосередньо поряд з місцем скиду реєструється різке підвищення вмісту Cu у донних відкладах з 1,6 мг/кг до 20,4 мг/кг (у 12,4 рази). Після цього, вже на відстані 1,6 км відбувається його зниження до  $3,7 \pm 0,3$  мг/кг. При віддаленні на 16 км від джерела забруднення вміст металу у донних відкладах знижується до  $0,6 \pm 0,6$  мг/кг, що у 2,6 разів менше, ніж рівень контрольного створу.

В обох досліджених водотоках донні відклади найбільш виражено були забруднені Cd. Так в районі скиду стічних вод Чернігова відбувається різке підвищення концентрації металу у 8 разів, змінюючись від 0,08 мг/кг до 0,62 мг/кг. В районі скиду стічних вод Києва вміст Cd підвищується незначно – від 0,26 мг/кг до 0,31 мг/кг, і вже на відстані 1,2 км досягає значення  $0,29 \pm 0,1$  мг/кг.

Динаміка концентрації Cr та Mn у донних відкладах була подібною. Найбільші рівні були характерні для р.Десни, де надходження стічних вод призводило до зростання вмісту металів у 7 та 137 разів відповідно. У той же час в донних відкладах Дніпра вміст металів зростав лише у 1,7 та 4,8 разів відповідно.

### **Накопичення важких металів у м'яких тканинах**

Вміст Zn у тканинах *A.anatina* з незабруднених ділянок досліджених водотоків статистично не розрізняється: у р.Дніпро концентрація в середньому складає  $140 \pm 91$  мг/кг, в р.Десна –  $79 \pm 19$  мг/кг (рис. 4.3). У створі надходження стічних вод м.Києва вміст Zn у тканинах моллюсків порівняно з контрольними умовами збільшується у 3,5 рази і досягає  $489 \pm 204$  мг/кг. Аналогічне підвищення вмісту даного металу у 3 рази спостерігається в районі випуску стічних вод до р.Десни, де його концентрація досягає  $228 \pm 22$  мг/кг. Динаміка

зниження накопичення Zn молюсками по мірі віддалення від джерела забруднення виявилася близькою: зниження концентрації у 2,6 раз і досягнення контрольного рівня вмісту в умовах Дніпра спостерігали на відстані 3,1 км від скиду стічних вод; в умовах Десни подібне зниження у 2,3 рази відбувалося на відстані 4,5 км. Порівняння просторової динаміки накопичення Zn молюсками зі змінами вмісту металу в оточуючому середовищі показало, що спостерігається статистично значимий зв'язок рівня накопичення Zn тканинами молюсків з концентрацією цього металу у донних відкладах та воді р.Десни на різних ділянках русла ( $r_p=0,69$  та  $r_p=0,70$  відповідно). У той же час в умовах р.Дніпро спостерігається статистично значимий зв'язок тільки між вмістом Zn у молюсках та його концентрацією у воді ( $r_p=0,93$ ).

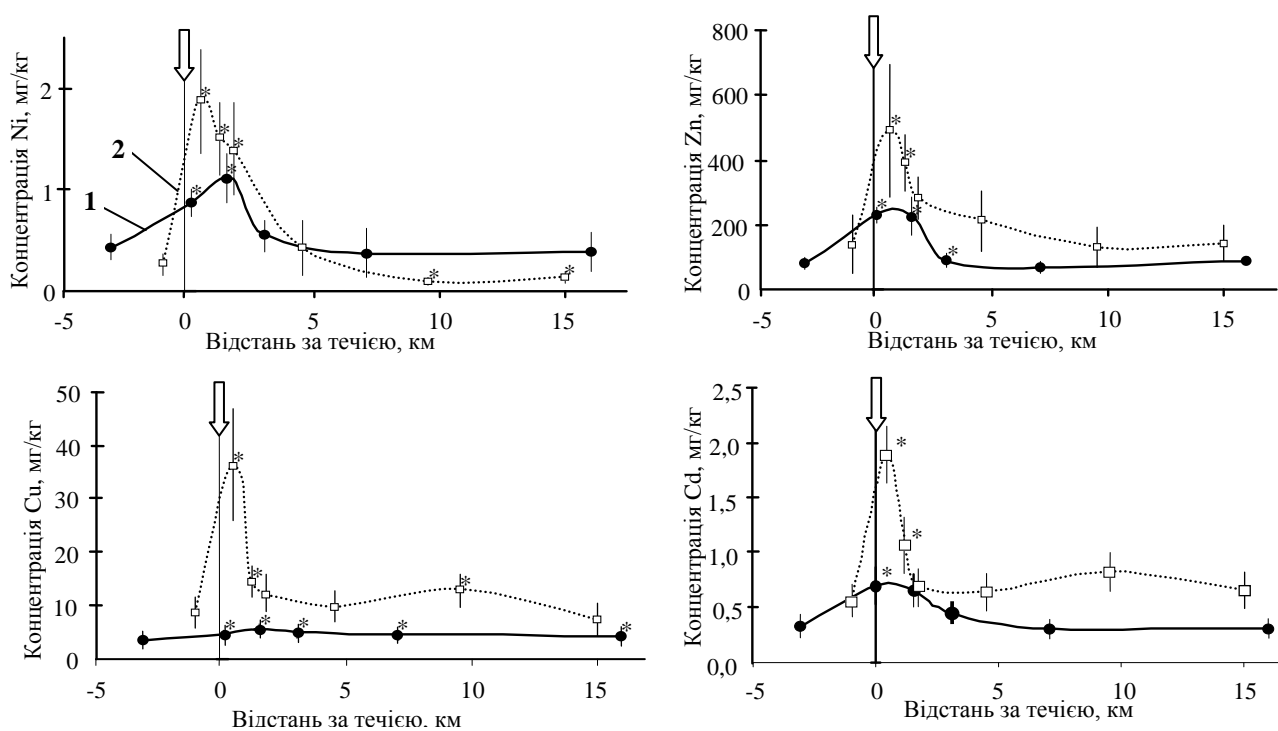


Рис. 4.3. Просторова динаміка накопичення важких металів у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* у р. Десна (1) та р.Дніпро (2) в умовах надходження стічних вод ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 10$ )

Середній вміст Ni у тканинах *A. anatina* у контрольному створі р.Дніпро виявився у 1,7 разів нижчим, ніж на аналогічній ділянці р.Десна, і складає

$0,26 \pm 0,10$  мг/кг проти  $0,43 \pm 0,13$  мг/кг. В результаті надходження стічних вод очисних споруд концентрація даного металу у тканинах молюсків в умовах р.Дніпро збільшується у 7 разів і досягає величини  $1,9 \pm 0,5$  мг/кг. У той же час, за умов надходження забруднених стоків до р.Десни підвищене накопичення Ni реєструється з деяким запізненням на відстані 1,6 км ( $1,12 \pm 0,25$  мг/кг). В умовах р.Дніпро відбувається більш інтенсивне зниження вмісту металу у тканинах молюсків, коли при віддаленні від скиду на 4,5 км вміст Ni знижується у 4,5 разів, а на відстані 16 км його концентрація знижується у 13,4 рази і досягає середнього показника  $0,14 \pm 0,05$  мг/кг. В р.Десна вміст Ni знижується при віддаленні на 3,1 км у 2 рази, а на відстані 7,1 та 16 км – у 3 рази, досягаючи фонових рівнів. Динаміка накопичення Ni молюсками в умовах надходження забруднених стоків найбільш адекватно відповідає змінам вмісту металу у воді досліджених водотоків: підвищені рівні Ni у тканинах також реєструвалися на відстані 1,6-1,8 км від джерела забруднення. В результаті коефіцієнт кореляції склав для р.Десна  $r_p=0,79$ , а для р.Дніпро –  $r_p=0,82$ . Коефіцієнти накопичення металу *A.anatina* склали в умовах р.Десна 40-96; в умовах р.Дніпро – 15-207, що свідчить про значну концентраційну здатність даного виду молюсків.

Аналіз розподілу вмісту Cu у тканинах *A.anatina* з контрольних створів обстежених річок показав, що молюски з р.Дніпро містять у 2,5 рази більше даного металу, ніж молюски з р.Десна ( $8,8 \pm 3,0$  мг/кг та  $3,6 \pm 0,4$  мг/кг відповідно). На ділянці безпосереднього надходження стоків очисних споруд м.Києва концентрація Cu у дніпровських молюсків більше, ніж у 4 рази перевищувала показник контрольного району і досягала величини  $36,3 \pm 10,4$  мг/кг. По мірі віддалення від джерела забруднення спостерігається швидке зниження вмісту Cu. Так на відстані 1,2 км від місця впадіння комунальних стоків до р.Дніпро зниження концентрації металу досягає 2,5 разів. Надходження стоків очисних споруд м.Чернігова призводить до поступового статистично значимого збільшення концентрації Cu у тканинах молюсків: на відстані 100 м – до  $4,7 \pm 0,9$  мг/кг (у 1,3 рази); на відстані 1,6 км – до  $5,7 \pm 0,7$

мг/кг (у 1,6 разів). І лише при віддаленні на відстань понад трьох кілометрів починається поступове повільне зниження вмісту Cu. Таким чином, зниження концентрації даного металу у тканинах молюсків по мірі віддалення від джерела забруднення більш інтенсивно відбувається в умовах р.Дніпро. В результаті, при віддаленні на 1,8 км від точки скиду вміст Cu досягає рівня, характерного для молюсків з контрольного створу. При віддаленні на 16 км в умовах Десни концентрація металу не досягає контрольного рівня, бо зниження вмісту Cu складає лише 1,2 рази. Динаміка накопичення Cu молюсками не відображує розподіл цього металу у донних відкладах і воді.

Концентрація Cd у тканинах *A.anatina* з контрольних створів Десни та Дніпра статистично не відрізнялася і складала  $0,33 \pm 0,09$  мг/кг та  $0,55 \pm 0,08$  мг/кг відповідно. Більш виразна аномалія накопичення металу молюсками була характерна для очисних споруд Києва. Вміст Cd на відстані 0,4 км підвищувався у 3,5 разів, у той час як на відстані 0,1 км нижче скиду води очисних споруд м.Чернігова концентрація металу зростала лише у 2 рази. В умовах Дніпра по мірі віддалення від точки скиду стічних вод концентрація Cd знижувалася більш інтенсивно порівняно з р.Десною, і досягала контрольного рівня вже на відстані 1,6 км. У той час як в Десні вирівнювання концентрації Cd спостерігалось на відстані 3,1 км від джерела забруднення.

Зміни вмісту важких металів в умовах надходження стічних вод до річкової екосистеми, які спостерігаються у донних відкладах, можуть відображати як процеси накопичення металів донними відкладами, так і гетерогенність структури самих донних відкладів на різних ділянках річкового русла. Звертає на себе увагу значна подібність зміни динаміки вмісту всіх розглянутих нами важких металів у донних відкладах у межах дослідженої ділянки однієї ріки. При цьому розглянуті водотоки значно відрізняються за характером динаміки розподілу важких металів у донних відкладах після надходження стічних вод.

Аналіз особливостей складу донних відкладів р.Дніпро та р.Десни показав, що на всіх досліджених ділянках першого водотоку переважали піски

різного ступню замуленості, тоді як у другому водотоці спостерігали тонкодисперсні глинисті відклади. Як результат, донні відклади р.Дніпро виявилися майже у 8 разів біднішими на органічну речовину, ніж донні відклади р.Десни, що відповідно складало у середньому 0,5 % та 4,2 % (рис. 4.4).

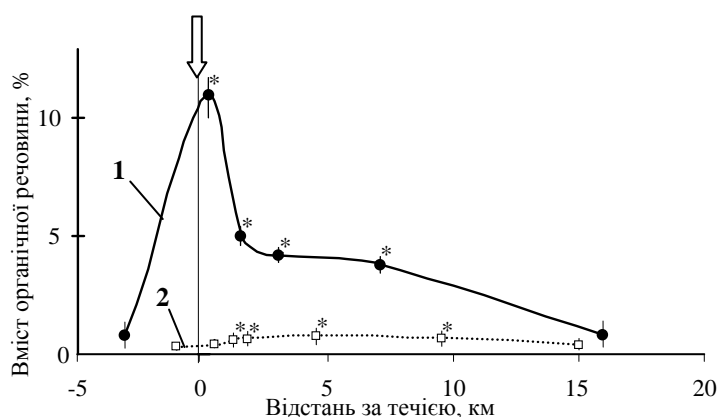


Рис. 4.4. Динаміка зміни вмісту органічної речовини в донних відкладах р.Десна (1) та р.Дніпро (2) в районі надходження стічних вод ( $\Downarrow$ ) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 4$ )

Співставлення змін вмісту органічної речовини у донних відкладах вздовж русла від джерела надходження стічних вод з рівнями концентрації важких металів показало їх значну відповідність. Ступінь кореляції концентрації важких металів з вмістом органічної речовини у донних відкладах р.Десни виявилася винятково високою: для Cu  $r_p=0,94$ ; для Zn  $r_p=0,91$ ; для Ni  $r_p=0,94$ . У зв'язку з меншими величинами вмісту органічної речовини у донних відкладах р.Дніпро залежність між концентрацією важких металів та органічної речовини виявилася менш вираженою: для Cu  $r_p=0,87$ ; для Zn  $r_p=0,61$ ; для Ni  $r_p=0,65$ .

Відповідно, підвищений вміст важких металів у донних відкладах в районі надходження стічних вод може бути наслідком їх збагачення органічною речовиною. По мірі віддалення від місця впадіння стоків відбувається зниження вмісту органіки у донних відкладах і, як наслідок, зниження концентрації важких металів. Це підтверджує той факт, що органічна речовина виступає як

основне депо важких металів у донних відкладах [22]. В науковій літературі описано формування в районі надходження стічних вод специфічних техногенних мулів, для яких є характерним тонкодисперсний склад, наявність частинок техногенного походження, збільшення вмісту органічної речовини, карбонатів, оксидів та гідроксидів Fe і Al [121]. Все це визначає підвищений вміст важких металів у донних відкладах зони впливу організованого джерела забруднення.

Вміст Zn, Ni та Cd у тканинах молюсків обох водотоків у більшій мірі відображає динаміку зниження концентрації металів у воді. Відмінності у рівнях накопичення Zn, Ni та Cd молюсками можна пояснити різницею у процесах розбавлення річковою водою забруднених стоків, що надходять до водотоків. Незважаючи на близькі обсяги скидів Zn та Ni очисними спорудами м.Чернігова (0,38 та 0,41 т/рік відповідно), концентрація Zn у воді на відстані 1,2 км від скиду різко знижується, у той час як концентрація Ni залишається підвищеною на відстані понад 3 км нижче джерела надходження забруднення. При віддаленні на 3,1 км від скиду вміст Zn знижується у 2,6 разів, а Ni – у 2,0 разів; на відстані 7,1 км від скиду вміст Zn знижується у 3,2 рази, а Ni – у 3,0 рази. Можливо, таке дещо повільніше зниження концентрації Ni пов'язане з меншою швидкістю самоочищення води від даного металу порівняно з Zn. Так, коефіцієнт швидкості самоочищення для Zn при температурі річкової води  $>15^{\circ}\text{C}$  складає  $0,6 \text{ дб}^{-1}$ , тоді як для Ni цей показник є у два рази нижчим і дорівнює  $0,3 \text{ дб}^{-1}$  [128].

Подібну ситуацію відмічено і в умовах р.Дніпро, де обсяги скиду Zn та Ni очисними спорудами м.Києва є однаковими. Концентрація Zn у тканинах *A.anatina* монотонно знижується на відстані перших двох кілометрів нижче за течією від району скиду. У той час як вміст Ni на відстані 2 км від скиду змінюється незначно.

Значна акумуляційна здатність молюсків призводить до більш суттєвого підвищення концентрації Ni у тканинах (у 2,5 рази у р.Десна; у 7,0 разів у р.Дніпро), ніж у воді, де таке підвищення склало лише у 1,3 рази в умовах

р.Десни та 1,6 разів у р.Дніпро. Надходження Zn зі стічними водами призводить до різкого та контрастного підвищення його концентрації у річковій воді у більш, ніж 8 разів. Однак, швидкі процеси розбавлення вже на відстані 1,6-1,8 км призводять до зниження вмісту до контрольного рівня. У той же час, молюски на відстані до 9 км нижче джерела забруднення реагують підвищеними рівнями накопичення даного металу, що робить їх чутливими індикаторами надходження Zn до річкової екосистеми.

Надходження Cu у складі стічних вод м.Чернігова (р.Десна) призводить до незначного підвищення вмісту металу у тканинах молюсків *A.anatina* у безпосередній близькості до гирла р.Білоус. У той же час, на цій ділянці спостерігається значне підвищення концентрації Cu у донних відкладах. Надходження Cu у складі стічних вод м.Києва (р.Дніпро) призводить до різкого підвищення вмісту металу у тканинах молюсків у безпосередній близькості від місця скиду, однак у донних відкладах такого підвищення не реєструється. Можна припустити, що процеси накопичення Cu у донних відкладах, які є багатими на органічну речовину, зменшують біологічну доступність даного елемента для молюсків. Виражений вплив донних відкладів на ступінь біологічної доступності Cu пов'язаний з тим, що зазначений хімічний елемент більш інтенсивно утворює комплекси з розчиненою органічною речовиною порівнянно з Zn або Ni [91]. В результаті 70-89 % всього Cu у донних відкладах зв'язано з гуміновими та фульвокислотами донних відкладів. Частка зв'язаного Zn при цьому не перевищує 30 % [58, 345]. Подібні низькі рівні накопичення важких металів молюсками були відмічені в районі безпосереднього надходження стічних вод комунальних очисних споруд, збагачених органічною речовиною [228].

Підвищення вмісту Cu у тканинах *A.anatina* більш чітко виявляє район безпосереднього скиду стічних вод порівняно зі змінами показників хімічного складу донних відкладів або води. Значна швидкість самоочищення водної товщі від Cu (коефіцієнт швидкості самоочищення при температурі  $>15^{\circ}\text{C}$  складає  $1,8 \text{ дїб}^{-1}$  [128] та процеси поглинання даного металу донними

відкладами призводять до складної залежності вмісту Cu у воді при віддаленні від джерела забруднення.

Таким чином, хімічний склад молюсків демонструє значну чутливість до надходження стічних вод комунальних очисних споруд до річкової екосистеми, порівняно з традиційними методами аналізу хімічного складу води та донних відкладів. Подібний результат був отриманий при дослідженні хімічного складу молюсків з р. Дунай в межах Відня [228]. Також, незважаючи на подібність просторового та часового розподілу вмісту важких металів у донних відкладах та молюсків в умовах забруднення бухти Сан-Франциско, молюски демонстрували більш високі рівні накопичення [345]. Однак, у деяких випадках значне збагачення стічних вод органічними завішеними речовинами призводить до нездатності молюсків акумулювати деякі важкі метали безпосередньо в районі скиду [212].

Отже, незважаючи на швидкі процеси розбавлення стоків та депонування важких металів донними відкладами, в умовах річкової екосистеми спостерігається накопичення високої концентрації Zn, Ni, Cu та Cd у тканинах молюсків *A. anatina* на значній відстані від джерела забруднення. Значна акумуляційна здатність молюсків призводить до більш суттєвого та контрастного підвищення концентрації металів у тканинах порівняно з водою. В ряді випадків надходження стічних вод не призводить до забруднення річкових донних відкладів, але молюски реагують різким підвищенням рівнів накопичення металів. Навіть на відстані 16 км від місця скиду забруднених стоків, де хімічний склад води та донних відкладів відповідає контрольним рівням, молюски акумулюють високі концентрації важких металів. Це свідчить про наявність біологічно доступної фракції металів навіть при досягненні фонових рівнів у воді. Таким чином, хімічний склад м'яких тканин найбільш адекватно відображає наявність та ступінь забруднення ділянок річкового русла, які забруднюються недостатньо очищеними комунально-побутовими стічними водами.

**Черепашки.** Вплив надходження стічних вод до річкової екосистеми призводить до менш контрастного зростання концентрації важких металів у черепашках моллюсків, ніж у їх тканинах. Так, концентрація Cu у тканинах *A.anatina* в районі скиду очисних споруд м.Києва до р.Дніпро підвищується у 4 рази. У той же час вміст цього металу у черепашках зростає лише у 1,3 рази, з  $3,4 \pm 1,5$  до  $3,8 \pm 1,1$  мг/кг. Вміст Cu у черепашках *D.bugensis* підвищується з  $0,8 \pm 0,3$  мг/кг до  $1,3 \pm 0,3$  мг/кг. При цьому максимальне підвищення концентрації Cu у тканинах спостерігали безпосередньо в районі розташування джерела забруднення, тоді як максимуму накопичення у черепашках досягало на відстані 4,5 км (рис. 4.5).

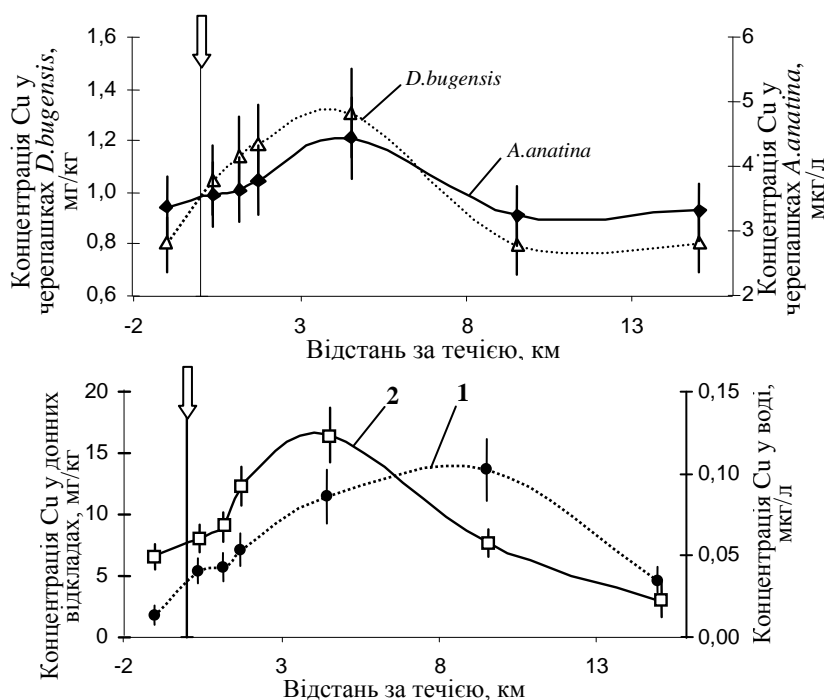


Рис. 4.5. Динаміка вмісту Cu у черепашках моллюсків *A.anatina* та *D.bugensis*, воді (1) та донних відкладах (2) в районі надходження стічних вод до р.Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 4-10$ )

Порівняння моллюсків різних видів, які відносяться до різних екологічних груп: *A.anatina* – рухливий бентосний фільтратор, та *D.bugensis* – прикріплений перифітонний фільтратор, показало, що процеси депонування Cu

у черепашках цих молюсків співпадають у просторі. Так, після надходження стічних вод до Дніпра вміст Cu у складі черепашок обох видів молюсків поступово підвищувався, досягаючи максимуму на відстані 4,5 км від скиду. Після, чого протягом наступних 5-ти км поступово знижувався, досягаючи на відстані 9,5 км фонового рівня. Проте, вміст Cu у черепашках значно відрізнялися: матеріал черепашок *A.anatina* виявився у 3-4 рази більш багатим на Cu, ніж матеріал черепашок *D.bugensis*.

Порівняння вмісту Cu у черепашках молюсків та рівнем концентрації металу у навколишньому середовищі показало значний зв'язок з кількістю кислоторозчинної фракції Cu у донних відкладах. Коефіцієнт кореляції для *A.anatina* склав  $r_p = 0,92$ , для *D.bugensis*  $r_p = 0,87$  ( $p < 0,05$ ).

Концентрація Cd у м'яких тканинах *A.anatina* в районі скиду стічних вод м.Києва у порівнянні з контрольною ділянкою підвищувалася у 3,5 рази. У черепашках аноданти таке підвищення склало всього 1,2 рази. Подібно до розподілу Cu, накопичення Cd у черепашках молюсків вздовж річкового русла характеризувалося значною подібністю (рис. 4.6).

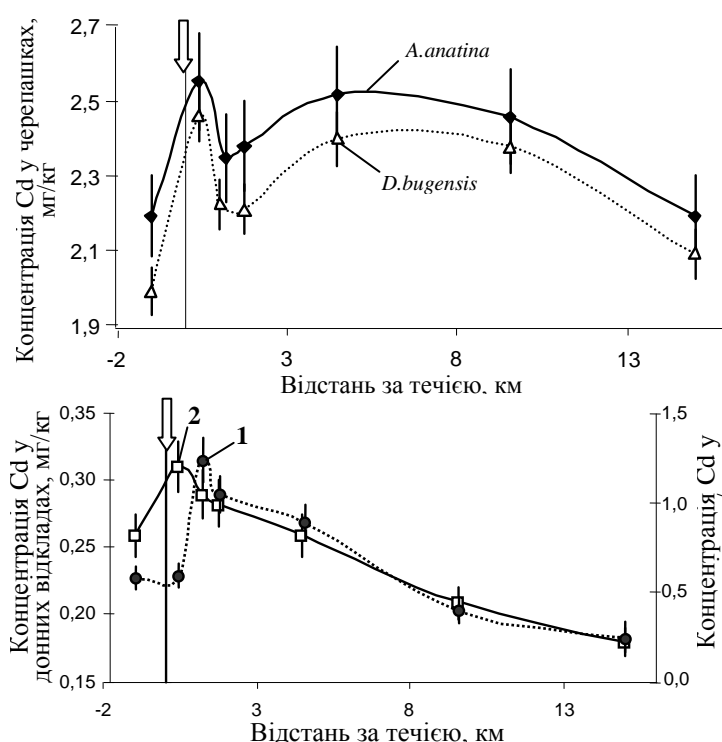


Рис. 4.6. Динаміка вмісту Cd у черепашках молюсків, воді (1) та донних відкладах (2) в районі надходження стічних вод до р.Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 4-10$ )

Черепашки *D.bugensis* демонстрували дещо нижчу концентрацію металу, проте відмінності різних видів були статистично несуттєвими. Аналіз просторового розподілу інтенсивності депонування Cd моллюсками розкриває складну картину. Так, протягом перших сотень метрів відбувається різке підвищення концентрації Cd у матеріалі черепашок з 2,0-2,2 мг/кг до 2,5-2,6 мг/кг, яке при віддаленні на 1,8 км від місця скиду змінюється різким зниженням вмісту металу. Однак, у подальшому концентрація знов підвищується до рівнів 2,4-2,5 мг/кг.

Порівняння накопичення Cd у черепашках моллюсків зі змінами хімічного складу навколишнього середовища показало, що прямого зв'язку з концентрацією металу у воді та донних відкладах не спостерігається. Однак, наявність першого максимуму накопичення Cd у черепашках збігається з його максимумом накопичення у донних відкладах.

Концентрація Zn у м'яких тканинах *A.anatina* в районі скиду стічних вод м.Києва підвищувалася у 3,5 рази. У черепашках аноданти також відбувається значне накопичення цього металу, концентрація якого зростала у 2,8 разів. Акумулявання Zn у черепашках *A.anatina* та *D.bugensis* характеризувалося вираженими відмінностями. Так, вміст металу в черепашках *A.anatina* досягав максимуму на відстані 400 м від скиду очисних споруд, після чого вже на відстані 1,2 км наближався до рівнів контрольного створу (рис. 4.7). У той же час, у черепашках *D.bugensis* спостерігали підвищені рівні накопичення Zn на ділянці 0,4–1,7 км від джерела забруднення.

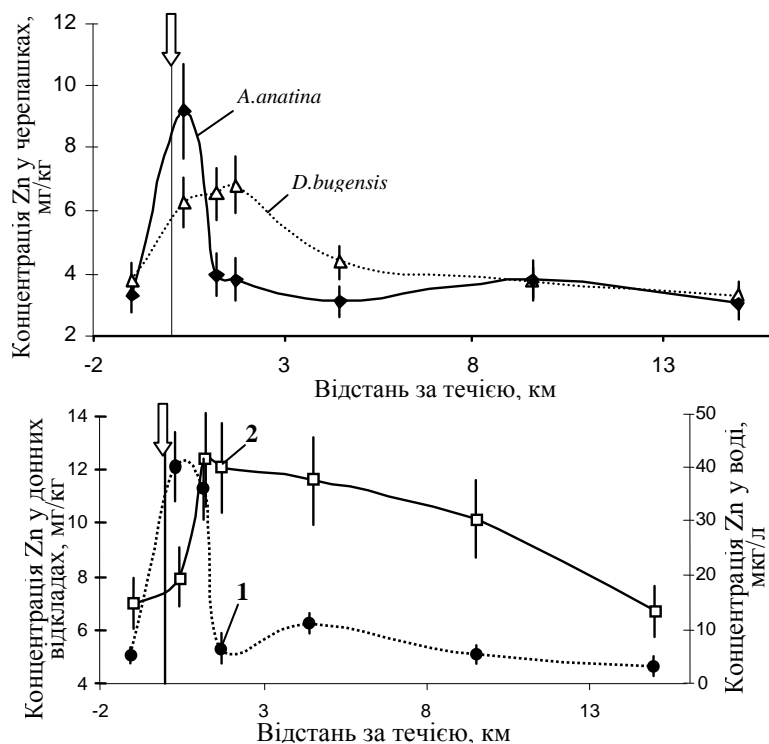


Рис. 4.7. Динаміка вмісту Zn у черепашках молюсків, воді (1) та донних відкладах (2) в районі надходження стічних вод до р.Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 4-10$ )

Порівняння просторового розподілу Zn у черепашках з розподілом металу у абіотичних складових річкової екосистеми показало, що найбільший вплив на накопичення Zn у черепашках молюсків має його концентрація у воді. Коефіцієнт кореляції для *A. anatina* склав  $r_p = 0,75$ , для *D. bugensis*  $r_p = 0,67$  ( $p < 0,05$ ). Хоча помітним виявився вплив донних відкладів на вміст Zn у черепашках *D. bugensis*,  $r_p = 0,58$ .

Таким чином, в умовах забруднення річкової екосистеми комунально-побутовими стічними водами рівні накопичення важких металів у черепашках молюсків можуть слугувати достатньо чутливим показником. Значну цінність така інформація має у зв'язку з тим, що хімічний склад черепашок відображує хронічний вплив забруднення за період життя особини. Причому для Cd та Cu видові відмінності накопичення металів є менш значущими, ніж вплив хімічного складу середовища. Тільки у випадку накопичення Cu черепашки молюсків продемонстрували відсутність безпосереднього зв'язку з джерелом

забруднення, що вказує на недоцільність їх використання для контролю забруднення екосистеми цим металом.

#### **4.2. Індикаторні властивості різних видів молюсків в умовах точкового забруднення**

Незважаючи на значну кількість опублікованих наукових досліджень, прісноводні молюски у практиці біологічного моніторингу забруднення водних екосистем мають обмежене використання. Це пов'язано з тим, що, незважаючи на менше багатство прісноводної малакофауни, через значну неоднорідність екологічних умов види розподілені по водоймах нерівномірно. Тому різні автори обирають різні види молюсків як індикаторні об'єкти, екологічні параметри яких важко співставити. Крім того, ситуацію ускладнює існування неоднозначних поглядів на систематичне положення різних груп прісноводних молюсків. У морських екосистемах, незважаючи на значне видове різноманіття молюсків, є широко розповсюдженими види, які використовуються у моніторингових дослідженнях. Такими видами серед двостулкових молюсків виступають морські *Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis* [164], *Crassostrea sp.* [368], естуарні солонуватоводні *Macoma baltica* [345] та *Corbicula fluminea*. Серед черевонігих молюсків такими видами є *Littorina littorea* [177] та *Nucella lapillus* [219]. Зазначені види морських молюсків характеризуються відомими параметрами накопичення важких металів, реагують на наявність забруднення адекватним підвищенням концентрації у своїх тканинах. Однією з умов успішного впровадження використання прісноводних молюсків у моніторинг забруднення є визначення параметрів накопичення важких металів та обрання видів, які найбільш чутливо реагують на наявність забруднення в екосистемі. Тому, перед тим як рекомендувати той чи інший вид прісноводних молюсків необхідно дослідити його здатність реагувати на наявність забруднення.

Під індикаторними властивостями ми розуміємо здатність накопичувати таку концентрацію металу, величина якої зростає пропорційно відстані до джерела забруднення, досягаючи максимуму в районі безпосереднього

надходження стічних вод. При цьому у районі забруднення вміст металу у тканинах молюсків має статистично значимо перевищувати рівні накопичення, характерні для контрольного створу. Чим більше буде виявлена різниця рівнів накопичення металів, тим вище роздільна здатність даного виду молюсків щодо виявлення забруднення. Для характеристики індикаторних властивостей різних видів молюсків використовували показник контрастності геохімічних аномалій [146].

Як було показано вище, надходження стічних вод до р.Десни призводить до різкого статистично значимого ( $p < 0,05$ ) підвищення концентрації всіх досліджених металів у воді безпосередньо в районі гирла р. Білоус. Проте, вже на відстані 100 м нижче скиду стічних вод спостерігається різке зниження концентрації до контрольного рівня. Слід відмітити, що концентрація Cd, Cr та Ni в районі скиду не перевищує жорстких рівнів рибогосподарських ГДКвр (відповідно 0,5; 5,0 та 10,0 мкг/л). Лише концентрація Zn перевищує ГДКвр у 3 рази. Таким чином, використання нормативів якості води, які часто застосовують як екологічні критерії, не дозволяє стверджувати про наявність забруднення в районі надходження стічних вод очисних споруд.

Вміст важких металів у тканинах молюсків продемонстрував більш складну просторову динаміку. Інтенсивне накопичення Cd було характерно для черевоногих молюсків *L.stagnalis* як в умовах контрольних створів, так і при наявності забруднення (рис. 4.8). У контрольних умовах концентрація металу дорівнювала  $0,65 \pm 0,21$  мг/кг. У двостулкових молюсків були виявлені близькі рівні накопичення, які у 2,2-3,2 рази були нижчими, ніж характерними ніж у *L.stagnalis*. Надходження забруднених стоків призводило до статистично значимого підвищення вмісту Cd у молюсках *L.stagnalis* та *A.anatina* на ділянці, розташованій на віддаленні понад 600 м від місця скиду. При цьому максимум накопичення реєстрували безпосередньо нижче місця скиду – на відстані 100 м від гирла р.Білоус. Підвищений вміст Cd у тканинах молюсків *U.tumidus* реєстрували протягом 12 км, досягаючи максимуму на відстані 1,5 км.

Подібна картина характерна для накопичення Zn, коли підвищений вміст у тканинах *U.tumidus* реєстрували на значному віддаленні від джерела забруднення. У той же час, статистично значиме підвищення концентрації Zn у м'якому тілі *L.stagnalis* та *A.anatina* відмічено лише безпосередньо близько від місця скиду очисних споруд.

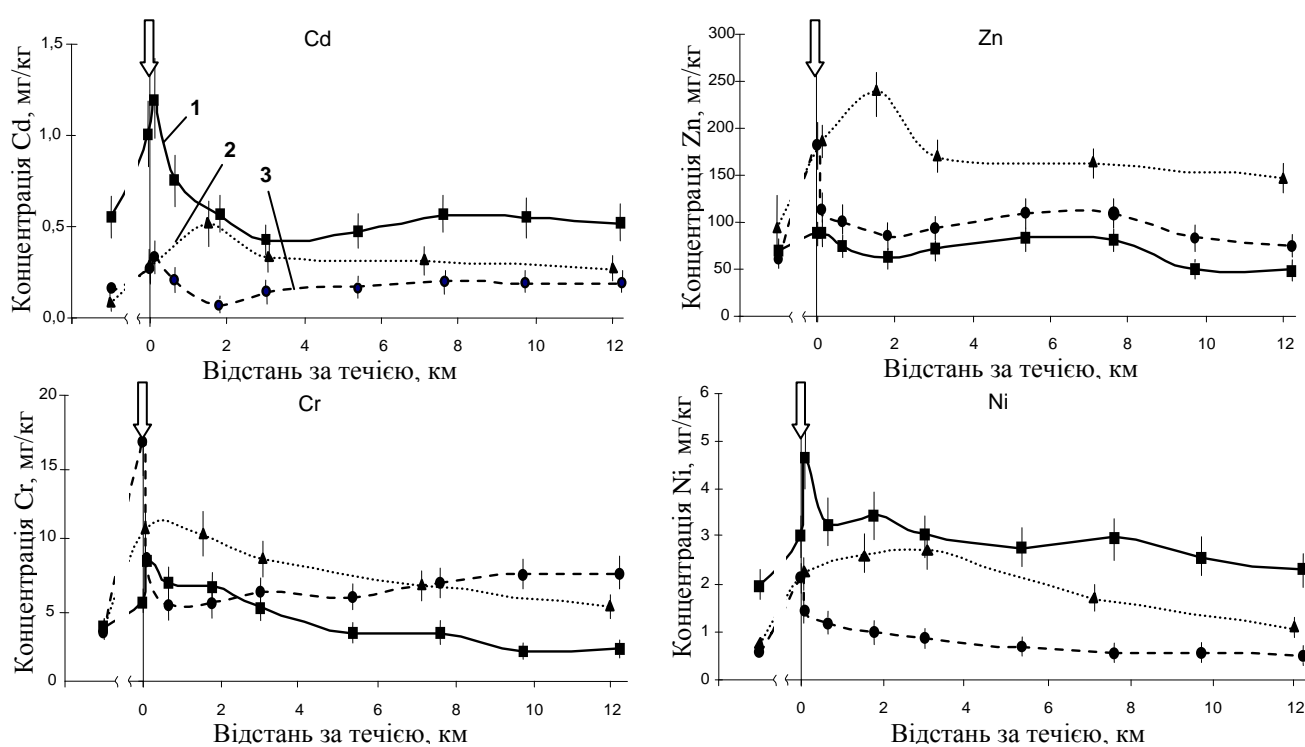


Рис. 4.8. Просторова динаміка накопичення важких металів молюсками *L.stagnalis* (1), *U.tumidus* (2) и *A.anatina* (3) в умовах надходження стічних вод ( $\Downarrow$ ) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 10-12$ ).

Максимальна концентрація Cr у тканинах всіх досліджених молюсків відмічена на відстані 100 м від джерела забруднення. На нижче розташованих ділянках річкового русла відбувається швидке зниження вмісту металу, досягаючи рівнів контрольного району. Тільки для *U.tumidus* показане підвищене накопичення Cr на відстані кількох кілометрів нижче.

На відміну від розглянутих вище хімічних елементів, підвищене накопичення Ni у тканинах всіх досліджених молюсків спостерігається на

більш значній відстані. Так, у *L.stagnalis* зареєстровано статистично значиме ( $p < 0,05$ ) перевищення контрольного рівня на відстані понад 3 км нижче місця надходження стічних вод. При цьому, максимум накопичення відмічено на відстані 100 м нижче джерела забруднення. У *A.anatina* максимальний вміст Ni зареєстровано безпосередньо в районі скиду очисних споруд, проте статистично підвищена концентрація Ni спостерігалася на відстані до 3 км нижче за течією. У м'яких тканинах *U.tumidus* відмічена підвищена концентрація Ni протягом всієї 3-х кілометрової ділянки, яка лежить нижче місця впадіння стічних вод. Слід зазначити, що у донних відкладах річкового русла Десни також спостерігається підвищення вмісту Ni на значному віддаленні від джерела забруднення стічними водами м.Чернігова.

Візуальне порівняння просторового розподілу вмісту важких металів в тканинах обстежених молюсків демонструє загальні відмінності процесу накопичення металів молюсками *U.tumidus*. Для даного виду характерне деяке запізнення прояву максимальних рівнів накопичення. В результаті, підвищення вмісту металів в його тканинах спостерігається на відстані 1,5-3,0 км від району надходження забруднених стоків. У той же час, максимальна концентрація металів у тканинах *L.stagnalis* та *A.anatina* характерна для ділянки русла, яка розташована безпосередньо нижче джерела забруднення. Таким чином, зазначені види молюсків можуть бути використані для виявлення місць прихованого надходження забруднених стоків з точністю до 100 м.

Проте, незважаючи на статистично значиме перевищення контрольних рівнів в районі надходження стічних вод, накопичення важких металів дослідженими видами характеризується різним ступенем контрастності. Для кількісної характеристики інтенсивності накопичення металів молюсками в районі надходження забруднення порівняно з контрольними ділянками використовували показник контрастності  $K_k$  геохімічних аномалій (табл. 4.1).

Якщо показник  $K_k > 3$  то підвищення вмісту металу у тканинах молюсків вважаємо контрастним.

Таблиця 4.1

**Вміст важких металів у тканинах молюсків в районі надходження стічних вод ( $C_{max}$ , мг/кг), у контрольних умовах ( $C_{контр}$ , мг/кг) та величина показника контрастності накопичення  $K_k$  (р.Десна) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 10-12$ )**

Вид Метал	<i>L.stagnalis</i>			<i>A.anatina</i>			<i>U.tumidus</i>		
	$C_{max}$	$C_{контр}$	$K_k$	$C_{max}$	$C_{контр}$	$K_k$	$C_{max}$	$C_{контр}$	$K_k$
<b>Cd</b>	1,82±0,28	0,55±0,01	3,1	0,35±0,11	0,14±0,08	2,8	0,52±0,03	0,09±0,01	3,1
<b>Zn</b>	91±26	70±38	1,4	183±54	64±12	3,6	237±89	94±23	3,0
<b>Cr</b>	8,3±2,2	3,8±0,8	2,2	8,7±1,2	3,5±0,5	3,7	10,7±1,2	3,8±1,1	2,3
<b>Ni</b>	5,0±1,6	2,0±0,8	3,2	2,2±0,91	0,6±0,1	3,0	2,7±0,88	2,7±1,1	3,1
<b>Mn</b>	738±233	375±88	2,6	3797±989	2230±551	3,6	6117±901	1452±815	3,0
<b>Fe</b>	1770±673	550±197	3,2	2154±899	903±418	3,4	1880±717	546±299	2,0
<b>Cu</b>	9,8±2,4	7,4±1,1	2,3	4,1±1,1	3,0±0,9	1,4	9,3±1,5	4,6±2,1	2,9

Аналіз величини коефіцієнта контрастності  $K_k$  показав, що молюски *A.anatina* в умовах надходження стічних вод очисних споруд м.Чернігова до р.Десни характеризуються найбільшою роздільною здатністю щодо виявлення джерела надходження до водойм стоків, збагачених важкими металами. Найбільш контрастним було підвищення вмісту Zn, Cr, Ni, Mn, Fe. Молюски *L.stagnalis* контрастно виявляють райони підвищеного накопичення Cd, Ni, Fe. Молюски *U.tumidus* характеризувалися контрастним накопиченням Cd, Zn, Ni, Mn.

Відмічені нами відмінності в особливостях накопичення металів близькими видами молюсків родини Unionadae можливо, пов'язані з анатомо-фізіологічними особливостями даних молюсків. Наприклад, відносна маса зябер у представників роду Unio складає лише 7,5 % маси тіла, у той час як молюски роду Anodonta характеризуються наявністю великих зябер, внесок яких у загальну масу тіла молюска складає 26 % [235]. Відомо, що зябра

виступають одним з основних органів поглинання важких металів як у розчиненій [240], так і у завішеній формі [292].

В умовах р.Дніпро надходження стічних вод призводить до більш вираженого підвищення вмісту більшості хімічних елементів у тканинах молюсків. Якщо в умовах забруднення р.Десни в тканинах *A.anatina* було сконцентровано  $0,35 \pm 0,11$  мг/кг Cd, то навіть у контрольному створі концентрація даного металу складала  $0,55 \pm 0,08$  мг/кг (рис. 4.9).

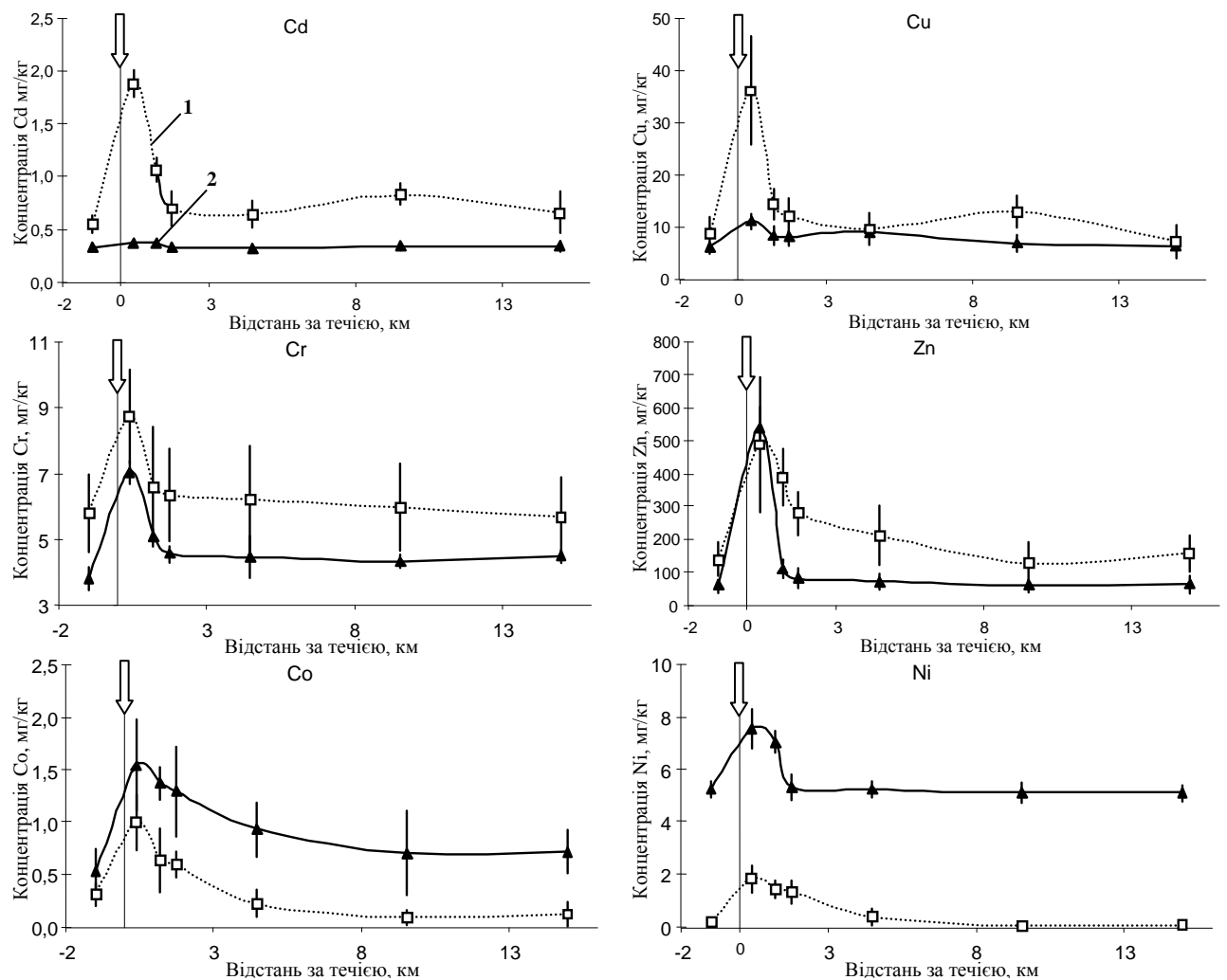


Рис. 4.9. Просторова динаміка накопичення важких металів молюсками *A.anatina* (1) та *D.bugensis* (2) в умовах надходження стічних вод ( $\Downarrow$ ) до р.Дніпро ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 10$ )

При наявності забруднення вміст Cd збільшувався до  $1,89 \pm 0,13$  мг/кг. Але у той же час, молюски *D.bugensis* практично не реагували на забруднення екосистеми Cd, і показали незначний приріст концентрації металу: з  $0,33 \pm 0,03$  у контрольному створі до  $0,37 \pm 0,04$  мг/кг в районі скиду очисних споруд. Показник контрастності накопичення металів молюсками для *A.anatina* та *D.bugensis* склали 17,3 та 1,7 відповідно (табл. 4.2). Таким чином, за величиною  $K_k$  молюски *D.bugensis* характеризуються незначною роздільною здатністю щодо виявлення джерела надходження до водойм стоків, збагачених Cd.

Незважаючи на більш високі рівні накопичення Cr та Zn у тканинах *A.anatina*, підвищення концентрації зазначених металів в молюсках *D.bugensis* характеризувалося значно більшою контрастністю ( $K_k$  дорівнював 9,1 та 26,0 відповідно). Тоді як контрастність накопичення металів *A.anatina* складала відповідно 2,4 та 7,0. У той же час, незважаючи на високі рівні накопичення Co та Ni молюсками *A.anatina*, в умовах забруднення ці метали більш виразно концентрували особини *D.bugensis*, для яких  $K_k$  становив 4,6 та 16,0 відповідно.

Таблиця 4.2

**Вміст важких металів у тканинах молюсків в районі надходження стічних вод ( $C_{max}$ , мг/кг), у контрольних умовах ( $C_{контр}$ , мг/кг) та величина показника контрастності накопичення  $K_k$  (р.Дніпро) ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ ,  $n = 10$ )**

Вид Метал	<i>D.bugensis</i>			<i>A.anatina</i>		
	$C_{max}$	$C_{контр}$	$K_k$	$C_{max}$	$C_{контр}$	$K_k$
Cd	$0,37 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,03$	1,7	$1,890 \pm 0,13$	$0,55 \pm 0,08$	17,3
Zn	$542 \pm 60$	$62 \pm 18$	26,0	$489 \pm 204$	$140 \pm 50$	7,0
Cr	$7,0 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,4$	9,1	$8,7 \pm 1,4$	$5,8 \pm 1,0$	2,4
Ni	$7,6 \pm 0,7$	$5,3 \pm 0,3$	7,5	$1,9 \pm 0,5$	$0,3 \pm 0,1$	16,0
Cu	$11,2 \pm 1,0$	$6,2 \pm 0,5$	9,9	$36,3 \pm 10,4$	$8,8 \pm 0,8$	9,1
Co	$1,5 \pm 0,43$	$0,53 \pm 0,22$	4,6	$1,01 \pm 0,26$	$0,32 \pm 0,11$	6,1

Висока інтенсивність накопичення важких металів молюсками не завжди достатньо відображає чутливість певного виду до наявності

забруднення. Так, для індикації забруднення водної екосистеми Cr та Zn краще використовувати м'які тканини *D.bugensis*, які, незважаючи на невисокий вміст металів, контрастно реагують на збагачення навколишнього середовища цими металами. Також, молюски *A.anatina*, які мають менші рівні накопичення Co та Ni, характеризуються більш вираженим підвищенням вмісту важких металів в районі скиду очисних споруд.

**Висновок.** Таким чином, хімічний склад молюсків демонструє значну чутливість до надходження забруднених стічних вод комунальних очисних споруд до річкової екосистеми порівнянно з традиційними методами аналізу хімічного складу води та донних відкладів. В ряді випадків надходження стічних вод не призводить до помітного забруднення річкових донних відкладів та перевищення нормативів якості води, але молюски реагують різким підвищенням рівнів накопичення металів. Навіть на відстані 16 км від місця скиду забруднених стоків, де хімічний склад води та донних відкладів відповідає контрольним рівням, молюски акумулюють високі концентрації важких металів.

Хімічний склад черепашок молюсків може слугувати достатньо чутливим показником наявності забруднення річкової екосистеми. Значну цінність така інформація має у зв'язку з тим, що хімічний склад черепашок відображує хронічний вплив забруднення за період життя особини. Причому для Cd та Cu видові відмінності накопичення металів є менш значущими, ніж вплив хімічного складу середовища. Тільки у випадку накопичення Cu черепашки молюсків продемонстрували відсутність безпосереднього зв'язку із розташуванням джерела забруднення, що вказує на недоцільність їх використання для контролю забруднення екосистеми цим металом.

Аналіз величини показника контрастності  $K_k$  показав, що молюски *A.anatina* характеризуються найбільшою роздільною здатністю щодо виявлення джерела забруднення. Для них характерне виражене підвищення вмісту важких

металів в районі скиду стічних вод, збагачених Zn, Cr, Co та Ni. М'які тканини *D.bugensis* контрастно відображають забруднення середовища Cr та Zn. Молюски *L.stagnalis* контрастно виявляють райони підвищеного накопичення Ni. Індикаторна здатність молюсків по відношенню до Cd є пропорційною рівням накопичення металу – більш ефективним індикатором буде виступати той вид, для якого характерні вищі рівні накопичення Cd. Найвищі рівні накопичення були відзначені для червононогих молюсків *L.stagnalis*.

Для *U.tumidus* характерний високий рівень накопичення важких металів, особливо Zn та Cr, проте під час контролю забруднення Cd, Zn та Ni необхідно мати на увазі, що даному виду притаманне деяке запізнення прояву максимальних рівнів накопичення. Проте, даний вид молюсків може бути цінним про проведенні великомасштабних досліджень забруднення, коли відстань між окремими станціями відбору проб складає кілька кілометрів. В результаті малопотужне джерело забруднення буде зафіксовано у вигляді високого, проте нетривалого, підвищення вмісту металів у тканинах молюсків *D.bugensis*, *L.stagnalis* та *A.anatina* у безпосередній близькості до джерела, що може не потрапити до мережі пробовідбору. При цьому, високий вміст металів в тканинах молюсків *U.tumidus* може забезпечити виявлення такого джерела.

## РОЗДІЛ 5

### МОНІТОРИНГ ЗАБРУДНЕННЯ ПРІСНОВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ УКРАЇНИ ЗА ВМІСТОМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ТКАНИНАХ МОЛЮСКІВ-АКУМУЛЯТОРІВ

Аналіз особливостей накопичення важких металів моллюсками в умовах континентальних водойм України розкрив складні процеси, які визначають хімічний склад їх тканин. Основними чинниками, які впливають на вміст металів в моллюсках, є хімічний склад абіотичних компонентів середовища, розмірна структура особин в угрупованнях, стан репродуктивної системи моллюсків, нерівномірність розподілу металів по органах і тканинах. Зазначені фактори значною мірою зменшують індикаторну цінність моллюсків-акумуляторів, як біомоніторів забруднення екосистем. Проте, проведення необхідних організаційних заходів під час планування моніторингових досліджень, облік параметрів які можуть опосередковано впливати на величини накопичення важких металів значною мірою компенсують перелічені недоліки.

Основним методологічним підходом, який здатний вирішити питання щодо кількісної оцінки забруднення важкими металами біотичних компонентів прісноводних екосистем за допомогою аналізу хімічного складу організмів-акумуляторів є розрахунок фонового вмісту важких металів у їх тканинах. Такий фоновий вміст металів відповідає концепції фонового стану екосистем, який виступає як критерій екологічної норми. Під **фоновим вмістом** ми розуміємо концентрацію речовини (хімічного елементу) в організмі виду-акумулятора, який визначається природними та глобальними антропогенними процесами, а її величина відповідає межах фізіолого-біохімічної норми організму. В основі сформульованого твердження лежить поняття гомеостазу та енергетичного оптимуму організму. Згідно цих положень організм існує в стані саморегуляції, здатності відкритої системи зберігати постійність свого внутрішнього стану шляхом скоординованих реакцій, спрямованих на підтримку динамічної рівноваги. Зміни хімічного складу навколишнього

середовища (в певному діапазоні) будуть призводити до адекватних змін хімічного складу тканин та органів організму в межах певної фізіологічної норми.

Як і будь-яка емпірична величина, фоновий вміст важких металів в організмі молюсків буде описуватися певним діапазоном величин, з визначеними ймовірнісними межами. Такий фоновий вміст, який характеризує мінливість природних процесів накопичення металів та вплив глобальних процесів (як природних, так і антропогенних) буде відповідати **розрахунковому фоновому вмісту**. Статистично значиме перевищення верхньої граничної межі такого фонового вмісту буде свідчити про надходження до організму-біомонітору додаткової кількості речовини (хімічного елементу), що відображає явище **забруднення**. Для визначення фонового вмісту важких металів необхідно проаналізувати мінливість та розрахувати нормальний вміст важких металів в організмі виду-акумулятору в умовах незабруднених або слабозабруднених екосистем, в яких адаптаційні системи здатні компенсувати природні коливання екологічних факторів.

### **5.1. Фоновий вміст важких металів у молюсках-акумуляторах як критерій забруднення водних екосистем України**

При виборі адекватного критерію для опису типових концентрацій важких металів у тканинах молюсків було проведено порівняльний аналіз чутливості таких показників, як: арифметичне середнє, геометричне середнє та медіана. Як модельний об'єкт було обрано велику річкову систему – р. Дніпро у межах України, що на окремих ділянках русла зазнає різної інтенсивності забруднення (див. рис. 2.3). З метою дослідження фонових концентрацій металів, протягом 2003-2007 рр. відбирали проби у постійних точках, які, по можливості, були розташовані вище за течією від великих міст або не менше ніж за 50 км нижче них. Обстежували молюсків трьох видів: *Dreissena bugensis* – прикріплений до твердого субстрату; *Anodonta anatina* та *Unio tumidus* – мешканці м'яких ґрунтів. Було обрано відповідно по 24 експериментальні

ділянки для відбору проб *D. bugensis* та моллюсків родини Unionidae (всього 26 точок).

Для зменшення впливу можливих сезонних змін гідрохімічного складу води, кліматичних умов, фізіологічних параметрів гідробіонтів всі проби відбирали у стислі терміни – з кінця червня до початку липня.

### **Ідентифікація забруднених районів за вмістом важких металів у молюсках**

Використання однофакторного непараметричного дисперсійного аналізу Краскела-Уоліса ( $p < 0,05$ ) показало статистично значимі зміни вмісту всіх проаналізованих металів на різних ділянках досліджуваного району русла Дніпра.

Порівняльний аналіз розподілу вмісту важких металів у м'яких тканинах проаналізованих видів двостулкових моллюсків вздовж русла Дніпра показав, що у більшості випадків високі концентрації важких металів було зареєстровано в молюсках з Канівського в-ща, Дніпровського в-ща та руслової частини нижнього Дніпра. Співставлення накопичення важких металів різними видами моллюсків показало, що близькі за систематичним положенням та екологічними особливостями види характеризувалися синхронним підвищенням вмісту низки важких металів на відповідних ділянках річкового русла.

Так, вміст марганцю у тканинах *U. tumidus* та *A. anatina* підвищувався в Канівському та Дніпровському в-щах. Коефіцієнт кореляції Спірмена для розподілу концентрації марганцю в тканинах аноданти та перлівниці становив +0,47 ( $p < 0,05$ ). Вміст Zn, Pb та Fe також підвищувався в тканинах моллюсків родини Unionidae в тих самих районах Дніпра (коефіцієнт кореляції Спірмена відповідно складав +0,75, +0,73 та +0,62;  $p < 0,05$ ). Тільки для хрому спостерігали

подібність у накопиченні в тканинах *D.bugensis* та *A.anatina*, а коефіцієнт кореляції складав 0,76 ( $p<0,05$ ).

Природно припустити, що величини вмісту металів, які перевищують середнє значення, розраховане для молюсків зі всієї дослідженої ділянки русла р. Дніпро, більше ніж у 4 рази, вказують на райони забруднення важкими металами. Так, на ділянці Нижнього Дніпра (станція 26) вміст Cu у тканинах *U.tumidus* складає 36,7 мг/кг, тоді як середня концентрація цього металу в молюсках зі всіх досліджених точок становить лише 8,2 мг/кг. Проте, неможливо зробити однозначного висновку щодо забруднення в районі станцій 19 та 24, де концентрація Cu досягає 10,5 мг/кг, бо у цьому випадку різниця, на перший погляд, незначна.

По причині невиконання нормального закону для вибірових розподілів концентрацій металів неможливо застосовувати популярні критерії Стюдента та Фішера з метою доведення статистичної значимості відмінностей хімічного складу молюсків з різних ділянок річки. Тому для визначення значимості таких відмінностей використовували непараметричний *U*-тест Мана-Уїтні [226, 227]. При цьому порівнювали вибірові величини концентрації в окремих 26-ти станціях з генеральною сукупністю величин, що характеризують весь досліджуваний район річкового русла Дніпра в межах України. В результаті такої оцінки було визначено ділянки, в яких вміст важких металів у тканинах молюсків статистично значимо ( $p<0,05$ ) відрізняється від сукупності значень всіх проаналізованих проб. Станції, в яких спостерігається достовірне підвищення концентрації металів, можуть бути позначені як забруднені. Як прийнято у геохімічних дослідженнях, використовуючи відповідний рівень ймовірності, такі значення можна віднести як до “значних аномалій” при  $p<0,01$ , або до “незначних аномалій” при  $p<0,05$  [3, 55].

Вміст Cu у м'яких тканинах *D.bugensis* був істотно підвищеним ( $p < 0,01$ ) у станціях №11, №13 (табл. 5.1). Також незначна аномалія за вмістом цього металу характерна для станцій №7, 21, 26. Значно підвищеним вмістом Co характеризувалися райони Канівського водосховища (станції №7-8), а також район Кременчуцької (№12) та Дніпровської ГЕС (№20-21). Концентрація Ni різко підвищувалася в Канівському в-щі (станція №7), та у нижній частині Кременчуцького в-ща – верхній частині Дніпродзержинського в-ща (станції №11-14).

Таблиця 5.1

**Медіана вмісту важких металів у м'яких тканинах *D.bugensis* з різних районів української ділянки русла р. Дніпро**

№ ст.	Метал							
	Cu	Co	Ni	Cd	Mn	Zn	Cr	Pb
3	7,1	0,38	7,2	0,07	487	64	<b>7,2**</b>	1,0
4	7,3	0,55	7,9	0,34	482	70	6,4	0,8
5	8,7	0,52	7,1	0,43	388	80	<b>8,4**</b>	0,8
6	12,2	<b>1,95**</b>	10,4	–	<b>3245**</b>	76	<b>14,3**</b>	0,7
7	<b>14,9*</b>	<b>2,80**</b>	<b>17,6**</b>	0,21	<b>4760**</b>	71	<b>13,9**</b>	1,5
8	6,6	0,65	8,6	0,26	412	64	<b>6,5*</b>	0,5
9	8,3	0,83	9,0	0,45	<b>1777**</b>	70	<b>8,5*</b>	0,8
10	6,2	0,76	8,4	0,41	<b>798**</b>	65	5,6	2,0
11	<b>14,8**</b>	0,88	<b>14,8**</b>	0,50	329	<b>110**</b>	3,1	1,0
12	13,6	<b>1,07*</b>	<b>16,1**</b>	0,41	488	<b>90*</b>	3,7	1,5
13	<b>16,8**</b>	0,57	<b>13,2*</b>	0,50	300	<b>110**</b>	1,8	1,7
14	11,4	0,41	<b>14,3**</b>	0,10	178	<b>97*</b>	1,4	1,3
15	14,8	0,35	7,3	0,58	150	54	2,0	1,4
16	11,7	0,75	6,9	0,41	258	54	1,6	0,9
17	10,9	0,73	9,6	0,26	<b>694*</b>	52	4,2	<b>2,8**</b>
18	12,9	0,12	11,7	0,26	<b>594*</b>	<b>100**</b>	2,8	<b>2,6**</b>
19	6,4	0,14	8,7	0,48	231	84	3,6	1,7
20	13,8	<b>1,06*</b>	10,8	0,32	450	70	2,2	<b>2,4*</b>
21	<b>13,8*</b>	<b>1,02*</b>	12,6	0,52	233	67	2,6	<b>2,2*</b>
22	9,4	0,44	9,1	<b>1,47**</b>	323	53	1,6	<b>3,0*</b>
23	9,8	0,65	8,3	<b>1,28**</b>	108	54	1,6	0,8
24	10,9	0,75	12,7	0,68	438	54	1,3	1,0
25	8,8	0,24	11,5	<b>0,70**</b>	515	52	2,2	1,0
26	<b>16,4*</b>	0,36	5,7	0,24	167	88	1,8	0,2

Примітки: 1) \* – “значна аномалія”,  $p < 0,01$ ;

2) \*\* – “незначна аномалія”,  $p < 0,05$ .

Вибірки молюсків з нижньої течії Дніпра характеризувалися виражено підвищеним вмістом Cd (станції №№22-23, 25). Високий вміст Mn був притаманний м'яким тканинам молюсків зі станцій №№6-7 та №№9-10. Крім того, незначне підвищення вмісту Mn було зареєстровано у нижній течії Дніпра (№№17-18). Аномальна зона підвищеного накопичення Zn була виявлена у нижній частині Кременчуцького в-ща – верхній частині Дніпродзержинського в-ща (станції №11-14). Також значна аномалія підвищеного вмісту даного металу виявлена в районі м. Дніпропетровськ (станція №18). Значна аномалія за вмістом Cr ( $p < 0,01$ ) у м'яких тканинах *D.bugensis* була відмічена у Київському та Канівському водосховищах (станції №№3, 5-7). Також підвищеним ( $p < 0,05$ ) виявився вміст цього елемента в дрейсені у станціях №8-9. Як і у випадку накопичення Cd, аномально високі концентрації Pb були характерні для м'яких тканин молюсків з нижньої течії Дніпра (станції №№17-18 та №№20-22).

Вміст Cu у м'яких тканинах *U.tumidus* був істотно підвищеним ( $p < 0,01$ ) у станціях №№19, 24, 26 (табл. 5.2). Також незначна аномалія за вмістом цього металу характерна для станцій 20 та 23. Високий вміст Fe був характерний для точок №17 та №18, а також дещо підвищений у станціях №№3, 6, 26. Значно підвищеним вмістом Co характеризувалися райони нижньої течії річки (станції №19 та №26), а також район Кременчуцького (№11) та Дніпродзержинського в-щ (№16). Концентрація Ni різко підвищувалася в Канівському в-щі (станції №№6-7) та у нижній частині Каховського в-ща (станція №23). Вибірки молюсків з нижньої течії Дніпра характеризувалися аномально підвищеним вмістом Cd (станції №№16, 19, 23). Високим вмістом Mn характеризувалися м'які тканини молюсків зі станцій №10 та №18. Крім того, незначне підвищення зареєстровано у нижній течії Дніпра (№№23, 26). В районі м. Дніпропетровська (№№18-19) та

Дніпровському лимані (№26) виявлено підвищені рівні накопичення Zn. Значна аномалія за вмістом Cr ( $p<0,01$ ) у м'яких тканинах перлівниці була відмічена у станціях №№17, 19. Також підвищеним ( $p<0,05$ ) виявився вміст цього елемента в молюсках зі станції №26. Аномально високі концентрації Pb були характерні для м'яких тканин молюсків з нижньої течії Дніпра (станції №19 та №№24, 26).

Таблиця 5.2

**Медіана концентрації важких металів у м'яких тканинах *U. tumidus* з різних районів української ділянки русла р. Дніпро**

№ ст.	Метал								
	Cu	Fe	Co	Ni	Cd	Mn	Zn	Cr	Pb
1	4,9	1461	0,65	1,3	0,28	3070	145	8,1	<0,02
2	4,9	665	0,51	0,8	0,24	2853	113	5,3	1,1
3	6,4	<b>2607*</b>	0,62	1,9	0,60	8779	221	8,1	0,2
5	5,7	2117	0,34	1,5	0,37	6183	145	6,5	0,8
6	6,1	<b>2893*</b>	0,86	<b>2,5**</b>	1,07	8760	267	9,3	1,1
7	6,2	2114	0,82	<b>2,0*</b>	1,26	7265	241	7,9	0,7
9	5,5	2177	0,53	1,4	0,67	4700	137	7,7	<0,02
10	6,2	2364	1,17	1,9	1,51	<b>11266**</b>	281	8,4	0,4
11	5,8	1304	<b>1,18*</b>	1,3	1,53	9549	189	6,3	0,7
14	6,4	900	0,87	0,9	0,91	6824	159	4,7	0,4
15	6,0	843	1,04	0,7	0,80	6927	126	4,8	0,5
16	6,7	1750	<b>1,22*</b>	1,2	<b>2,03*</b>	7634	296	7,3	0,9
17	5,7	<b>3860**</b>	0,97	0,8	0,84	8843	170	<b>10,7**</b>	0,2
18	5,5	1571	1,00	0,7	0,78	<b>12842**</b>	<b>447**</b>	7,6	1,0
19	<b>10,4**</b>	<b>3171**</b>	<b>1,45**</b>	1,7	<b>3,00**</b>	8963	<b>491**</b>	<b>12,0**</b>	<b>1,3*</b>
20	<b>9,3*</b>	750	0,56	0,9	1,14	4039	228	5,2	1,0
22	6,8	597	0,57	1,1	0,74	4698	152	4,6	0,8
23	<b>9,2*</b>	1974	1,13	<b>2,5**</b>	<b>2,58**</b>	<b>10645*</b>	238	7,6	1,3
24	<b>10,5**</b>	669	0,55	1,0	1,16	5463	226	4,4	<b>2,5**</b>
26	<b>36,2**</b>	<b>2755*</b>	<b>1,18**</b>	1,5	0,72	<b>9876*</b>	<b>381**</b>	<b>10,4*</b>	<b>1,6*</b>

Примітки: 1) \* – “значна аномалія”,  $p<0,01$ ;  
2) \*\* – “незначна аномалія”,  $p<0,05$ .

Вміст Cu у м'яких тканинах *A. anatina* був істотно підвищеним ( $p<0,01$ ) у станціях №№7-8, 24 (табл. 5.3). Також незначна аномалія за вмістом цього металу характерна для станцій 6 та 26. Високий вміст Fe був характерний для Канівського в-ща (станції №№6-9), а також дещо підвищений у станціях №№3, 17-18. Значно підвищеним вмістом Co характеризувалися райони Канівського в-

ща (станції №7 та №8), а також район м. Херсон (№25). Концентрація Ni різко підвищувалася в Канівському в-щі (станції №№7-8) та у русловій частині нижнього Дніпра (станції №№23-24). Вибірки молюсків з Канівського в-ща характеризувалися аномально підвищеним вмістом Cd (станції №№7-8). Високим вмістом Mn характеризувалися м'які тканини молюсків зі станцій №3, №8 та №№17-18. В районі Канівського в-ща (станції №№7-8) та м. Дніпропетровська (№№17-18) виявлено підвищені рівні накопичення Zn. Значна аномалія за вмістом Cr ( $p<0,01$ ) у м'яких тканинах аноданти була відмічена на станції №7. Також підвищеним ( $p<0,05$ ) виявився вміст цього елемента в молюсках у станціях №9 та №17. Аномально високі концентрації Pb були характерні для м'яких тканин молюсків з Канівського в-ща (станції №7-9) та нижньої течії Дніпра (станція №24).

Таблиця 5.3

**Медіана концентрації важких металів у м'яких тканинах *A. anatina* з різних районів української ділянки русла р. Дніпро**

№ ст.	Метал								
	Cu	Fe	Co	Ni	Cd	Mn	Zn	Cr	Pb
1	4,5	927	0,40	1,0	0,10	1847	115	5,7	<0,02
3	4,9	<b>2079*</b>	1,08	0,7	0,45	<b>8750*</b>	162	9,7	<0,02
4	5,0	1980	0,8	0,7	0,43	4512	123	9,5	<0,02
5	5,2	1295	0,77	0,7	0,23	3131	94	7,5	<0,02
6	<b>6,7*</b>	<b>2036*</b>	1,09	1,0	0,70	7041	222	9,6	0,5
7	<b>28,8**</b>	<b>4133**</b>	<b>1,49**</b>	<b>2,0**</b>	<b>1,42*</b>	7326	<b>239*</b>	<b>19,5**</b>	<b>1,4**</b>
8	<b>19,1**</b>	<b>2375**</b>	<b>1,32*</b>	<b>2,1**</b>	<b>4,60**</b>	<b>12291**</b>	<b>266*</b>	9,8	<b>1,6**</b>
9	5,4	<b>3079**</b>	0,93	0,9	0,59	4017	114	<b>13,1*</b>	<b>1,0*</b>
10	5,0	2012	0,79	0,8	0,74	6215	165	9,1	0,5
11	4,9	263	0,37	0,4	0,17	1857	85	2,0	0,8
13	5,0	315	0,48	0,8	0,25	3046	93	2,1	0,4
14	4,7	435	0,29	0,5	0,31	6063	93	3,1	0,4
15	4,1	779	0,48	0,7	0,68	4758	94	4,8	0,4
16	5,1	680	0,30	0,6	0,16	4549	106	3,7	0,5
17	5,6	<b>8042**</b>	0,75	1,4	<b>1,34*</b>	<b>15696**</b>	187	<b>14,7*</b>	0,3
18	5,8	<b>2463*</b>	0,55	1,2	0,58	<b>11286**</b>	<b>378**</b>	9,9	0,9
19	4,6	929	0,69	0,5	0,66	7956	<b>300*</b>	5,5	0,2
20	5,7	600	0,33	0,5	0,77	4244	188	4,8	0,4
22	3,5	584	0,86	0,5	0,38	4303	100	3,2	0,5
23	4,9	769	0,84	<b>2,0**</b>	0,81	6634	125	2,7	0,4

24	<b>9,3**</b>	603	0,86	<b>2,3**</b>	0,80	8519	205	3,5	<b>3,2**</b>
25	5,3	688	<b>1,51**</b>	1,2	0,32	3533	114	5,2	0,7
26	<b>6,6*</b>	387	0,94	0,8	0,18	4943	136	2,4	<0,02

Примітки: 1) \* – “значна аномалія”,  $p < 0,01$ ;  
2) \*\* – “незначна аномалія”,  $p < 0,05$ .

Порівняння вмісту важких металів у м'яких тканинах дрейсени з опублікованими результатами для інших водойм показало, що середні значення концентрації хрому та марганцю у молюсках з р. Дніпро значно перевищують показники, характерні для “незабруднених” та “слабо забруднених” водойм [97]. Проте, порівняння вмісту Mn та Pb у тканинах *D. bugensis* з Дніпра з даними щодо їх вмісту у *D. polymorpha* з Середнього та Нижнього Дону показало більш низькі значення, характерні для дніпровських молюсків [12]. Концентрація Ni в *D. bugensis* з Дніпра виявилася вище, ніж вміст даного елемента у молюсках з р. Дон [12].

Середні показники накопичення Zn та Pb молюсками *A. anatina* з дослідженої ділянки русла Дніпра знаходилися у межах коливань, характерних для “незабруднених” та “слабо забруднених” водних екосистем (для *Anodonta cygnea* [97, 98]. Вміст Co у молюсках зі станцій №№7, 8, 17, 23-25 виходить за межі концентрації, які наводяться для “незабруднених” та “слабо забруднених” водних екосистем. Таке перевищення вмісту Cd відмічено лише в районі станції №8 (верхній б'єф Канівської ГЕС). Концентрація Mn у анодонтах із всіх досліджених ділянок русла у кілька разів перевищує значення для “незабруднених” водних екосистем.

Концентрація Cu у тканинах *U. tumidus* у станції №26 (Дніпровський лиман) перевищувала значення, характерні для молюсків зі “слабо забруднених” водойм [97]. Середній вміст Cd у тканинах перлівниці виходив за межі, вказані для “слабо забруднених” водойм на ділянках №№16, 19, 23.

**Розрахунок фонових рівнів накопичення важких металів молюсками в р. Дніпро**

Можна стверджувати, що ділянки русла, де в тканинах молюсків відмічено статистично значиме перевищення вмісту важких металів, є забрудненими. На противагу, райони, в яких не відмічено підвищеного вмісту важких металів у тканинах молюсків, можна вважати “умовно фоновими” за рівнем вмісту важких металів у молюсках. Такий метод визначення забруднених районів є достатньо статистично обґрунтованим при наявності необхідного обсягу вихідних даних, які *a priori* характеризують “незабруднені” та “мало забруднені” райони. Проте, на практиці, при необхідності обґрунтувати висновки щодо наявності поліметалічного забруднення водної екосистеми, попередньо треба буде проводити масштабні дослідження, які будуть включати визначення референсних районів, відбір масового матеріалу та його аналітичне опрацювання. Причому, невірне визначення таких референсних районів, коли їх кількість буде незначною порівняно з потенційно “забрудненими”, може призвести до помилкового неврахування деяких явно забруднених районів.

Крім того, для прийняття обґрунтованих рішень, спрямованих на реалізацію природоохоронних заходів у таких районах, необхідно кількісно оцінити їх ступінь забруднення. Нажаль, наведена вище проста ідентифікація ділянок русла Дніпра з підвищеним вмістом важких металів у компонентах екосистем не дає безпосередньої можливості провести пряму оцінку ступеню перевищення фонового рівня вмісту важких металів в таких районах. Для цього: по-перше, необхідно визначити величину середнього фонового рівня вмісту кожного важкого металу у м'яких тканинах відповідних видів молюсків, які мешкають на досліджуваній ділянці русла Дніпра; по-друге, визначити верхню межу коливань даного фонового рівня.

Порівняння фонових величин, розрахованих трьома способами (табл. 5.4-5.6), показало, що у переважній більшості випадків значення арифметичного середнього концентрації металу в тканинах молюсків дещо перевищує значення геометричного середнього та медіани (у 1,03–1,82 рази). Це пов'язано з переважанням у досліджених збірках значної асиметрії варіаційного розподілу значень концентрацій, коли невелике число зразків характеризувалися

екстремально високими показниками накопичення важких металів. В результаті арифметичне середнє показує завищені фонові величини, використання яких не дозволяє застосовувати їх на практиці. Значення медіани концентрації не істотно відрізнялося від значень геометричного середнього, що дозволяє використовувати обидва показники для характеристики середнього фонового вмісту важких металів у тканинах молюсків.

Таблиця 5.4

**Фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків *D.bugensis* з р. Дніпро**

Метал	Показники фонових значень	Середня фоновіа концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
<b>Cu</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	11,4	3,7	19,1
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	10,8	5,5	21,3
	$Me_x \pm 2MAD$	11,0	5,2	16,7
<b>Co</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,79	-0,50	2,08
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,60	0,13	2,80
	$Me_x \pm 2MAD$	0,65	0,12	1,17
<b>Ni</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	10,5	4,0	17,0
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	10,0	5,5	18,2
	$Me_x \pm 2MAD$	9,6	5,0	14,2
<b>Cd</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,51	-0,20	1,21
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,40	0,09	1,78
	$Me_x \pm 2MAD$	0,43	0,06	0,79
<b>Mn</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	769	-1631	3168
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	443	72	2734
	$Me_x \pm 2MAD$	422	54	790
<b>Zn</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	73	35	111
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	70	42	117
	$Me_x \pm 2MAD$	70	40	99
<b>Cr</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	4,8	-3,6	13,3
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	3,5	0,7	17,1
	$Me_x \pm 2MAD$	3,2	0,1	6,3
<b>Pb</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	1,5	-0,3	3,4

$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	1,2	0,3	5,3
$Me_x \pm 2MAD$	1,3	0,1	2,6

Найбільший діапазон коливань фонових рівнів був характерний для методу розрахунку за допомогою логтрансформованих значень  $X_{\log} \pm 2S_{\log}$ . Найменший діапазон коливань фонових рівнів був відмічений для непараметричного методу розрахунку абсолютного відхилення медіани  $Me_x \pm 2MAD$ . На практиці метод використання двократного стандартного відхилення виявився абсолютно непридатним. Діапазон коливань арифметичного середнього значень концентрації важких металів у вибірках молюсків є значно зсунутим в область низьких значень, що пов'язано з асиметрією варіаційного розподілу. В результаті значення нижнього фонового рівня для показників накопичення багатьох металів виявилися значно заниженим. У випадку накопичення Co, Cd, Mn, Cr, Pb у тканинах *D.bugensis*; Fe, Ni, Cd, Cr, Pb – *A.anatina*; Fe, Cd, Pb – *U.tumidus* було досягнуто від'ємних значень концентрації, що позбавлено біологічного сенсу.

Таблиця 5.5

### Фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків

#### *U.tumidus* з р. Дніпро

Метал	Показники фонових значень	Середня фоновая концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
Cu	$\bar{X} \pm 2S_x$	6,6	2,8	10,4
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	6,4	3,8	10,8
	$Me_x \pm 2MAD$	6,2	4,7	7,7
Fe	$\bar{X} \pm 2S_x$	1765	-138	3668
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	1529	447	5230
	$Me_x \pm 2MAD$	1605	55	3154
Co	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,86	0,20	1,52
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,78	0,33	1,86
	$Me_x \pm 2MAD$	0,86	0,29	1,44
Ni	$\bar{X} \pm 2S_x$	1,38	0,25	2,51
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	1,27	0,54	2,97
	$Me_x \pm 2MAD$	1,32	0,53	2,11
Cd	$\bar{X} \pm 2S_x$	1,04	-0,32	2,40
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,86	0,200	3,77

	$Me_x \pm 2MAD$	0,87	0,002	1,73
<b>Mn</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	7276	1196	13357
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	6604	2627	16599
	$Me_x \pm 2MAD$	7485	2705	12266
<b>Zn</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	224	23	425
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	208	88	489
	$Me_x \pm 2MAD$	191	86	295
<b>Cr</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	7,4	2,5	12,2
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	7,0	3,5	13,7
	$Me_x \pm 2MAD$	7,4	3,6	11,2
<b>Pb</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,80	-0,04	1,64
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,73	0,17	3,08
	$Me_x \pm 2MAD$	0,82	0,18	1,45

Таблиця 5.6

**Фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків**

*A. anatina* з р. Дніпро

Метал	Показники фонових значень	Середня фоновая концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
<b>Cu</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	5,2	3,3	7,2
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	5,2	3,6	7,4
	$Me_x \pm 2MAD$	5,1	3,9	6,3
<b>Fe</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	1254	-580	3088
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	1119	195	6425
	$Me_x \pm 2MAD$	841	80	1602
<b>Co</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,80	0,05	1,55
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,69	0,23	2,04
	$Me_x \pm 2MAD$	0,75	0,19	1,30
<b>Ni</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	1,02	-0,02	2,05
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,91	0,33	2,46
	$Me_x \pm 2MAD$	0,84	0,24	1,44
<b>Cd</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,55	-0,16	1,26
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,51	0,09	2,87
	$Me_x \pm 2MAD$	0,45	0,02	0,88
<b>Mn</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	6217	47	12387
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	5619	1925	16406
	$Me_x \pm 2MAD$	5195	1228	9161
<b>Zn</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	165	8	322
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	150	61	369
	$Me_x \pm 2MAD$	125	56	193

<b>Cr</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	6,8	-1,9	15,5
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	5,7	1,6	20,7
	$Me_x \pm 2MAD$	5,3	0,1	10,5
<b>Pb</b>	$\bar{X} \pm 2S_x$	0,5	-0,2	1,3
	$X_{\log} \pm 2S_{\log}$	0,5	0,1	2,9
	$Me_x \pm 2MAD$	0,4	<0,01	0,8

Для оцінки чутливості розглянутих критеріїв розрахунку фонових рівнів, отримані середні значення для кожної дослідженої ділянки русла Дніпра порівнювали з раніше виявленими районами аномально підвищеного вмісту металів в моллюсках за допомогою коефіцієнту концентрації  $K_c$  (див. табл. 5.1-5.3). Критерій перевищення верхнього фонового рівня, розрахований за методом  $\bar{X} \pm 2S_x$ , показав аномальне перевищення вмісту важких металів у тканинах *D.bugensis* тільки для 12 з 24 виявлених забруднених районів за верхнім рівнем статистичної значимості  $p < 0,01$  (табл. 5.7).

Таблиця 5.7

**Порівняння середніх концентрацій металів у м'яких тканинах  
*D.bugensis* з р.Дніпро з величинами верхнього фонового рівня за допомогою  
коефіцієнта концентрації  $K_c$**

№ точки	Cu			Co			Ni			Cd			Mn			Zn			Cr			Pb		
	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$	$X_f/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ef}/(Me_x+2MAD)$
3	0,4	0,3	0,4	0,2	0,1	0,3	0,4	0,4	0,5	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4	<del>1,1</del>	0,3	0,2	0,4
4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,5	0,5	0,4	0,6	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	0,7	0,5	0,4	<del>1,0</del>	0,2	0,2	0,3
5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,2	0,5	0,1	0,1	0,5	0,7	0,7	0,8	0,6	0,5	<del>1,3</del>	0,2	0,2	0,3
6	0,6	0,6	0,7	0,9	0,7	<del>1,7</del>	0,6	0,6	0,7	0,0	0,0	0,0	<del>1,0</del>	<del>1,2</del>	<del>4,1</del>	0,7	0,6	0,8	<del>1,1</del>	0,8	<del>2,3</del>	0,2	0,1	0,3
7	0,8	0,7	0,9	<del>1,3</del>	<del>1,0</del>	<del>2,4</del>	<del>1,0</del>	<del>1,0</del>	<del>1,2</del>	0,2	0,1	0,3	<del>1,5</del>	<del>1,7</del>	<del>0,0</del>	0,6	0,6	0,7	<del>1,0</del>	0,8	<del>2,3</del>	0,4	0,3	0,6
8	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,6	0,5	0,5	0,6	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,4	<del>1,0</del>	0,1	0,1	0,2
9	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,7	0,5	0,5	0,6	0,4	0,3	0,6	0,6	0,7	<del>2,3</del>	0,6	0,6	0,7	0,6	0,5	<del>1,3</del>	0,2	0,2	0,3
10	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,7	0,5	0,5	0,6	0,3	0,2	0,5	0,3	0,3	<del>1,0</del>	0,6	0,6	0,7	0,4	0,3	0,9	0,6	0,4	0,8
11	0,8	0,7	0,9	0,4	0,3	0,8	0,9	0,8	<del>1,0</del>	0,4	0,3	0,6	0,1	0,1	0,4	<del>1,0</del>	0,9	<del>1,1</del>	0,2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,4
12	0,7	0,6	0,8	0,5	0,4	0,9	0,9	0,9	<del>1,1</del>	0,3	0,2	0,5	0,2	0,2	0,6	0,8	0,8	0,9	0,3	0,2	0,6	0,4	0,3	0,6
13	0,9	0,8	<del>1,0</del>	0,3	0,2	0,5	0,8	0,7	0,9	0,4	0,3	0,6	0,1	0,1	0,4	<del>1,0</del>	0,9	<del>1,1</del>	0,1	0,1	0,3	0,5	0,3	0,7
14	0,6	0,5	0,7	0,2	0,1	0,4	0,8	0,8	<del>1,0</del>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,9	0,8	<del>1,0</del>	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2	0,5
15	0,8	0,7	0,9	0,2	0,1	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3	0,7	0,0	0,1	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2	0,1	0,3	0,4	0,3	0,5
16	0,6	0,5	0,7	0,4	0,3	0,6	0,4	0,4	0,5	0,3	0,2	0,5	0,1	0,1	0,3	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,4
17	0,6	0,5	0,7	0,4	0,3	0,6	0,6	0,5	0,7	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3	0,9	0,5	0,4	0,5	0,3	0,2	0,7	0,8	0,5	<del>1,1</del>
18	0,7	0,6	0,8	0,1	0,0	0,1	0,7	0,6	0,8	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,8	0,9	0,9	<del>1,0</del>	0,2	0,2	0,4	0,8	0,5	<del>1,0</del>

19	0,3	0,3	0,4	0,1	0,0	0,1	0,5	0,5	0,6	0,4	0,3	0,6	0,1	0,1	0,3	0,8	0,7	0,8	0,3	0,2	0,6	0,5	0,3	0,7
20	0,7	0,6	0,8	0,5	0,4	0,9	0,6	0,6	0,8	0,3	0,2	0,4	0,1	0,2	0,6	0,6	0,6	0,7	0,2	0,1	0,3	0,7	0,5	0,9
21	0,7	0,6	0,8	0,5	0,4	0,9	0,7	0,7	0,9	0,4	0,3	0,7	0,1	0,1	0,3	0,6	0,6	0,7	0,2	0,2	0,4	0,7	0,4	0,9
22	0,5	0,4	0,6	0,2	0,2	0,4	0,5	0,5	0,6	<u>1,2</u>	0,8	<u>1,9</u>	0,1	0,1	0,4	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,3	0,9	0,6	<u>1,2</u>
23	0,5	0,5	0,6	0,3	0,2	0,6	0,5	0,5	0,6	<u>1,1</u>	0,7	<u>1,6</u>	0,0	0,0	0,1	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3
24	0,6	0,5	0,7	0,4	0,3	0,6	0,7	0,7	0,9	0,6	0,4	0,9	0,1	0,2	0,6	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4
25	0,5	0,4	0,5	0,1	0,1	0,2	0,7	0,6	0,8	0,6	0,4	0,9	0,2	0,2	0,7	0,5	0,4	0,5	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,4
26	0,9	0,8	<u>1,0</u>	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,8	0,8	0,9	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,1

З “незначними” аномаліями підвищеного вмісту металів у тканинах молюсків не було виявлено жодного району. Критерій перевищення верхнього фонового рівня, розрахований за методом  $X_{\log} \pm 2S_{\log}$ , показав аномальний вміст тільки для 2-х районів з 24-х раніше ідентифікованих (у випадку накопичення Mn). Найкраща ефективність виявлення аномалій підвищеного вмісту відносно розрахованого фонового рівня була досягнута застосуванням методу розрахунку абсолютного відхилення медіани ( $Me_x \pm 2MAD$ ). В результаті з 24-х ділянок “значних” аномалій вмісту важких металів в *D.bugensis* було чітко ідентифіковано 22. З 15-ти районів “незначних” аномалій накопичення важких металів дрейсною цим методом було виявлено 2 райони. В одному випадку виявлено хибне визначення району як аномального (№4 за вмістом Cr).

Критерій перевищення верхнього фонового рівня, розрахований за методом  $\bar{X} \pm 2S_x$ , показав аномальне перевищення вмісту важких металів у тканинах *U.tumidus* тільки для 4-х з 19-ти виявлених забруднених районів за верхнім рівнем статистичної значимості  $p < 0,01$  (табл. 5.8).

Таблиця 5.8

**Порівняння середніх концентрацій металів у м'яких тканинах *U.tumidus* з р.Дніпро з величинами верхнього фонового рівня за допомогою коефіцієнта концентрації  $K_c$**

№ точки	Cu			Co			Ni			Cd			Mn			Zn			Cr			Pb		
	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$	$X/(X+2S_x)$	$X_{itog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$Me_i/(Me_x+2MAD)$
	1	0,5	0,5	0,6	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4	0,6	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,7	0,6	0,7	-	-
2	0,5	0,5	0,6	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7	0,4	0,8
3	0,6	0,6	0,8	0,4	0,3	0,4	0,8	0,6	0,9	0,2	0,2	0,3	0,7	0,5	0,7	0,5	0,5	0,7	0,7	0,6	0,7	0,1	0,1	0,1
5	0,5	0,5	0,8	0,2	0,2	0,2	0,6	0,5	0,7	0,2	0,1	0,2	0,5	0,4	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,3	0,6

6	0,6	0,6	0,8	0,6	0,5	0,6	<u>1,0</u>	0,8	<u>1,2</u>	0,4	0,3	0,6	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	0,4	0,8
7	0,6	0,6	0,8	0,5	0,4	0,6	0,8	0,7	0,9	0,5	0,3	0,7	0,5	0,4	0,6	0,6	0,5	0,8	0,6	0,6	0,7	0,4	0,2	0,5
9	0,5	0,5	0,7	0,3	0,3	0,4	0,6	0,5	0,7	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,6	0,6	0,7	–	–	–
10	0,6	0,6	0,8	0,8	0,6	0,8	0,8	0,6	0,9	0,6	0,4	0,9	0,8	0,7	0,9	0,7	0,6	<u>1,0</u>	0,7	0,6	0,7	0,2	0,1	0,3
11	0,6	0,5	0,8	0,8	0,6	0,8	0,5	0,4	0,6	0,6	0,4	0,9	0,7	0,6	0,8	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5	0,6	0,4	0,2	0,5
14	0,6	0,6	0,8	0,6	0,5	0,6	0,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,5	0,5	0,4	0,6	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,2	0,1	0,3
15	0,6	0,6	0,8	0,7	0,6	0,7	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5	0,5	0,4	0,6	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3
16	0,6	0,6	0,9	0,8	0,7	0,9	0,5	0,4	0,6	0,8	0,5	<u>1,2</u>	0,6	0,5	0,6	0,7	0,6	<u>1,0</u>	0,6	0,5	0,7	0,5	0,3	0,6
17	0,5	0,5	0,8	0,6	0,5	0,7	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,5	0,7	0,5	0,7	0,4	0,3	0,6	0,9	0,8	<u>1,0</u>	0,1	0,1	0,1
18	0,5	0,5	0,7	0,7	0,5	0,7	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	<u>1,0</u>	0,8	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	0,9	<u>1,5</u>	0,6	0,6	0,7	0,6	0,3	0,7
19	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	<u>1,4</u>	<u>1,0</u>	0,8	<u>1,0</u>	0,7	0,6	0,8	<u>1,2</u>	0,8	<u>1,7</u>	0,7	0,5	0,7	<u>1,2</u>	<u>1,0</u>	<u>1,7</u>	<u>1,0</u>	0,9	<u>1,1</u>	0,8	0,4	0,9
20	0,9	0,9	<u>1,2</u>	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,7	0,3	0,2	0,3	0,5	0,5	0,8	0,4	0,4	0,5	0,6	0,3	0,7
22	0,7	0,6	0,9	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6
23	0,9	0,9	<u>1,2</u>	0,7	0,6	0,8	<u>1,0</u>	0,8	<u>1,2</u>	<u>1,1</u>	0,7	<u>1,5</u>	0,8	0,6	0,9	0,6	0,5	0,8	0,6	0,6	0,7	0,8	0,4	0,9
24	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	<u>1,4</u>	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5	0,3	0,7	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,8	0,4	0,3	0,4	<u>1,5</u>	0,8	<u>1,7</u>
26	<u>3,5</u>	<u>3,4</u>	<u>4,8</u>	0,8	0,6	0,8	0,6	0,5	0,7	0,3	0,2	0,4	0,7	0,6	0,8	0,9	0,8	<u>1,3</u>	–	–	–	<u>1,0</u>	0,5	<u>1,1</u>

Методом розрахунку геометричної середньої  $X_{\log} \pm 2S_{\log}$  було виявлено лише 4 з 19-ти районів зі “значними” аномаліями. Тільки застосування критерію  $Me_x \pm 2MAD$  дозволило вірно визначити 17 з 19-ти районів, зі значним підвищенням вмісту важких металів у тканинах молюсків *U.tumidus*. Крім того, було виявлено 4 з 14-ти раніше ідентифікованих районів з незначним підвищенням вмісту важких металів у молюсках даного виду.

Критерій перевищення верхнього фонового рівня, розрахований за методом  $\bar{X} \pm 2S_x$ , показав аномальне перевищення вмісту важких металів у тканинах *A.anatina* для 20 з 22 виявлених забруднених районів за верхнім рівнем статистичної значимості  $p < 0,01$  (табл. 5.9).

Методом  $X_{\log} \pm 2S_{\log}$  було виявлено тільки 7 з 22-х забруднених важкими металами районів. Найбільшу ефективність продемонстрував метод розрахунку фонових рівнів як величин абсолютного відхилення медіани  $Me_x \pm 2MAD$ , яким було ідентифіковано всі райони, в яких спостерігали як “значні” так і “незначні” аномалії вмісту важких металів у тканинах анодонт. Однак, слід зазначити, що даний метод виявив хибні аномалії для вмісту Fe (станції №4 та №10), Zn (станції №6, №17 та №24), Pb (станція №18). В цих районах спостерігали дещо підвищений вміст цих елементів у тканинах *A.anatina*, проте

його відмінності від інших досліджених районів були статистично не значимі. Таке явище можна пояснити тим, що *U*-тест Мана-Уїтні враховує внесок кожного члена вибірки, тоді як метод абсолютного відхилення медіани оперує середніми вибірковими показниками, що знижує точність цього методу (як і всіх, які обчислюють середні вибіркові величини).

Таблиця 5.9

**Порівняння середніх концентрацій металів у м'яких тканинах  
*A.anatina* з р.Дніпро з величинами верхнього фонового рівня за допомогою  
коефіцієнта концентрації  $K_c$**

№ точки	Cu			Co			Ni			Cd			Mn			Zn			Cr			Pb		
	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$	$X_i/(X+2S_x)$	$X_{ilog}/(X_{mlog}+2S_{log})$	$M_{ei}/(Me_x+2MAD)$
1	0,6	0,6	0,7	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	0,7	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,3	0,6	0,4	0,3	0,5	-	-	-
3	0,7	0,7	0,8	0,7	0,5	0,8	0,3	0,3	0,5	0,4	0,2	0,3	0,7	0,5	<u>1,0</u>	0,5	0,4	0,8	0,6	0,5	0,9	-	-	-
4	0,7	0,7	0,8	0,5	0,4	0,6	0,3	0,3	0,5	0,3	0,1	0,2	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,6	0,6	0,5	0,8	-	-	-
5	0,7	0,7	0,8	0,5	0,4	0,6	0,3	0,3	0,5	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,4	0,7	-	-	-
6	0,9	0,9	<u>1,1</u>	0,7	0,5	0,8	0,5	0,4	0,7	0,6	0,2	0,4	0,6	0,4	0,8	0,7	0,6	<u>1,1</u>	0,6	0,5	0,9	0,4	0,2	0,6
7	<u>4,0</u>	<u>3,9</u>	<u>4,6</u>	<u>1,0</u>	0,7	<u>1,1</u>	<u>1,0</u>	0,8	<u>1,4</u>	<u>1,1</u>	0,5	0,8	0,6	0,4	0,8	0,7	0,6	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>	0,9	<u>1,7</u>	<u>1,1</u>	0,5	<u>1,7</u>
8	<u>2,6</u>	<u>2,6</u>	<u>3,0</u>	0,9	0,6	<u>1,0</u>	<u>1,0</u>	0,9	<u>1,5</u>	<u>3,7</u>	<u>1,6</u>	<u>2,6</u>	<u>1,0</u>	0,7	<u>1,3</u>	0,8	0,7	<u>1,4</u>	0,6	0,5	0,9	<u>1,2</u>	0,5	<u>1,9</u>
9	0,7	0,7	0,9	0,6	0,5	0,7	0,4	0,4	0,6	0,5	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,6	0,8	0,6	<u>1,2</u>	0,8	0,3	<u>1,2</u>
10	0,7	0,7	0,8	0,5	0,4	0,6	0,4	0,3	0,6	0,6	0,3	0,4	0,5	0,4	0,7	0,5	0,4	0,9	0,6	0,4	0,8	0,4	0,2	0,6
11	0,7	0,7	0,8	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1	0,2	0,6	0,3	0,9
13	0,7	0,7	0,8	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,6	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,5
14	0,7	0,6	0,8	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,5	0,4	0,7	0,3	0,3	0,5	0,2	0,1	0,3	0,3	0,1	0,5
15	0,6	0,6	0,7	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5	0,5	0,2	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,5
16	0,7	0,7	0,8	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,6
17	0,8	0,8	0,9	0,5	0,4	0,6	0,7	0,6	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	0,5	0,8	<u>1,3</u>	<u>1,0</u>	<u>1,7</u>	0,6	0,5	<u>1,0</u>	0,9	0,7	<u>1,3</u>	0,2	0,1	0,4
18	0,8	0,8	0,9	0,4	0,3	0,4	0,6	0,5	0,8	0,5	0,2	0,3	0,9	0,7	<u>1,2</u>	<u>1,2</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>	0,6	0,5	0,9	0,7	0,3	<u>1,1</u>
19	0,6	0,6	0,7	0,4	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,5	0,2	0,4	0,6	0,5	0,9	0,9	0,8	<u>1,6</u>	0,4	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2
20	0,8	0,8	0,9	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,6	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,6	0,5	<u>1,0</u>	0,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,5
22	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,7	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,6
23	0,7	0,7	0,8	0,5	0,4	0,6	<u>1,0</u>	0,8	<u>1,4</u>	0,6	0,3	0,5	0,5	0,4	0,7	0,4	0,3	0,6	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,5
24	<u>1,3</u>	<u>1,3</u>	<u>1,5</u>	0,6	0,4	0,7	<u>1,1</u>	0,9	<u>1,6</u>	0,6	0,3	0,5	0,7	0,5	0,9	0,6	0,6	<u>1,1</u>	0,2	0,2	0,3	<u>2,5</u>	<u>1,1</u>	<u>3,8</u>
25	0,7	0,7	0,8	<u>1,0</u>	0,7	<u>1,2</u>	0,6	0,5	0,8	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5	0,2	0,8
26	0,9	0,9	<u>1,1</u>	0,6	0,5	0,7	0,4	0,3	0,6	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,7	0,2	0,1	0,2	-	-	-

Таким чином, розрахунок ефективності використання різних методів обчислення фонових рівнів при визначенні районів з аномально підвищеним вмістом важких металів у тканинах молюсків показав, що найменша ефективність характерна для методу розрахунку коливань геометричного середнього  $X_{\log} \pm 2S_{\log}$ , що становила 20 % при визначенні районів зі “значними” аномаліями. Ефективність визначення районів з “незначними” аномаліями дорівнювала нулю. Ефективність визначення значно забруднених районів за вмістом важких металів у тканинах молюсків за допомогою розрахунку стандартного відхилення арифметичного середнього складала 68 %, районів з незначним забрудненням – 7 %. Найвищою чутливістю характеризувався метод розрахунку абсолютного відхилення медіани концентрації важких металів у тканинах молюсків  $Me_x \pm 2MAD$ , за допомогою якого було виявлено 61 з 65-ти районів зі значним підвищенням вмісту важких металів у молюсках (ефективність 94 %), та 19 з 44-х районів з незначним підвищенням вмісту металів у молюсках (ефективність 43 %).

Порівняння трьох розглянутих критеріїв оцінки фонових рівнів показало, що методи, які ґрунтуються на обчисленні величини двократного стандартного відхилення середніх та логтрансформованих значень концентрації, є недостатньо чутливими для виявлення забруднених ділянок русла річки за допомогою молюсків-біомоніторів. Як було показано іншими дослідженнями [276, 311], наведені критерії не можуть успішно використовуватися при моніторингу поліметалічного забруднення ґрунту, лишайників та мохів. Найбільш адекватний діапазон фонового вмісту важких металів в їх тканинах було отримано за допомогою розрахунку абсолютного відхилення медіани  $Me_x \pm 2MAD$ .

## **5.2. Фізіолого-біохімічне обґрунтування фонового вмісту важких металів молюсками-аккумуляторами**

Розраховані фонові рівні акумуляції важких металів обраними видами молюсків-біомоніторів потребують фізіолого-біохімічного обґрунтування у

зв'язку з тим, що зміни хімічного складу тканин молюсків можуть відобразити не лише забруднення навколишнього середовища, а й бути результатом перебігу нормальних фізіолого-біохімічних процесів в організмі гідробіонтів [306]. Як було показано нами раніше, репродуктивний статус молюсків, їх розмірно-вікові особливості значною мірою впливають на вміст Cr, Mn, Co. Також відомо, що локальні геохімічні умови середовища впливають на процеси накопичення важких металів морськими молюсками. Визначальними параметрами є динаміка вмісту  $O_2$ , рівень рН, та збагачення донних відкладів органічними речовинами [163, 223].

### 5.2.1. Параметри виведення важких металів з організму молюсків *L.stagnalis* як показники забруднення водних екосистем

Накопичення хімічного елементу організмом молюсків можна відобразити рівнянням (за [194] зі змінами):

$$\frac{d\Delta C}{dt} = k_u C_w + AE \cdot IR \cdot C_f - k_e \Delta C, \quad (5.1)$$

де  $\frac{d\Delta C}{dt}$  – зміни концентрації металу в часі (мг/кг/доба);  $(k_u C_w)$  – інтенсивність надходження металу з водного середовища (мг/доба);  $k_u$  – коефіцієнт інтенсивності накопичення металу (мг/доба);  $C_w$  – концентрація металу у водному середовищі (мг/л);  $AE \cdot IR \cdot C_f$  – інтенсивність надходження металу з їжі (мг/доба);  $AE$  – ефективність поглинання їжі (мг металу/ кг отриманої їжі);  $IR$  – інтенсивність харчування (мг їжі/кг живої ваги організму);  $C_f$  – концентрація металу в їжі (мг/кг);  $k_e \Delta C$  – інтенсивність виведення металу (мг/доба);  $k_e$  – коефіцієнт інтенсивності виведення (мг/доба);

Збільшення концентрації металу у довкіллі призведе до інтенсифікації процесів його накопичення в організмі (за умови незмінності величини коефіцієнту  $k_u$ ). При врівноваженні процесів виведення над процесами накопичення  $(k_u C_w + AE \cdot IR \cdot C_f) = k_e \Delta C$  буде спостерігатися сталість хімічного складу окремих тканин та організму в цілому. Проте, відомо, що молюски

характеризуються відсутністю досконалих механізмів регуляції свого хімічного складу (Rainbow, 1990). За умови переважання процесів акумуляції над процесами виведення  $(k_u C_w + AE \cdot IR \cdot C_f) > k_e \Delta C$  буде спостерігатися зростання вмісту металу в організмі молюсків. Таке підвищення вмісту буде тривати то моменту врівноваження процесів акумуляції/виведення на новому енергетично збалансованому рівні, або до настання зриву компенсаторно-приспосувальних механізмів організму, прояву токсичних ефектів та загибелі організму.

Якщо уявити, що організм-монітор знаходиться у збалансованому стані зі своїм середовищем існування, то спостерігається динамічна рівновага хімічного складу його тканин з хімічним складом середовища. Таким чином, підвищений вміст важких металів в організмі молюсків порівняно з фоновими умовами, буде свідчити про підвищений вміст металів у довкіллі. При зниженні вмісту важких металів у середовищі за умови константності процесів виведення ( $k_e = const$ ) буде спостерігатися зниження вмісту металів в організмі через переважання процесів виведення над процесами їх подальшого надходження. Як результат зниження вмісту металів буде тривати до моменту настання нового стану енергетичної рівноваги, коли кількість металу, що надійшла до організму, буде компенсуватися виведенням його з організму. Якщо припустити, що концентрація металу у навколишньому середовищі буде близькою до нуля, то теоретично вміст металу в організмі молюсків буде також прямувати до нуля. Проте, в залежності від біохімічної ролі елемента в організмі молюска можна теоретично передбачити наступні напрямки розвитку процесів:

- якщо метал є токсичним, роль якого в організмі остаточно не з'ясована, то теоретично його вміст буде знижуватися до досягнення рівня, близького до повної відсутності металу.

- якщо метал відноситься до есенціальних, без яких існування організму не можливе, то у такому випадку буде спостерігатися ознаки дефіциту металу, що може призвести до загибелі організму. Проте, на практиці, значні втрати металу викликають гальмування обмінних процесів, що зумовлює

зниження інтенсивності процесів його виведення і, таким чином, забезпечують стабілізацію його концентрації в організмі.

В реальних умовах при повній відсутності металів (як есенціальних, так і токсичних) в оточуючому середовищі, досягти нульового рівня їх вмісту в організмі молюсків неможливо через наявність складної системи депонування хімічних елементів. Важкі метали накопичуються у внутрішньоклітинних гранул [352], зв'язуються у комплекси як зі специфічними білками [320], так і неспецифічними органічними молекулами [214]. Крім того, як депо важких металів може виступати матеріал черепашки молюсків, гіпостракум якої здатний резорбуватися при несприятливих умовах [349]. В результаті за умов відсутності металу у навколишньому середовищі, в організмі молюска буде спостерігатися зниження вмісту цього хімічного елементу до певної нижньої граничної величини. Така концентрація металу в організмі молюсків буде відображати граничний фізіологічний рівень, за якого нормальне існування організму ще можливе.

Відомі механізми адаптації молюсків до умов підвищеного вмісту важких металів, до яких можна віднести вже зазначені процеси синтезу металлотіонеїн-подібних білків [297], зміни транспортних властивостей мембран [248], депонування металів у внутрішньоклітинних гранулах [354], перерозподіл між органами [148]. Проте, механізмів пристосування молюсків до явища дефіциту металів у навколишньому середовищі на даний час не виявлено.

Таким чином, незважаючи на вихідні рівні накопичення металу в організмі, за умов створення стану дефіциту молюски будуть втрачати метал до моменту стабілізації його вмісту на певному рівні. Такий рівень ми будемо вважати мінімальною фізіологічною концентрацією металу, яка відображає видові особливості молюсків і не залежить від хімічного складу середовища їх існування. Метою даного розділу було експериментальне підтвердження раніше встановлених граничних фонових рівнів накопичення важких металів шляхом визначення параметрів нормалізації їх вмісту при переміщенні

молюсків до модельного середовища зі встановленими фізико-хімічними властивостями.

Для проведення експерименту було обрано червононогих молюсків *L.stagnalis*, які характеризуються невеликим розмірами, добре переносять значну щільність посадки в експерименті, проявляють стійкість до транспортування й акліматизації до лабораторних умов. Було використано молюсків з трьох ставів, які розташовані в різних районах України. Молюски з обраних водойм характеризувалися значними відмінностями за вмістом Cd, Cr, Cu (див. розділ. 5.3.).

Вибірка 1 – с. Жукотин (Івано-Франківська обл.), найбільший вміст (Cd –  $1,2 \pm 0,3$ ; Cr –  $15,2 \pm 0,1$ ; Cu –  $58,3 \pm 6,3$  мг/кг);

Вибірка 2 – м. Чернігів, середній вміст (Cd –  $0,9 \pm 0,2$ ; Cr –  $5,6 \pm 1,4$ ; Cu –  $34,1 \pm 6,9$  мг/кг);

Вибірка 3 – с. Решетилівка (Полтавська обл.), низький вміст (Cd –  $0,6 \pm 0,1$ ; Cr –  $3,1 \pm 0,2$ ; Cu –  $9,3 \pm 2,1$  мг/кг).

Вода в досліджених ставах характеризувалася наступним хімічним складом: 1) с. Жукотин (Івано-Франківська обл.) Cd –  $1,62 \pm 0,58$ ; Cr –  $5,8 \pm 1,1$ ; Cu –  $38,0 \pm 5,8$  мкг/кг;

2) м. Чернігів, Cd –  $0,29 \pm 0,11$ ; Cr –  $4,9 \pm 1,3$ ; Cu –  $8,1 \pm 2,1$  мкг/кг;

3) с. Решетилівка (Полтавська обл.), Cd –  $0,20 \pm 0,08$ ; Cr –  $2,5 \pm 1,1$ ; Cu –  $7,9 \pm 3,3$  мкг/кг.

З кожного ставу було відібрано по 60-70 екземплярів ставковиків стандартного розміру: висотою черепашки  $40,1 \pm 1,2$  мм, масою  $3,4 \pm 0,8$  г. Молюсків живими зберігали у вологих бавовняних мішках і протягом доби доставляли до лабораторії. Ставковиків по 20 екземплярів розміщували у 12 пластикових акваріумах, об'ємом 10 л (по три акваріуми на одну вибірку). Для перешкодження контакту молюсків з осадом, дно акваріуму було відгороджено полімерною сітчастою стінкою з отворами  $5 \times 5$  мм. Як модельне середовище використовували штучну прісну воду наступного складу  $0,5$  мМ/л NaCl;  $0,1$  мМ/л KCl;  $0,4$  мМ/л CaCl;  $0,3$  мМ/л NaHCO<sub>3</sub> [326]. Воду в акваріумах

замінювали перші 5 діб щодоби, наступні 30 діб – кожні 2 доби, починаючи з 35-ї по 72-гу добу (кінець експерименту) – кожні 4-5 діб. З метою підтримання сталого складу експериментального середовища молюсків протягом експерименту не годували. За період експерименту смертність молюсків склала 8 %, що не перевищує контрольних показників (7-10 %) [260]. З кожного акваріуму через 1, 2, 5, 10, 13, 22, 35, 45, 52, 60, 73 доби вилучали по одному екземпляру для подальшого визначення вмісту важких металів у м'яких тканинах.

Часову динаміку вмісту важких металів апроксимували за допомогою кінетичного рівняння виду:

$$C = aT^b, \quad (5.2)$$

де  $C$  – концентрація металу, мг/кг;  $T$  – час, доба;  $a$  та  $b$  – коефіцієнти. З рівняння (6.2) розраховували період напіввиведення металу  $T_{1/2}$  для концентрації напіввиведення, величину якої знаходили з рівняння:

$$C_{1/2} = C_{\max} - \frac{C_{\max} - C_{\min}}{2}, \quad (5.3)$$

де  $C_{1/2}$  – концентрація напіввиведення,  $C_{\max}$  – максимальна концентрація,  $C_{\min}$  – мінімальна концентрація.

Порівняння концентрації важких металів у молюсках з раніше встановленими фоновими рівнями для *L. stagnalis* з водойм України (див табл. 5.22) показало, що у вибірці 1 на початку експерименту вміст Cr перевищував граничний фоновий рівень (5,4 мг/кг) у 2,8 разів; вміст Cu перевищував граничний фоновий рівень (24,5 мг/кг) у 2,4 рази; вміст Cd перевищував граничний фоновий рівень (0,89 мг/кг) у 1,3 рази (табл. 6.1). Молюски з вибірки 2 характеризувалися близькими до граничного фонового рівня вмісту зазначених металів. Вибірка 3 включала ставковиків, рівні накопичення металів в яких були у 1,5–2,7 разів нижчими граничного фонового рівня.

Таблиця 6.10

**Основні динамічні параметри виведення важких металів з організму  
молюсків *L. stagnalis***

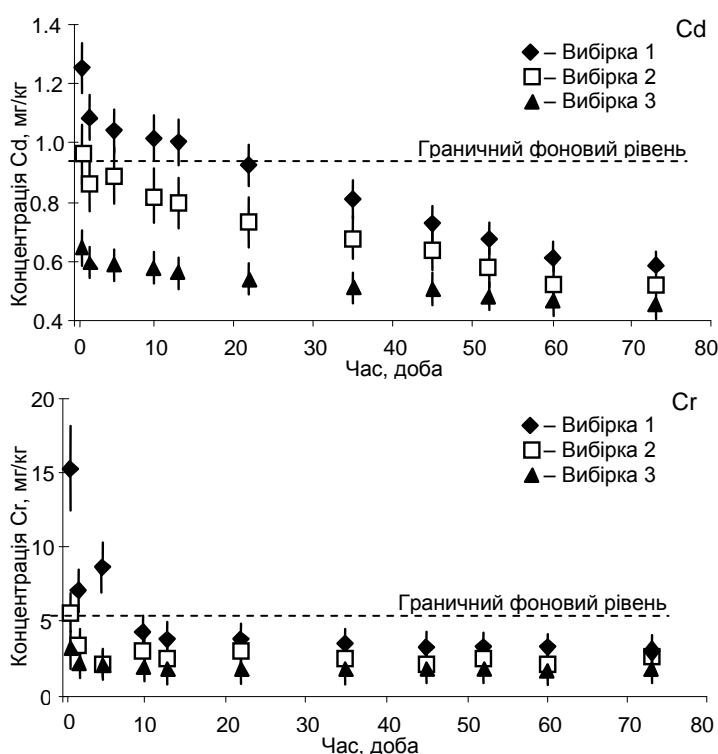
Вибірка	Cd				Cr				Cu			
	$C_{max}$ МГ/КГ	$C_{min}$ МГ/КГ	$C_{1/2}$ МГ/КГ	$T_{1/2}$ діб	$C_{max}$ МГ/КГ	$C_{min}$ МГ/КГ	$C_{1/2}$ МГ/КГ	$T_{1/2}$ діб	$C_{max}$ МГ/КГ	$C_{min}$ МГ/КГ	$C_{1/2}$ МГ/КГ	$T_{1/2}$ діб
1	1,20±0,22	0,55±0,18	0,82	12,8	15,2±3,3	3,0±0,5	9,1	1,9	58,0±32,2	33,7±19,8	9,3	5,7
2	0,91±0,31	0,47±	0,69	11,2	5,6±1,2	2,6±0,8	3,8	1,2	33,5±12,8	22,1±9,9	12,6	6,0
3	0,60±0,19	0,40±	0,50	11,8	3,1±0,8	1,7±0,3	2,4	1,5	9,2±2,9	8,0±3,2	6,7	6,1

- Примітки: 1)  $C_{max}$  – максимальна (початкова) концентрація;  
 2)  $C_{min}$  – мінімальна (кінцева) концентрація;  
 3)  $C_{1/2}$  – концентрація напіввиведення;  
 4)  $T_{1/2}$  – період напіввиведення металу.

Аналіз динаміки втрат металів організмом молюсків у модельному середовищі показав, що протягом першої доби відбувається значне зниження концентрації всіх досліджених хімічних елементів. Проте, величина зниження за першу добу була специфічною для кожного з розглянутих металів. В результаті, за перші 24 години експерименту було виведено 9-14 % від загальної кількості Cd, 26-54 % – Cr, 14-18 % – Cu. Найповільніше відбувалося виведення Cd, концентрація якого за 73 дні експерименту знизилася у 1,5-2,2 рази, а період  $T_{1/2}$  складав 11,2-12,8 діб. Концентрації Cr та Cu за весь період виведення знизилася у 1,5-6,2 рази в залежності від величини початкового вмісту металу в тканинах молюсків. Проте динамічні показники інтенсивності виведення зазначених металів значно відрізнялися. Так період напіввиведення для Cu становив 5-7 діб, у той час як зниження концентрації Cr на 50 % відбувалося вже протягом перших двох діб.

Порівняння кривих виведення металів з організму молюсків вказує на подібність процесів виділення трьох проаналізованих хімічних елементів (рис. 5.1). Всі криві зниження концентрації металів характеризуються наявністю двох періодів – першого короткого початкового періоду, під час якого відбуваються швидкі втрати організмом молюска накопиченого металу. У другій фазі, яка триває значно довше, спостерігається повільне зниження вмісту металу до

моменту досягнення практично стабільного рівня. Можна припустити, що такий рівень відображує фізіологічну норму вмісту металу в організмі. Таким чином, виведення зазначених металів відбувається за двофазною моделлю, запропонованою [194]. Але тривалість цих фаз та відносне їх значення у процесах виведення досліджених металів значно відрізняється. Так фаза швидкого виведення для Cd становила всього 2 доби, за які було втрачено всього 9-14 % загальної кількості металу. При виведенні Cr перша фаза виведення тривала 2-5 днів, але за цей час було виведено 30-62 % акумульованого Cr. Найбільш протяжна перша фаза була характерна для виведення Cu, тривалість якої складала 13-22 доби, протягом яких було втрачено 48-67 % загальної кількості акумульованого металу.



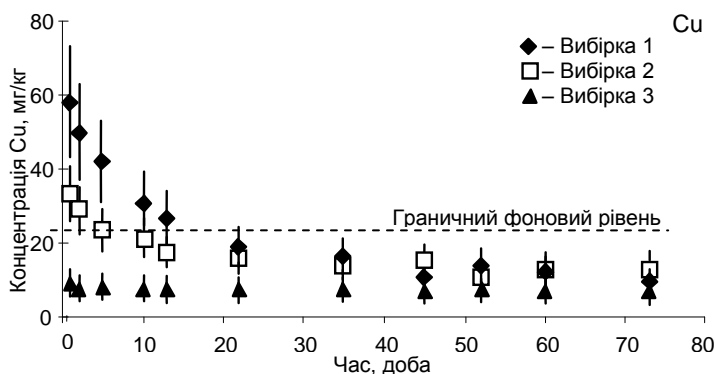


Рис. 5.1. Динаміка виведення важких металів з організму *L. stagnalis* в умовах експерименту ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3$ )

Описані часові залежності рівнів концентрації важких металів в м'яких тканинах молюсків розкривають процеси їх накопичення з навколишнього середовища, роль цих хімічних елементів в організмі та механізми їх виведення. Наявність двох фаз виведення свідчить про присутність в організмі молюсків двох незалежних систем проникнення та накопичення важких металів. Відомо, що важкі метали проникають до організму молюсків двома основними шляхами: 1) через слизові оболонки травної системи під час перетравлення їжі та засвоєння її продуктів; 2) через поверхневі покриви частин тіла, що контактують із зовнішнім середовищем. Тривалий час домінуючим процесом проникнення металів до організму гідробіонтів вважали адсорбцію через покриви зовнішніх органів [239]. Саме тому, рівні накопичення важких металів в молюсках часто пов'язували із забрудненням водного середовища. Проте, численними дослідженнями було доведено важливу роль травної системи у надходженні важких металів до організму молюсків. Особливо важливою така акумуляція є для аніонних форм металів [194]. В результаті ефективність накопичення металів з їжі може складати 10-93 %.

Під час першої фази відбувається швидке вивільнення металів, які були асоційовані з їжею у травній грудці або адсорбовані на стінках кишечника та каналах травної залози. Під час другої фази спостерігається виведення внутрішньоклітинної фракції металів, які зв'язані з компонентами цитозолу [239]. Важливими органометалічними сполуками всередині клітини є

низькомолекулярні білки металотіонеїни [260] та металвмісні гранули [201]. Процес виведення металів за межі клітини вимагає енергетичних витрат та значного часу. Початок повільної фази виведення співпадає з різким зменшенням маси тіла та витратами запасів глікогену [239]. В нашому дослідженні істотне зменшення (на 12-32 %) маси тіла (у перерахунку на масу сухої речовини) ставковиків спостерігали з 13 по 45 день утримання в акваріумах за умов голодування.

Ефективність асиміляції Cd з їжі становить 11-34 % [195]. В результаті частка цього металу, яка пов'язана з травною системою, є незначною. Одночасно Cd інтенсивно акумулюється із зовнішнього середовища покривами молюсків [195] та міцно зв'язується з тканинами [291]. Як результат, в нашому експерименті при виведенні металу з організму ставковика відбувається незначна втрата Cd в результаті процесів очищення кишечника під час першої швидкої фази. Друга повільна фаза має значну тривалість. Порівняно з іншими металами, Cd характеризується найбільшим періодом напіввиведення. За умов попереднього мешкання *L.stagnalis* в середовищі з високим вмістом Cd, спостерігали різке зниження концентрації металу протягом перших 3-х діб, однак за наступні 30 днів концентрація знижувалася лише на 40 % [298]. В експериментальних умовах для *D.polymorpha*  $T_{1/2}$  становив 60-65 діб [318]. У природних умовах для *C.gigas*  $T_{1/2}$  дорівнював 40 діб [291]. В результаті, після 72 діб нашого експерименту молюски, які на початковому етапі мали значні відмінності за вмістом цього металу, не досягли однакового стабільного рівня і характеризувалися статистично значимими відмінностями за вмістом Cd.

Ефективність накопичення Cr з їжею досягає 86-93 % за умов переважання в ній бактеріальних клітин [198]. При цьому ефективність засвоєння металу з їжі не перевищує 19 %. Одночасно ефективність поглинання Cr з водного середовища складає лише 0,3-0,5 % [318]. Такий міцний зв'язок цього хімічного елемента з їжею пов'язаний з тим, що понад 98 % Cr знаходиться у складі оболонки рослинних клітин, які не руйнуються в травній системі молюсків [357]. Однак, в бактеріальних клітинах цей елемент

знаходиться у більш легкозасвоюваній формі. Таким чином, основна частка цього хімічного елемента припадає на вміст травної системи і не є власне асимільованою організмом. Як результат, спостерігається швидка втрата Cr в результаті процесів очищення кишечника. Час першої появи Cr при експериментальному загомі *L.stagnalis* склав 5 годин, а через 1 добу відбувалося виведення з організму 90 % металу [195]. В умовах нашого дослідження при максимальній початковій концентрації металу в тканинах, ставковики протягом перших 5 діб втрачали до 62 % загального вмісту Cr.

Мідь є важливим есенціальним металом для червононогих молюсків у зв'язку з тим, що вони містять Cu-вмісні дихальні пігменти. Тому молюски інтенсивно поглинають цей елемент з води. Крім того, ставковики можуть отримувати значну кількість металу в результаті споживання донних відкладів, збагачених Cu [228]. Як наслідок, молюски можуть отримувати до 64 % загальної кількості Cu з їжі і лише 36 % з водного розчину [194]. Таким чином, можна спостерігати паралельні незалежні шляхи надходження цього важливого металу до організму молюсків. Також процеси виведення даного металу характеризуються різними динамічними параметрами. Так, період напіввиведення Cu з кишечника для *S.fluminea* становив 1,6 доби, а з м'яких тканин – 158 діб. В результаті протягом перших 5-ти діб спостерігали втрати до 35 % загальної кількості металу [194]. В нашому експерименті період напіввиведення Cu становив близько 6 діб.

**Висновок.** Інтенсивність процесів виведення важких металів з організму молюсків *L.stagnalis* з різних водойм України залежить від початкової концентрації металу в організмі. Чим більшим є вміст металу в м'яких тканинах, тим інтенсивніше відбуваються його втрати. В результаті процесів виведення відбувається очищення організму молюсків від надлишкової кількості металів та зниження їх концентрації до відповідних стабільних рівнів. Концентрація есенціальних металів Cr та Cu в молюсках з окремих вибірок статистично не відрізнялася починаючи з 22-35 доби, що свідчить про досягнення певної фізіолого-біохімічної норми вмісту металів. Концентрація

неесенціального Cd продовжувала монотонно знижуватися до завершення експерименту (72 доби). Такий факт можна пояснити тим, що вміст неесенціальних елементів в організмі тварин не має мінімальної фізіологічної межі [306]. В результаті такої очистки, концентрація досліджених металів в молюсках з водоєм, де спостерігали підвищений вміст металів, знизилася до величин, які відповідають раніше розрахованим фоновим діапазонам (див. розд. 5.2). В молюсках з початковими фоновими рівнями утримання в умовах практичної відсутності важких металів у навколишньому середовищі їх вміст істотно не змінився. Таким чином, зниження вмісту металів у процесі виведення є підтвердженням фізіолого-біохімічної обґрунтованості встановлених фонових рівнів, а динамічні параметри виведення досліджених важких металів з організму молюсків, які мешкали в умовах перевищення граничних фонових рівнів, можна вважати підтвердженням наявності надлишкового вмісту важких металів у тканинах молюсків.

### **5.2.2. Вміст металотіонеїнів як біохімічний критерій фонових рівнів вмісту важких металів у тканинах молюсків-біомоніторів**

Металотіонеїни (МТ) – група білків, які виконують функцію зв'язування важких *d*-металів у цитоплазмі клітин. Ефективність зв'язку з цистеїновими групами збільшується в ряду металів  $Zn < Cd < Cu < Ag < Hg$  [236]. Синтез МТ в клітині індукується підвищенням рівня вмісту металів в середовищі існування гідробіонтів. Відомо, що рівень вмісту МТ в організмі молюсків є пропорційним величині концентрації деяких металів у навколишньому середовищі. Завдяки цьому рівень МТ висувають на роль неспецифічного маркера забруднення середовища важкими металами [193, 236]. Таким чином, порівняння вмісту МТ в тканинах молюсків з концентрацією важких металів, накопичених в їх організмі, дає змогу встановити такі рівні, які зумовлюють інтенсифікацію синтезу МТ. Підвищення вмісту МТ буде свідчити про

знаходження молюсків в умовах екологічного стресу. У зв'язку з тим, що МТ проявляють найбільшу афінність до Cd, Cu та Zn було виконано визначення саме цих металів.

Як було показано у попередніх розділах, вміст важких металів в молюсках можна використовувати для кількісного визначення ступеню забруднення водних екосистем шляхом порівняння з розрахованими фоновими рівнями, характерними для молюсків з незабруднених водойм. Однак, статистичний метод встановлення граничних фонових рівнів вмісту важких металів у тканинах молюсків не дозволяє оцінити біологічне значення таких рівнів концентрації металів. Такі фонові рівні потребують фізіолого-біохімічного обґрунтування у зв'язку з тим, що підвищення вмісту металів в організмі може спостерігатися в результаті різноманітних процесів, безпосередньо не пов'язаних із забрудненням [306].

Як модельний вид-монітор було використано ставковика звичайного *L.stagnalis*, який виявив виняткові властивості щодо накопичення важких металів Cd, Cu, Cr, Mn та Fe (див. розділ 3.1). Серед зазначених металів найбільшою технофільністю характеризуються метали Cd, Cu та Cr, підвищений вміст яких в окремих компонентах екосистем свідчить про антропогенне забруднення [121]. На території України було встановлено низку водойм, в яких молюски характеризуються підвищеним вмістом важких металів, що різною мірою перевищує розраховані фонові рівні. Проте, в деяких випадках підвищений вміст важких металів може свідчити про геохімічні особливості району розташування водойми, що є цілком природним явищем. Крім того, відомі випадки наявності у популяціях гідробіонтів особин, вміст важких металів в яких значно відрізняється від середнього характерного рівня [97]. Найчастіше відмічено присутність молюсків з екстремально високими рівнями накопичення металів [180, 257]. У зв'язку з тим, що вміст МТ в

організмі молюсків відображає не лише абсолютні величини рівнів накопичення важких металів, але й залежить від ступеню впливу екстремальних стресових умов середовища, їх вміст можна використовувати як неспецифічний маркер якості середовища мешкання молюсків [90, 252, 264].

Для дослідження було обрано 24 водойми з 13 областей України, які розташовані в різних фізико-географічних зонах (табл. 5.12). З кожної водойми відбирали по 10 особин *L.stagnalis* стандартного розміру: висотою черепашки  $42,1 \pm 2,2$  мм, масою  $3,8 \pm 1,1$  г. Живих молюсків доставляли до лабораторії протягом 2-х діб у вологих бавовняних мішечках, які зберігали при температурі  $5-8^{\circ}\text{C}$ . Для визначення вмісту важких металів використовували 6 екземплярів, м'які тканини яких відокремлювали від черепашки та зберігали при  $-15^{\circ}\text{C}$ . У 4-х особин відокремлювали травну залозу (гепатопанкреас) та використовували для визначення вмісту МТ.

Вміст МТ у травній залозі *L.stagnalis* коливався в межах від  $0,07 \pm 0,01$  мкг/г (Дніпропетровська обл., Апостоловський р-н) до  $1,90 \pm 0,08$  мкг/г (Івано-Франківська обл., Коломиївський р-н). Молюски з п'яти водойм характеризувалися достовірно високим вмістом МТ, який знаходився в межах  $0,95-1,90$  мкг/г. Три такі водойми були розташовані на заході України (Івано-Франківська та Тернопільська обл.), одна в Миколаївській обл., та одна – на Київщині.

Таблиця 5.12

**Вміст металотіонеїнів та важких металів у тканинах *L. stagnalis* з різних водойм України ( $\bar{X} \pm tS_{\bar{X}}$ , n = 4-6)**

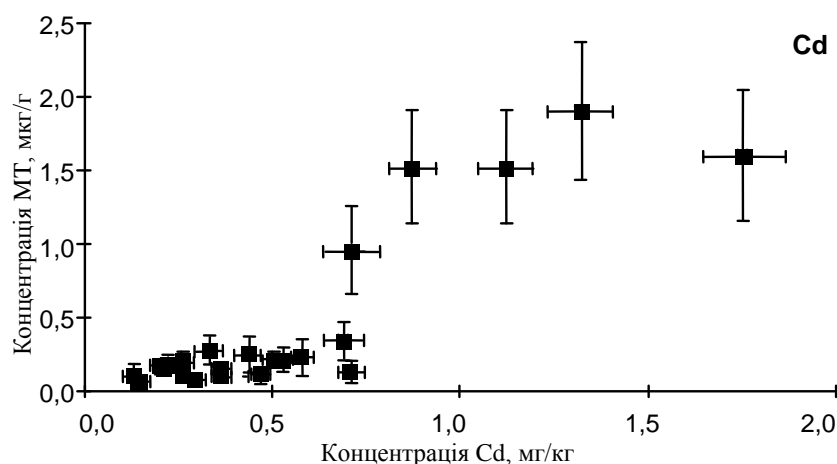
№	Географічні координати		Область	Концентрація МТ мкг/г	Концентрація металів, мг/кг		
	N <sup>0</sup>	E <sup>0</sup>			Cd	Zn	Cu
1	49,7294	28,67448	Вінницька	$0,11 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$69 \pm 12$	$7 \pm 2$
2	47,73112	33,87932	Дніпропетровська	$0,07 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	$66 \pm 8$	$17 \pm 5$
3	48,18721	34,47007	Дніпропетровська	$0,12 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,02$	$78 \pm 19$	$15 \pm 3$

4	48,35441	33,86517	Дніпропетровська	0,13±0,01	0,71±0,02	81±21	12±4
5	48,75369	33,98318	Дніпропетровська	0,22±0,03	0,50±0,01	77±18	11±2
6	48,92187	34,91597	Дніпропетровська	0,17±0,02	0,20±0,02	89±21	8±3
7	48,15055	23,03286	Закарпатська	0,24±0,05	0,58±0,02	81±28	45±15
8	48,67764	25,06404	Івано-Франківська	1,90±0,56	1,32±0,08	78±30	52±22
9	48,97735	23,98433	Івано-Франківська	1,60±0,23	1,75±0,12	71±14	40±12
10	50,26908	30,92493	Київська	1,52±0,02	0,87±0,02	68±13	13±3
11	47,82605	32,15762	Кіровоградська	0,22±0,03	0,53±0,01	73±5	17±4
12	47,91493	33,21199	Кіровоградська	0,12±0,01	0,47±0,01	65±22	21±6
13	48,33448	33,25915	Кіровоградська	0,25±0,01	0,44±0,02	68±18	12±3
14	48,77752	32,70738	Кіровоградська	0,17±0,01	0,21±0,01	64±14	10±1
15	49,49505	23,1253	Львівська	0,11±0,01	0,36±0,02	62±17	10±3
16	49,80989	23,18403	Львівська	0,35±0,02	0,69±0,03	78±25	21±2
17	47,7044	32,36983	Миколаївська	1,52±0,55	1,12±0,05	80±31	23±11
18	50,19291	25,39627	Рівненська	0,17±0,01	0,21±0,01	81±24	24±8
19	51,57819	33,42053	Сумська	0,21±0,01	0,26±0,01	64±19	16±3
20	49,45502	25,21202	Тернопільська	0,95±0,14	0,71±0,01	85±20	26±8
21	49,97166	26,40611	Хмельницька	0,27±0,01	0,33±0,01	56±12	15±5
22	49,03884	32,66387	Черкаська	0,18±0,01	0,22±0,02	72±19	10±3
23	49,80293	31,53182	Черкаська	0,16±0,01	0,36±0,02	64±24	7±1
24	51,16767	32,00815	Чернігівська	0,09±0,01	0,29±0,03	51±17	8±3
Cv, %				126	76	13	65

В інших 19-ти районах концентрація МТ в ставковиках була значно меншою ( $p < 0,05$ ) і знаходилася у діапазоні 0,07-0,35 мкг/г. Таким чином, відмінності між мінімальним та максимальним показником вмісту МТ становили понад 28 разів, а коефіцієнт варіації (Cv) досягав 126 %. Причому найбільші внутрішньовибіркові коливання концентрації МТ були характерні для молюсків з найбільшим вмістом даних білків.

Серед важких металів найбільші коливання вмісту у м'яких тканинах були характерні для Cd, концентрацію якого реєстрували в межах 0,13-1,75 мг/кг, Cv – 126 %. Найменша мінливість була властива для концентрації Zn, вміст якого знаходився у межах 51-89 мг/кг, Cv – 13 %. Значні розбіжності вмісту різних металів пов'язані зі здатністю молюсків регулювати обмін таких есенціальних металів як Zn та Cu. У той же час ці гідробіонти не можуть активно впливати на процеси накопичення/виведення неесенціальних елементів, таких як Cd [228].

Порівняння вмісту МТ у травній залозі та рівнів накопичення важких металів у м'яких тканинах *L.stagnalis* виявило тісний зв'язок з концентрацією Cd,  $r_p = 0,88$  (рис. 5.2). Слід враховувати, що травна залоза черевоногих молюсків виступає основним депо Cd в організмі [201]. Тому вміст МТ у гепатопанкреасі є найвищим порівняно з іншими тканинами [165, 132]. Проте, виявлена залежність між вмістом МТ та Cd не є лінійною. Кількість МТ в травній залозі практично не змінюється при підвищенні концентрації Cd в тілі молюсків до 0,71 мг/кг, після досягнення якої вміст МТ різко зростає. Також значною виявилася залежність між рівнем МТ та вмістом Cu у тканинах молюсків,  $r_p = 0,62$  ( $p < 0,05$ ). Причому, особини з високим вмістом зазначеного металу одночасно характеризувалися як підвищеним вмістом МТ, так і такими рівнями, які були характерні для ставковиків з низькою концентрацією Cu. Вміст Zn явного впливу на вміст МТ не здійснював. Оскільки зв'язок між концентрацією Cd та Cu у тканинах ставковиків та їх присутністю у навколишньому середовищі був відсутнім (див. розділ 3.2.), хімічний склад води та донних відкладів впливу на рівні МТ в травній залозі молюсків не мав.



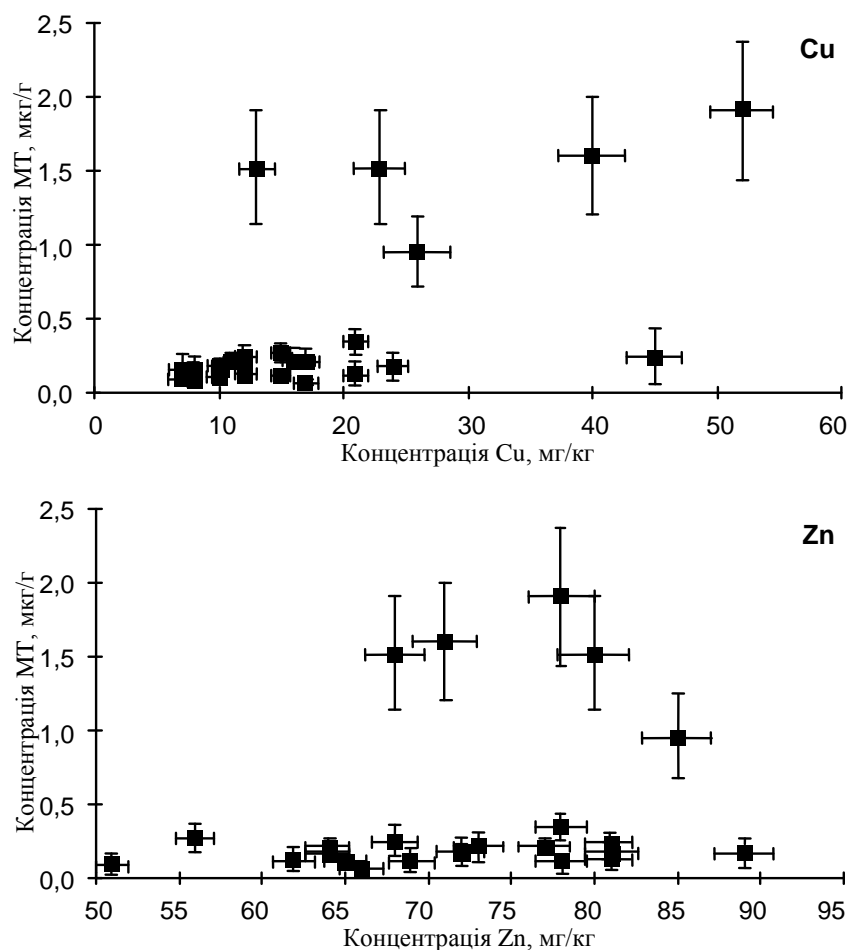


Рис. 5.2. Залежність вмісту металотіонеїнів у травній залозі *L.stagnalis* від концентрації важких металів у м'язих тканинах

Аналіз опублікованих наукових даних показав, що більшість досліджень особливостей динаміки вмісту МТ в молюсках проведено у лабораторних умовах, часто за дії надзвичайно високих концентрацій важких металів. Наприклад, індукцію синтезу МТ молюсками *L.stagnalis* та *M. edulis* спостерігали за дії іонів Cd при концентрації 10 мг/л [90, 260, 319]. У той же час, вплив концентрації Cd 0,01 мкг/л, яка відповідає природним умовам, не викликала суттєвих змін вмісту МТ в молюсках [260]. У досліджених нами водоймах концентрація Cd не виходила за межі діапазону 0,01–0,78 мкг/л. Вміст кислоторозчинного Cd у донних відкладах у більшості досліджених водойм не досягав аналітичної чутливості методу ( $<0,01$  мг/кг). Лише у ставі м.Долина (Івано-Франківська обл.) концентрація металу досягала рівня  $0,29 \pm 0,30$  мг/кг. У цьому місці було виявлено молюсків з найвищим вмістом Cd

( $1,75 \pm 0,12$  мкг/г). Таким чином, безпосереднього впливу хімічного складу навколишнього середовища на індукцію синтезу МТ виявлено не було. Основним фактором, який визначав вміст МТ у гепатопанкреасі, виявилася концентрація Cd у м'яких тканинах молюсків. Також суттєвий зв'язок було встановлено з концентрацією Cu.

Виявлений зв'язок між концентрацією Cd у тканинах молюсків та вмістом МТ свідчить про індукцію синтезу МТ в умовах підвищеного накопичення металу. Проте інтенсивний процес синтезу МТ у гепатопанкреасі ставковиків спостерігається лише при перевищенні порогового рівня цього металу, який відповідає 0,71 мг/кг. Молюски, вміст Cd в яких перевищував фоновий рівень (0,90 мг/кг), характеризувалися надзвичайно високим вмістом МТ (0,95-1,90 мкг/г). Також у п'яти з шести зареєстрованих випадків перевищення фонового рівня накопичення Cu, було відмічено підвищений вміст МТ. Можна припустити, що таке підвищення вмісту Cu є вторинним наслідком зв'язування цього металу молекулами МТ, індукція синтезу якого викликана підвищенням концентрації Cd у тканинах.

**Висновок.** Молюски, які характеризуються вмістом Cd та Cu, що відповідає розрахованим фоновим рівням, мають незначний рівень синтезу МТ, що відповідає діапазону концентрації 0,07-0,35 мкг/г. Слід зазначити, що для морських молюсків *M.edulis* фоновий вміст МТ було встановлено на рівні 0,5 мкг/г, який незначно перевищує вміст білків в травній залозі *L.stagnalis* [319]. Скоріше за все, такі діапазони концентрації МТ відповідають природним рівням, характерним для широкого кола видів молюсків. Підвищення вмісту МТ в травній залозі молюсків *L.stagnalis* з низки водойм України свідчить про активацію механізмів захисту від токсичної дії хімічних складових середовища. Підтвердженням цього є реєстрація в тканинах молюсків високих рівнів накопичення Cd та Cu, які перевищують встановлені фонові показники для незабруднених водойм України. Концентрацію Cd в тканинах ставковика в межах 0,13-0,71 мг/кг можна вважати фізіологічною нормою, оскільки за таких

рівнів вміст МТ залишається стабільним і в середньому становить  $0,18 \pm 0,03$  мкг/г.

### **5.3. Оцінка забруднення прісноводних екосистем за вмістом важких металів в молюсках-аккумуляторах**

Використовуючи показники фонового вмісту важких металів у м'яких тканинах молюсків-біомоніторів, стає можливим проведення кількісної оцінки ступеню забруднення водних екосистем. При цьому ступінь перевищення фону відображували згідно прийнятій геохімічних дослідженнях формі – числовим показником поряд з символом хімічного елемента. В такому випадку числовий показник вказує, у скільки разів спостерігається перевищення значення верхньої межі фонового рівня накопичення важких металів молюсками в певному визначеному районі. У геохімічних дослідженнях прийнято вважати аномально високими значення, що досягли верхньої межі фонового вмісту металу в зразках об'єктів навколишнього середовища. Проте, власне аномаліями ми вважаємо лише перевищення визначеної межі фонового вмісту важких металів у тканинах молюсків. Тобто, коли  $Me_i / (Me_x + 2MAD) > 1$ .

### **Оцінка рівнів забруднення великих річкових екосистем**

Річкові екосистеми мають надзвичайно важливе господарське значення. Саме річки та створені на них водосховища, виступають основним джерелом як питної, так і технологічної води. Наприклад, водні ресурси Дніпра становлять близько 80 % всіх водних ресурсів України. Дніпро забезпечує водою не тільки водоспоживачів у межах його басейну. Його вода є основним джерелом забезпечення великих промислових центрів півдня та південного сходу України. В результаті споживачами дніпровської води є близько 30 млн. осіб, 50 великих міст та промислових центрів [36].

#### **р. Дніпро**

Аналіз розподілу концентрацій важких металів у тканинах двостулкових молюсків показав, що існують райони з вираженим підвищенням вмісту металів в молюсках, які можна вважати забрудненими (див. розділ 5.1).

Дослідженням вибірок *D.bugensis* було виявлено наступні райони аномально високого накопичення важких металів (див. рис. 2.3):

- №3 – Київське в-ще, с. Ровжи – Cr<sub>1,1</sub>;
- №5 – Київська ГЕС, нижній б'єф – Cr<sub>1,3</sub>;
- №6 – Канівське в-ще, м. Українка – Co<sub>1,7</sub>Mn<sub>4,1</sub>Cr<sub>2,2</sub>;
- №7 – Канівське в-ще, с. Ржищів – Co<sub>2,4</sub>Ni<sub>1,2</sub>Mn<sub>6,0</sub>Cr<sub>2,2</sub>;
- №9 – Канівська ГЕС, нижній б'єф – Mn<sub>2,2</sub>Cr<sub>1,3</sub>;
- №11 – Кременчуцьке в-ще, с. Адамівка – Zn<sub>1,1</sub>;
- №12 – Кременчуцька ГЕС, верхній б'єф – Ni<sub>1,1</sub>;
- №13 – вище м. Кременчук – Zn<sub>1,1</sub>;
- №17 – Дніпродзержинська ГЕС, нижній б'єф – Pb<sub>1,1</sub>;
- №22 – Каховське в-ще, м. Кам'янка-Дніпровська – Cd<sub>1,9</sub>Pb<sub>1,1</sub>;
- №23 – Каховська ГЕС, верхній б'єф – Cd<sub>1,6</sub>.

Найбільш забрудненою виявилася дрейсена в районі с. Ржищів (Канівське в-ще), що розташоване на 50 км нижче Києва. У цьому районі було виявлено високий вміст Mn, що перевищував верхню межу фону у 6 разів. Також високою виявилася концентрація Co, яка перевищувала верхній фоновий рівень у 2,4 рази. Взагалі, у Канівському в-щі було зареєстровано аномалії за максимальною кількістю важких металів – п'ять з восьми проаналізованих.

Аналіз хімічного складу тканин *A.anatina* дозволив виявити наступні райони аномально високого накопичення важких металів:

- №3 – Київське в-ще, с. Ровжи – Fe<sub>1,3</sub>;
- №6 – Канівське в-ще, м. Українка – Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>1,3</sub>;
- №7 – Канівське в-ще, с. Ржищів – Cu<sub>4,6</sub>Fe<sub>2,6</sub>Co<sub>1,1</sub>Ni<sub>1,4</sub>Cd<sub>1,6</sub>Zn<sub>1,2</sub>Pb<sub>1,1</sub>;
- №8 – Канівська ГЕС, верхній б'єф – Cu<sub>3,0</sub>Fe<sub>1,5</sub>Ni<sub>1,4</sub>Cd<sub>5,2</sub>Mn<sub>1,3</sub>Zn<sub>1,4</sub>Pb<sub>1,9</sub>;
- №9 – Канівська ГЕС, нижній б'єф – Fe<sub>1,9</sub>Cr<sub>1,2</sub>Pb<sub>1,2</sub>;
- №17 – Дніпродзержинська ГЕС, нижній б'єф – Fe<sub>4,9</sub>Cd<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,7</sub>Cu<sub>1,4</sub>;

№18 – Дніпровське в-ще, вище м. Дніпропетровськ –  $Fe_{1,6}Mn_{1,2}Zn_{2,0}$ ;

№19 – Дніпровське в-ще, с. Башмачка –  $Zn_{1,6}$ ;

№23 – Каховська ГЕС, верхній б'єф –  $Ni_{1,4}$ ;

№24 – Каховська ГЕС, нижній б'єф –  $Cu_{3,0}Ni_{1,6}Pb_{3,8}$ ;

№25 – вище м. Херсон –  $Co_{1,2}$ .

Найбільш забрудненими м'які тканини аноданти виявилися у середній та нижній частині Канівського в-ща. В цьому районі відмічено аномально високі рівні накопичення восьми хімічних елементів з дев'яти досліджених. Найбільше перевищення фонового вмісту було зареєстроване для Cu (у 3,0-4,6 разів), Cd (у 1,6-5,2 рази).

За допомогою дослідження зразків *U.tumidus* було виявлено наступні райони аномально високого накопичення важких металів:

№6 – Канівське в-ще, м. Українка –  $Ni_{1,2}$ ;

№16 – Дніпродзержинська ГЕС, верхній б'єф –  $Cd_{1,2}$ ;

№17 – Дніпродзержинська ГЕС, нижній б'єф –  $Fe_{1,2}$ ;

№18 – Дніпровське в-ще, вище м. Дніпропетровськ –  $Zn_{1,5}$ ;

№19 – Дніпровське в-ще, с. Башмачка –  $Cu_{1,4}Cd_{1,7}Zn_{1,7}Cr_{1,1}$ ;

№20 – Дніпровська ГЕС, верхній б'єф –  $Cu_{1,2}$ ;

№23 – Каховська ГЕС, верхній б'єф –  $Cu_{1,2}Ni_{1,2}Cd_{1,5}$ ;

№24 – Каховська ГЕС, нижній б'єф –  $Cu_{1,4}Pb_{1,8}$ ;

№26 – Дніпровський лиман, с. Стара Збур'ївка –  $Cu_{4,8}Zn_{1,3}Pb_{1,1}$ .

В межах обстеженої ділянки русла Дніпра молюски *U.tumidus* показали незначне накопичення важких металів порівняно з іншими дослідженими видами. Найбільш різноманітна аномалія накопичення спостерігалася на ділянці, розташованій на 50 км нижче за течією м. Дніпропетровськ (станція №19), де виявлено перевищення фонових рівнів для 4-х елементів. Найбільша аномалія (у 4,8 разів) була характерна для накопичення Cu в районі Дніпровського лиману (станція №26).

Таким чином, використовуючи критерії перевищення фонових рівнів вмісту важких металів у тканинах молюсків, можна отримати диференціальну

картину забруднення екосистем ріки Дніпро. Всі виявлені аномалії збільшення вмісту важких металів, скоріше за все, являють собою наслідки надходження до річки неочищених стоків промислових підприємств (Co, Mn, Zn, Pb, Cd), змиву важких металів з великих автомагістралей, що перетинають Дніпро (Cd, Pb), а також атмосферного надходження пилоподібних забруднювачів (Cd).

Такими районами виявилися ділянки, розташовані нижче міст – великих промислових центрів. На значному віддаленні від м.Києва у Канівському водосховищі мають місце аномалії підвищеного вмісту Ni у тканинах *U.tumidus* (станція №6); Cu, Ni, Cd и Cr – у тканинах *A.anatina* (станції №№6–9). Розташування виявлених аномалій хімічного складу молюсків вздовж русла р.Дніпро вказує на те, що, незважаючи на різницю в абсолютних значеннях перевищення фонових рівнів, райони забруднення для всіх видів молюсків є спільними. Так, забруднення Канівського водосховища, найбільш ймовірно, обумовлено надходженням до басейну р.Дніпро неочищених або недостатньо очищених стоків підприємств м.Києва та Київської області, які щорічно до відкритих водойм скидають Cu (0,08 т), Ni (0,3 т) та Cr (4,6 т). Забруднення Дніпровського водосховища відбувається внаслідок надходження стоків м.Дніпропетровська та Дніпропетровської промислової агломерації, які щорічно до поверхневих вод скидають Cu – 2,81т, Ni – 10,1 т, Cr – 6,5 т. Каховське водосховище забруднюється стоками промислових підприємств Запорізької області, які щорічно постачають Cu – 0,25 т, Ni – 32,8 т, Cr – 0,95 т [151]. Найбільший спектр важких металів в аномалії хімічного складу тканин молюсків є характерним для Дніпровського водосховища. До Каховського водосховища надходять значні кількості Ni, що виражається у підвищенні його концентрації у тканинах молюсків: *U.tumidus* – у 1,2 рази, *A.anatina* – у 1,6 разів вище верхнього фонового рівня.

Атмосферні шляхи забруднення також є важливою складовою надходження важких металів до природних водойм. Суттєвим джерелом забруднення території Київської області є пилові викиди Трипільської ТЕС. Зокрема, показано що завдяки високій повторюваності північно-східного та

східного напрямів переносу викидів електростанції, на площу Канівського в-ща може в середньому протягом року може випадати 36,0-45,5 т/км<sup>2</sup> пилових часток (у південному та південно-західному напрямку ця величина складає 20,7-24,8 т/км<sup>2</sup>). Зола Трипільської ТЕС збагачена Cd, Pb, Cu, Zn, Cr [125].

### **р. Південний Буг**

На відміну від р.Дніпро, р.Південний Буг є найбільшою річковою системою, басейн якої повністю розташований в межах території України. Таким чином, забруднення акваторії річки формується без участі процесів трансграничного переносу, що дозволяє прослідкувати зміни хімічного складу води та гідробіотів від витoku до гирла. Екосистеми Південного Бугу в останній час зазнають зростаючого антропогенного впливу. Безпосередньо в акваторії цієї річки розташовані такі великі промислові об'єкти як Південно-Українська АЕС, Ташликська ГАЕС, Ладижинська ГРЕС, підприємства великих міст (Хмельницького, Вінниці, Первомайська, Миколаєва).

Для проведення досліджень було обрано 18 станцій вздовж русла р.Південний Буг – від витoku до гирла (див. рис. 2.4). Вибір місць відбору проб було проведено з розрахунком того, щоб вони були розташовані вище за течією від великих населених пунктів і не зазнавали безпосереднього забруднення стічними водами. Як і при дослідженні р. Дніпро, для зменшення впливу сезону року на хімічний склад води та гідробіотів, відбір проб проводили у стислі терміни – з 25 по 28 липня 2006 р..

Раніше проведений аналіз хімічного складу води р. Південний Буг з різних ділянок річкового русла показав, що спостерігається закономірна зміна вмісту розчинених форм металів вздовж течії річки (див. табл. 3.7). Концентрація Cd та Cr різко зростала в нижній течії р. Південний Буг, причому його концентрація перевищувала норматив ГДКв. Вода у верхній течії вода характеризувалася підвищеною концентрацією розчиненого Fe та Mn з перевищенням ГДКвр. Також відмічено перевищення нормативів ГДКвр для Cu та Ni вздовж всієї течії р.Південний Буг.

М'які тканини молюсків з різних районів річкового русла статистично достовірно відрізнялися за вмістом важких металів (*ANOVA*,  $p < 0,05$ ). Максимальний вміст Fe в молюсках відмічено безпосередньо в районі витоку Південного Бугу вище м. Хмельницький (рис. 5.3). В цьому районі русло протікає по болотистій місцевості з кислими торф'янистими ґрунтами. Застосування статистичного *U*-тесту Мана-Уїтні дозволило виявити значиме перевищення вмісту Fe у молюсках зі станції №2 у порівнянні з іншими 17-ю дослідженими станціями.

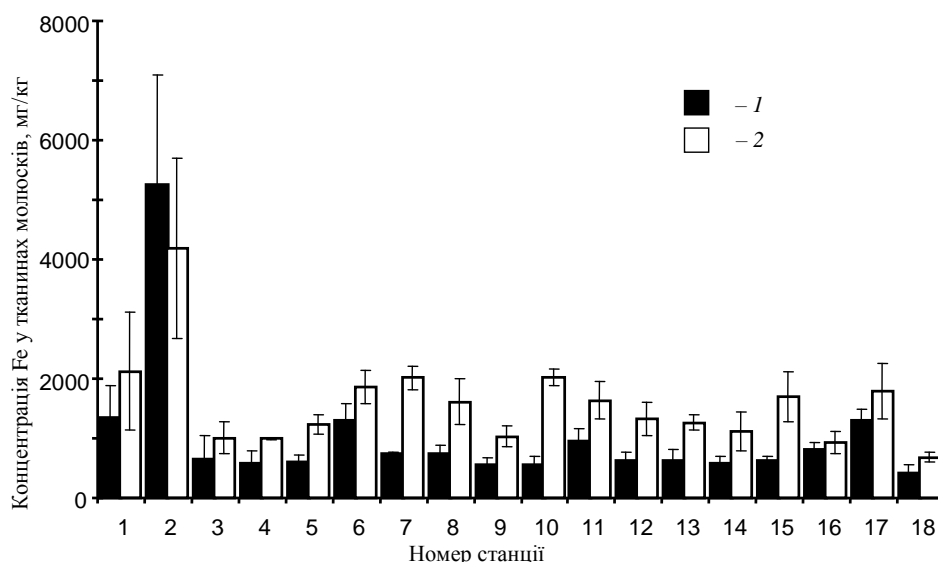


Рис. 5.3. Просторова динаміка вмісту Fe у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* (1) та *U. tumidus* (2) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3-15$ )

Вміст Mn у тканинах молюсків характеризувався складною динамікою (рис. 5.4). Як було показано раніше, на ділянці від витоку річки, до Ладжинського водосховища включно (станція №10) спостерігається достовірна кореляція між вмістом Mn у воді та молюсках (*A. anatina* +0,78, для *U. tumidus* +0,58;  $p < 0,05$ ). Проте, на наступних ділянках річкового русла до гирла річки включно така кореляція була відсутня. В результаті, незважаючи на зниження концентрації Mn у річковій воді, вміст цього металу в м'яких тканинах молюсків підвищувався, що свідчить про стабільність біологічної доступності його розчинених форм.

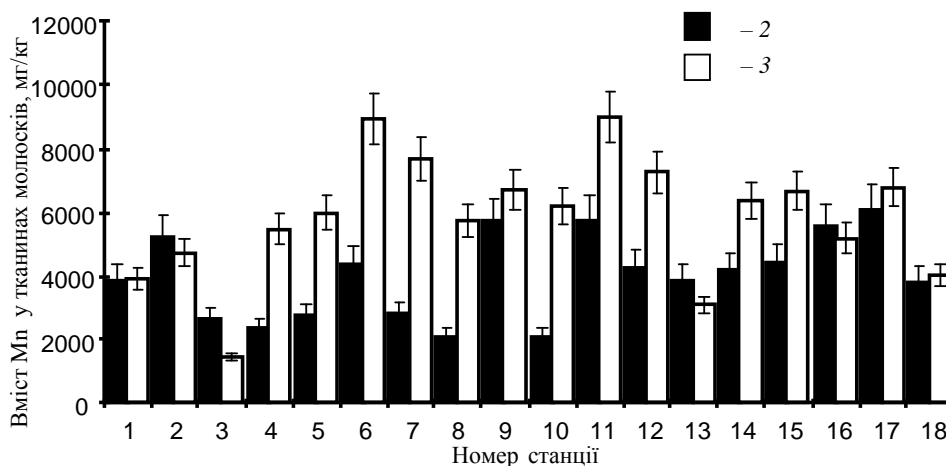


Рис. 5.4. Просторова динаміка вмісту Mn у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* (1) та *U. tumidus* (2) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3-15$ )

По мірі наближення до гирла р. Південний Буг відмічено поступове підвищення вмісту Cr у тканинах молюсків (рис. 5.5). На станціях №1 та №17 вміст Cr у тканинах *A. anatina* статистично значимо відрізнявся від інших районів. Для *U. tumidus* була характерною більша кількість станцій, в яких зареєстровано підвищений вміст цього металу (станції №10-15 та №17), проте тенденція до підвищення у напрямку до гирла теж прослідковувалася.

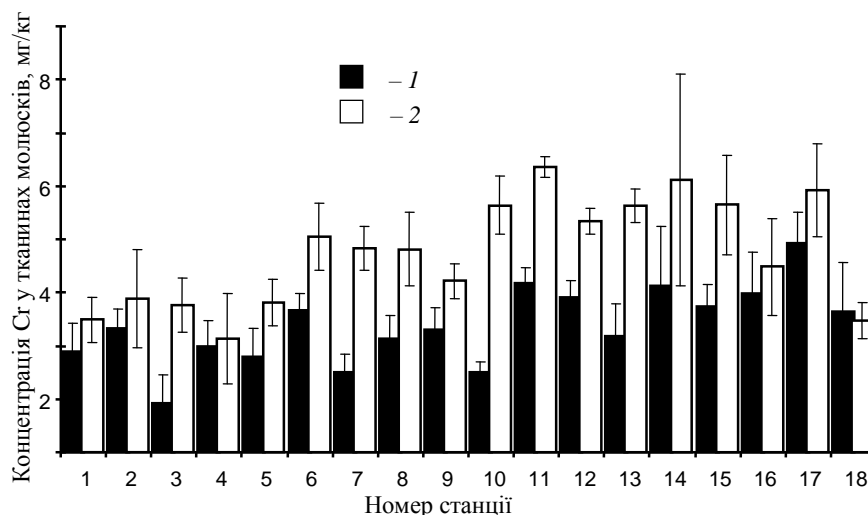


Рис. 5.5. Просторова динаміка вмісту Cr у воді (1), та вмісту у м'яких тканинах молюсків *A. anatina* (2) та *U. tumidus* (3) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 3-15$ )

Для вмісту Cu, Cd та Ni у тканинах молюсків було характерним значне підвищення у нижній течії річки (рис 5.6). Вміст Cd статистично значимо

підвищувався починаючи з району станції №13 і досягав максимуму в районі станції №15 для *U. tumidus* та станції №16 для *A. anatina* (райони м. Південноукраїнська та м. Вознесенська). В районі, який безпосередньо прилягав до гирла річки, вміст Cd знижувався до рівнів, характерних для верхньої та середньої течії Південного Бугу. Концентрація Cu в тканинах *A. anatina* досягала високих рівнів в районах станцій №№8, 11, 15 та №17. Концентрація цього металу достовірно підвищувалася лише в районі станції №17. Найбільш виражене підвищення вмісту Ni було характерне для району станцій №№14-16.

Таким чином, найбільше число станцій, в районі яких відмічено статистично значиме підвищення вмісту важких металів (окрім Fe та Zn) у тканинах молюсків, було зафіксовано у нижній течії річки Південний Буг. Слід відмітити, що у більшості районів Південного Бугу тканини молюсків *A. anatina* характеризувалися меншими рівнями накопичення всіх досліджених металів порівняно з *U. tumidus*. Як результат, молюски *U. tumidus* виявилися більш чутливими індикаторами забруднення екосистеми. Наприклад, підвищений вміст Cd у тканинах *U. tumidus* було відмічено на 5-ти станціях, у той час як в тканинах *A. anatina* – у 4-х.

Аномально високий вміст Cr в *U. tumidus* був характерним для 7-ми станцій, в *A. anatina* – тільки в 2-х. У той же час, за даними інших авторів, ці види молюсків характеризуються подібним хімічним складом і в умовах гирла Дунаю достовірно відрізняються тільки за рівнями накопичення Cu та Ag [284]. Такі відмінності, які характерні для молюсків з р. Південний Буг, можна пояснити дещо меншою масою м'яких тканин особин *U. tumidus* порівняно з *A. anatina* (у середньому 22,4 г проти 39,8 г). Відомо, що для зазначених видів молюсків є характерним збільшення інтенсивності нагромадження деяких металів при зменшенні маси м'яких тканин [235].

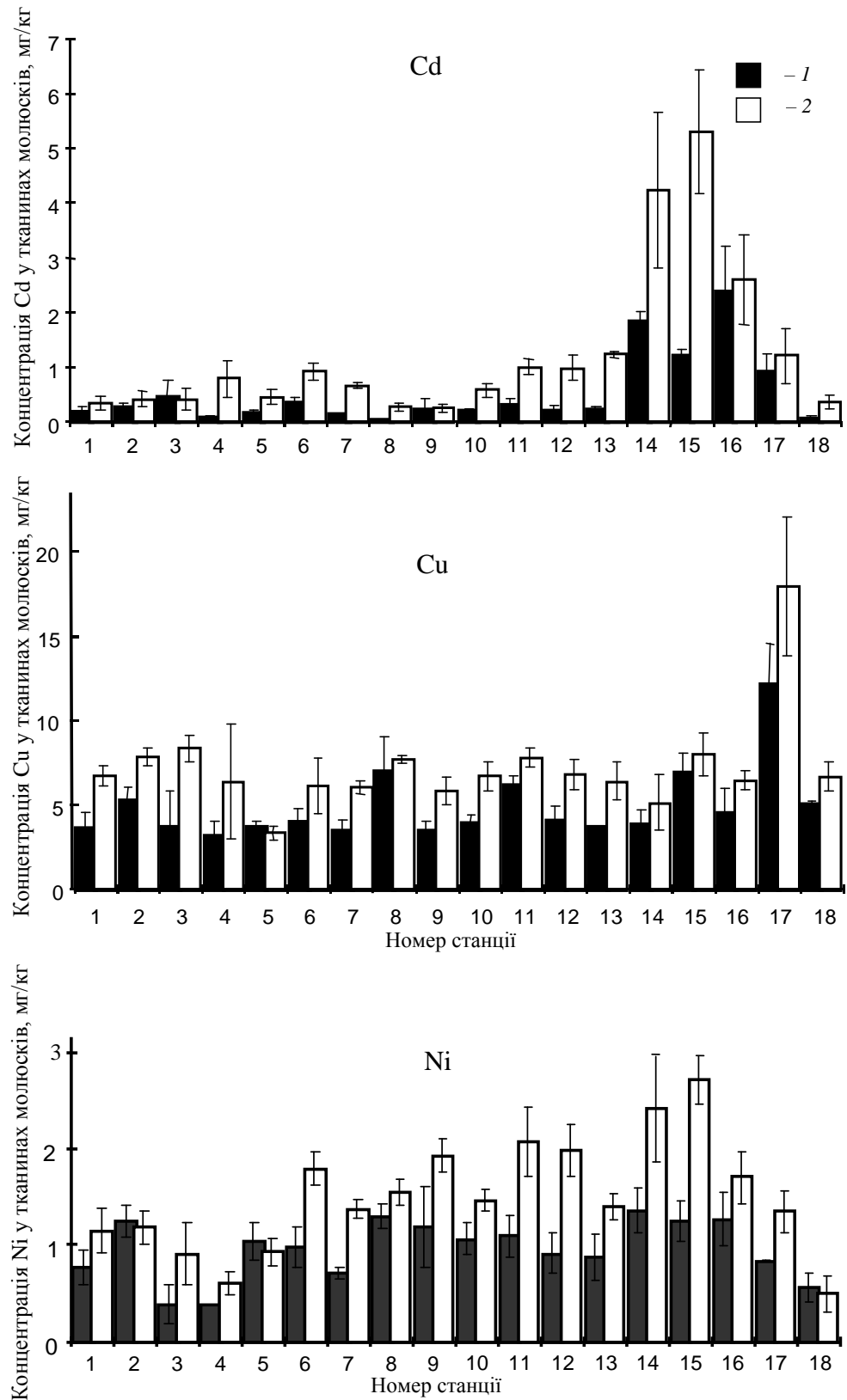


Рис. 5.6. Просторова динаміка вмісту Cd, Cu, Ni у м'яких тканинах *A. anatina* (1) та *U. tumidus* (2) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 12-15$ )

Завдяки тому, що для дослідження було використано молюсків з районів, віддалених від безпосередніх джерел забруднення, стало можливим розрахувати характерні рівні вмісту важких металів в їх тканинах, що відображають антропогенно змінений фон. Фонові рівні визначено методом розрахунку абсолютного відхилення медіани ( $Me_x \pm 2MAD$ ) (табл. 5.13).

Таблиця 5.13

### Фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків

#### *A.anatina* та *U.tumidus* з р. Південний Буг

Метал	Середня фоновіа концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
<i>A.anatina</i>			
<b>Cu</b>	4,5	2,5	6,4
<b>Fe</b>	722	359	1085
<b>Ni</b>	1,07	0,54	1,60
<b>Cd</b>	0,25	0,02	0,50
<b>Mn</b>	3834	1237	6432
<b>Zn</b>	126	57	194
<b>Cr</b>	3,32	1,98	4,66
<i>U.tumidus</i>			
<b>Cu</b>	6,9	4,8	9,0
<b>Fe</b>	1388	425	2352
<b>Ni</b>	1,44	0,55	2,32
<b>Cd</b>	0,63	0,02	1,19
<b>Mn</b>	6183	2856	9510
<b>Zn</b>	173	93	252
<b>Cr</b>	4,63	2,86	6,39

Розраховані фонові рівні вмісту важких металів в тканинах молюсків дозволяють кількісно оцінити рівні забруднення цих гідробіонтів з окремих ділянок р. Південний Буг. Для *A.anatina* було виявлено наступні райони аномально високого накопичення важких металів:

№1 – с. Купель (район витоку) – Fe<sub>1,3</sub>;

№2 – с. Гузевиця (вище м. Хмельницький) – Fe<sub>4,2</sub>;

№6 – с. Лелітка (вище м. Хмільник) – Fe<sub>1,2</sub>;

№8 – вище м. Тиврів – Cu<sub>1,1</sub>;

№14 – с. Чаусово (вище м. Первомайск) – Cd<sub>3,7</sub>;

№15 – с. Панкратово (вище м. Південноукраїнск) –  $Cd_{2,4}$ ;

№16 – с. Бугське (вище м. Вознесенськ) –  $Cd_{4,4}$ ;

№17 – вище м. Нова Одеса –  $Zn_{1,4}; Cu_{2,0}; Fe_{1,2}; Cd_{1,8}$ .

Для *U. tumidus* виявлено наступні райони аномально високого накопичення важких металів:

№2 – с. Гузевиця (вище м. Хмельницький) –  $Fe_{1,8}$ ;

№14 – с. Чаусово (вище м. Первомайск) –  $Cu_{1,1}; Cd_{3,6}$ ;

№15 – с. Панкратово (вище м. Південноукраїнск) –  $Cd_{4,5}; Ni_{1,2}$ ;

№16 – с. Бугське (вище м. Вознесенськ) –  $Cd_{2,1}$ ;

№17 – вище м. Нова Одеса –  $Cu_{1,7}$ .

Таким чином, у верхів'ях р.Південний Буг зареєстрована аномалія за підвищеним вмістом Fe у тканинах молюсків. На цій ділянці небагатоводний Південний Буг протікає по болотистих районах Хмельницької області. У нижній течії, в межах Миколаївської області, відбувається різке підвищення концентрації Cd, Ni, Zn, Cu. Найбільш вираженою є аномалія за вмістом Cd у молюсках, концентрація в яких цього елемента перевищує у 1,7–4,5 рази верхній фоновий рівень. Причому саме на цій ділянці русла річки починає реєструватися Cd у воді. Таке збагачення тканин молюсків та води зазначеними металами скоріше за все є наслідком надходження недостатньо очищених стоків великих промислових підприємств, які зосереджено у Миколаївській області ("Первомайськдизельмаш", "Первомайський ливарний завод", Південноукраїнська АЕС, Ташлицька ГАЕС).

### **р. Десна**

Річка Десна є однією з найбільших приток Дніпра, басейн якої розташований на території Російської Федерації та України. Довжина української ділянки русла складає 591 км (більше ніж 52 % загальної довжини), площа басейну – 33382 км<sup>2</sup> (38 % загального басейну). Води Десни, разом з Прип'яттю, мають вирішальний вплив на загальний водний баланс водності Дніпра та його іонний стік. Крім того, вода р.Десна є важливим джерелом

питного водопостачання для столичного мегаполісу – Києва (складає майже 60 % загальних обсягів водоспоживання). Таке використання деснянської води може бути можливим завдяки тому, що цей водотік протікає по відносно малонаселеним районам України з незначним розвитком промислового виробництва. В результаті дана ріка є однією з небагатьох на території України, які зберегли природні ландшафти та високе видове багатство водної флори та фауни [118]. Проте, басейн Десни в останні роки зазнає зростаючого антропогенного тиску. Так, на відстані 200 км вище за течією від Деснянського водозабору м.Києва розташований великий обласний центр м.Чернігів. Державне комунальне підприємство "Чернігівводоканал" є найбільшим забруднювачем Десни, стічні води якого можуть являти собою небезпеку для водозабору столиці. У населених пунктах вздовж берегів Десни на ділянці від Чернігова до Києва ведеться інтенсивне будівництво великих котеджних містечок, при якому часто порушуються санітарні та будівельні норми. Крім того, серед великих об'єктів, які здійснюють значний водозабір в басейні Десни, слід зазначити Курську АЕС (на притоці р.Сейм), Чернігівську ТЕС, Шосткінську ТЕС (на притоці р.Шостка).

Для проведення досліджень було обрано 13 рівновіддалених станцій вздовж української ділянки русла р. Десна (див. рис. 2.5). Відбір проб здійснено протягом кінця серпня – початку вересня 2008-2009 рр.

Аналіз просторового розподілу важких металів у тканинах моллюсків показав для всіх досліджених хімічних елементів наявність закономірних змін вмісту вздовж річкового русла Десни (*ANOVA*,  $p < 0,05$ ) (рис. 5.7). Зміни вмісту металів характеризувалися подібною просторовою динамікою для обох досліджених видів моллюсків, що свідчить про загальні закономірності накопичення хімічних елементів.

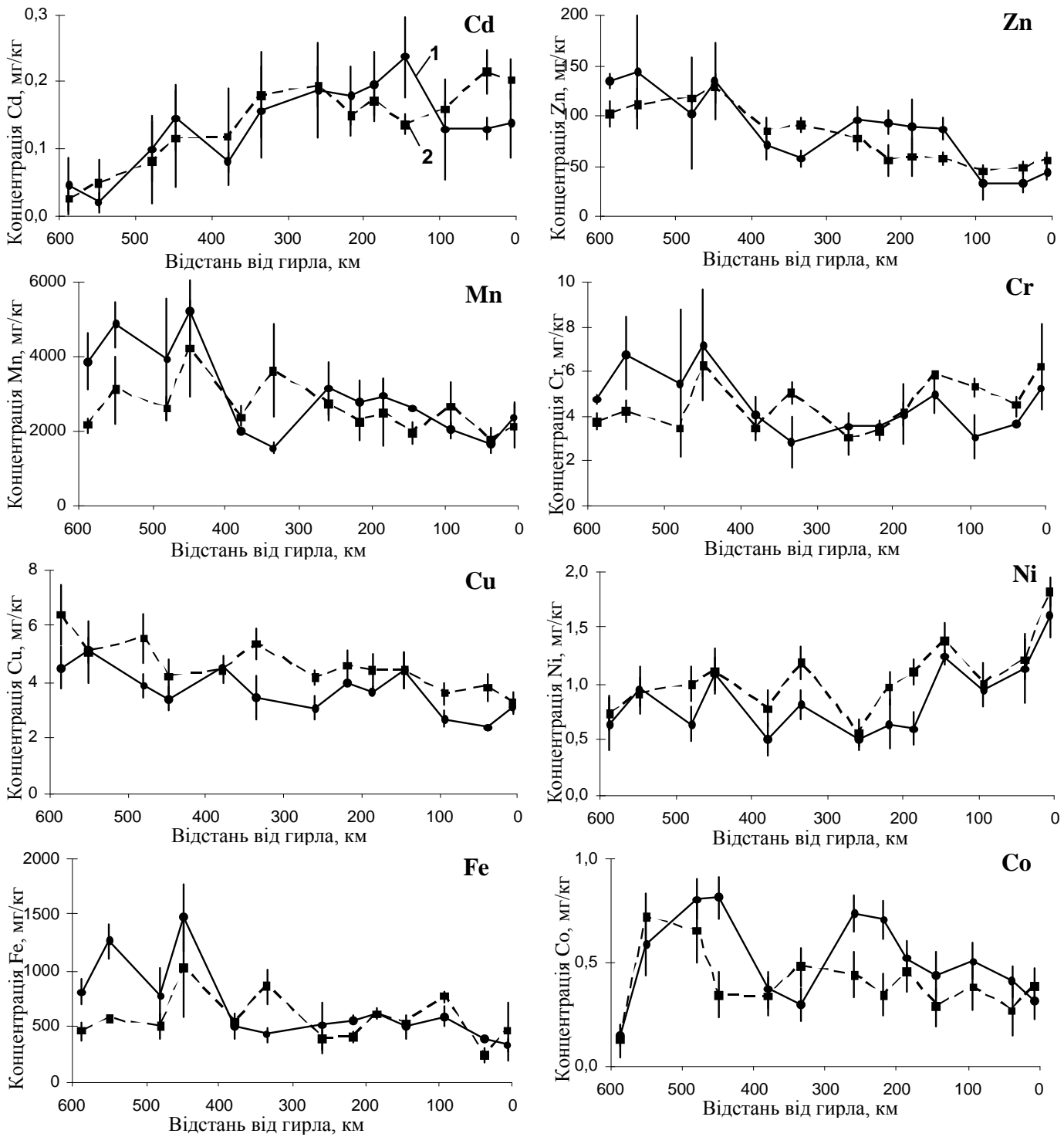


Рис. 5.7. Просторова динаміка накопичення важких металів у м'яких тканинах молюсків *A.anatina* (1) та *U.tumidus* (2) в межах української ділянки р.Десна ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 8-16$ )

Вміст Cd та Ni у молюсках поступово підвищується у напрямку від верхів'я річки до її гирла. Найбільш інтенсивно відбувається збільшення рівнів накопичення Cd, концентрація якого зростає у 9-12 разів (табл. 5.14).

Таблиця 5.14

**Медіана вмісту важких металів у м'яких тканинах молюсків *A.anatina* та *U.tumidus* з р. Десна ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n=8-16$ )**

№ ст.	Cd		Zn		Mn		Cr		Cu		Ni		Fe		Co	
	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>	<i>Me</i>	<i>S<sub>Me</sub></i>
<b><i>A.anatina</i></b>																
1	0,05	0,04	134	7	3857	763	4,8	0,2	4,5	0,7	0,64	0,24	806	119	0,15	0,05
2	0,02	0,01	143	56	4872	596	6,8	1,6	5,1	0,4	0,95	0,22	1266	160	0,58	0,15
3	0,10	0,05	101	55	3941	1647	5,5	3,3	3,9	0,4	0,64	0,15	767	248	0,80	0,10
4	0,15	0,05	134	38	5227	814	10,1	2,5	3,4	0,4	1,09	0,14	1819	298	0,81	0,10
5	0,08	0,01	70	15	1984	16	4,1	0,8	4,5	0,1	0,50	0,15	502	112	0,37	0,09
6	0,16	0,07	57	8	1547	144	2,8	1,2	3,4	0,8	0,81	0,13	422	58	0,29	0,08
7	0,19	0,07	95	14	3159	702	3,5	0,6	3,1	0,4	0,49	0,10	508	215	0,73	0,09
8	0,18	0,04	93	12	2767	605	3,5	0,2	4,0	0,1	0,63	0,22	554	35	0,70	0,09
9	0,20	0,05	89	25	2924	475	4,1	1,3	3,6	0,2	0,60	0,15	607	32	0,52	0,08
10	0,24	0,06	87	12	2593	35	5,0	0,9	4,4	0,7	1,24	0,06	490	109	0,44	0,11
11	0,13	0,07	33	17	2014	230	3,1	1,0	2,7	0,3	0,94	0,03	585	95	0,50	0,09
12	0,13	0,02	33	10	1667	11	3,7	0,0	2,4	0,1	1,14	0,31	391	0	0,41	0,08
13	0,14	0,05	44	8	2366	399	5,2	0,1	3,1	0,2	1,62	0,20	324	66	0,31	0,09
<b><i>U.tumidus</i></b>																
1	0,02	0,02	102	12	2132	204	3,7	0,4	6,4	1,1	0,73	0,15	450	73	0,12	0,08
2	0,05	0,04	111	14	3085	879	4,2	0,5	5,1	1,1	0,92	0,13	569	16	0,72	0,11
3	0,08	0,06	116	4	2587	317	3,5	0,2	5,6	0,9	1,00	0,16	500	114	0,65	0,15
4	0,12	0,07	127	15	4209	1302	6,3	0,6	4,2	0,6	1,11	0,20	1225	443	0,34	0,11
5	0,12	0,07	84	13	2379	257	3,5	0,5	4,4	0,5	0,77	0,17	539	25	0,33	0,09
6	0,18	0,06	90	7	3618	1259	5,0	0,5	5,3	0,6	1,18	0,14	850	162	0,48	0,09
7	0,19	0,03	77	13	2711	443	3,0	0,7	4,2	0,3	0,55	0,12	385	132	0,43	0,11
8	0,15	0,03	55	15	2250	512	3,3	0,5	4,6	0,5	0,96	0,15	405	55	0,34	0,10
9	0,17	0,03	59	18	2490	894	4,1	0,3	4,4	0,6	1,10	0,11	612	45	0,45	0,09
10	0,14	0,01	57	6	1934	291	5,9	0,0	4,4	0,7	1,37	0,17	518	25	0,29	0,09
11	0,16	0,01	44	6	2662	628	5,3	0,4	3,6	0,4	1,00	0,19	767	45	0,38	0,11
12	0,21	0,03	48	6	1745	326	4,5	0,4	3,8	0,5	1,21	0,18	241	59	0,27	0,12
13	0,20	0,03	55	8	2129	586	6,2	1,9	3,2	0,4	1,83	0,12	455	263	0,39	0,09

Вміст Ni на ділянці від державного кордону з Російською Федерацією до м. Чернігова суттєво не змінюється (станції 1-9), за винятком району м.Короп Чернігівської обл. (станція 4), де спостерігається підвищення накопичення більшості досліджених металів як у тканинах молюсків, так і у донних відкладах. У нижній течії Десни відбувається різке зростання концентрації Ni у

тканинах молюсків. Слід відмітити, що подібне поступове підвищення рівнів накопичення цих металів двостулковими молюсками у нижній течії було відмічено і для р.Південний Буг. Поступове збільшення вмісту Cd та Ni в молюсках може відображувати зростаюче антропогенне забруднення екосистеми Десни в межах території України. Причому, найбільш динамічно збільшується концентрація Cd, який є одним з найважливіших технофільних елементів [121].

Просторовий розподіл Cu, Zn, Fe, Cr, Mn та Co у молюсках на різних ділянках русла р.Десна характеризуються протилежною закономірністю. Концентрація металів у тканинах молюсків помітно знижується у напрямку від верхів'я дослідженої ділянки річкового русла до гирла р.Десни (за виключенням Cr, концентрація якого різко зростає у районі гирла). При цьому максимальні величини накопичення молюсками Fe, Mn, Cr та Co спостерігаються на віддалі 18-157 км від державного кордону України з Російською Федерацією. Це може свідчити про процеси формування забруднення вже на території України. У верхній частині середньої течії річка перетинає однорідне геохімічне поле ґрунтових вод Новгород-Сіверського Полісся зі своєрідним хімічним складом [29]. На цій території переважають ландшафти морено-зандрових, зандрових терасових рівнин з островами еродованих сірих лісових ґрунтів [89]. Як результат, для цієї території є характерним інтенсивний поверхневий стік, в результаті якого до басейну Десни надходить значна кількість теригенних забруднюючих речовин. Можливо, завдяки цьому відбувається збагачення вод біодоступними фракціями Fe та Mn.

Крім того, значний внесок у забруднення цього району може здійснювати промисловий комплекс м.Шостки (лівобережний притік р.Шостка) [89]. Донні відклади у цьому районі (станції 3-4) значно збагачені важкими металами, незважаючи на те, що станція 3 розташована на відстані 40 км нижче гирла

р.Шостка. Слід відмітити, що дослідженнями, проведеними у 1961-1963 рр. на ділянці гирло р.Шостка-м.Короп було виявлено значне забруднення води та донних відкладів невідомого походження [33].

Після впадіння до р.Десна її притоки р.Сейм, відбувається розбавлення забруднення завдяки низькому вмісту металів у її воді, а також значному внеску її стоку до водозабезпечення р.Десна [89]. В результаті, на ділянці нижче злиття цих річок відбувається різке зниження рівнів накопичення важких металів у молюсках та донних відкладах.

Концентрація Cu та Zn у тканинах молюсків монотонно знижується безпосередньо від державного кордону з Російською Федерацією. Можливо, підвищені рівні накопичення цих металів молюсками відображає транскордонний перенос забруднення, джерелами якого виступають підприємства на території Брянської області, де перевищення норм скиду забруднюючих речовин до водних об'єктів характерні практично для всіх установ, які мають організовані випуски до поверхневих водних об'єктів [100].

Значні за обсягом представницькі результати щодо концентрації важких металів у тканинах молюсків, які рівномірно охоплюють українську ділянку р.Десна, дозволяють розрахувати фонові рівні вмісту металів для молюсків *A.anatina* та *U.tumidus* методом розрахунку абсолютного відхилення медіани ( $Me_x \pm 2MAD$ ) (табл. 5.15).

**Фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків *A.anatina* та *U.tumidus* з р. Десна**

Метал	Середня фоновая концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
<i>A.anatina</i>			
<b>Cu</b>	3,4	2,1	4,8
<b>Fe</b>	508	274	742
<b>Ni</b>	0,83	0,26	1,4
<b>Cd</b>	0,14	0,01	0,26
<b>Mn</b>	2579	1367	3790
<b>Zn</b>	81	23	138
<b>Cr</b>	3,9	1,9	6,0
<b>Co</b>	0,46	0,04	0,89
<i>U.tumidus</i>			
<b>Cu</b>	4,1	2,8	5,5
<b>Fe</b>	520	304	736
<b>Ni</b>	1,06	0,60	1,51
<b>Cd</b>	0,16	0,06	0,25
<b>Mn</b>	2587	1671	3502
<b>Zn</b>	88	41	135
<b>Cr</b>	4,6	2,4	6,8
<b>Co</b>	0,38	0,21	0,55

Розраховані фонові рівні дають можливість кількісно оцінити рівні забруднення молюсків, які мешкають у різних районах р.Десни. Для *A.anatina* відмічені наступні райони підвищеного вмісту важких металів :

- 1 – с. Камінь:  $Cu_{1,2}Fe_{1,1}$ ;
- 2 – с. Домотканов:  $Mn_{1,3}Cr_{1,1}Cu_{1,1}Fe_{1,7}$ ;
- 4 – м. Короп:  $Mn_{1,4}Cr_{1,2}Fe_{2,0}$ ;
- 13 – Деснянський водозабір:  $Ni_{1,2}$ .

Для *U.tumidus* виявлено наступні райони аномально високого накопичення важких металів:

- 2 – с. Домотканов:  $Co_{1,3}$ ;
- 4 – м. Короп:  $Mn_{1,2}Fe_{1,7}Co_{1,2}$ ;
- 6 – с. Максаки:  $Fe_{1,2}$ ;
- 8 – с. Бобровиця:  $Mn_{1,3}$ ;

9 – с. Шестовиця: Mn<sub>1,6</sub>;

13 – Деснянський водозабір: Ni<sub>1,2</sub>.

Таким чином, незважаючи на подібність характеру розподілу металів у тканинах молюсків різних видів вздовж течії Десни, вони показують деякі відмінності у індикаторних властивостях щодо виявлення забруднення важкими металами. Як і очікувалося, найбільшу кількість забруднених районів та широкий спектр металів показує *A.anatina*. У верхній частині середньої течії цей вид реєструє перевищення фонових рівнів для Fe, Cr, Cu та Mn. У тому ж районі *U.tumidus* реєструє підвищене накопичення Fe, Mn та Co. Особливою інтерес представляє аномалія накопичення молюсками Ni в районі гирла Десни, яка була виявлена обома видами з однаковим рівнем накопичення, який у 1,2 рази перевищує значення верхнього фонового рівня. Крім того, незважаючи на інтенсивний ріст вмісту Cd вниз за течією р.Десни, на жодному з досліджених ділянок русла перевищення верхнього фонового рівня не відмічено.

### **Обґрунтування фонових рівнів вмісту важких металів у молюсках-біомоніторах в умовах річкових екосистем України.**

Отримані величини фонових рівнів вмісту важких металів в тканинах двостулкових молюсків, зокрема *A.anatina* та *U.tumidus*, дозволяють порівняти окремі водні екосистеми, з'ясувати їх відмінності та визначити узагальнені фонові рівні для всіх річкових екосистем на території України. Для цього необхідно визначити ступінь відмінності між регіональними фоновими рівнями, розрахованими для окремих територій (акваторій). Такі регіональні фонові рівні можуть значно відрізнятися, відображаючи природні геохімічні та ландшафтні особливості окремих територій. З іншого боку, в природних умовах концентрація металів у тканинах молюсків повинна відображати фізіологічний

нормальний рівень, який є видоспецифічним і не повинен виходити за певні межі.

Аналіз фонових рівнів вмісту важких металів в тканинах молюсків показав, що в більшості випадків розрахований фоновий діапазон характеризується більшим розмахом для молюсків з р. Дніпро та р.П.Буг (табл. 5.15). З точки зору оцінки рівня забруднення найбільш інформативним показником є верхня межа фонового діапазону. Порівняння за цим показником вибірок молюсків показало, що тканини *A.anatina* з р. Дніпро та р.П.Буг характеризуються близькими критичними рівнями вмісту Cu, Fe, Ni, Zn. Молюски *U.tumidus* є подібними тільки за вмістом Ni та Zn.

Таблиця 5.15

**Фонові рівні вмісту важких металів у м'яких тканинах молюсків *A.anatina* та *U.tumidus* великих річок України**

Метал	Середня фоновая концентрація, мг/кг			Нижня межа фону, мг/кг			Верхня межа фону, мг/кг		
	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна
<i>A.anatina</i>									
	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна
Cu	5,1	4,5	3,4	3,9	2,5	2,1	6,3	6,4	4,8
Fe	841	722	508	80	359	274	1602	1085	742
Ni	0,84	1,07	0,83	0,24	0,54	0,26	1,44	1,60	1,4
Cd	0,45	0,25	0,14	0,02	0,02	0,01	0,88	0,50	0,26
Mn	5195	3834	2579	1228	1237	1367	9161	6432	3790
Zn	125	126	81	56	57	23	193	194	138
Cr	5,3	3,32	3,9	0,1	1,98	1,9	10,5	4,66	6,0
Co	0,75	–	0,46	0,19	–	0,04	1,30	–	0,89
<i>U.tumidus</i>									
	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна	р. Дніпро	р. П.Буг	р. Десна
Cu	6,2	6,9	4,1	4,7	4,8	2,8	7,7	9,0	5,5
Fe	1605	1388	520	55	425	304	3154	2352	736
Ni	1,32	1,44	1,06	0,53	0,55	0,60	2,11	2,32	1,51
Cd	0,87	0,63	0,16	0,01	0,02	0,06	1,73	1,19	0,25
Mn	7485	6183	2587	2705	2856	1671	12266	9510	3502
Zn	191	173	88	86	93	41	295	252	135
Cr	7,4	4,63	4,6	3,6	2,86	2,4	11,2	6,39	6,8
Co	0,86	–	0,38	0,29	–	0,21	1,44	–	0,55

Молюски з р. Десни характеризуються значно нижчими критичними рівнями накопичення важких металів. Цей факт може свідчити про відносно низький рівень глобального забруднення цього водотоку. Річкові системи Дніпра та П.Бугу зазнають значно вищого антропогенного забруднення. Однак, на нашу думку, скоріше за все вузький фоновий діапазон та менший рівень верхньої фонові межі пов'язані з тим, що р. Десна в межах України протікає в паралельному напрямку і знаходиться в межах однієї фізико-географічної області. Основне русло річки не виходить за межі зони широколистяних лісів. В той час як Дніпро та П.Буг протікають у меридіональному напрямку, перетинаючи всі фізико-географічні області України: від зони широколистяних лісів, через лісостепову до степової зони. Відомо, що у межах кожної зони в значній мірі відрізняються кліматичні умови, ґрунтовий покрив, хімічний склад атмосферних опадів, поверхневих та ґрунтових вод. Всі ці фактори можуть впливати на процеси накопичення важких металів гідробіонтами, ускладнюючи розрахунок фонових рівнів для великих територій.

Статистичне порівняння за допомогою Mann-Whitney *U*-тесту вибірок молюсків *A.anatina* та *U.tumidus* з обстежених великих річок України за вмістом окремих важких металів показало, що хімічний склад їх м'яких тканин за більшістю металів відрізняється несуттєво ( $p < 0,05$ ). Тільки вміст Cd та Mn у тканинах *U.tumidus* з р.Десна був статистично значимо нижчим рівнів накопичення, характерних для молюсків з р. Дніпро та р.П.Буг. Це пов'язано з більшою контрастністю розподілу зазначених металів в молюсках *U.tumidus* з різних районів порівняно з *A.anatina*. Таким чином, для більшості досліджених важких металів відсутні підстави для виділення окремих регіональних фонових рівнів, характерних для тканин молюсків з різних водойм північної, центральної та південної України.

Найбільша кількість інформації була накопичена стосовно вмісту важких металів в молюсках *A.anatina* та *U.tumidus* з українських ділянок р. Дніпро, р. Південний Буг та р. Десна. Крім того, проаналізовано молюсків з Центральної частини України: верхньої та середньої течії р. Рось, та кількох станцій з р.

Остер, р. Удай, р. Шостки, р. Сейм, р. Сула, р. Самара, р. Вовча, р. Кам'янка. Значна територія, яку охопили дослідження, різноманітність гідрологічних, гідрохімічних та гідробіологічних параметрів водойм дозволяють розрахувати фонові рівні для моллюсків *A.anatina* та *U.tumidus*, які мешкають у великих та середніх водотоках 11 областей України: Чернігівської, Сумської, Київської, Черкаської, Вінницької, Хмельницької, Дніпропетровської, Кіровоградської, Миколаївської, Запорізької та Херсонської областей (додаток. А, табл. А.1). Завдяки цьому вдалося розрахувати узагальнені показники фонових рівнів вмісту важких металів в тканинах моллюсків-біомоніторів, які характеризують незабруднені та мало забруднені умови річкових екосистем (табл. 5.16).

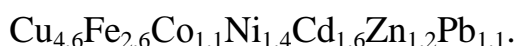
Таблиця 5.16

**Узагальнений фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах моллюсків  
*A.anatina* та *U.tumidus* річок України**

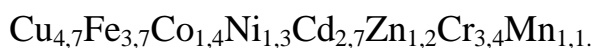
Метал	Середня фоновіа концентрація, мг/кг	Нижня фоновіа концентрація, мг/кг	Верхня фоновіа концентрація, мг/кг
<i>A.anatina</i>			
<b>Cu</b>	4,5	2,8	6,1
<b>Fe</b>	667	227	1106
<b>Ni</b>	0,87	0,25	1,49
<b>Cd</b>	0,25	0,01	0,52
<b>Mn</b>	3930	1016	6844
<b>Zn</b>	119	42	196
<b>Cr</b>	3,7	1,6	5,7
<b>Co</b>	0,60	0,12	1,08
<i>U.tumidus</i>			
<b>Cu</b>	6,2	3,9	8,5
<b>Fe</b>	1064	65	2034
<b>Ni</b>	1,37	0,48	2,25
<b>Cd</b>	0,45	0,01	1,02
<b>Mn</b>	5800	1438	10162
<b>Zn</b>	172	77	267
<b>Cr</b>	5,6	2,7	8,5
<b>Co</b>	0,60	0,06	1,13

З урахуванням отриманих фонових рівнів можна оцінити розподіл параметрів накопичення важких металів двостулковими моллюсками *A.anatina* та

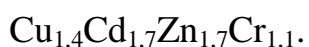
*U.tumidus* у великих водотоках Центральної, Північної та Південної України. Порівняння величин вмісту металів у тканинах молюсків з розрахованими граничними фоновими рівнями показало, що найбільш забрудненими є середня та нижня течії р.Дніпро та р.Південний Буг. Ці райони забруднення були ідентифіковані раніше при аналізі кожної річкової системи окремо. Проте, фонові показники, отримані на підставі аналізу більш представницького матеріалу, розкривають складнішу структуру аномалій. Так, молюски *A.anatina* в районі с.Ржищів (Канівське водосховище) характеризувалися аномалією, встановленою на підставі аналізу хімічного складу молюсків Дніпра:



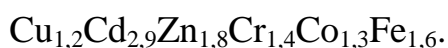
Після порівняння рівнів накопичення металів молюсками у цьому місці з фоновими концентраціями, встановленими для річок України, проявилася більш складна хімічна аномалія:



Подібна ситуація спостерігається для *U.tumidus* у місці виявленої складної аномалії на ділянці р.Дніпро нижче Дніпропетровська:



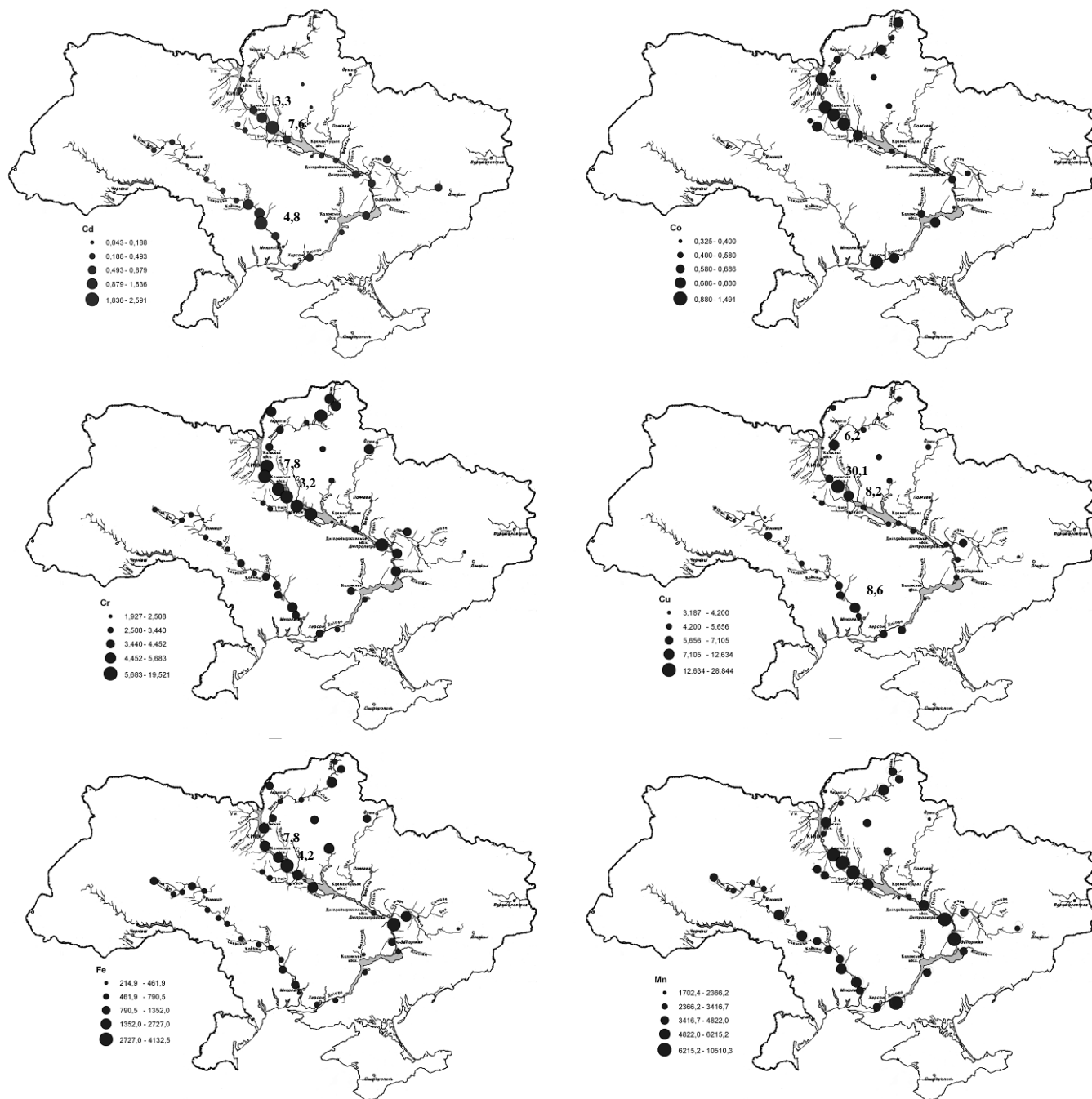
Після порівняння з узагальненими фоновими значеннями в цьому місці було виявлено складну хімічну аномалію:



Застосування ГІС-аналізу дозволило виявити складну просторову структуру змін хімічного складу молюсків в різних районах України (рис. 5.8-5.9). Найбільш вираженими районами підвищеного вмісту Cd у тканинах *A.anatina* та *U.tumidus* були раніше виявлені ділянки Канівського водосховища (нижче Києва) та ділянка на початку нижньої течії р.Південний Буг (Миколаївська обл.), де концентрація металу перевищувала фонові рівні у 2,7-8,8 разів.

Підвищеним накопиченням Co характеризувалися молюски вздовж всього каскаду Дніпровських водосховищ. Високий вміст Cr мали молюски у водотоках Лівобережного Полісся та р.Дніпро в межах Дніпропетровської області. Якщо у першому випадку підвищений вміст Cr може мати природні джерела походження, то у Дніпропетровській області функціонують потужні антропогенні джерела забруднення. Накопичення Cu у молюсках має виражений

антропогенний характер і приурочено до явних джерел надходження стічних вод. Підвищений вміст Fe у верхів'ях річок має цілком природну причину за рахунок збагачення води засвоюваними сполуками металу. Проте, виявляється потужна аномалія у Дніпропетровській області, пов'язана з наявністю розвинутого металургійного комплексу.



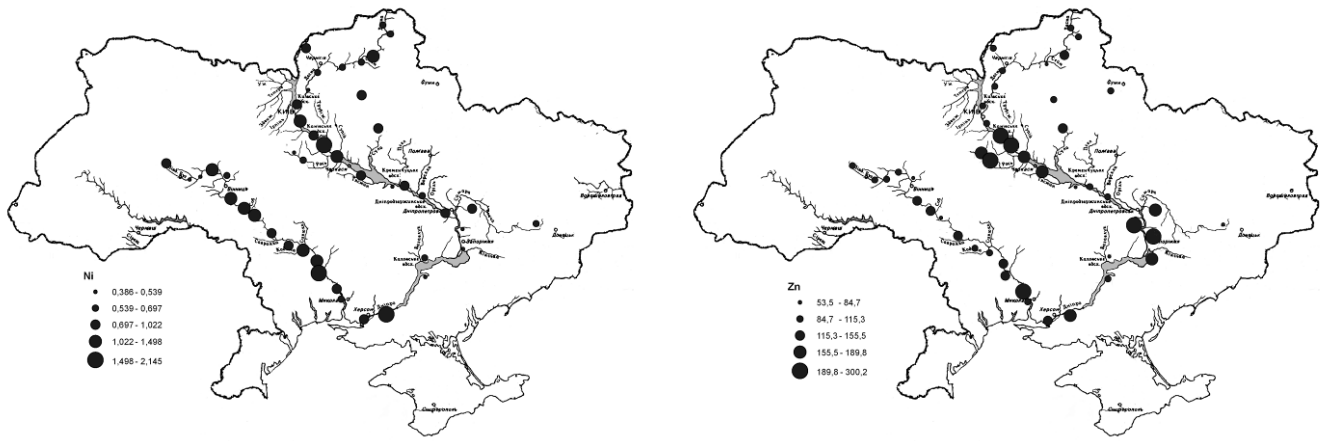
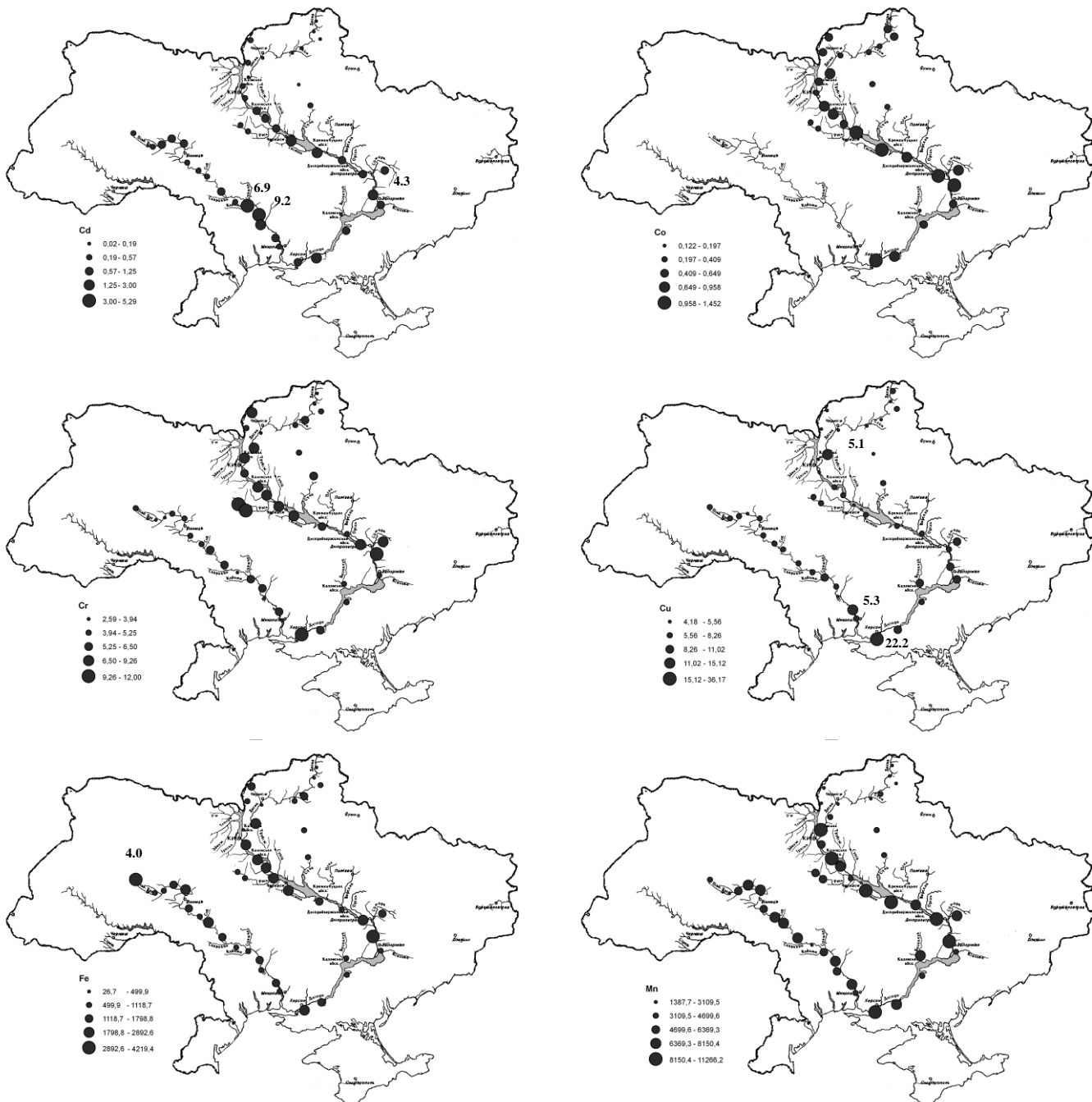


Рис. 5.8 Розподіл рівнів накопичення важких металів (мг/кг) молюсками *A. anatina* у проточних водоймах України та значення показників контрастності аномалій  $K_K > 3$



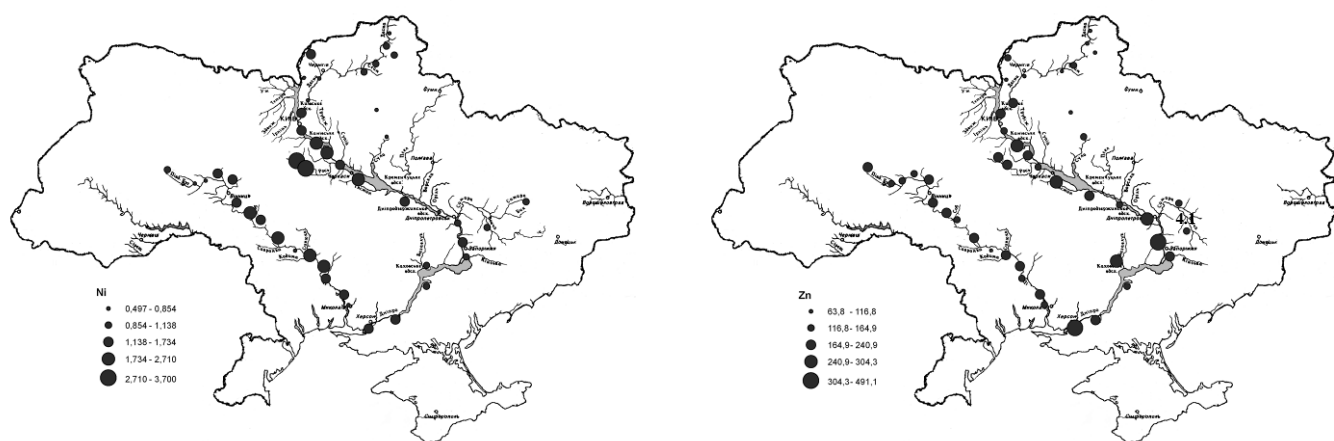


Рис. 5.9. Розподіл рівнів накопичення важких металів (мг/кг) молюскам *U.tumidus* у проточних водоймах України та значення показників контрастності аномалій  $K_K > 3$

Незважаючи на значний діапазон рівнів накопичення Mn у тканинах зазначених видів молюсків, чітко окреслених районів, які характеризуються підвищеним вмістом Mn, виявити не вдалося. Ймовірно, даний метал, на який багаті води водотоків України, значною мірою є теригенним елементом. Накопичення Ni молюсками характеризується вираженою зональністю, яка відображає поступове підвищення концентрації металу у молюсках по мірі наближення до забруднених районів та наступне віддалення від них. Так, найбільш вираженими районами підвищеного накопичення даного металу є річки Київської області (р. Дніпро, р.Рось), а також р.Південний Буг у межах Вінницької та Миколаївської областей. Вміст Zn у тканинах молюсків зростає у напрямку від витoku до гирла річок. Крім того, молюски з водотоків Київської області показали виражене забруднення цим металом малих річок.

Таким чином, розраховані загальні фонові рівні вмісту важких металів в тканинах *A.anatina* та *U.tumidus* показали свою універсальність та високу роздільну здатність щодо виявлення хімічних аномалій накопичення металів молюсками для різних великих та дрібних річок України. Наприклад було виявлено аномалію накопичення важких металів в молюсках з дрібного степового притоку р.Дніпро – р.Кам'янки. Так, *U.tumidus* характеризувалися наступною асоціацією металів у своїх тканинах:  $Zn_{1,1}Cu_{1,3}$ . Молюски *A.anatina* з ставу с.Даченське (Донецька область) характеризувалися підвищеним вмістом

Cd, аномалія якого відповідала перевищенню верхньої фонові межі у 1,6 разів ( $Cd_{1,6}$ ).

На перший погляд кількість випадків аномального перевищення фонових рівнів накопичення металів молюсками є дуже значною. Для деяких металів більше ніж чверть проаналізованих проб була визнана аномальними. Так, кількість зареєстрованих аномальних районів накопичення Cd у тілі *A.anatina* становить 13 випадків з 42 проаналізованих станцій. Для *U.tumidus* – 10 випадків з 41 дослідженого району. Проте, зазначені райони аномального підвищення вмісту металів є нерівнозначними за своїм кількісним проявом. Так, в низці випадків вміст металів незначною мірою (у 1,1-1,8 рази) перевищував верхню фонову межу. З іншого боку було виявлено виражені різкі аномалії, в яких концентрація металу у тканинах молюсків перевищувала величину верхнього фонового рівня у 3,7-4,7 разів.

Тому виявлені аномалії необхідно диференціювати за своєю екологічною значимістю. Для кількісної характеристики аномалій використали показник контрастності геохімічної аномалії  $K_k$ . Якщо  $K_k > 3$ , то таку аномалію вважали контрастною, тобто підвищення рівня накопичення металу в тканинах індикаторного виду з певної водойми значно відрізняється від параметрів його хімічного складу у сусідніх районах. Встановлено, що для молюсків *A.anatina* з 62 випадків перевищення граничної межі фону, вираженою контрастністю характеризувалися 12 аномалій накопичення металів. При цьому  $K_k$  коливався від 0,1 до 30. Найбільш контрастними були аномалії накопичення Cu в анодонтах з Канівського та Кременчуцького водосховищ ( $K_k=6,2-30,1$ ). Для *U.tumidus* з 50 зафіксованих випадків перевищення фонового рівня, контрастними виявилися лише 8. Найбільш вираженою аномалією є вміст Cu в м'яких тканинах перлівниць з нижньої течії Дніпра, для якої  $K_k$  становив 22,2. Найбільше занепокоєння викликає ступінь вираженості районів аномального підвищення вмісту технофільного елементу Cd,  $K_k$  якого для *A.anatina* та *U.tumidus* коливався від 3,3-9,2 в умовах середньої течії Дніпра та Південного Бугу.

Таким чином, встановлені рівні накопичення металів в молюсках *D.bugensis*, *A.anatina*, та *U.tumidus* з річкових басейнів Дніпра, Південного Бугу, Десни та деяких дрібних водотоків дозволило визначити фонові рівні вмісту важких металів, перевищення яких буде свідчити про наявність хімічної аномалії. Такі граничні фонові концентрації для *D.bugensis* склали:

Cu – 16,7; Co – 1,17; Ni – 14,2; Cd – 0,79; Mn – 790; Zn – 99; Cr – 6,3; Pb – 2,6 мг/кг.

Для *A.anatina* верхня фоновіа межа вмісту металів складала:

Cu – 4,8; Co – 0,89; Ni – 1,40; Cd – 0,26; Mn – 3790; Zn – 138; Cr – 6,0; Fe – 742 мг/кг.

Для *U.tumidus* ці показники склали:

Cu – 5,5; Co – 0,55; Ni – 1,51; Cd – 0,25; Mn – 3502; Zn – 135; Cr – 6,8; Fe – 736 мг/кг.

У більшості випадків зареєстровано райони перевищення встановлених граничних меж вмісту важких металів у молюсках характеризувалися агломерацією, коли аномально високі рівні накопичення металів було виявлено в кількох водоймах, розташованих поряд. Така топографічна агломерація свідчить про генералізовані процеси хімічного забруднення поверхневих вод. Всі райони виявилися приуроченими до місць з інтенсивним розвитком промисловості, які характеризуються значною щільністю населення, наявністю організованих випусків стічних вод до водойм. Важливим джерелом забруднення виступають процеси атмосферного переносу забруднень на значні відстані, що зумовлює широкі масштаби забруднення водойм в результаті випадіння на їх дзеркало пилових часток та їх подальшу трансформацію у водному середовищі.

### **Оцінка рівнів забруднення малих водойм України**

Великі промислові центри, густонаселені міста на території України у своєму топографічному положенні тяжіють до великих річкових систем. Всі мільйонні міста, які розташовані в глибині континенту, містяться на берегах повноводних річок. При відсутності або нестачі місцевих водних ресурсів для

виробничих та побутових цілей, здійснюють широкомасштабну передислокацію прісної води по каналах, з'єднаних з великими річками та їх водосховищами. Проте, важливим джерелом прісних вод для місцевого користування є малі водойми. Такі водойми можуть мати різноманітне призначення: виступати джерелом технічної води, використовуватися для рибництва, мати рекреаційне значення тощо.

**Особливості забруднення непроточних водойм.** Найчастіше стічні води організованих джерел забруднення скидаються до проточних водойм – річок, водосховищ. Таке розташування очисних споруд пов'язане з тим, що основним методом очищення стічних вод як в Україні, так і в інших державах є їх багатократне розбавлення чистою водою [106]. Джерелом чистої води найчастіше виступають великі водотоки через свою векторність, в результаті чого забруднення транспортується у напрямку від джерела. Найбільш добре вивчено поведінку забруднення при надходженні до проточної екосистеми, що пов'язане з певною стабільністю основних гідрологічних і гідрохімічних параметрів водойми та їх доброю прогнозованістю [106]. Незважаючи на їх умовне наближення, прогностичні моделі очищення річкових екосистем з успіхом застосовують при розрахунках нормативів допустимих викидів.

Більше складностей виникає в процесі скидання забруднених стоків до замкнених, малопроточних або непроточних водойм. Незначний водообмін таких систем призводить до менш ефективного розведення забруднення. Відсутність постійних течій не забезпечує безпеку чистоти води на водозаборах та ускладнює моніторинг якості води за хімічними показниками. В екосистемі поступово відбувається накопичення консервативних забруднювачів, особливо важких металів.

Крім організованих джерел забруднення, екосистеми непроточних водойм зазнають великого впливу від дифузних джерел забруднення. Основними такими джерелами є атмосферні опади на водне дзеркало та місцевий поверхневий стік з водозбірних територій.

Атмосферні джерела забруднення для малих водних екосистем мають значний вплив через більшу величину відношення площі водойми до її об'єму та незначні обсяги водообміну порівняно з таким відношенням для річок та руслових водосховищ. Як результат, на поверхні водного дзеркала відбувається осадження, розчинення та перетворення забруднюючих агентів з аерозолів повітря та пилових часток. Поверхнева плівка стає своєрідним геохімічним бар'єром, на якому відбувається концентрування значної кількості забруднюючих речовин, у тому числі й важких металів [119].

Місцевий стік створюється потоками води атмосферного або ґрунтового походження, які надходять до водойми по схилах рельєфу [29]. По мірі стікання, вода атмосферних опадів змінює свій хімічний склад. Відбувається розчинення легкорозчинних солей і малорозчинних сполук, проходять процеси іонного обміну, окислення органічних та мінеральних речовин. Внаслідок цього хімічний склад таких вод набуває характерних змін, які відображають геохімічні умови даного ландшафту. Після надходження таких вод до водойми починаються вторинні процеси гідрохімічних перетворень. Хімічні речовини адсорбуються зависями та депонуються у донних відкладах. Живі організми акумулюють частину речовин безпосередньо з водної товщі, організми-фільтратори вилучають завислі частки. В результаті процесів виділення гідробіонтів водна товща збагачується іншими речовинами. Відмерлі рештки мінералізуються завдяки процесам біотичного та абіотичного розкладу.

В результаті зазначених процесів непроточні водойми можуть зазнавати значного забруднення важкими металами навіть у разі відсутності явного джерела забруднення. Змив з водозбірної території може призводити до збагачення екосистеми біологічно доступними фракціями важких металів. Крім того, дрібні водойми рибогосподарського призначення можуть бути цілеспрямовано забруднені важкими металами при застосуванні лікарських препаратів та добрив.

***Типологія малих водойм України.*** Незважаючи на значне різноманіття та різноспрямованість процесів, що протікають у екосистемі непроточної

водойми, вони характеризуються загальними рисами, характерними для водойм певних гідрологічних типів – озер, лиманів, ставів. Основним чинником, який визначає мінералізацію та хімічний склад води таких водойм, є ступінь її проточності за яким виділяють проточні, безстічні та тимчасово стічні [29]. Найбільш поширеними на території України є заплавні озера, які зосереджені переважно у заплавах великих річок – Дніпра, Десни, Прип'яті, Сіверського Дінця та їх приток. Хімічний склад води значною мірою визначається режимом тих річок, до гідрографічної системи яких вони відносяться. Крім того, поширеними є карстові озера, котловини яких утворилися внаслідок розмиву підземними водами глибинних пластів хлориду натрію, гіпсу, доломіту. Для Карпат характерними є озера завального типу, утворені внаслідок гірських обвалів, матеріал яких перегороджує гірські потоки. Також на цій території існує специфічний тип озер – вулканічні (кратерні) озера.

На півдні України є поширеними озероподібні водойми – лимани, які утворилися внаслідок пониження морського узбережжя і затоплення гирл річок. Переважна більшість таких водойм характеризується солоною та солонуватою водою різного складу.

Стави об'єднують водойми штучного походження, які діляться на копані наливні та руслові ставки-водойми. Наливні ставки характеризуються атмосферним живленням, які наповнюються переважно водами весняної повені. Значно менший вплив на їх водність має підземне живлення. Після заповнення водою становлення гідрохімічного режиму відбувається за рахунок випаровування та автохтонних біологічних процесів. У руслових ставах, розташованих на малих річках, сезонна динаміка хімічного складу води залежить від складу річкової води, але з менш вираженими коливаннями.

Для визначення фонових рівнів вмісту важких металів в організмі *L.stagnalis* було досліджено 201 водойма, які розташовані в усіх фізико-географічних зонах України (додаток А, табл. А.2). До числа проаналізованих водойм було включено 134 стави, 41 дрібна річка, 12 озер, 7 каналів, 6 дрібних водосховищ. Для проведення досліджень було обрано водойми без явних ознак

забруднення, з відсутністю організованих випусків стічних вод, по можливості віддалених від промислових підприємств. Для визначення їх природності використовували експертну оцінку у вигляді опитування місцевого населення. У межах об'єктів природно-заповідного фонду України було розташовано 18 водойм, з них 8 – у національних парках (Шацький, Яворівський, Пирятинський, Подільські Товтри, Деснянсько-Старогутський); 10 – у заповідниках (Український степовий, Поліський, Луганський, Розточчя, Дунайський, Рівненський, Медобори, Асканія-Нова, Канівський).

Під час проведення досліджень виявилось, що у південних районах України в нечисленних ставках даний вид молюсків зустрічається дуже рідко. Це пов'язано з тим, що у степовій зоні склад води у ставках значною мірою залежить від віку водойми. У нових ставках у перші роки існування мінералізація води у межах не перевищує 350-400 мг/л. У старих ставках, які існують понад 10 років мінералізація води досягає 600-800 мг/л [29]. В результаті, у нових водоймах стійкі популяції ставковика не встигають сформуватися, а в старих водоймах хімічний склад води є несприятливим для існування *L.stagnalis*. Крім того, у посушливих районах ставки більшою частиною слугують для рибогосподарських цілей, тому в них ведеться боротьба з молюсками шляхом застосування молюскицидів (Cu-вмісні перепарати) та періодичним осушуванням-виморожуванням.

**Особливості формування хімічного складу води та донних відкладів малих водойм України.** Аналіз просторових змін хімічного складу води малих водойм України показав, що рівень загальної мінералізації збільшується у напрямку з півночі – на південь. Особливо виразно зростає концентрація іонів  $\text{Cl}^-$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  з 5-10 мг/л у поліських водоймах до 60-130 мг/л у степових ставках. На збагачення води іонами  $\text{HCO}_3^-$  та  $\text{Ca}^{2+}$  значний вплив здійснює склад ґрунтів прилеглих територій та наявність вапняків, мергелів, гіпсоангідридів.

На відміну від виразної географічної зональності, що спостерігається у розподілі основних іонів в малих водоймах України, просторовий розподіл

біогенних іонів металів характеризується значною мозаїчністю [29]. Це пов'язано з місцем цих елементів у перебігу біотичного кругообігу, їх впливом на гідробіологічні процеси. Крім того, хімізація сільського господарства, надходження промислових стоків заводів харчової промисловості, інтенсивні методи розведення риби тощо призводять до значних змін природного вмісту біогенних речовин. В літній період, під час інтенсивного розвитку фітопланктону та підвищення рН води до 8,3-8,4, вміст іонних форм Fe зменшується. Лише за умов надходження гумусових вод болотного походження в умовах Полісся України концентрація цього металу залишається достатньо високою (>5 мг/л). Там же у кислих водах при рН<7 спостерігається значний вміст Mn, концентрація якого може сягати 0,3-0,6 мг/л. У степових районах, за умов лужної реакції води (рН>8), Fe та Mn утворюють важкорозчинні гідрати. Проте, антропогенне підкислення може призводити до зростання вмісту цих металів до 0,8-1,0 мг/л [29].

Вода досліджених водойм характеризувалася значним різноманіттям величин концентрації важких металів, що відповідає тому різноманіттю природних умов, в яких вони були розташовані. Варіаційний розподіл всіх хімічних елементів у водах непроточних та малопроточних водойм України характеризувався вираженою позитивною асиметрією і значно відрізнявся від нормального. В результаті спостерігали значні відмінності між величиною медіани концентрації та середнього арифметичного, що свідчить про переважання у водоймах низької концентрації важких металів. Такий розподіл величин концентрації свідчить про те, що переважна більшість водойм є малозабрудненими. Найбільші коливання були характерні для вмісту Cd, Mn та Fe (табл. 5.17).

Таблиця 5.17

**Показники хімічного складу води у досліджених малих водоймах України  
(n=58)**

Метал Показник	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<i>Me</i> , мкг/л	0,07	6,5	1,5	0,77	109	142
<i>S<sub>Me</sub></i> , мкг/л	0,06	3,0	1,0	0,49	118	136

$\bar{X}$ , мкг/л	0,11	7,5	2,0	1,03	330	209
$S_{\bar{x}}$ , мкг/л	0,17	4,3	2,1	0,56	485	323
Min, мкг/л	0,01	2,4	0,2	0,4	12	11
Max, мкг/л	0,78	22,5	9,8	2,4	1874	1636
$C_v$ , %	162	57	104	55	147	154

Для порівняння отриманих параметрів вмісту важких металів використовували графічні матеріали, що ілюструють сучасний стан поверхневих вод України за екологічними показниками (додаток В, рис. В.1) [37].

Діапазон коливань Cd складав від 0,01 мкг/л до 0,78 мкг/л, тобто розбіжність досягала 78 разів. В результаті коефіцієнт варіації  $C_v$  склав 162 %. Єдиний випадок перевищення ГДКвр (0,78±0,18 мкг/л) було виявлено у заплавної водоймі в Черкаській області (с. Ліпляве) (додаток В, рис. В.2). Також високий вміст Cd було виявлено у малих водоймах Центральних областей України, що може відображати значний розвиток промисловості та інтенсивні методи ведення сільського господарства. Можна бачити, що розподіл Cd достатньо точно відповідає ступеню забруднення вод за індексом сумарного забруднення (див. додаток В, рис. В.1). Значні коливання вмісту цього металу у водах малих водойм пов'язані з тим, що зазначений елемент характеризується інтенсивною водною міграцією [23], що, з одного боку, зумовлює перенесення забруднення на значні відстані, а з іншого боку – сприяє його змиву з території водозбору та накопиченню у малих водоймах.

Вміст Mn та Fe характеризувався широким діапазоном мінливості у зв'язку з тим, що ці метали в природних водах виступають як біогенні елементи і беруть активну участь у ході мікробіологічних процесів у водоймах [126, 128]. Різниця між мінімальними та максимальними величинами концентрації для Mn складала 156 разів, для Fe – 154 рази. В результаті у всіх досліджених водоймах було відмічено перевищення ГДКвр для Mn (10 мкг/л) та у 13-ти водоймах для Fe (100 мкг/л) (див. додаток В, рис. В.2). Більш того, у 9-ти водоймах спостерігали перевищення рівнів ГДКв для Mn (100 мкг/л), та у 2-х – перевищення ГДКв для Fe (300 мкг/л). Можна бачити, що даний метал у

західних центральних та північно-східних районах України визначає токсичність природних вод (див додаток В, рис. В.1).

Найвищим вмістом Mn характеризувалися води малих водойм Західної частини Дніпропетровської області (400-1874 мкг/л) та районів Прикарпаття (925-1400 мкг/л). У першому випадку підвищення концентрації металу скоріше за все викликане антропогенними процесами. Збагачення вод цим металом в районі Карпат пов'язано з природними процесами ерозії та вилучення металу з гірських порід. Слід зазначити, що ґрунти цього району мають надзвичайно високий вміст Mn [141]. Найбільш збагаченими Fe водоймами є водойми Закарпаття, Карпат та Полісся України, де вміст металу досягає 285-1636 мкг/л. Більшість водойм центральних районів України порівняно бідні на Fe, проте у Дніпропетровській області відмічено ряд ставів з високим вмістом розчиненого металу (див. додаток В, рис. В.2). Відомо, що озера з лісових та заболочених водозборів характеризуються високою концентрацією Fe у воді внаслідок гуміфікації водозборів [23].

Коливання концентрації Cr були меншими і вкладалися у діапазон 0,2–9,8 мкг/л, тобто змінювалися у 49 разів. Єдиною водоймою, в якій було відмічено перевищення рівнів ГДКвр (5 мкг/л), виявився став у м.Самбір (Львівська обл.). Згідно даних [29] притоки Дністра характеризуються високим вмістом цього розчиненого металу, концентрація якого сягає 15-22 мкг/л. Просторовий розподіл Cr у малих водоймах України чітко демонструє два райони, поверхневі води в яких характеризуються підвищеним вмістом цього металу (додаток В, рис. В.3). Можна бачити, що Cr у зазначених районах України часто визначає незадовільний стан поверхневих вод за токсикологічними показниками (див. додаток В, рис. В.1). Слід зазначити, що підвищеним вмістом металу характеризувалися водойми, водозбірні території яких мають ґрунти, збагачені Cr (див. додаток Д, рис. Д.2).

Найменшими коливаннями характеризувалися концентрації Cu та Zn, які у розглянутих водоймах змінювалися у 6-9 разів (див. додаток В, рис. В.3). У 7-ми водоймах знайдено перевищення рівнів ГДКвр для Cu (у 1,1-2,4 рази), і лиш

у 3-х – для Zn (у 1,1-2,3 рази). Коефіцієнти варіації були низькими і становили 55 % та 57 % відповідно.

Концентрація Cu у воді малих водойм характеризувалася підвищеними рівнями в районі, який пролягав від північного заходу України до південного сходу. Згідно даних [29] спостерігається високий вміст даного хімічного елементу в притоках Західного Бугу (до 14,3 мкг/л) та притоках верхньої і середньої течії Дніпра (від 3,0 мкг/л до 11,6 мкг/л) (див. додаток В, рис. В.1).

Механічний та хімічний склад донних відкладів малих водойм України відображає як геологічні особливості регіону розташування, так і гідробіологічні процеси, що відбуваються у водоймах. Характер донних відкладів малих водойм відповідає зональним особливостям ґрунтів на прилеглих територіях [111].

У Поліссі переважають піщані та супіщані донні відклади. Інколи трапляються торф'яні чорні мули, які місять велику кількість нерозкладених рослинних решток, багатих на лігнін-протеїнові комплекси [29]. За нашими даними вміст органічної речовини у донних відкладах може сягати 12-25 % від загальної маси (додаток Д, рис. Д.1).

Донні відклади малих водойм Прикарпаття та Закарпаття представлені суглинистими мулами. В утворенні донних відкладів переважають продукти вивітрювання піщаників, сланців та вулканічних порід [111].

У Лісостеповій зоні донні відклади утворені продуктами ерозійних потоків з прилеглих територій, осадові породи яких представлені переважно лесом та лесовими суглинками. Крім того, автохтонна органічна складова таких донних відкладів формується за рахунок залишків життєдіяльності планктону. В результаті утворюються сірі мули з вмістом органічної речовини 1,5-12,8 % від загальної маси [111].

У степових водоймах донні відклади більш мінералізовані. Алохтонні продукти представлені продуктами ерозії чорноземних ґрунтів, що зумовлює незначний вміст органічної речовини, рівень якого становить <3 %. Проте, в

ряді водойм у межах населених пунктів вміст органічної речовини підвищувався до 8,5 % від загальної маси.

Вміст Cd у донних відкладах більшості проаналізованих водойм не перевищував нижньої межі аналітичної чутливості методу ( $<0,01$  мг/кг). Лише у трьох водоймах було виявлено підвищену концентрацію Cd, що вказує на наявність забруднення: став м.Долина (Івано-Франківська обл.) –  $0,29 \pm 0,05$  мг/кг; став (затоплений кар'єр) с.Першотравневе (Житомирська обл.) –  $0,46 \pm 0,11$  мг/кг; став с.Городниця (Житомирська обл.) –  $0,94 \pm 0,08$  мг/кг. Слід зазначити, що наведені величини відповідають дуже високому рівню забруднення. Нами було показано, що надходження комунально-побутових стічних вод до р.Дніпро призводило до зростання вмісту Cd у донних відкладах до  $0,31 \pm 0,06$  мг/кг, а забруднення р.Десна викликало підвищення концентрації до  $0,61 \pm 0,04$  мг/кг [73].

Для всіх інших проаналізованих металів, крім Cr, була характерна позитивна асиметрія варіаційного розподілу величин концентрації у донних відкладах, що вказувало на переважання низьких рівнів вмісту металів. Таке явище було описане іншими авторами, наприклад, для океанічних донних відкладів [287].

Вміст Cr характеризувався стабільними величинами, які коливалися у межах 3,2 – 63,3 мг/кг при коефіцієнті варіації  $C_v=56$  % (табл. 5.18). Найнижчий вміст був характерний для донних відкладів ставка у м.Радивилів (Рівненська обл.). Максимальне накопичення показали відклади рибоводного ставу в районі м.Стрий (Львівська обл.) (додаток Д, рис. Д.2). Також високий вміст металу було зафіксовано у донних відкладах водойм західних та центральних областей України, де концентрація металу знаходилася у діапазоні 30-45 мг/кг. Просторовий розподіл Cr у донних відкладах водойм України показав подібність до розподілу металу в орних ґрунтах, що може відображати спільне геохімічне походження ґрунтів і мулів та процеси поверхневого змиву з найближчих територій. Так, найбільш збагачені Cr водойми було виявлено на територіях, де вміст металу перевищував 50 мг/кг.

Таблиця 5.18

**Показники хімічного складу верхнього шару донних відкладів у досліджених непроточних та малопроточних водоймах України**

Показник \ Метал	Zn	Cr	Cu	Mn	Fe
<i>Me</i> , мкг/л	19,3	22,5	7,7	180	2895
<i>S<sub>Me</sub></i> , мкг/л	17,8	11,8	8,0	135	2679
$\bar{X}$ , мкг/л	32,0	23,1	11,6	348	3985
<i>S</i> , мкг/л	37,4	13,0	14,8	526	3428
Min, мкг/л	1,0	3,2	0,3	12	140
Max, мкг/л	211,0	63,3	41,6	2780	13480
<i>C<sub>v</sub></i> , %	117	56	97	151	86
Canadian sediment quality	124	52,3	18,7	–	–

Порівняння вмісту Cr у ставах України з нормативами хімічного складу донних відкладів прісних водойм Канади (яка має найкраще розроблену документацію) показало, що перевищення граничного рівня 5,23 мг/кг зареєстровано лише у двох водоймах – став в районі м.Стрий (Львівська обл.) та с.Городниця (Житомирська обл.). Причому, якщо для більшості проаналізованих водойм було зареєстровано позитивний зв'язок між концентрацією Cr та вмістом органічної речовини ( $r_p=0,49$ ), то у зазначених водоймах вміст органічної речовини у донних відкладах виявився незначним – 2,8 % та 4,7 % відповідно.

Для порівняння слід зазначити, що в районі надходження забруднених стоків до р.Дніпро концентрація Cr підвищувалася з  $3,6\pm 0,30$  мг/кг до  $5,4\pm 0,5$  мг/кг. У р.Десна в аналогічному місці відбувалося зростання вмісту металу з  $6,6\pm 1,3$  мг/кг до  $46,3\pm 1,4$  мг/кг. Таким чином, донні відклади низки досліджених ставів виявилися забрудненими Cr, проте у більшості районів України вміст металу відповідав природним рівням.

Вміст Fe також характеризувався порівняно невеликими діапазоном коливань, розбіжності між мінімальним і максимальним рівнями становили близько 86 разів і відповідали межам 140-13480 мг/кг. Коефіцієнт варіації дорівнював  $C_v=86$  %. Найбільше збагачення донних відкладів сполуками Fe

було зареєстровано у водоймах Закарпаття, де концентрація цього хімічного елементу сягала 11,4-13,5 г/кг (додаток Д, рис Д. 3). Також високою концентрацією характеризувалися донні відклади водойм Прикарпаття та Полісся, де вміст Fe досягав 12,9 г/кг. На відміну від Cr, вміст Fe у донних відкладах водойм не залежав від ступеню збагачення цим елементом орних ґрунтів прилеглих територій. У той же час, концентрація Fe у значній мірі відповідала вмісту органічної речовини у донних відкладах ( $r_p=0,55$ ;  $p<0,05$ )

Накопичення Cu у донних відкладах ставів та дрібних річок України відрізнялося у 138 разів. Межі коливання вмісту металу відповідали 0,3–41,6 мг/кг при  $C_v=97$  %. Водойми, донні відклади яких були збагачені Cu, були розташовані у напрямку із заходу до південного сходу України. Максимальний вміст був характерний для водойм Дніпропетровської області, де він становив 36–42 мг/кг (додаток Д, рис. Д.4). Крім того, високим вмістом Cu характеризувалися донні відклади ставів Прикарпаття, де вміст металу сягав 20-31 мг/кг. Порівняння вмісту Cu у донних відкладах та ґрунтах показало певну відповідність: найбільший вміст металу було відмічено у водоймах, розташованих на території, де концентрація Cu у ґрунтах відповідала діапазону 24-40 мг/кг.

Надходження забруднених стоків до р. Дніпро призводило до збагачення донних відкладів Cu з 6,6 мг/кг до 16,0 мг/кг. Комунально-побутові стоки м.Чернігів викликали підвищення вмісту Cu у донних відкладах р.Десні з 1,6 мг/кг до 20,4 мг/кг. Таким чином, за величиною абсолютного вмісту даного металу у донних відкладах дуже важко встановити наявність забруднення водойми.

Інші елементи показали значно вищу мінливість у донних відкладах водойм. Вміст Mn у ставах змінювався у 150 разів і коливався від 12 мг/кг до 2780 мг/кг при  $C_v=151$  %. Максимальний вміст металу в донних відкладах було відмічено у притоці Латориці на Закарпатті, що відповідало рівню 2,8 г/кг (додаток Д, рис. Д.5). Також збагаченими виявилися донні відклади деяких ставів на Сумщині, Київщині та Дніпропетровщині, де вміст Mn досягав 1,1-2,1

г/кг. Порівняння вмісту Mn у донних відкладах водойм та орних грунтах прилеглих територій показало відсутність статистично значимого зв'язку ( $p > 0,05$ ).

Надходження забруднених стоків до р.Десни, донні відклади якої є збагаченими на Mn, викликає підвищення вмісту металу з 272 мг/кг до 1098 мг/кг. У той же час забруднення донних відкладів р.Дніпро змінювало вміст металу з 3 мг/кг до 16 мг/кг. Таким чином, абсолютний вмісту Mn у донних відкладах не відображає ступінь забруднення екосистем водойм.

Розбіжність величин вмісту Zn у донних відкладах становила 116 разів, межі якої відповідали діапазону 1–211 мг/кг при  $C_v = 117\%$ . Максимальний вміст Zn було виявлено у ставі м. Волочиськ (Хмельницька обл.). Також збагачені на Zn донні відклади були характерні для водойм Закарпаття та Прикарпаття, де його вміст складав 58-110 мг/кг, що цілком відповідає розподілу металу в орних грунтах (додаток Д, рис. Д.6). Ставки та дрібні водотоки Полісся містили незначні рівні Zn, проте одночасно невисокий вміст металу відмічено у ряді водойм Дніпропетровської області, ґрунти якої є багатими на Zn.

За умов забруднення р. Десни стічними водами концентрація Zn зростала з 13,6 мг/кг до 70,2 мг/кг. У той же час, в районі скиду води очисними спорудами м.Києва спостерігали збільшення вмісту металу з 7 мг/кг лише до 12,4 мг/кг.

Відомо, що концентрація важких металів у донних відкладах незабруднених водойм може відрізнятись на порядки в залежності від мінералогії відкладів, їх гранулометричного складу, вмісту органічної речовини. Накопичення та розподіл хімічних елементів у донних відкладах водойм залежить від низки чинників: клімату, рельєфу місцевості, життєдіяльності мікроорганізмів, розвитку вищої водної рослинності, геохімічних особливостей регіону тощо. Високий вміст важких металів не обов'язково свідчить про наявність антропогенного забруднення [287]. Для Fe, Cr та Zn було встановлено позитивний зв'язок між концентрацією металу та

вмістом органічної речовини у донних відкладах. Коефіцієнт кореляції  $r_p$  становив 0,55; 0,49; 0,47 відповідно ( $p < 0,05$ ).

**Оцінка забруднення екосистем малих водойм за вмістом важких металів у тканинах *L.stagnalis*.** Аналіз хімічного складу 1265 екземплярів молюсків *L.stagnalis* з 201 водойми дозволив розрахувати фонові рівні вмісту важких металів, які характеризують незабруднені та малозабруднені водойми України (табл. 5.19).

Таблиця 5.19

**Узагальнений фоновий вміст важких металів у м'яких тканинах молюсків *L.stagnalis* з малих водойм України (n=1265)**

Метал	Середня фоновіа концентрація, мг/кг	Нижня межа фону, мг/кг	Верхня межа фону, мг/кг
<b>Cu</b>	11,8	4,7	22,5
<b>Fe</b>	806	294	1649
<b>Cd</b>	0,52	0,26	0,90
<b>Mn</b>	347	93	731
<b>Zn</b>	71	55	91
<b>Cr</b>	3,5	1,6	6,7

Концентрація Cd у м'яких тканинах *L.stagnalis* коливалася в межах від 0,08 до 3,02 мг/кг (рис. 5.10). Коефіцієнт варіації становив 69 %. Як було показано нами раніше, в умовах забруднення стічними водами р.Десни вміст Cd у тканинах ставковика збільшується з  $0,6 \pm 0,01$  мг/кг до  $1,2 \pm 0,3$  мг/кг. Таким чином, в більшості досліджених водойм явного забруднення екосистеми цим металом не спостерігається. Порівняння вмісту Cd у молюсках з хімічним складом абіотичних компонентів навколишнього середовища показало відсутність статистично значимого зв'язку з величиною концентрації даного металу у воді та донних відкладах.

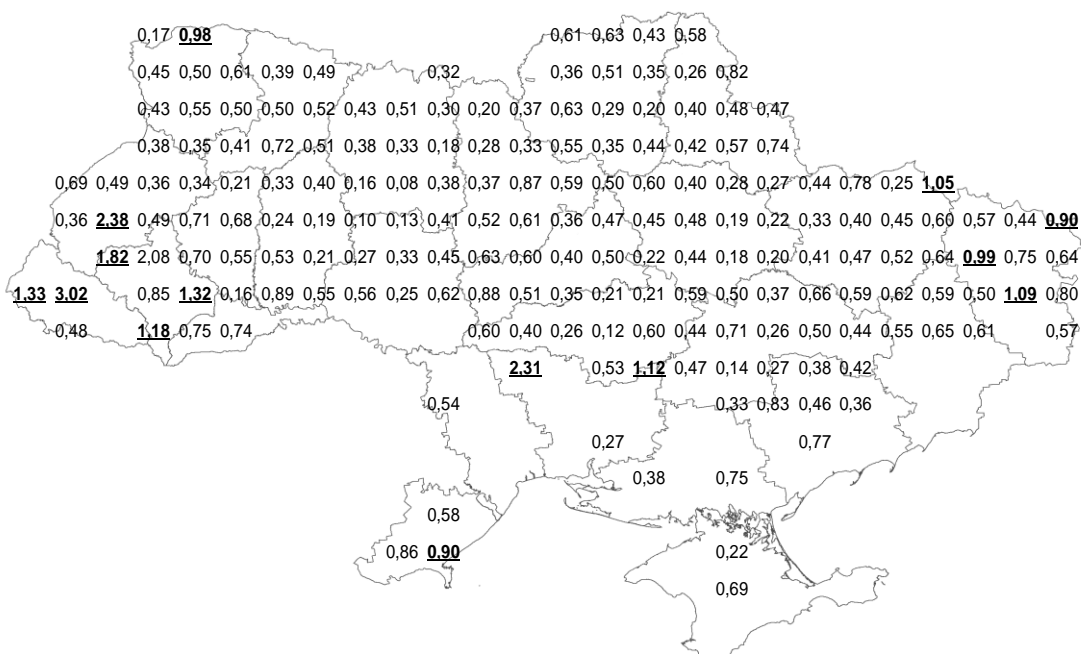


Рис. 5.10. Рівні накопичення Cd (мг/кг) у тканинах *L. stagnalis* з малих водойм України (відмічено райони перевищення граничного фонового рівня 0,9 мг/кг)

Аналіз топографічного розподілу рівнів накопичення металів молюсками дозволив встановити залежність між вмістом Cd у тканинах *L. stagnalis* та рівнями забруднення поверхневих вод України. Найбільш забруднені поверхневі води є характерними для південної та східної частин України (рис. 5.11). Також водойми Прикарпаття мають високий рівень забруднення. В цих районах молюски відрізнялися високими рівнями накопичення Cd. Територія центральної частини України в межах басейнів річок Південний Буг та Інгул характеризуються забрудненням поверхневих вод, що також відображається на хімічному складі тканин молюсків.

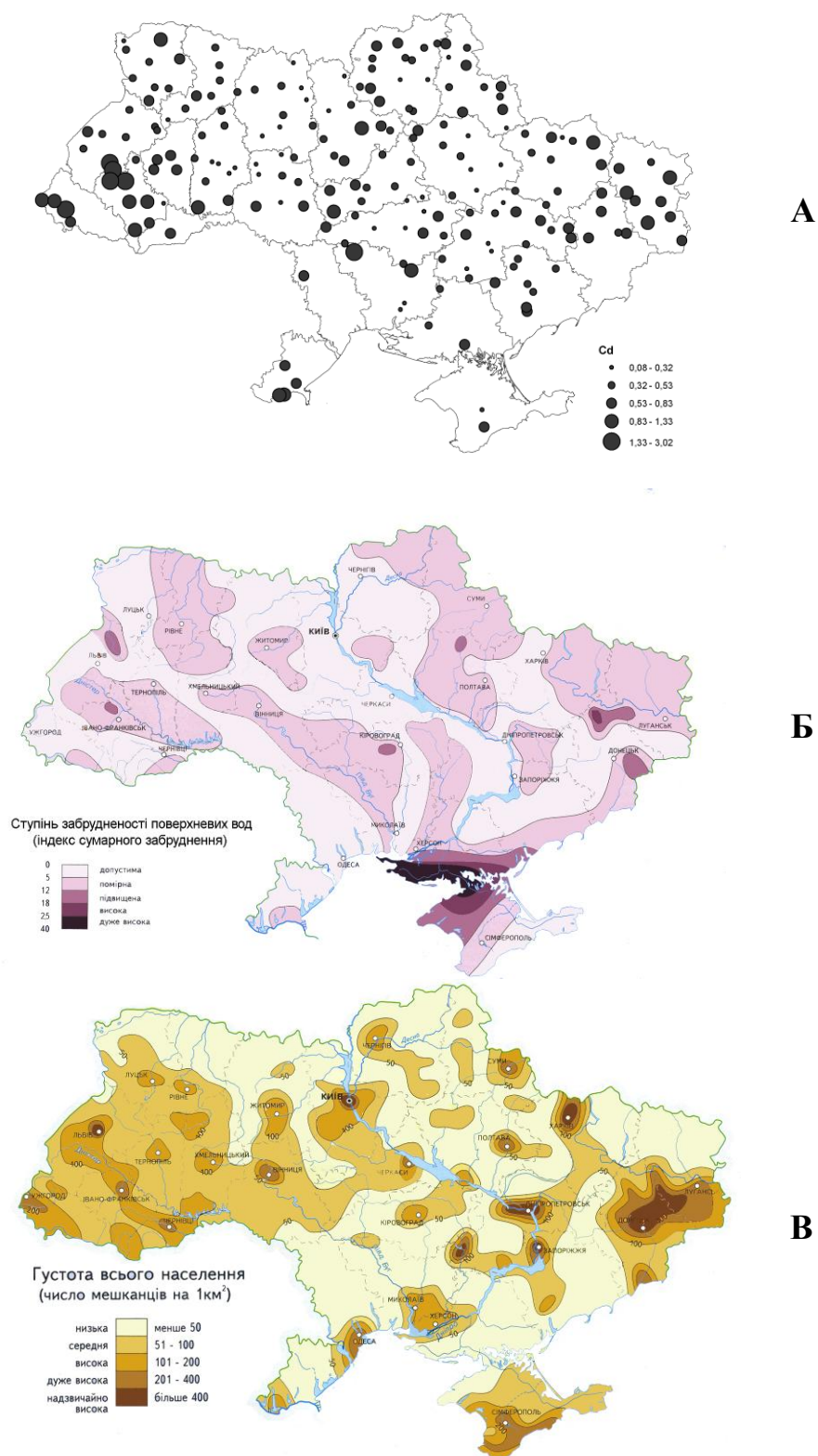


Рис. 5.11 Порівняння просторового розподілу вмісту Cd у тканинах *L.stagnalis* (мг/кг) (А) з умовними рівнями забруднення території (Б) та щільністю населення України (осіб/км<sup>2</sup>) (В)

Примітка: рівні забруднення наведено за [37];  
густану населення наведено за [37].

Також, виявлено позитивну залежність між вмістом Cd у *L.stagnalis* та параметрами щільності населення (див. рис. 5.11). З'ясовано, що молюски з водойм, які розташовані на територіях з високими показниками щільності населення, характеризуються підвищеною концентрацією металу у тканинах. Передусім звертають на себе райони Донецької, Луганської, частини Харківської областей, де концентрація Cd у тканинах молюсків складає 0,5–1,1 мг/кг. Також високі рівні накопичення металу молюсками (0,6–3,0 мг/кг) відповідають значним показникам щільності населення у Прикарпатті та Закарпатті.

Таким чином, можна зробити висновок, що відмінності рівнів накопичення Cd молюсками є наслідком нерівномірності антропогенного забруднення природного середовища. Вміст металу у молюсках з водойм, що розташовані у різних природно-кліматичних зонах України, істотно не відрізнявся.

Розрахунок фонових рівнів концентрації Cd у м'яких тканинах *L.stagnalis* показав, що середній фоновий вміст металу для молюсків з водойм України становить 0,52 мг/кг при верхньому фоновому рівні 0,90 мг/кг (див. табл. 5.19). В результаті було виділено райони, де концентрація металу в молюсках істотно перевищує граничний фоновий рівень (див. рис. 5.10). Такими районами виявилися Прикарпаття та Закарпаття, де молюски накопичували Cd у кількостях, що перевищували граничний фоновий рівень у 1,3–3,4 рази. Також високий рівень накопичення молюсками Cd виявлено у Луганській, Харківській та Миколаївській областях, де м'які тканини ставковиків містили концентрацію у 1,1–2,6 разів вищу за граничний фоновий рівень.

Концентрація Zn характеризувалася найменшими коливаннями серед розглянутих металів. Молюски з усіх досліджених водойм показали вміст металу у діапазоні від 34 мг/кг до 112 мг/кг (рис. 5.12). Коефіцієнт варіації становив лише 17 %.

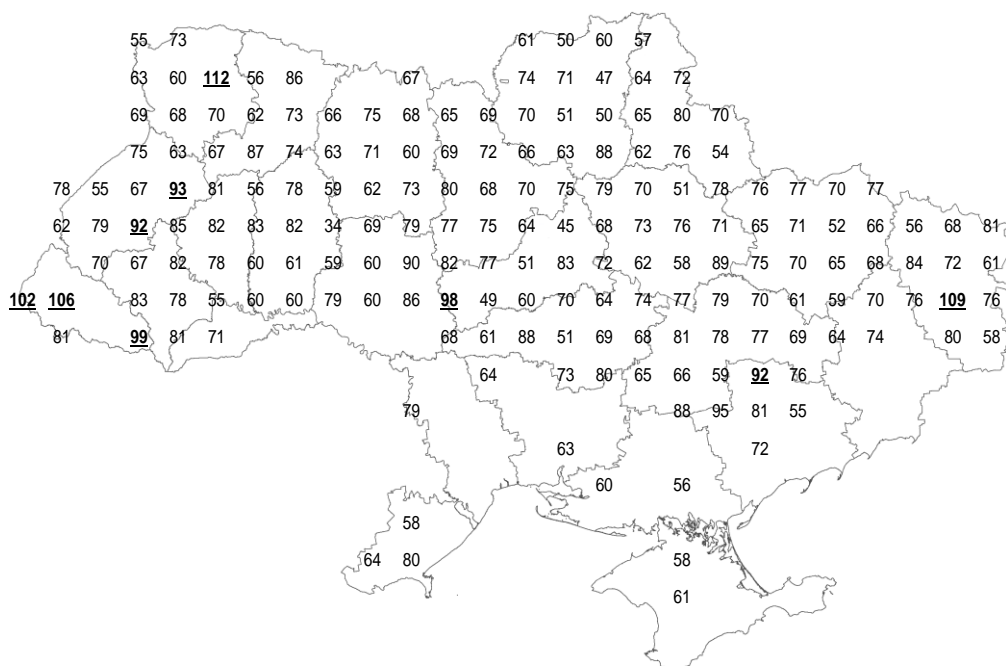


Рис. 5.12. Рівні накопичення Zn (мг/кг) у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм України (відмічено райони перевищення граничного фонового рівня 91 мг/кг)

Як було показано раніше, навіть в умовах безпосереднього забруднення екосистеми стічними водами (р.Десна) зростання концентрації Zn в тканинах ставковиків було незначним (з  $70 \pm 38$  мг/кг до  $91 \pm 26$  мг/кг,  $p > 0,05$ ). Таку стабільність вмісту цього металу було виявлено для деяких інших видів молюсків (Kwan, 2003), що пов'язують зі здатністю молюсків регулювати процеси надходження/виведення Zn у своєму організмі [189, 310]. Проте, цьому заперечують дані щодо тісного зв'язку вмісту Zn у тканинах та його концентрацією у воді [190, 357] та донних відкладах [179, 273].

Аналіз просторового розподілу рівнів накопичення Zn ставковиками показав відносну рівномірність рівнів накопичення цього металу молюсками (рис. 5.13).



Рис. 5.13. Просторовий розподіл вмісту Zn у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм України

Порівняння вмісту Zn у м'яких тканинах ставковиків та воді показало статистично значимий зв'язок між цими показниками (рис. 5.14). Коефіцієнт кореляції Спірмена склав  $r_s=0,43$  ( $p<0,05$ ). Зв'язок між рівнем накопичення Zn та концентрацією металу у донних відкладах виявився слабкішим, але також статистично значимим. Коефіцієнт кореляції Спірмена дорівнював  $r_s=0,34$  ( $p<0,05$ ).

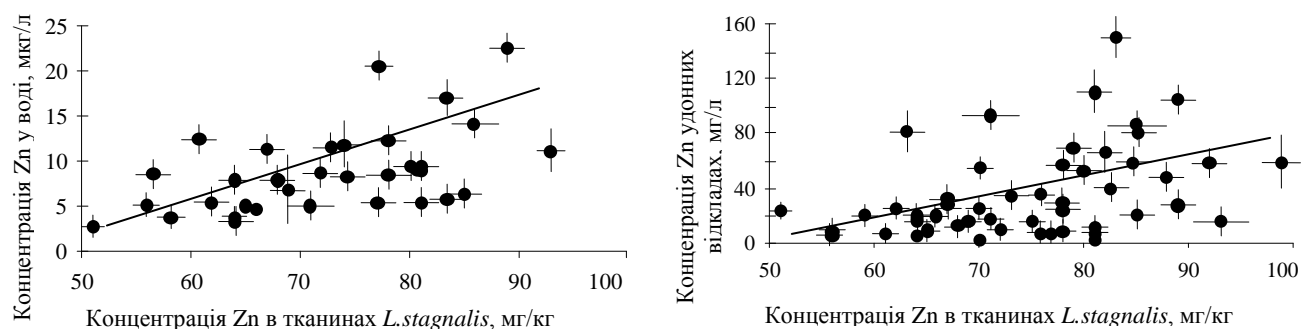


Рис. 5.14. Залежність вмісту Zn у тканинах молюсків *L.stagnalis* від концентрації металу у воді та донних відкладах малих водойм України ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 6-24$ )



Аналіз просторового розподілу вмісту Cr в ставковиках показав наявність двох районів, в межах території яких реєструється помітно збільшений вміст металу у моллюсках (рис. 5.16).

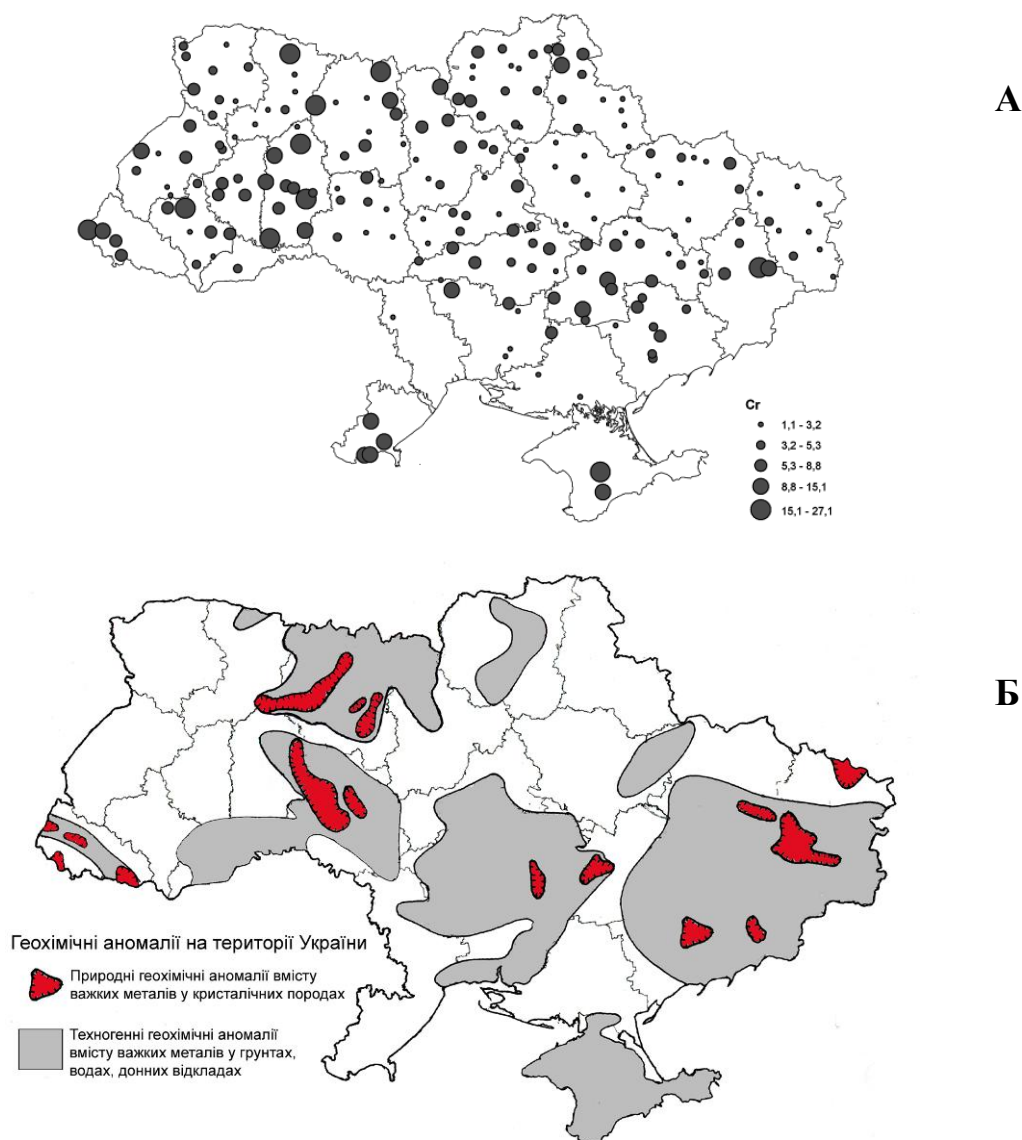


Рис. 5.16. Порівняння просторового розподілу вмісту Cr у тканинах *L. stagnalis* з малих водойм (А) та розташування геохімічних аномалій (Б) (за [37]) на території України

Перший район простягається у північно-східному напрямку від території Закарпаття, через Івано-Франківську, Тернопільську, Хмельницьку області до

Житомирської та півночі Київської та Чернігівської областей. Таким чином, ставковики в умовах фізико-географічних зон Полісся та Карпатської гірської країни характеризуються підвищеним вмістом зазначеного металу. Другим районом України, у водоймах якого спостерігаються високі рівні накопичення Сг молюсками, є центральні області – Кіровоградська, Дніпропетровська та Донецька. Також, підвищений вміст металу виявлено у тканинах *L.stagnalis* з південних районів – Одеської області та Криму. Слід відмітити, що у зазначених районах спостерігається наявність геохімічних аномалій як природного походження, так і техногенного (див. рис. 5.16).

Рівні накопичення Сг тканинами молюсків у всіх досліджених водоймах не залежали від хімічного складу води та донних відкладів. Проте, якщо розглянути окремо процеси накопичення даного металу молюсками в умовах водойм, які відрізняються проточністю, то можна побачити, що у непроточних та малопроточних ставах спостерігається статистично значимий зв'язок між вмістом Сг у тканинах *L.stagnalis* та донних відкладах (рис. 5.17). Коефіцієнт кореляції дорівнював  $r_s=0,68$  ( $p<0,05$ ). У екосистемах дрібних річок та водотоків такий зв'язок був відсутнім:  $r_s=0,27$  ( $p>0,05$ ). Можливо, цей факт можна пояснити тим, що Сг практично не засвоюється у травній системі з їжі [195]. Спектр живлення молюсків у річкових та ставкових екосистемах може відрізнятися. Так, у річкових екосистемах у кишечнику молюсків частіше було виявлено донні відклади, тоді як у ставах переважали рослинні залишки [79].

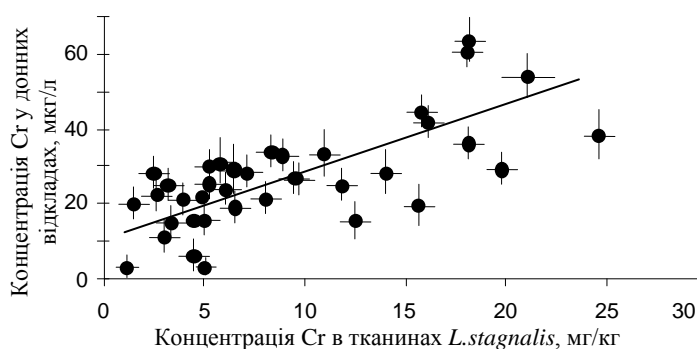


Рис. 5.17. Залежність рівнів накопичення Сг у тканинах молюсків *L.stagnalis* від концентрації металу у донних відкладах ставів України ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 6-24$ )

Розрахунок фонових рівнів Cr у молюсках *L.stagnalis* показав, що середній фоновий вміст металу становить 3,5 мг/кг при верхньому фоновому рівні 6,7 мг/кг (див. табл. 5.19). Як і очікувалося, аномально високі концентрації в молюсках Західної України – Закарпатській, Львівській, Івано-Франківській та Хмельницькій областях, де ступінь перевищення фону складала від 1,2 до 3,4 (див. рис. 5.16). Найбільш виражене перевищення вмісту даного металу було характерне для молюсків з Півдня України, де граничний фоновий рівень вмісту Cr було перевищено у 1,6-4,1 рази.

Концентрація Cu у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм на території України коливалася у межах від 2 мг/кг до 69 мг/кг, тобто змінювалася у 35 разів (рис. 5.18). Коефіцієнт варіації становив 67 %. Достатньо низька варіація накопичення свідчить на думку деяких дослідників про можливість регуляції молюсками процесів надходження/виведення цього металу [253]. В умовах надходження комунально-побутових стічних вод до р.Десна вміст Cu досягав  $25 \pm 5$  мг/кг.



Рис. 5.18. Рівні накопичення Cu (мг/кг) у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм України (відмічено райони перевищення граничного фонового рівня 22,5 мг/кг)

Аналіз просторового розподілу рівнів накопичення Cu молюсками *L.stagnalis* у водоймах на території України показало, що спостерігається наявність регіонів з різко підвищеним вмістом металу в молюсках (рис. 5.19).

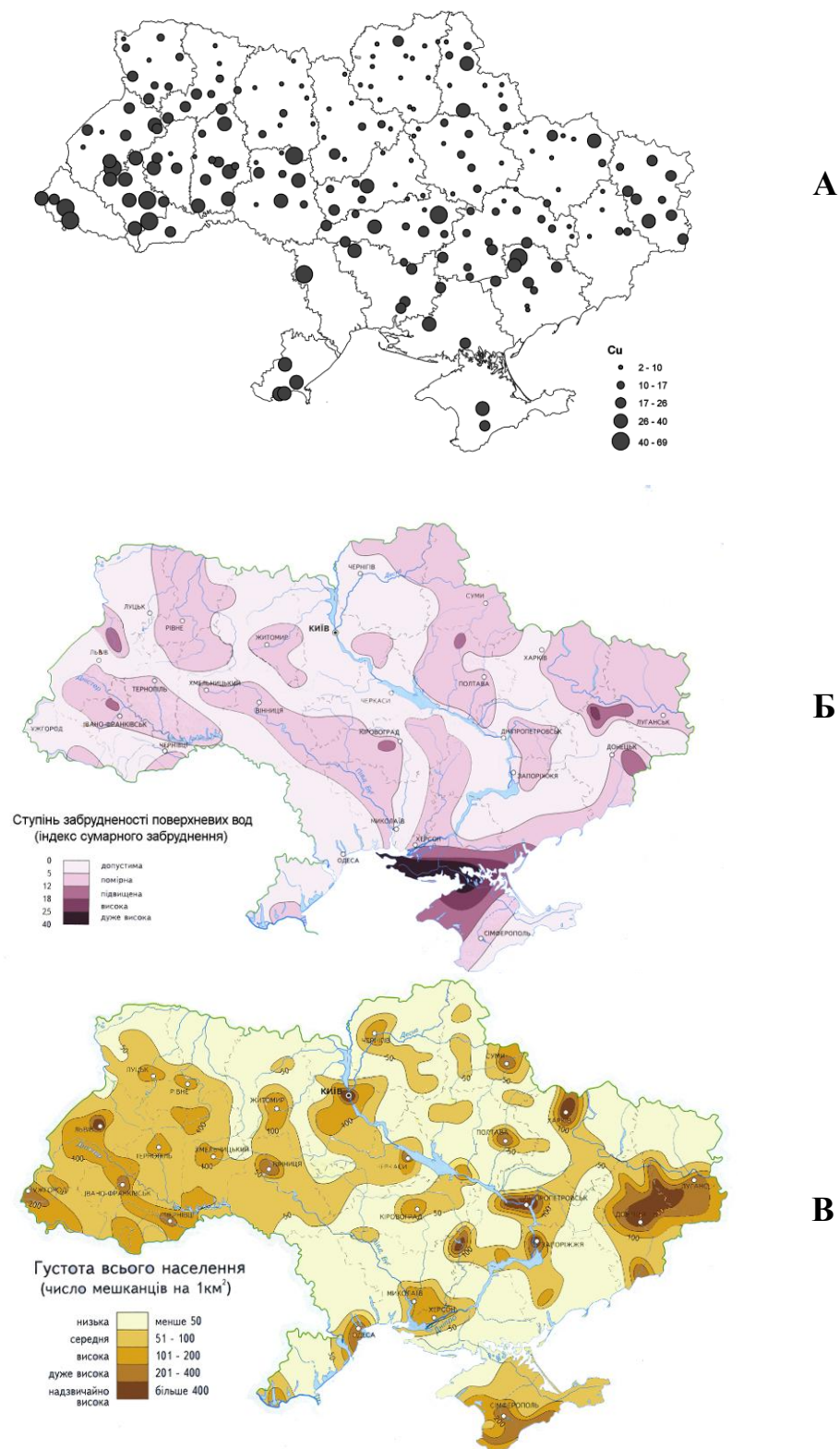


Рис. 5.19. Порівняння просторового розподілу вмісту Cu у тканинах *L.stagnalis* (мг/кг) (А), з рівнями забрудненості поверхневих вод (Б) та

розподілом щільності населення (осіб/км<sup>2</sup>) по території України (В)

Примітка: забруднення поверхневих вод та щільність населення наведено за [37].

Такий район простягається від Закарпаття та Карпат у південно-східному напрямку через Тернопільську, Хмельницьку, Вінницьку, Кіровоградську, захід Черкаської та Дніпропетровської до Запорізької області. Крім того, високим вмістом характеризувалися молюски з більшості досліджених південних районів України. Як і у випадку розподілу Cd, рівні накопичення Cu добре відповідають просторовому розподілу ступеню забрудненості поверхневих вод України та щільності населення по території України (див. рис. 5.19). Можна зробити висновок, що подібність накопичення цих металів молюсками свідчить про спільні процеси надходження Cd та Cu до водойм, які, скоріше за все, пов'язані з антропогенними джерелами забруднення.

Червоногі молюски характеризуються вищими рівнями накопичення Cu порівняно з двостулковими через наявність в їх гемолімфі Cu-вмісних дихальних пігментів. Однак, було показано, що концентрація Cu у тканинах ставковиків залежить від вмісту цього металу у тонкій фракції донних відкладів [228]. Відомо, що в умовах малопроточних водойм, де спостерігається низька концентрація кисню, *L.stagnalis* накопичує вищі рівні Cu, ніж в умовах водотоків [51]. Порівняння вмісту Cu у молюсках з річкових екосистем та ставків показало відсутність статистично значимої різниці. Проте, в умовах малих річок спостерігали виражений вплив хімічного складу донних відкладів на накопичення Cu молюсками (рис. 5.20). Коефіцієнт кореляції становив  $r_s=0,83$  ( $p<0,05$ ). Водночас такої виразної залежності між вмістом Cu у донних відкладах ставків та тканинах молюсків виявлено не було. Коефіцієнт кореляції становив лише  $r_s=0,35$  ( $p>0,05$ ).

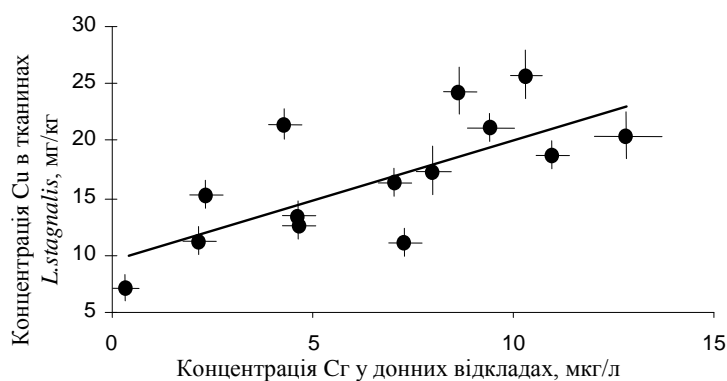


Рис. 5.20. Залежність рівнів накопичення Cu у тканинах молюсків *L.stagnalis* від концентрації металу у донних відкладах малих річок України ( $Me \pm S_{Me}, n = 14$ )

Розрахунок фонових рівнів Cu у молюсках *L.stagnalis* показав, що середній фоновий вміст металу становить 11,8 мг/кг при граничному верхньому фоновому рівні 22,5 мг/кг (див. табл. 5.19). Порівняння рівнів накопичення металу молюсками з фоновими рівнями показало, що у водоймах на території Закарпатської, Івано-Франківської та Львівської областей спостерігається значна аномалія підвищеного вмісту Cu у тканинах *L.stagnalis*. Перевищення граничного фонового рівня складало 1,1-3,0 разів. Також високі рівні накопичення металу молюсками виявлено у водоймах Хмельницької та Вінницької областей. По мірі просування до південного сходу відбувається поступове зниження інтенсивності накопичення Cu, що проявляється у меншій кількості аномалій та зниженні їх інтенсивності.

Діапазон коливань концентрації Mn у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм України становив від 25 мг/кг до 1829 мг/кг, тобто змінювався у 73 рази. Коефіцієнт варіації складав 70 % (рис. 5.21).

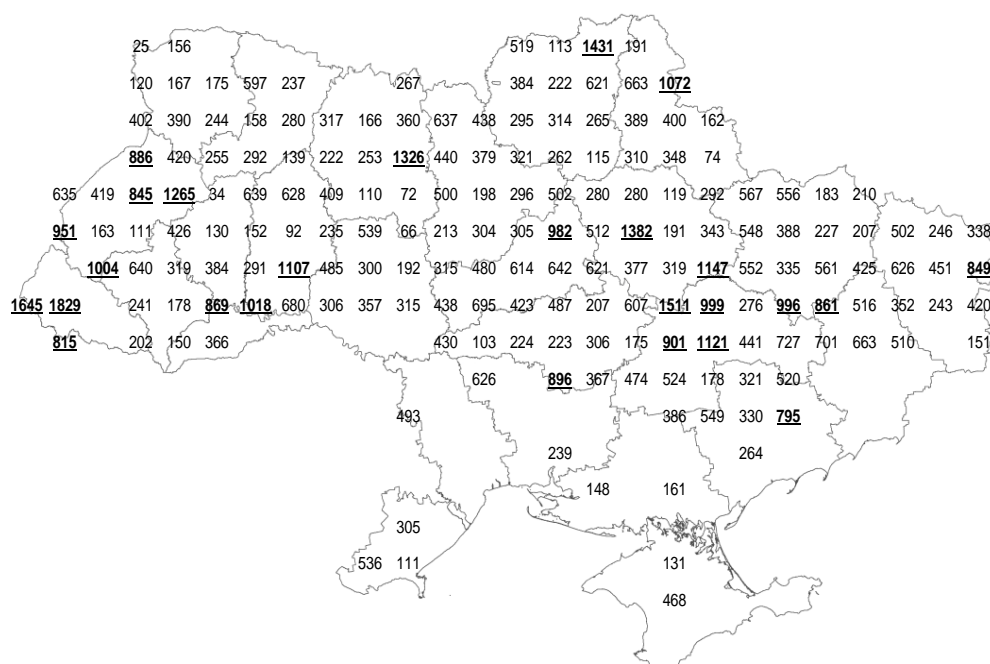


Рис. 5.21. Рівні накопичення Mn (мг/кг) у тканинах *L.stagnalis* з малих

водойм України (відмічено райони перевищення граничного фонового рівня 731 мг/кг)

Хімічний склад води достовірного впливу на накопичення Mn молюсками не має. Концентрація Mn у тканинах *L.stagnalis* показала позитивну залежність від вмісту металу у донних відкладах ( $r_s=0,40$ ,  $p<0,05$ ). Однак, як і у випадку з акумуляцією Cu, більш істотний вплив на накопичення цього металу спостерігали у річкових екосистемах (рис. 5.22). Коефіцієнт кореляції складав  $r_s=0,74$  ( $p<0,05$ ).

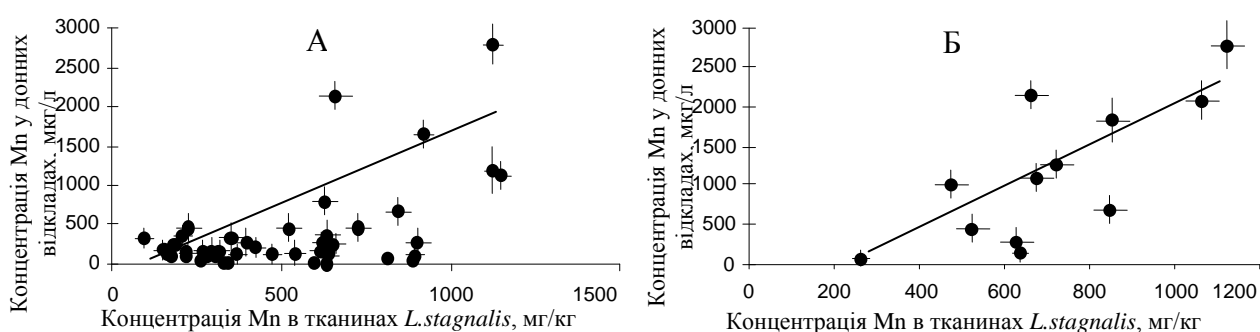


Рис. 5.22. Залежність рівнів накопичення Mn у тканинах молюсків *L.stagnalis* від концентрації металу у донних відкладах ставків (А) та річок України (Б) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 6-24$ )

Аналіз просторового розподілу рівнів накопичення Mn у м'яких тканинах молюсків з дрібних водойм України показав наявність трьох районів, де спостерігається підвищення вмісту металу: західні області України; центральні та південно-східні та північні райони Чернігівської і Сумської областей (рис. 5.23).

Порівняння величин вмісту Mn в молюсках з хімічним складом орних ґрунтів на прилеглих територіях виявило певну подібність. Так, найбільший вміст металу в ґрунтах є характерним для Карпатської гірської зони. Саме у цьому районі спостерігаються найвищі рівні накопичення Mn. Також вміст металу зростає у напрямку від центру території України до півдня та південного-заходу, що відбивається на концентрації Mn у тканинах молюсків.

Лише в північних районах Чернігівської і Сумської областей підвищені рівні накопичення металу не відповідають вмісту Mn у ґрунтах.

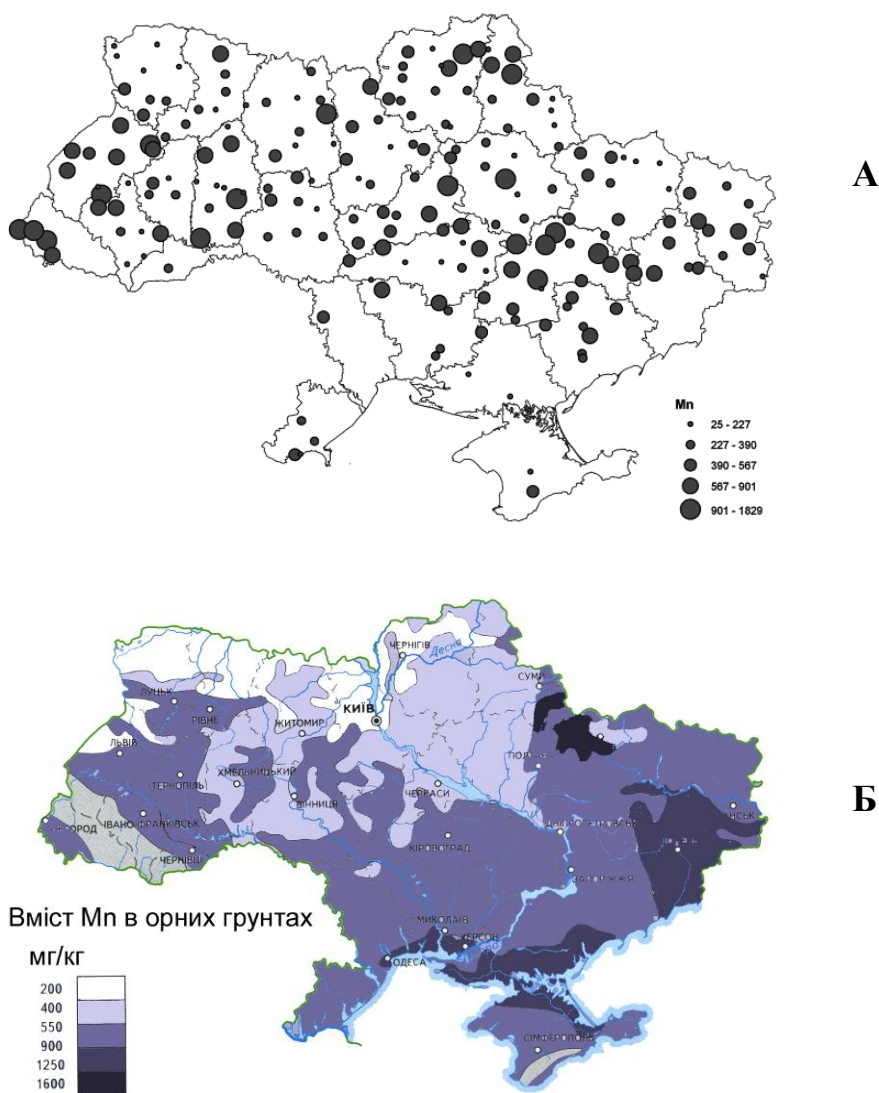


Рис. 5.23 Порівняння просторового розподілу вмісту Mn у тканинах *L. stagnalis* (мг/кг) (А), з валовим вмістом Mn в орних ґрунтах України (Б).

Примітка: хімічний склад ґрунтів наведено за [141].

Розрахунок фонових рівнів Mn у молюсках *L. stagnalis* показав, що середній вміст металу становить 347 мг/кг при граничному верхньому фоновому рівні 731 мг/кг (див. табл. 5.19). Як і очікувалося, найбільш контрастні аномалії перевищення фонових рівнів було виявлено у

Закарпатській (у 1,3-2,5 разів) та Дніпропетровській областях (у 1,3-2,1 рази). В інших районах перевищення фонових рівнів становило 1,2-1,5 рази.

Вміст Fe у тканинах ставковиків з водойм у межах України характеризувався найбільшою варіабельністю. Коефіцієнт варіації становив 94 %. Діапазон коливань складав від 245 мг/кг до 7601 мг/кг, тобто концентрація змінювалася у 31 раз (рис. 5.24). Як було показано раніше, в умовах надходження стічних вод до р.Десна концентрація Fe у *L.stagnalis* збільшувалася з  $459 \pm 153$  мг/кг до  $1770 \pm 456$  мг/кг.

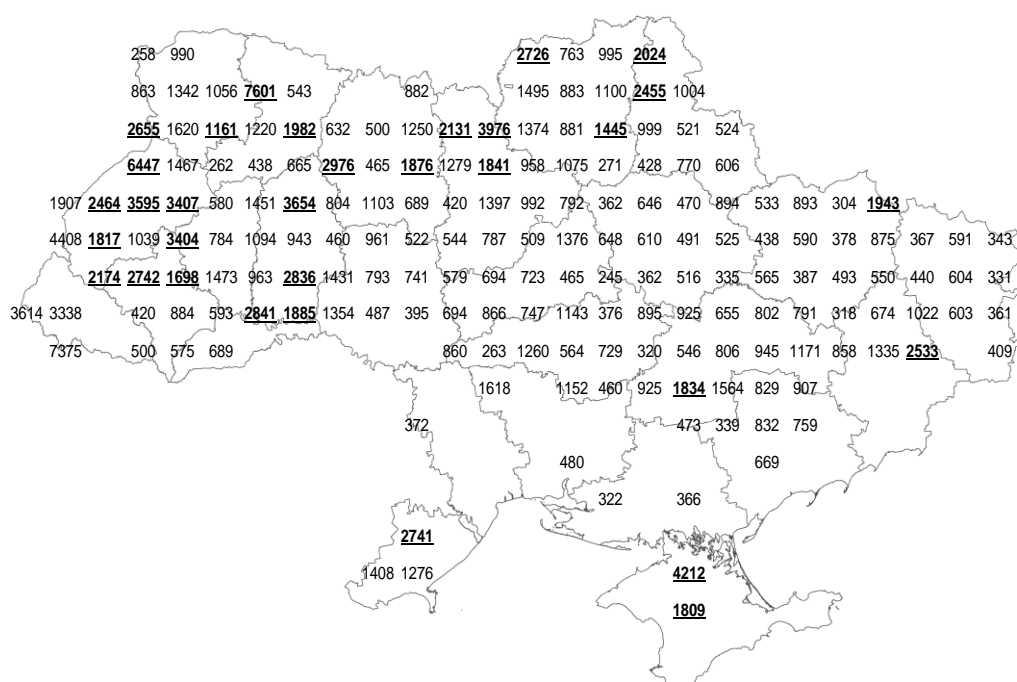


Рис. 5.24. Рівні накопичення Fe (мг/кг) у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм України (відмічено райони перевищення граничного фонового рівня 1649 мг/кг)

Вміст Fe у тканинах ставковиків показав тісний зв'язок з концентрацією металу у водному середовищі (рис. 5.25). Коефіцієнт кореляції Спірмена дорівнював  $r_s=0,54$  ( $p<0,05$ ). Найбільш виражену залежність спостерігали в умовах екосистем малих річок, в яких кореляція між вмістом Fe у тканинах та концентрацією у воді досягала  $r_s=0,90$  ( $p<0,05$ ).

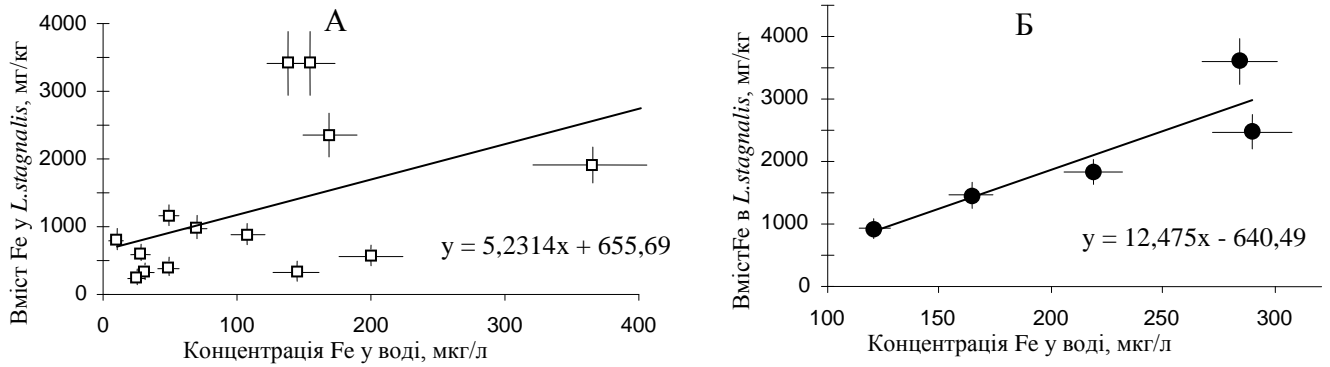


Рис. 5.25. Залежність рівнів накопичення Fe молюсками *L.stagnalis* від концентрації металу у воді ставів (А) та дрібних річок України (Б) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 6-24$ )

Також відмічено суттєву залежність між вмістом Fe у тканинах *L.stagnalis* та концентрацією даного металу у донних відкладах (рис. 5.26). Причому більш вираженим зв'язком характеризувалися річкові екосистеми, в яких коефіцієнт кореляції між вмістом металу у молюсках та донних відкладах  $r_s$  становив 0,80 ( $p < 0,05$ ), у той же час у ставках коефіцієнт кореляції  $r_s$  дорівнював 0,59 ( $p < 0,05$ ).

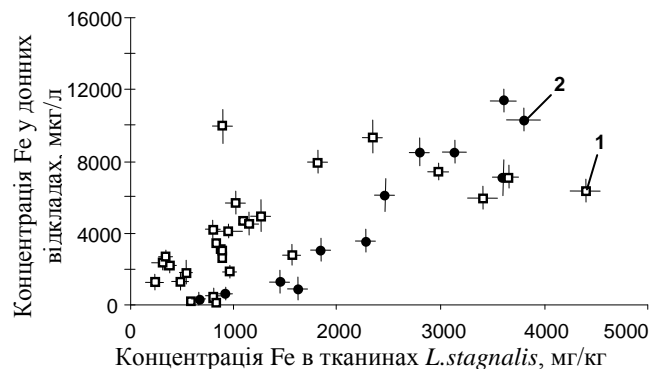


Рис. 5.26 Залежність рівнів накопичення Fe у тканинах молюсків *L.stagnalis* від концентрації металу у донних відкладах ставків (1) та річок України (2) ( $Me \pm S_{Me}$ ,  $n = 6-24$ )

Аналіз просторового розподілу вмісту Fe в ставковиках на території України показав подібність до розподілу Cr та розташуванню геохімічних аномалій (див. рис. 5.16). Така подібність може бути наслідком того, що Fe та Cr є типовими теригенними металами, важливим джерелом надходження яких до організму молюсків є донні відклади [247, 317]. Виявлено два райони, в межах території яких реєструється помітно збільшений вміст металу у молюсках (рис. 5.27). Перший район займає майже всю західну частину України: Закарпатську, північ Івано-Франківської, Тернопільську, Волинську та Хмельницьку області. Другий район, з дещо меншими рівнями накопичення Fe, охоплює північ Київської, Чернігівську та північ Сумської області. Таким чином, ставковики в умовах фізико-географічних зон Полісся та Карпатської гірської країни характеризуються підвищеним вмістом зазначеного металу. Слід зазначити, що поверхневі води Полісся характеризуються високим вмістом Fe, переважно у складі органічних комплексів.



Рис. 5.27. Просторовий розподіл вмісту Fe у тканинах *L.stagnalis* з малих водойм України

Розрахунок фонових рівнів концентрації Fe у м'яких тканинах *L.stagnalis* показав, що середній фоновий вміст металу для молюсків з водойм України становить 806 мг/кг при верхньому фоновому рівні 1649 мг/кг (див.

табл. 5.19). Максимальне перевищення фонового рівня було відмічено на території Волинської області, де вміст Fe досягав 7600 мг/кг (перевищення у 4,6 рази). Також граничний фоновий рівень був перевищений у ряді водойм Закарпаття та Прикарпаття, де перевищення фонового рівня складало 1,1-3,9 разів. Проте, на решті території України ставковики характеризувалися достатньо стабільним вмістом Fe, що коливався в межах розрахованого фону.

За критерієм перевищення граничних фонових рівнів вмісту важких металів в ставковиках найбільш забрудненими виявилися водойми Закарпаття. Зокрема, в двох з них спостерігали перевищення фонових рівнів для всіх 6-ти проаналізованих металів. В результаті було виявлено аномалії підвищеного вмісту металу наступного складу:

48,36419°N; 22,86052°E, с. Залужжя (став):  $Cd_{3,4}Zn_{1,2}Cr_{1,3}Cu_{3,0}Mn_{2,5}Fe_{2,0}$ ;

48,49008°N; 22,53191°E, с. Зняцьово (річка):  $Cd_{1,5}Zn_{1,1}Cr_{3,4}Cu_{1,3}Mn_{2,3}Fe_{2,2}$ .

Також перевищення вмісту по чотирьох металах було виявлено в трьох водоймах Львівської області; двох – Хмельницькій області; у Івано-Франківській, Миколаївській та Харківській – по одній водоймі.

**Висновок.** Аналіз вмісту важких металів у тканинах обраних молюсків-концентраторів дозволив виявити водойми та ділянки їх акваторій, в яких молюски характеризуються підвищеними рівнями акумуляції металів. Такі райони були приурочені до регіонів зі значним розвитком промисловості та високою щільністю населення. Для нормування вмісту важких металів в молюсках та встановлення екологічного критерію забруднення було використано величину фонового вмісту металів, розрахованого як абсолютне відхилення медіани  $Me_x \pm 2MAD$ . Аналіз розподілу рівнів накопичення металів в молюсках з різних регіонів показав, що розраховані фонові рівні є спільними для водойм всієї території України, які характеризують незабруднені та малозабруднені умови.

Порівняння величин вмісту важких металів в молюсках з окремих водойм з розрахованими фоновими рівнями дозволило обґрунтувати виділення окремих водойм, ділянок їх акваторій та цілих регіонів, водні екосистеми яких

характеризуються підвищеним вмістом ряду металів у біотичних компонентах. За цим показником такими районами підвищеного накопичення металів у двостулкових молюсках є ділянки середньої та нижньої течій великих річок р.Дніпро та р.Південний Буг. Молюски *L.stagnalis* з екосистем малих водойм Закарпаття та Прикарпаття характеризувалися перевищенням фонового вмісту Cd, Zn, Cr, Cu, Mn; південної та східної України – Cd, Cr, Mn; центральної України – Cu, Mn, північно-західної – Fe. Співставлення розташування районів підвищеного накопичення важких металів з показниками ступеню забруднення поверхневих вод України та розподілу щільності населення показало помітне співпадіння районів з максимальними показниками. Можна зробити висновок, що такі водойми, в яких спостерігається високий вміст важких металів у тканинах молюсків, є приуроченими до територій з підвищеним антропогенним впливом і тому відображають наявність забруднення біотичних компонентів екосистем.

Таким чином, на підставі проведеного моніторингу вмісту важких металів в тканинах прісноводних молюсків у водоймах на території України показано, що розрахований фоновий рівень вмісту важких металів можна використовувати як критерій екологічного нормування забруднення водних екосистем. Перевищення такого фонового рівня свідчить про надлишкове надходження речовини (хімічного елементу) з навколишнього середовища до організму-концентратора.

## УЗАГАЛЬНЕННЯ

Основним методологічним підходом щодо контролю забруднення водних екосистем, планування відновлювальних та компенсаторних природоохоронних заходів є моніторинг навколишнього природного середовища [31]. Поряд з загально прийнятими методами екологічного моніторингу забруднення водних екосистем – хіміко-аналітичними та гідробіологічними, які характеризуються цілою низкою недоліків, перспективним є метод безпосереднього аналітичного визначення вмісту токсикантів в органах і тканинах специфічних видів-концентраторів. Такий метод дозволяє визначати наявність у водній екосистемі забруднювачів, у доступній для біотичних компонентів формі, які власне і мають токсичний вплив на гідробіонтів та їх угруповання. Проте, незважаючи на значний обсяг накопиченої інформації у наукових публікаціях, зазначений підхід не отримав загального визнання у фахівців-практиків через цілу низку невирішених методичних проблем. Зокрема, згідно з традиційною концепцією екологічного нормування, забрудненням вважається надлишковий вміст речовини (елементу) в середовищі, за якого спостерігаються патологічні явища в організмі зокрема або екосистемі взагалі. Проте, види-акумулятори в умовах явного антропогенного забруднення здатні накопичувати в своїх тканинах значний вміст забруднювачів без прояву ознак патологічного ураження.

Альтернативним підходом щодо оцінки забруднення є концепція фонового вмісту забруднювачів в абіотичних і біотичних компонентах екосистеми, який відповідає адаптаційним можливостям екосистеми і відображує природні і глобальні антропогенні процеси надходження та перерозподілу забруднювачів в екосистемі.

В основі застосування видів-концентраторів важких металів лежить твердження, що вміст певної речовини (хімічного елементу) в організмі виду-концентратору є пропорційним концентрації доступних для організму форм у довкіллі. Хіміко-аналітичне визначення вмісту важких металів в тканинах

організмів-концентраторів дає можливість оцінювати ступінь забруднення біотичних компонентів водної екосистеми. Аналіз наукової літератури показав, що більшість дослідників вважають молюсків найкращими організмами-концентраторами широкого спектру забруднювачів, зокрема – важких металів.

Незважаючи на багатство фауни прісноводних молюсків України, як організми-концентратори можна використовувати лише види, екологічні параметри яких задовольняють визначеним вимогам: малорухомість; широкий ареал, значна тривалість життя, легкість видової ідентифікації, зручність у зборі та обробці, здатність накопичувати метали у широкому діапазоні без прояву токсичного ефекту. Також необхідно враховувати, що на хімічний склад молюсків-концентраторів мають вплив як біологічні параметри самого організму, так і екологічні фактори довкілля. Зокрема, необхідно з'ясувати вплив розмірно-вікових параметрів особин, їх репродуктивного статусу, наявності органів-депо, вмісту шлунково-кишкового тракту, гідроекологічних параметрів водойми та їх сезонних змін, хімічного складу водного середовища та ґрунтів водозбірної території.

Аналіз вмісту важких металів в організмі ряду видів молюсків в умовах континентальних водойм України показав значне варіювання рівнів накопичення в різних екологічних групах молюсків, коли відмінності між мінімальним і максимальним вмістом металу сягає кількох сотень раз. В результаті нами було сформульовано основні вимоги до особливостей хімічного складу молюсків-концентраторів:

- Величина діапазону вмісту важких металів в організмі повинна бути максимально широкою, що визначає індикаторну здатність виду до певного металу.

- Величина коефіцієнту накопичення металу відносно води  $K_H$  повинна складати >30000 для Zn; >7000 для Mn; >6000 для Co; >5000 для Fe; >4000 для Ni; >3000 для Cd, Cu, Cr.

Аналіз фауни прісних водойм України показав, що найбільшу відповідність зазначеним критеріям мають 4 види прісноводних молюсків: три

види фільтраторів – *Unio tumidus*, *Anodonta anatina*, *Dreissena bugensis* та детритофаг-збирач *Lymnaea stagnalis*, а саме:

*A.anatina* – як концентратор – Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Mn, Fe;

*U.tumidus* – Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Fe;

*D.bugensis* – Cd, Zn, Cr, Pb, Co, Mn, Fe;

*L.stagnalis* – Cd, Cu, Cr, Mn, Fe.

Для розробки уніфікованих методів екологічного нормування вмісту хімічних забруднювачів у водних екосистемах за допомогою організмів-концентраторів необхідне проведення їх верифікації на модельних об'єктах в реальних умовах забруднення. Для цього було здійснено порівняльний аналіз процесів накопичення важких металів різними видами молюсків з їх вмістом у воді та донних відкладах великих річкових екосистем за умов надходження комунально-побутових стічних вод з точкового джерела.

Аналіз контрастності накопичення важких металів у безпосередньому районі забруднення показав, що молюски *A.anatina* характеризуються найбільшою роздільною здатністю щодо виявлення джерела забруднення. Вони характеризуються вираженим підвищенням вмісту Zn, Cr, Co та Ni в районі безпосереднього розташування джерела забруднення. М'які тканини *D.bugensis* контрастно відображають забруднення середовища Cr та Zn; *L.stagnalis* контрастно виявляють райони підвищеного накопичення Ni та Cd.

Молюски *U.tumidus* характеризуються високими рівнями накопичення важких металів, особливо Zn та Cr, проте під час контролю забруднення Cd та Ni необхідно мати на увазі, що даному виду притаманне деяке запізнення прояву максимальних рівнів накопичення. Однак, *U.tumidus* може бути цінним про проведення великомасштабних досліджень забруднення, коли відстань між окремими станціями відбору проб складає кілька кілометрів. В результаті малопотужне джерело забруднення буде характеризуватися високим, проте нетривалим, підвищенням вмісту металів у тканинах молюсків *D.bugensis*, *L.stagnalis* та *A.anatina*, що може не потрапити до мережі пробовідбору. При

цьому високий вміст металів в молюсках *U.tumidus* може забезпечити виявлення такого джерела.

Аналіз наукових публікацій показав, що для екологічного моніторингу забруднення водних екосистем за допомогою молюсків використовують як всі м'які тканини без врахування нерівномірності хімічного складу окремих органів, так і окремі органи (зябра, травну залозу). Проте, відомо, що деякі органи молюсків характеризуються багаторазовим підвищенням вмісту окремих металів. В результаті такої нерівномірності нагромадження металів в різних органах, спостерігається значна варіабельність вмісту важких металів, яка не пов'язана зі змінами інтенсивності забруднення. Дослідження розподілу важких металів по органах і тканинах молюсків на прикладів *A.anatina* показало, що незважаючи на високий вміст Cd, Cr, Pb, Cu та Ni у нирках, основний внесок у накопичення важких металів мають великі органи – нога з вісцеральним мішком, мантия та зябра, маса яких становить 20-40%. Як результат на зябра молюсків припадає 58-80% загальної кількості Mn; 34-49% – Fe; 43-49% – Zn; 32-34% – Cr. Нога містить 17-22% загальної кількості Cd; 28-39% – Pb; 15-30% – Ni. Тільки для Cd нирки виступають як орган-депо, концентруючи до 36 % цього металу. Для зменшення впливу окремих органів на загальне накопичення важких металів запропоновано досліджувати хімічний склад всіх м'яких тканин.

У зв'язку з тим, що для молюсків є характерним алометричний ріст, залежність накопичення металу від розмірів тіла є нелінійною. Причому процеси акумуляції різних металів різними видами молюсків характеризуються значними відмінностями. Порівняння ступеня накопичення металів близькими видами *L.stagnalis* та *L.palustris* показало, що основним фактором, який визначає інтенсивність акумуляції, є не видова приналежність молюсків, а маса (розмір) їх особин. Встановлено, що розмірна структура угруповань молюсків визначає для Pb 38 % мінливості концентрації металу у вибірках; для Cr – 39 %; для Cd – понад 60 %. Тому, для нівелювання впливу розмірів та маси окремих частин та органів тіла молюска було визначено основні критерії до стандартизованої розмірної групи молюсків-біомоніторів:

- розмірна група повинна бути представлена у достатній кількості особин у всіх досліджуваних угрупованнях;
- кількості тканин особини вистачає для проведення індивідуального аналізу;
- хімічний склад характеризується найменшою мінливістю.

На підставі сформульованих критеріїв було обрано наступні стандартні розмірні групи для проведення біомоніторингу:

*D.bugensis* з довжиною черепашки 15-20 мм, масою особини 0,28 г;

*A. anatina* – довжиною черепашки 80-100 мм, масою особини 65-110 г;

*U. tumidus* – довжиною черепашки 50-90 мм, масою особини 45-80 г;

*L.stagnalis* – висотою черепашки 35-45 мм, масою особини 2-4 г.

Концентрацію важких металів у дослідженнях із застосуванням організмів-концентраторів виражають у розрахунку металу на одиницю маси сухої речовини або на одиницю маси сирої речовини. Показано, що розрахунок концентрації металів у м'яких тканинах молюсків як одиниці маси металу на одиницю маси сухої речовини (мг/кг або мкг/г) призводить до суттєвого зниження варіювання індивідуальних показників концентрації на 20-35 %, що покращує відтворюваність результатів. Тому, при застосуванні організмів-концентраторів забруднення водних екосистем необхідно здійснювати розрахунок величини концентрації важких металів на одиницю маси сухої речовини.

В результаті проведеного аналізу встановлено, що використання величини коефіцієнтів накопичення важких металів молюсками відносно води або донних відкладів ( $K_H$  або  $K_{ДБА}$ ) з метою характеристики ступеню забруднення водної екосистеми є неприпустимим у зв'язку з тим, що значення коефіцієнтів зменшується при збільшенні вмісту важких металів у компонентах середовища.

Вміст важких металів характеризується вираженою річною динамікою, яка проявляється у зниженні рівнів накопичення в літньо-осінній період року. Проведене 27-місячне вивчення річної динаміки процесів накопичення металів в умовах р.Дніпро дозволило встановити, що основною причиною сезонної мінливості накопичення Mn, Co та Cr молюсками є зміна маси гонад у процесі дозрівання та подальшого нересту. Лише вміст Zn відображує сезонну динаміку його валової концентрації у водному середовищі. Зареєстровані коливання вмісту важких металів не виходять за межі природних фонових рівнів, характерних для проаналізованих видів молюсків.

Черепашка молюсків є багаторічним скелетним утвором, формування якого відбувається протягом всього життя молюска, тому при проведенні досліджень забруднення водних екосистем з використанням молюсків-концентраторів їх черепашки можуть надавати цінну інформацію, щодо часової динаміки та форм існування важких металів у середовищі. Переваги

індикаторної ролі черепашок молюсків зумовлені тим, що: черепашка формується протягом всього життя особини, а її хімічний склад є інтегральним показником складу оточуючого середовища за довготривалий період. Черепашки молюсків з тривалим періодом життя можуть слугувати для ретроспективної оцінки забруднення за змінами хімічного складу окремих річних приростів. Вони зручні у зборі, зберіганні та лабораторній обробці.

У зв'язку з цим було проаналізовано перспективи використання черепашок обраних видів двостулкових молюсків для моніторингу забруднення водних екосистем. Встановлено, що основною проблемою використання черепашок молюсків є наявність на поверхні періостракуму складних органомінеральних відкладів, які часто містять значну кількість деяких важких металів (зокрема, Fe). Було проведено диференційне видалення періостракуму та аналіз хімічного складу мінеральної та органічної складової черепашок. Показано, що незважаючи на незначний вміст органічної речовини у черепашках прісноводних молюсків, її внесок у хімічний склад в ряді випадків може бути суттєвим. Видалення періостракуму черепашок призводить до значного зменшення вмісту Cu, Zn, Fe, Cr, Ni, Co, що сягає 1,5-9,3 кратного зниження. Це свідчить про відсутність зв'язку рівнів накопичення даних металів у черепашках з метаболічною активністю молюсків, і тому не відображає біологічно доступного рівня важких металів у водному середовищі.

Показано, що в умовах забруднення річкової екосистеми комунально-побутовими стічними водами вміст важких металів у черепашках молюсків може слугувати достатньо чутливим показником хронічного впливу забруднення за період життя особини. Причому для Cd та Cu видові відмінності накопичення металів є менш значущими, ніж вплив хімічного складу середовища.

Застосування техніки відбору мікрорізків окремих річних приростів черепашок *U.tumidus* дозволило провести ретроспективний аналіз накопичення ряду металів. В результаті було встановлено, що вміст важких металів у черепашці є пропорційним інтенсивності формування її скелетного матеріалу.

Максимальне накопичення Mn, Zn та Fe у річних приростах черепашок спостерігається у літній період, під час найбільш швидкого росту молюсків (липень-серпень).

Аналіз наукових публікацій показав, що при проведенні екологічного моніторингу із застосуванням організмів-концентраторів важких металів залишається нерозкритим питання щодо критерію нормування отриманих показників рівнів накопичення забруднювачів. У багатьох дослідженнях наявність статистично значимого підвищення вмісту металу у тканинах гідробіонтів на окремій ділянці водойми у порівнянні з сусідніми – “фоновими” є підставою для твердження щодо наявності “забруднення” [71]. Проте, вибір умов для порівняння часто є суб’єктивним, а на величину “фонових” показників можуть здійснювати вплив різні, часто невідомі фактори (наприклад, специфічні екологічні умови району, кліматичні відмінності порівнюваних ділянок, зміна фізіологічного стану гідробіонтів).

Обґрунтовано використання розрахунку фонового вмісту важких металів в організмі молюсків-акумуляторів як критерію кількісної оцінки забруднення біотичного компонента прісноводної екосистеми. Для нормування вмісту важких металів у молюсках та встановлення критерію забруднення було використано величину фонового вмісту металів, розрахованого як абсолютне відхилення медіани  $Me_x \pm 2MAD$ . Аналіз розподілу рівнів накопичення металів в молюсках з різних регіонів показав, що розраховані фонові рівні є спільними для водойм всієї території України, які характеризують незабруднені та малозабруднені умови.

Порівняння величин вмісту важких металів в молюсках з окремих водойм з розрахованими фоновими рівнями дозволило обґрунтувати виділення окремих водойм, ділянок їх акваторій та цілих регіонів, в межах яких водні екосистеми характеризуються підвищеним вмістом ряду металів у біотичних компонентах. За цим показником такими районами підвищеного накопичення металів у двостулкових молюсках є ділянки середньої та нижньої течій великих річок р.Дніпро та р.Південний Буг. Найбільш контрастними підвищенням

вмісту Cu характеризувалися молюски *A.anatina* з Канівського та Кременчуцького водосховищ ( $K_k=6,2-30,1$ ). Високим вмістом Cu у м'яких тканинах *U.tumidus* характеризувалися райони нижньої течії Дніпра, для яких  $K_k$  становив 22,2. Занепокоєння викликають контрастне підвищення вмісту технофільного елементу Cd,  $K_k$  якого для *A.anatina* та *U.tumidus* коливався від 3,3-9,2 в умовах середньої течії Дніпра та Південного Бугу. Це надає цінну інформацію щодо рівнів забруднення цих акваторій Cd, враховуючи відсутність офіційної інформації щодо обсягів скиду цього металу підприємствами України (Идентификация, 2004).

Молюски *L.stagnalis* з екосистем малих водойм Закарпаття та Прикарпаття характеризувалися перевищенням фонового вмісту Cd, Zn, Cr, Cu, Mn; південної та східної України – Cd Cr Mn; центральної України – Cu, Mn, північно-західної – Fe. Співставлення розташування районів підвищеного накопичення важких металів з показниками ступеню забруднення поверхневих вод України (за індексом сумарного забруднення) та розподілу щільності населення показало помітне співпадіння районів з максимальними показниками. Можна зробити висновок, що такі водойми, в яких спостерігається високий вміст важких металів у тканинах молюсків, є приуроченими до територій з підвищеним антропогенним впливом і тому відображають наявність забруднення біотичних компонентів екосистем.

Результати проведених нами досліджень мінливості вмісту важких металів в організмі молюсків показали, що динаміка хімічного складу їх тканин може відображати не лише ступінь забруднення навколишнього середовища, а й бути результатом протікання нормальних фізіолого-біохімічних процесів в організмі гідробіонтів. Високі рівні накопичення металів можуть свідчити про специфічні умови існування молюсків в певній водоймі на певній території зі своїми кліматичними, ландшафтно-екологічними, гідрохімічними та геохімічними параметрами. Тому розраховані фонові рівні акумуляції важких металів обраними видами-концентраторами потребують еколого фізіологічного обґрунтування. Таке обґрунтування повинно вирішити питання, чи свідчить

підвищений вміст важких металів в організмі молюсків про їх надлишкове накопичення. Для цього нами було обрано два методи експериментального обґрунтування розрахованих фонових рівнів:

- оцінка інтенсивності виведення важких металів молюсками з підвищеним вмістом їх у тканинах за умов переміщення організму до середовища з дефіцитом певних металів;
- визначення вмісту металотіонеїнів у тканинах молюсків з природних водойм з різних регіонів України, які суттєво відрізнялися за рівнями вмісту важких металів в тканинах.

Перший метод ґрунтується на тому, що в умовах дефіциту важких металів у штучному середовищі припиняється або загальмовується їх надходження до організму молюсків. В результаті процесів виведення відбувається очищення організму молюсків від надлишкової кількості металів. Тому слід очікувати зниження їх концентрації до певних стабільних рівнів за умов припинення надходження металів із зовнішнього середовища. Показано, що концентрація есенціальних металів Cr та Cu в *L. stagnalis* починаючи з 22-35 доби експерименту стабілізувалася на величині, яка відповідає розрахованому середньому фоновому рівню, незважаючи на відмінності у 5-6 разів початкової концентрації в організмі молюсків. Вміст токсичного Cd продовжував монотонно знижуватися до завершення експерименту (72 доби). За цей період вміст Cd знизився лише у 1,5-2,2 рази від початкового рівня.

Встановлено, що в молюсках з низькими початковими рівнями вмісту важких металів в результаті процесів виведення їх вміст істотно не змінився. Вміст досліджених металів в молюсках з водойм, де спостерігали високі рівні накопичення, знизився до величини, характерних для молюсків з незабруднених водойм, що відповідає розрахованому фоновому вмісту. Причому ступінь зниження є прямо пропорційною величині початкового місту металу в організмі. В результаті протягом 72-х діб вміст важких металів в організмі *L. stagnalis* з різних водойм врівноважувався і істотно не відрізнявся, що ми вважаємо еколого-фізіологічним підтвердженням обґрунтованості встановлених фонових рівнів.

Металотіонеїни важлива група цитоплазматичних білків які виконують функцію зв'язування металів. Відомо, що рівень вмісту МТ в організмі молюсків є пропорційним величині концентрації деяких металів у навколишньому середовищі. Завдяки цьому рівень МТ у тканинах гідробіонтів висувають на роль неспецифічного маркера забруднення середовища важкими металами [132, 193, 236]. Таким чином, порівняння вмісту МТ у тканинах

молюсків з вмістом важких металів, накопичених в їх організмі, дає змогу встановити такі їх рівні, які зумовлюють інтенсифікацію синтезу МТ.

Дослідження вмісту МТ у травній залозі молюсків *L.stagnalis* з різних водойм України показав значну залежність від вмісту Cd у тканинах молюсків, що свідчить про індукцію синтезу МТ в умовах підвищеного накопичення цього металу. Причому інтенсивний процес синтезу МТ у травній залозі ставковиків спостерігали лише при перевищенні певного порогового рівня Cd, який відповідає 0,71 мг/кг. Молюски, вміст Cd в яких перевищує верхню межу фонового рівня (0,90 мг/кг), характеризуються надзвичайно високим вмістом МТ – до 0,95-1,90 мкг/г. Також у 80 % зареєстрованих випадків перевищення фонового рівня накопичення Cu молюсками, також було відмічено підвищений вміст МТ. Встановлено фоновий рівень вмісту МТ в травній залозі *L.stagnalis* з природних водойм, що відповідає діапазону концентрації 0,07-0,35 мкг/г і в середньому становить 0,18 мкг/г.

Таким чином, молюски-концентратори важких металів є цінним об'єктом екологічного моніторингу забруднення важкими металами прісноводних екосистем. У фауні України такими молюсками є *A.anatina*, *U.tumidus*, *D.bugensis*, які дозволяють досліджувати великі проточні екосистеми; *L.stagnalis* – малі водойми. Вони здатні акумулювати високі рівні вмісту металів, що відображують ступінь забруднення біотичних компонентів екосистеми доступними фракціями важких металів. Основними чинниками, які впливають на величину накопичення важких металів є репродуктивний статус організму та розмірно-вікова структура угруповання молюсків. Внесок екологічних властивостей молюсків у загальну мінливість хімічного складу не перевищує меж характерного фонового діапазону вмісту металів.

Використання картографічних методів дозволило проаналізувати розподіл вмісту важких металів в молюсках з водойм на території України. Проведено розрахунок характерних фонових рівнів накопичення Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Mn, Fe молюсками. Верхню межу фонового діапазону вмісту металу в організмі молюсків запропоновано використовувати як критерій забруднення

важкими металами біотичних компонентів водних екосистем. Встановлено водойми, їх ділянки та окремі регіони України, де спостерігається перевищення граничних фонових рівнів накопичення металів молюсками, що свідчить про наявність біологічно доступної фракції важких металів у довкіллі.

На підставі проаналізованого матеріалу запропоновано новий метод екологічного моніторингу забруднення важкими металами водних екосистем із застосуванням видів-концентраторів. Фоновий рівень вмісту важких металів запропоновано використовувати як критерій екологічного нормування забруднення водних екосистем. Перевищення такого фонового рівня свідчить про надлишкове надходження речовини (хімічного елементу) з навколишнього середовища до організму-концентратора. Причому основною перевагою фонових рівнів як екологічних нормативів є те, що їх перевищення реєструються до моменту появи в екосистемі патологічних процесів деградації. У той час, як традиційні методи еколого-аналітичного контролю та методи біоіндикації встановлюють факт забруднення *post factum*. Застосування організмів-концентраторів вимагає проведення попередніх досліджень та аналізу за певними етапами:

#### **Етап 1. – Теоретичний.**

- 1.1. Окреслити територію (акваторію), що підлягає моніторингу.
- 1.2. Проаналізувати видовий склад організмів та вибрати об'єкти, які найкраще відповідають критеріям, яким повинні відповідати біомонітори.
- 1.3. Встановити наявність стаціонарних джерел забруднення на досліджуваній території (акваторії).

#### **Етап 2. – Підготовчий.**

- 2.1. Визначити вплив основних біологічних факторів організму-монітору на рівні накопичення забруднювача (можливо, за літературними даними).
- 2.2. Визначити вплив основних природних параметрів середовища на хімічний склад біомонітору (можливо, за літературними даними).
- 2.3. Встановити регламент та необхідні вимоги до якості та кількості матеріалу, що буде відібрано з досліджуваної території (акваторії).

**Етап 3. – Практичний.**

- 3.1. Вибрати типові незабруднені або малозабруднені екосистеми (райони).
- 3.2. Провести відбір організмів-біомоніторів згідно регламенту.
- 3.3. Провести неаналітичне визначення вмісту забруднювачів в організмі біомонітору.
- 3.4. Розрахувати середній та граничні фонові рівні накопичення забруднювачів.

**Етап 4. – Аналітичний.**

- 4.1. Порівняння фактичного рівня накопичення забруднювачів з величиною верхнього фонового рівня, виявлення районів (станцій) перевищення та розрахунок ступеня перевищення фонового рівня – інтенсивності аномалії.
- 4.2. Корекція фонових рівнів по мірі накопичення фактичного матеріалу по досліджуваній території.

Розроблений алгоритм застосування організмів-концентраторів важких металів можна використовувати на практиці для реалізації програм моніторингу будь-яких забруднювачів. Причому як біомоніторів можна використовувати організми з будь-якої групи живих організмів. Все це створює перспективи широкого впровадження методів біомоніторингу у практику екологічного нормування забруднення навколишнього природного середовища.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено оцінку забруднення біотичної компоненти прісноводних екосистем на території України за вмістом важких металів в організмі молюсків. Обґрунтовано використання методу розрахунку фонових рівнів накопичення Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cr та Pb в організмі видів-концентраторів з метою екологічного нормування вмісту металів як критерію ступеню забруднення прісноводних екосистем.

2. Аналіз особливостей накопичення важких металів молюсками, належність їх до відповідних екологічних груп, поширення у прісних водоймах України дозволили запропонувати як організми-акумулятори 4 види молюсків: *A.anatina* – як акумулятор Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co, Mn, Fe; *U.tumidus* – Cd, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, Fe; *D.bugensis* – Cd, Zn, Cr, Pb, Co, Mn, Fe; *L.stagnalis* – Cd, Cu, Cr, Mn, Fe. Найбільша індикаторна здатність щодо виявлення забруднення встановлена для *A.anatina* по відношенню Zn, Cr, Co та Ni; *D.bugensis* – Cr та Zn; *L.stagnalis* – Cd.

3. Дослідження розподілу важких металів по органах і тканинах молюсків показало, що, незважаючи на нерівномірність накопичення окремими органами (депонування у нирках та травній залозі), основний внесок у мінливість загального вмісту металів в організмі мають масивні органи (20-40 % від загальної маси тіла). На зябра молюсків припадає 58-80 % загального вмісту Mn; 34-49 % – Fe; 43-49 % – Zn; 32-34 % – Cr. Нога містить 17-22 % загального вмісту Cd; 28-39 % – Pb; 15-30 % – Ni. Тільки для Cd нирки виступають як орган-депо, де зосереджено до 36 % загальної кількості металу.

4. Встановлено, що важливим фактором, який впливає на величину питомого вмісту металів в організмі молюсків, є абсолютні розміри (довжина та маса) особин. Розмірна структура угруповань молюсків визначає до 38 % мінливості вмісту Pb у вибірках; Cr – до 39 %; Cd – понад 60 %. Тому для нівелювання впливу розмірів та маси окремих частин та органів тіла молюсків при проведенні екологічного моніторингу необхідна обов'язкова стандартизація

розмірів особин. Вперше сформульовано критерії вибору розмірних груп молюсків. Така уніфікована розмірна група повинна бути представленою у достатній кількості особин в усіх угрупованнях, кількості тканин особини достатньо для проведення індивідуального аналізу, хімічний склад характеризується найменшою мінливістю. Для обраних видів молюсків особини уніфікованої вибірки повинні мати такі розмірні характеристики: *D. bugensis* – довжині черепашки 15-20 мм, маса особини 0,22-0,35 г; *A. anatina* – 80-100 мм, маса особини 65-110 г; *U. tumidus* – 50-90 мм, маса особини 45-80 г; *L. stagnalis* – висотою черепашки 35-45 мм, масою особини 2-4 г.

5. Вперше показано, що основною причиною сезонної мінливості рівнів накопичення важких металів молюсками в умовах прісних водойм є репродуктивний статус особин. Процес дозрівання гонад та наступний нерест призводить до різкого зниження концентрації Mn, Co та Cr. При проведенні біомоніторингу необхідно враховувати, що організми-акумулятори повинні знаходитися на однакових стадіях репродуктивного циклу.

6. Визначено, що хімічний склад черепашок молюсків відображує хронічний вплив забруднення за період життя особини, тому рівні накопичення важких металів у черепашках можуть слугувати чутливим показником хронічного забруднення водної екосистеми. Вперше показано, що при використанні черепашок молюсків у екологічному моніторингу необхідно проводити видалення періостракуму, який несе на своїй поверхні адсорбовані сполуки важких металів. Аналіз вмісту металів (Mn, Zn та Fe) у річних приростах черепашок дає змогу отримувати ретроспективну інформацію щодо забруднення середовища.

7. Вперше сформульовано методологію використання розрахунку фонового вмісту важких металів в організмі молюсків-акумуляторів як критерію екологічного нормування забруднення біотичних компонентів прісноводних екосистем. Продемонстровано, що найбільш адекватним методом визначення фонових рівнів важких металів є розрахунок абсолютного відхилення медіани ( $Me_x \pm 2MAD$ ).

8. В результаті хіміко-аналітичного аналізу тканин молюсків *A.anatina*, *U.tumidus* та *D.bugensis* з 47 ділянок великих і середніх річок та *L.stagnalis* з 201 малої водойми України вперше було розраховано фонові рівні накопичення 9-ти важких металів, які запропоновано для кількісної оцінки забруднення біотичних компонентів водних екосистем.

9. За допомогою методів картографування вперше проведено аналіз розподілу рівнів накопичення металів у молюсках з водойм України. Визначено регіони, в яких молюски характеризуються перевищенням фонових показників вмісту ряду металів. Такими районами підвищеного накопичення металів у двостулкових молюсках є ділянки середньої та нижньої течій великих річок (р.Дніпро та р.Південний Буг). Молюски *L.stagnalis* з екосистем малих водойм Закарпаття та Прикарпаття характеризувалися перевищенням фонового вмісту Cd, Zn, Cr, Cu, Mn; південної та східної України – Cd, Cr, Mn; центральної України – Cu, Mn, північно-західної – Fe. Райони підвищеного накопичення Cd, Cr, Cu молюсками відповідали високому ступеню забруднення поверхневих вод України (за індексом сумарного забруднення) та значній щільності населення (більше 100 осіб/км<sup>2</sup>), що свідчить про антропогенні причини змін хімічного складу молюсків.

10. Експериментальне дослідження процесів виведення металів показало, що інтенсивність втрат важких металів молюсками *L.stagnalis*, відібраними з різних водойм України, залежить від початкової концентрації металу в організмі. Чим більшим є вміст металу в м'яких тканинах, тим інтенсивніше відбуваються його втрати. Протягом 2-22 діб в умовах практичної відсутності металів у експериментальному середовищі вміст металів знижується до величини розрахованого фонового рівня для природних водойм. Зменшення вмісту металів у процесі виведення є підтвердженням еколого-фізіологічної обґрунтованості розрахованих фонових рівнів для молюсків з водойм України. Динамічні параметри виведення досліджених важких металів з організму молюсків, які мешкали в умовах перевищення граничних фонових

рівнів, можна вважати підтвердженням наявності надлишкового вмісту важких металів в їх тканинах.

11. Молюски *L.stagnalis* з природних водойм, в яких вміст Cd у м'яких тканинах перевищував фоновий рівень (0,90 мг/кг), характеризувалися високим вмістом металотіонеїнів у травній залозі – до 0,95-1,90 мкг/г. У 80 % зареєстрованих випадків перевищення фонового рівня накопичення Cu ставковиками (22,5 мг/кг) було відмічено підвищений вміст металотіонеїнів. Встановлено фоновий рівень вмісту металотіонеїнів у травній залозі *L.stagnalis* з природних водойм України, що відповідає діапазону концентрації 0,07-0,35 мкг/г і в середньому дорівнює  $0,18 \pm 0,03$  мкг/г.

Додаток А  
Характеристика районів проведення досліджень

Таблиця А.1

Райони відбору проб молюсків *D.bugensis*, *A.anatina*, *U.tumidus*, *T.fluviatilis*  
та *V.viviparus*

№	Географічні координати		Область	Найближчий населений пункт	Назва водойми
	№	Е°			
1	2	3	4	5	6
1	46,67380	32,72495	Херсонська	с. Адамівка	р. Дніпро
2	46,77173	33,36042	Херсонська	м. Нова Каховка	р. Дніпро
3	47,11766	31,85097	Миколаївська	с. Гур'ївка	р. П.Буг
4	47,31716	31,72264	Миколаївська	м. Нова Одеса	р. П.Буг
5	47,51111	34,38240	Запорізька	м. Кам'янка-Дніпровська	р. Дніпро
6	47,61984	31,19424	Миколаївська	с. Бузьке	р. П.Буг
7	47,73112	33,87932	Дніпропетровська	с. Кам'янка	р. Кам'янка
8	47,85759	31,12804	Миколаївська	с. Куйбишевка	р. П.Буг
9	47,87824	35,08666	Запорізька	м. Запоріжжя	р. Дніпро
10	48,06176	30,71520	Миколаївська	с. Чаусове	р. П.Буг
11	48,14125	30,28300	Одеська	с. Дубинове	р. П.Буг
12	48,21572	37,22406	Донецька	с. Даченське	став
13	48,31901	35,14468	Дніпропетровська	с. Башмачка	р. Дніпро
14	48,37381	29,77490	Вінницька	с. Ставки	р. П.Буг
15	48,54614	34,58369	Дніпропетровська	м. Дніпродзержинськ	р. Дніпро
16	48,70788	29,24749	Вінницька	м. Ладижин	р. П.Буг
17	48,83308	28,92484	Вінницька	м. Брацлав	р. П.Буг
18	48,88535	33,84776	Кіровоградська	с. Куцеволівка	р. Дніпро
19	49,01351	28,51647	Вінницька	м. Тиврів	р. П.Буг
20	49,06617	32,95966	Черкаська	с. Вел. Андрусівка	р. Дніпро
21	49,08640	33,31569	Полтавська	м. Кременчук	р. Дніпро
22	49,33021	27,24667	Хмельницька	с. Богданівці	став
23	49,40049	27,55911	Вінницька	с. Летичів	р. П.Буг
24	49,45613	28,35635	Вінницька	с. Гущинці	р. П.Буг
25	49,46843	32,02882	Черкаська	м. Черкаси	р. Дніпро
26	49,55477	27,90060	Вінницька	м. Хмільник	р. П.Буг
27	49,61060	26,50365	Хмельницька	с. Купіль	р. П.Буг
28	49,66548	30,45968	Київська	с. Рокитне	р. Рось
29	49,75352	31,48038	Черкаська	м. Канів	р. Дніпро
30	49,80896	30,18096	Київська	м. Біла Церква	р. Рось
31	49,97630	31,08074	Київська	с. Ржищів	р. Дніпро
32	50,15821	30,74629	Київська	м. Українка	р. Дніпро
33	50,23252	30,73794	Київська	м. Київ	р. Дніпро
34	50,58946	30,58049	Київська	с. Хотянівка	р. Десна
35	50,59319	30,50154	Київська	м. Вишгород	р. Дніпро
36	50,85646	30,57716	Київська	с. Ровжі	р. Дніпро
37	50,92069	31,09932	Чернігівська	м. Козелець	р. Остер
38	51,02590	34,44368	Сумська	с. Вири	став
39	51,35950	31,17194	Чернігівська	с. Шестовиця	р. Десна
40	51,41741	31,24155	Чернігівська	м. Чернігів	р. Десна

## Продовження табл. А.1

42	51,54825	30,61517	Чернігівська	с. Неданчичи	р. Дніпро
43	51,61542	32,92121	Чернігівська	м. Короп	р. Десна
44	51,86276	33,51342	Сумська	м. Шостка	р. Шостка
45	51,91383	30,81567	Чернігівська	м. Лоїв	р. Дніпро
46	52,04003	33,26978	Чернігівська	м. Новгород-Сіверський	р. Десна
47	52,28235	33,36590	Чернігівська	с. Камінь	р. Десна

## Таблиця А.2

Райони відбору проб молюсків *L.stagnalis*

№	Географічні координати		Область	Найближчий населений пункт	Тип водойми	Хто відібрав, ПІБ
	N	E				
1	2	3	4	5	6	7
1	44,84880	34,28198	АР Крим	с. Зарічне	став	Моцар О.
2	45,16388	34,22802	АР Крим	с. Новожилівка	став	Білюк А.А.
3	45,36752	28,97105	Одеська	м. Ізмаїл	канал	Проценко Ю.В.
4	45,38077	29,08744	Одеська	м. Кілія	заплава	Проценко Ю.В.
5	45,59405	29,39783	Одеська	с. Трудове	став	Короткий О.Г.
6	45,90811	29,07366	Одеська	с. Н.Іванівка	канал	Донченко П.С.
7	46,35413	33,79722	Херсонська	с. Світле	канал	Федотова Я.Ю.
8	46,70705	32,84655	Херсонська	м. Херсон	заплава	Манойлов К.Ю.
9	46,93715	35,47323	Запорізька	с. Мирне	річка	Прісс А.С. Бестемяннікова О.В.
10	46,99158	32,08939	Миколаївська	м. Миколаїв	річка	О.В.
11	47,00425	35,46313	Запорізька	с. Травневе	річка	Цуварев О.Ю.
12	47,10835	32,19519	Миколаївська	с. Пересадівка	річка	Волович О.І.
13	47,28370	35,65866	Запорізька	м. Токмак	став	
14	47,36774	33,15006	Херсонська	с. Новопавлівка	став	Лукашов Д.В.
15	47,43001	35,51288	Запорізька	с. Переможне	став	Лукашов Д.В.
16	47,46924	34,63916	Запорізька	м. Енергодар	став	Смірнов О.Є.
17	47,55416	29,46766	Одеська	м. Красні Окни	річка	Горбань А.Г.
18	47,55819	33,93592	Дніпропетровська	с. Мар'янське	заплава	Лукашов Д.В.
19	47,69001	36,29445	Запорізька	м. Гуляйполе	став	Лукашов Д.В.
20	47,70440	32,36983	Миколаївська	с. Софіївка	в-ще	Лукашов Д.В.
21	47,73112	33,87932	Дніпропетровська	с. Кам'янка	річка	Лукашов Д.В. Євдокименко К.С.
22	47,75353	35,14823	Запорізька	м. Запоріжжя	заплава	К.С.
23	47,82605	32,15762	Кіровоградська	с. Митрофанівка	став	Лукашов Д.В.
24	47,89348	35,27156	Запорізька	м. Запоріжжя	став	Бурдинюк М.
25	47,91493	33,21199	Кіровоградська	м. Кривий Ріг	в-ще	Лукашов Д.В.
26	48,01809	30,81554	Миколаївська	м. Первомайськ	річка	Ткаченко О.О.
27	48,04393	34,56064	Дніпропетровська	с. Новопокровка	став	Лукашов Д.В.
28	48,04999	39,76221	Луганська	м. Свердловськ	став	Проценко Ю.В.
29	48,14910	25,77400	Чернівецька	с. Сторожинець	став	Величко С.П.
30	48,15050	24,80380	Іванофранківська	с. Верховина	став	Довгун О.П.
31	48,15055	23,03286	Закарпатська	м. Виноградів	став	Лукашов Д.В.

1	2	3	4	5	6	7
32	48,15528	35,50180	Дніпропетровська	с. Новоолександрівське	став	Лукашов Д.В. Андрусенко О.В.
33	48,17247	30,55252	Кіровоградська	с. Побузьке	став	Лукашов Д.В.
34	48,18721	34,47007	Дніпропетровська	с. Голубинівка	став	Лукашов Д.В.
35	48,21572	37,22406	Донецька	с. Даченське	став	Лукашов Д.В.
36	48,23470	36,74475	Дніпропетровська	с. Межова	став	Лукашов Д.В.
37	48,26116	38,26368	Донецька	м. Єнакієве	в-ще	Лукашов Д.В.
38	48,28146	38,04481	Донецька	м. Горлівка	став	Лапіна В.В.
39	48,30060	25,17602	Іванофранківська	м. Косів	став	Синиця М.В.
40	48,33448	33,25915	Кіровоградська	м. Петрове	став	Лукашов Д.В.
41	48,35441	33,86517	Дніпропетровська	с. Саксагань	став	Лукашов Д.В.
42	48,36419	22,86052	Закарпатська	с. Залужжя	став	Лукашов Д.В.
43	48,38592	32,68946	Кіровоградська	с. Воронцівка	став	Лукашов Д.В.
44	48,39210	36,21661	Дніпропетровська	с. Дмитрівка	річка	Лукашов Д.В.
45	48,41699	36,68348	Дніпропетровська	с. Слов'янка	став	Лукашов Д.В.
46	48,42378	38,87219	Луганська	м. Перевальськ	став	Лукашов Д.В.
47	48,45545	30,01528	Кіровоградська	с. Вікна	став	Лукашов Д.В.
48	48,45912	31,33838	Кіровоградська	с. Глодоси	став	Лукашов Д.В.
49	48,47024	32,19837	Кіровоградська	м. Кіровоград	став	Грицай В.В.
50	48,47528	22,18647	Закарпатська	м. Чоп	канал	Баранов О.В.
51	48,49008	22,53191	Закарпатська	с. Зняцьово	річка	Лукашов Д.В.
52	48,49550	39,50012	Луганська	с. Новосвітлівка	річка	Лукашов Д.В.
53	48,57155	35,93212	Дніпропетровська	с. Вербки	став	Лукашов Д.В.
54	48,64141	24,56511	Іванофранківська	м. Надвірна	став	Лукашов Д.В.
55	48,66320	26,46623	Хмельницька	с. Суржа	став	Катрій Т.Б.
56	48,67764	25,06404	Іванофранківська	с. Жукотин	став	Іномістова М.В.
57	48,67988	25,51070	Іванофранківська	с. Котиківка	став	Касюта Т.В.
58	48,68294	37,61439	Донецька	м. Краматорськ	став	Лукашов Д.В.
59	48,68446	30,80700	Кіровоградська	м. Новоархангельськ	став	Ніколаєнко Т.В.
60	48,68731	33,10133	Кіровоградська	м. Олександрія	річка	Лукашов Д.В.
61	48,73275	34,67954	Дніпропетровська	с. Петрівка	річка	Лукашов Д.В.
62	48,73966	30,21138	Черкаська	м. Умань	став	Яковенко О.Н.
63	48,74880	35,25260	Дніпропетровська	с. Гвардійське	став	Лукашов Д.В.
64	48,75369	33,98318	Дніпропетровська	с. Мости	річка	Лукашов Д.В.
65	48,76660	28,06106	Вінницька	м. Шаргород	річка	Гурмач В.В.
66	48,77752	32,70738	Кіровоградська	с. Дмитрівка	став	Лукашов Д.В.
67	48,78706	39,27852	Луганська	м. Петрівка	річка	Лукашов Д.В.
68	48,81686	29,37191	Вінницька	м. Гайсин	став	Манжос Р.Т.
69	48,83409	27,27900	Хмельницька	м. Нова Ушиця	став	Василенко В.О.
70	48,83878	38,56989	Луганська	с. Борівське	заплава	Лукашов Д.В.
71	48,85534	36,09976	Харківська	с. Миколаївка	став	Лукашов Д.В.
72	48,86126	28,73114	Вінницька	с. Печера	річка	Лукашов Д.В.
73	48,92187	34,91597	Дніпропетровська	с. Магдалинівка	став	Лукашов Д.В. Полікарєнко І.В.
74	48,94479	30,97018	Черкаська	м. Катеринопіль	став	І.В.
75	48,97457	32,23497	Кіровоградська	м. Олександрівка	став	Шпильова В.М.

1	2	3	4	5	6	7
76	48,97735	23,98433	Іванофранківська	м. Долина	став	Лукашов Д.В.
77	48,99119	38,35392	Луганська	м. Рубіжне	річка	Оліфіренко К.К.
78	49,00508	24,39569	Іванофранківська	м. Калуш	річка	Гавриляк В.Б.
79	49,01941	37,65628	Донецька	с. Пришиб	став	Лукашов Д.В.
80	49,03884	32,66387	Черкаська	с. Чернече	став	Лукашов Д.В.
81	49,06419	33,49994	Полтавська	м. Кременчук	заплава	Клименко В.А.
82	49,09553	36,43565	Харківська	с. Краснопавлявка	в-ще	Лукашов Д.В.
83	49,12204	30,08059	Черкаська	с. Бузівка	став	Лукашов Д.В.
84	49,12982	35,25029	Харківська	с. Сомівка	став	Лукашов Д.В.
85	49,14826	26,61312	Хмельницька	м. Городок	став	Лех З.І.
86	49,15455	34,17364	Полтавська	м. Кобеляки	річка	Лукашов Д.В.
87	49,18086	24,01408	Львівська	с. В.Дідушечі	став	Матейчук М.М. Кумпаненко О.С.
88	49,19665	31,10485	Черкаська	с. Шевченкове	став	Лукашов Д.В.
89	49,20734	39,57705	Луганська	м. Біловодськ	річка	Гончаренко А.М.
90	49,23103	31,89233	Черкаська	м. Сміла	став	Лукашов Д.В.
91	49,23863	30,79172	Черкаська	с. Лисянка	став	Решетар В.І.
92	49,24763	29,19509	Вінницька	м. Липовець	став	Лукашов Д.В.
93	49,27079	25,14564	Тернопільська	м. Підгайці	став	Сидор Р.І.
94	49,30086	23,90867	Львівська	м. Стрий	став	Лукашов Д.В.
95	49,30476	25,77780	Тернопільська	м. Теребовля	став	Лукашов Д.В.
96	49,33021	27,24667	Хмельницька	с. Богданівці	став	Лукашов Д.В.
97	49,34745	28,08018	Вінницька	с. Літин	став	Лукашов Д.В.
98	49,34949	28,73365	Вінницька	с. Турбів	став	Лукашов Д.В.
99	49,41202	24,61545	Іванофранківська	м. Рогатин	став	Цап П.Ю.
100	49,43244	27,40087	Хмельницька	м. Меджибіж	став	Фомаїді С.В.
101	49,43974	38,18104	Луганська	м. Сватове	став	Лукашов Д.В.
102	49,45502	25,21202	Тернопільська	м. Козова	став	Лукашов Д.В.
103	49,48269	26,93049	Хмельницька	с. Олешин	став	Зарічнюк А.І.
104	49,49505	23,12530	Львівська	м. Самбір	став	Лукашов Д.В.
105	49,50985	39,09611	Луганська	м. Новописков	канал	Лукашов Д.В.
106	49,51098	26,74737	Хмельницька	м. Чорний Острів	став	Зеленіна Є.Г.
107	49,52552	27,98523	Вінницька	м. Хмільник	став	Чепорнюк М.О.
108	49,53095	37,69235	Харківська	с. Сенькове	в-ще	Лукашов Д.В.
109	49,53586	34,02305	Полтавська	с. Решетилівка	став	Лукашов Д.В.
110	49,54521	26,25509	Хмельницька	м. Волочиськ	став	Атаманюк В.А.
111	49,55653	25,57415	Тернопільська	м. Тернопіль	став	Коп'якБ.С.
112	49,61356	34,87156	Полтавська	с. М.Ладижине	став	Лукашов Д.В.
113	49,66913	30,45475	Київська	м. Рокитне	річка	Лукашов Д.В.
114	49,67369	36,28512	Харківська	м. Зміїв	став	Лукашов Д.В.
115	49,67431	32,33000	Черкаська	с. Чорнобай	річка	Ткаченко Т.С.
116	49,69055	29,04076	Житомирська	с. Білилівка	став	Котляр І.П.
117	49,72940	28,67448	Вінницька	с. Комсомольське	став	Лукашов Д.В.
118	49,75543	30,16752	Київська	м. Біла Церква	річка	Лукашов Д.В. Тимошенко А.В.
119	49,78002	33,73481	Полтавська	м. Велика Багачка	річка	Лукашов Д.В.
120	49,79802	24,26422	Львівська	м. Львів	річка	

## Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7
121	49,80293	31,53182	Черкаська	с. Ліпляве	канал	Лукашов Д.В.
122	49,80580	23,59958	Львівська	м. Городок	став	Лукашов Д.В.
123	49,80989	23,18403	Львівська	с. Завада	став	Лукашов Д.В.
124	49,81038	35,74488	Харківська	с. Федорівка	річка	Лукашов Д.В.
125	49,94271	37,50681	Харківська	с. Андріївка	став	Лукашов Д.В.
126	49,97166	26,40611	Хмельницька	м. Білогір'я	річка	Лукашов Д.В.
127	49,97793	33,24579	Полтавська	с. Стадня	став	Лукашов Д.В.
128	49,98366	25,12477	Львівська	с. Пониква	став	Лукашов Д.В.
129	49,99294	36,93127	Харківська	с. Першотравневе	в-ще	Баранов О.В.
130	50,04545	25,05087	Львівська	м. Броди	став	Чопей М.І.
131	50,04596	28,10734	Житомирська	м. Чуднів	став	Лукашов Д.В.
132	50,05063	29,84898	Київська	м. Фастів	став	Лукашов Д.В.
133	50,06608	36,63300	Харківська	с. Шестакове	річка	Лукашов Д.В.
134	50,07789	36,33532	Харківська	м. Харків	річка	Лукашов Д.В.
135	50,11718	32,39370	Полтавська	с. Оржиця	став	Лукашов Д.В. Мартиненко С.В.
136	50,14877	33,96120	Полтавська	с. Вел.Обухівці	річка	Лукашов Д.В.
137	50,16169	35,57865	Харківська	м. Богодухів	став	Чудіна Т.О.
138	50,18147	27,01222	Хмельницька	м. Шепетівка	став	Лукашов Д.В.
139	50,19291	25,39627	Рівненська	м. Радивілів	став	Шелест Д.О.
140	50,23115	28,58515	Житомирська	м. Житомир	став	Лукашов Д.В.
141	50,23252	30,73794	Київська	м. Київ	річка	Лукашов Д.В.
142	50,24174	31,73879	Київська	м. Яготин	став	Лукашов Д.В.
143	50,24698	32,53087	Полтавська	м. Пирятин	став	Подобайло А.В.
144	50,26908	30,92493	Київська	с. Глибоке	став	Лукашов Д.В.
145	50,27425	35,06138	Сумська	с. Веселий Гай	став	Лукашов Д.В. Мгебришвілі Л.Н.
146	50,28545	29,52254	Житомирська	м. Брусилів	став	Горак І.Р.
147	50,29674	24,27506	Львівська	м. Соснівка	заплава	Лукашов Д.В.
148	50,32050	31,47377	Київська	м. Березань	річка	Маковій С.В.
149	50,35930	33,26784	Полтавська	м. Лохвиця	річка	Вознюк Н.В.
150	50,42719	25,86050	Рівненська	с. Мирогоща	став	Коавльчук Н.Л.
151	50,44832	26,89648	Хмельницька	с. Ганнопіль	став	Лукашов Д.В.
152	50,44931	28,65991	Житомирська	м. Черняхів	став	Лукашов Д.В.
153	50,50166	24,80211	Волинська	м. Горохів	став	Лукашов Д.В.
154	50,56714	29,95975	Київська	с. Бородянка	став	Лукашов Д.В.
155	50,58060	33,80539	Сумська	м. Липова Долина	річка	Говоруха В.М.
156	50,60188	32,38331	Чернігівська	м. Прилуки	став	Подобайло А.В.
157	50,61678	34,96393	Сумська	с. Боромля	став	Лукашов Д.В.
158	50,64134	32,27238	Чернігівська	с. Товкачівка	став	Лукашов Д.В.
159	50,67618	26,14732	Рівненська	м. Рівне	став	Мандзюк Н.Ю.
160	50,68997	30,60317	Київська	Ниж.Дубечня	озеро	Лукашов Д.В.
161	50,70068	26,56560	Рівненська	с. Тучин	став	Жук Л.В. Гулковський Р.В.
162	50,75061	29,30910	Житомирська	м. Малин	став	Лукашов Д.В.
163	50,75205	24,92790	Волинська	м. Торчин	став	Лукашов Д.В.
164	50,75674	25,32319	Волинська	м. Луцьк	став	Лукашов Д.В.
165	50,77002	31,41807	Чернігівська	с. Бобровиця	став	Лукашов Д.В.

1	2	3	4	5	6	7
166	50,80674	27,30821	Житомирська	с. Городниця	став	Романчук І.Ю.
167	50,84895	34,89363	Сумська	м. Суми	став	Лукашов Д.В.
168	50,87171	24,26260	Волинська	м. Володимир-	став	Лукашов Д.В.
169	50,87653	27,80040	Житомирська	Волинський	річка	Луцак Т.В.
170	50,95861	29,14438	Житомирська	м. Ємільчине	став	Лукашов Д.В.
171	50,97551	28,56280	Житомирська	с. Касаверів	став	Лукашов Д.В.
172	50,99432	26,77055	Рівненська	м. Коростень	став	Гулковський Р.В.
173	51,00126	31,14140	Чернігівська	м. Березне	став	Іванов О.Я.
174	51,02485	30,84131	Чернігівська	с. Лемеші	канал	Лукашов Д.В.
175	51,02590	34,44368	Сумська	с. Короп'є	став	Лукашов Д.В.
176	51,03071	34,93624	Сумська	с. Вири	став	Лукашов Д.В.
177	51,03507	33,42675	Сумська	с. Вакалівщина	став	Проценко Ю.В.
178	51,16767	32,00815	Чернігівська	с. Нехаївка	став	Лукашов Д.В.
179	51,17529	32,80379	Чернігівська	с. Вертіївка	став	Лукашов Д.В.
180	51,19755	24,68783	Волинська	м. Бахмач	став	Лукашов Д.В.
181	51,20634	30,38072	Київська	м. Луцьк	річка	Лузін О.Г.
182	51,26227	26,72229	Рівненська	м. Чорнобиль	заплава	Трохимець В.М.
183	51,31466	25,55233	Волинська	с. Чудель	став	Лукашов Д.В.
184	51,35950	31,17194	Чернігівська	м. Маневичи	став	Солопчук Б.В.
185	51,36932	23,97740	Волинська	с. Шеставиця	річка	Лукашов Д.В.
186	51,40599	28,87506	Житомирська	с. Згорани	озеро	Лукашов Д.В.
187	51,41741	31,24155	Чернігівська	с. Першотравневе	став	Проценко Ю.В.
188	51,42654	33,92429	Сумська	м. Чернігів	р. Десна	Лукашов Д.В.
189	51,52052	23,88113	Волинська	с. В'язенка	річка	Лукашов Д.В.
190	51,52305	32,33653	Чернігівська	м. Шацьк	озеро	Горобчишин В.А.
191	51,54641	31,17798	Чернігівська	с. Жовтневе	став	Лукашов Д.В.
192	51,56279	32,14566	Чернігівська	м. Чергінів	став	Степанець Б.О.
193	51,57588	26,55958	Рівненська	м. Мена	став	Лукашов Д.В.
194	51,57819	33,42053	Сумська	м. Дубровиця	став	Лукашов Д.В.
195	51,62421	24,94957	Волинська	м. Кролевець	річка	Лукашов Д.В.
196	51,74693	33,95714	Сумська	м. Камінь	став	Павлович Т.М.
197	51,74866	32,69391	Чернігівська	Каширський	став	Бардадим І.Ю.
198	51,77124	31,29248	Чернігівська	с. Годунівка	став	Лукашов Д.В.
199	51,82319	33,33334	Сумська	с. Хлоп'яники	річка	Лукашов Д.В.
200	51,82855	33,08499	Чернігівська	с. Тупичів	річка	Лукашов Д.В.
201	51,82999	31,91836	Чернігівська	с. Чорні Лози	став	Лукашов Д.В.
				с. Мезин	річка	Баранов О.В.
				м. Щорс	став	Лукашов Д.В.

## Додаток Б

**Порівняння рівнів накопичення важких металів молюсками з території  
України та водойм світу за даними літературних джерел**

Таблиця Б.1

**Концентрація Cd у м'яких тканинах молюсків з водойм світу**

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
1	2	3	4	5
<i>D. bugensis (D. polymorpha)</i>				
–	0,5	1,0	В-ще Міренбах (Франція)	[279]
–	0,2*	1,5*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	0,8*	6,5**	р. Ніагара	[314]
–	5,5*	61**	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
–	2,4	5,6	Водойми Північного Заходу (РФ)	[107]
–	1,4	7,4**	р. Св. Лаврентія	[255]
4,0	–	–	Озера Північної Італії	[307]
0,13	–	–	Озера Калінінградської обл. (РФ)	[129]
0,43	0,01	4,6	Річки України	Оригінальні дані
<i>A. anatina (A. cygnea)</i>				
0,68*	–	–	р. Темза	[250]
–	0,23*	1,50*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
0,17	–	–	р. Урал	[129]
–	0,4	4,7	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
0,45	0,01	4,6	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U. tumidus (U. pictorum)</i>				
–	0,35*	1,80*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	0,32*	0,49	р. Свіана (м. Ульяновськ)	[62]
–	0,3	5,1	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
5,0	–	–	Озера Північної Італії	[307]
0,87	0,01	3,00	Водойми України	Оригінальні дані
<i>L. stagnalis</i>				
–	0,14*	1,5*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	0,2*	0,4**	Водойми Північного Заходу (РФ)	[107]

## Продовження табл. Б.1

1	2	3	4	5
0,97	0,68	1,24**	р. Дунай (м. Відень)	[228]
–	2,0	3,0	Озеро Балатон (Угорщина)	[347]
–	0,08	0,16	р. Барнаулка (РФ)	[105]
0,52	0,01	3,56	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V. viviparus</i>				
0,13	0,1	0,2**	р. Дунай (м. Відень)	[228]
–	0,2*	1,2*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
0,6	0,3	1,1	Водойми України	Оригінальні дані
<i>T. fluviatilis</i>				
–	0,2*	1,7*	Незабруднені водойми Європейської частини СРСР	[97]
3,7	3,4	4,2	р. Дніпро (Україна)	Оригінальні дані

Таблиця Б.2

## Концентрація Си у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
1	2	3	4	5
<i>D. polymorpha (D. bugensis)</i>				
–	8,5*	70,4*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	13*	223**	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
–	12*	29**	р. Ніагара	[314]
–	7-15*	32-238**	В-ще Міренбах (Франція)	[279]
–	2,6	13,0	Нижній Дон	[12]
–	11,7	31,3	Чудське озеро (РФ)	[107]
–	21,8	25,2	Канал (Литва)	[284]
2,2	–	–	Озера Калінінградської обл. (РФ)	[129]
66,3	–	–	Нижня Волга (РФ)	[231]
50,0	–	–	Озера Північної Італії	[307]
11,0	5,5	28,8	Річки України	Оригінальні дані
<i>A. anatina (A. cygnea)</i>				
–	7,5*	91,4*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
16,2	7,0	25,3	Нижня Волга (РФ)	[55]
–	0,8	32	Нижній Дон	[12]

## Продовження табл. Б.2

1	2	3	4	5
–	4,2	7,7	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
–	5,4	5,5	Канал (Литва)	[284]
34	–	–	Озера Північної Італії	[307]
0,8	–	–	р.Урал	[129]
–	84,5**	273**	Забруднені водойми ЄСР	[98]
5,1	2,2	36,3	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	4,3*	20,5*	Незабруднені водойми ЄСР	[97]
–	0,7	14,0	Нижній Дон	[12]
–	5,4	13,0	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
–	6,4	7,6	Канал (Литва)	[284]
–	26,9*	39,5**	р.Свіяна (м.Ульянівськ)	[62]
17,9	–	–	Нижня Волга (РФ)	[55]
13	–	–	Озера Північної Італії	[307]
19,4	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	34,1**	144**	Забруднені водойми ЄСР	[98]
6,2	1,5	36,7	Водойми України	Оригінальні дані
<i>L.stagnalis</i>				
–	3,9*	24,6*	Незабруднені водойми ЄСР	[97]
–	19,6	48,4	Канал (Литва)	[284]
122	32*	185**	р.Дунай (м.Відень)	[228]
70,3	–	–	Нижня Волга (РФ)	[55]
35	–	–	Лабораторні умови	[194]
–	10,6	17,0	р.Нева	[107]
–	12	32	Озеро Балатон (Угорщина)	[347]
–	5,2	7,1	р.Барнаулка (РФ)	[55]
11,8	1,7	74,6	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V.viviparus</i>				
183	93	225**	р.Дунай (м. Відень)	[228]
93	–	–	Нижня Волга (РФ)	[55]
–	6	60	Нижній Дон	[12]
–	9	31	р.Нева	[107]
–	23	43	Канал (Литва)	[284]
–	30,5*	73,7*	Незабруднені водойми ЄСР	[98]
–	80**	541**	Забруднені водойми ЄСР	[98]
43	33	46	Водойми України	Оригінальні дані

Продовження табл. Б.2

1	2	3	4	5
<i>T.fluviatilis</i>				
–	10,5	30,7	Незабруднені водойми СРСР	[97]
3,1	2,1	5,9	Водойми України	Оригінальні дані

Таблиця Б.3

## Концентрація Zn у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
1	2	3	4	5
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
28,2	–	–	Озера Калінінградської обл. (РФ)	[129]
–	62	91	Нижній Дон	[12]
	19,8	40,0	Чудське озеро (РФ)	[107]
–	48*	230**	р.Ніагара	[314]
–	129	340	р. Св.Лаврентія	[255]
–	114*	1785**	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
137	–	–	Озера Північної Італії	[307]
219	–	–	р.Рейн	[184]
235	–	–	р.По (Італія)	[184]
–	77	121	Канал (Литва)	[284]
–	28,5*	90,6*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
70	39	378	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cyanea)</i>				
–	108*	543*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	83,6	448	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
–	16	32	Нижній Дон	[12]
–	119	146	Канал (Литва)	[284]
642	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	848**	2815**	Забруднені водойми СРСР	[98]
125	26	489	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	21	28	Нижній Дон	[12]
–	75,6*	145*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	189	378	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
361	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	168	193	Канал (Литва)	[284]

Продовження табл. Б.3

1	2	3	4	5
–	51,6*	85,3**	р.Свіяна (м.Ульянівськ)	[62]
–	231**	945**	Забруднені водойми СРСР	[98]
191	33	542	Водойми України	Оригінальні дані
<i>L.stagnalis</i>				
–	46	53	Водойми Північного Заходу (РФ)	[107]
–	65	114	Озеро Балатон (Угорщина)	[347]
–	352**	697**	Неочищені стоки	[190]
104	85	186	р.Дунай (м.Відень)	[228]
–	52	255	Канал (Литва)	[284]
–	49,5*	275*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
71	31	140	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V.viviparus</i>				
195	176	221	р.Дунай (м. Відень)	[228]
–	30	120	Нижній Дон	[12]
–	51	60	р.Нева	[107]
–	139	180	Канал (Литва)	[284]
–	135*	427*	Незабруднені водойми СРСР	[98]
–	834**	1870**	Забруднені водойми СРСР	[98]
204	163	267	Водойми України	Оригінальні дані
<i>T.fluviatilis</i>				
–	41*	160*	Незабруднені водойми Європейської частини СРСР	[97]
41	13	93	Водойми України	Оригінальні дані

Таблиця Б.4

## Концентрація Сг у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
1	2	3	4	5
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
–	0,1*	0,85*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	1,0	1,2	Канал (Литва)	[284]
–	0,5	9,5	р. Св.Лаврентія	[255]

## Продовження табл. Б.4

1	2	3	4	5
1,4	–	–	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
1,2	–	–	р.Meurthe (Франція)	[280]
2,0	–	–	р.Wiltz (Люксембург)	[281]
3,5	–	–	р. По (Італія)	[184]
3,2	0,4	21,0	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cygnea)</i>				
–	0,07*	0,5*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	1,4	4,4	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
0,4	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	0,7	1,3	Канал (Литва)	[288]
5,3	1,0	19,5	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	0,1*	0,9*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	0,7	4,3	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
2,0	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	0,9	1,5	Канал (Литва)	[288]
–	1,2*	3,6**	р.Свіяна (м.Ульянівськ, РФ)	[62]
7,4	2,3	12,9	Водойми України	Оригінальні дані
<i>L.stagnalis</i>				
–	–	2,5**	Озеро Балатон (Угорщина)	[347]
0,15	0,39	3,70**	Лабораторні умови	[194]
–	4,3	40,2**	Неочищені стоки	[190]
–	2,7	2,8	Канал (Литва)	[288]
–	0,1*	0,7*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
3,5	0,1	29,9	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V.viviparus</i>				
–	2,8	4,9	Канал (Литва)	[288]
–	0,13*	0,5*	Незабруднені водойми СРСР	[98]
6,9	4,3	11,2	Водойми України	Оригінальні дані

## Концентрація Ni у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
–	0,7	9,1	Нижній Дон	[12]
–	17*	29**	р.Ніагара	[314]
–	9,6	52,5	р. Св.Лаврентія	[255]
–	1,7*	134**	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
–	1,6	2,6	Канал (Литва)	[288]
13	–	–	Озера Північної Італії	[307]
14	–	–	р. По (Італія)	[184]
16	–	–	р.Meurthe (Франція)	[280]
9,6	5,7	20,5	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cygnea)</i>				
–	0,5	4,8	Нижній Дон	[12]
–	0,7	7,3	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
46	–	–	р. Темза	[156]
5	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	0,5	1,5	Канал (Литва)	[288]
0,84	0,1	2,3	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	0,7	4,2	Нижній Дон	[12]
–	0,8	3,6	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
–	0,9	2,3	Канал (Литва)	[288]
–	10,5	30,0	р.Свіяна (м.Ульянівськ, РФ)	[62]
5	–	–	Озера Північної Італії	[307]
1,3	0,1	7,6	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V.viviparus</i>				
–	0,7	0,9	Канал (Литва)	[288]
4,1	0,9	6,6	Водойми України	Оригінальні дані

## Концентрація Рв у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
0,29	–	–	Озера Калінінградської обл. (РФ)	[129]
–	0,9	19,5	Нижній Дон	[12]
–	6,7	58,0	Чудське озеро (РФ)	[107]
–	0,32*	12,0**	р.Ніагара	[314]
–	0,36	1,78	р. Св.Лаврентія	[255]
2,5	–	–	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
5	–	–	Озера Північної Італії	[307]
1,3	0,03	5,4	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cyگnea)</i>				
–	0,8	16,0	Нижній Дон	[12]
–	1,5*	13,4*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	7,8**	89,5**	Забруднені водойми СРСР	[97]
–	1,5	6,9	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
4,0	–	–	р. Темза	[187]
23	–	–	Озера Північної Італії	[307]
0,4	0,1	6,8	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	1,0	7,0	Нижній Дон	[12]
–	1,3*	10,4*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	5,7**	64,8**	Забруднені водойми СРСР	[97]
–	1,0	9,5	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
11	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	2,3	4,9	р.Свіяна (м.Ульянівськ, РФ)	[62]

### Концентрація Со у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
0,56	–	–	Водотоки Фландрії (Бельгія)	[169]
1,0	–	–	Озера Північної Італії	[203]
0,7	0,1	3,9	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cygnea)</i>				
–	0,3	1,2	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
1,0	–	–	Озера Північної Італії	[307]
0,8	0,1	1,8	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	0,3	1,0	Пониззя Дунаю (Румунія)	[284]
0,7	–	–	Озера Північної Італії	[307]
0,9	0,1	1,7	Водойми України	Оригінальні дані

Таблиця Б.8

### Концентрація Mn у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
–	28,5*	105,9*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	160*	880**	р. Ніагара	[314]
74	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	130	3900	Нижній Дон	[12]
–	35	96	р. Св.Лаврентія	[255]
422	86	6710	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cygnea)</i>				
–	210*	730*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
–	32	8000	Нижній Дон	[12]
11258	–	–	Озера Північної Італії	[307]
5195	1160	15696	Водойми України	Оригінальні дані

1	2	3	4	5
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
–	280	4200	Нижній Дон	[12]
5092	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	150*	975*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
7485	350	15368	Водойми України	Оригінальні дані
<i>L.stagnalis</i>				
–	170	301	Озеро Балатон (Угорщина)	[347]
–	61*	785*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
346	28	2342	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V.viviparus</i>				
–	60	450	Нижній Дон	[12]
–	91*	185*	Незабруднені водойми СРСР	[98]
300	177	448	Водойми України	Оригінальні дані

Таблиця Б.9

## Концентрація Fe у м'яких тканинах молюсків з водойм світу

Середня концентрація, мг/кг	Мінімальна концентрація, мг/кг	Максимальна концентрація, мг/кг	Водойма	Літ. джерело
1	2	3	4	5
<i>D.polymorpha (D.bugensis)</i>				
3360	–	–	Нижня Волга (РФ)	[105]
–	190	469	Чудське озеро (РФ)	[107]
–	530*	1350*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
1508	263	8042	Річки України	Оригінальні дані
<i>A.anatina (A.cygnea)</i>				
3290	2710	3900	Нижня Волга (РФ)	[105]
–	550*	3100*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
841	93	2544	Водойми України	Оригінальні дані
<i>U.tumidus (U.pictorum)</i>				
3241	–	–	Нижня Волга (РФ)	[105]
3388	–	–	Озера Північної Італії	[307]
–	370*	5510*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
1605	201	3832	Водойми України	Оригінальні дані

## Продовження табл. Б.9

1	2	3	4	5
<i>L.stagnalis</i>				
2560	–	–	Нижня Волга (РФ)	[105]
–	114	371	Чудське озеро (РФ)	[107]
–	700	1530	Озеро Балатон (Угорщина)	[347]
–	551	2146**	Неочищені стоки	[190]
–	301	2025	Озера Північної Італії	[307]
–	283*	1125*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
806	99	8896	Водойми України	Оригінальні дані
<i>V.viviparus</i>				
183	93	225**	р.Дунай (м. Відень)	[228]
831	–	–	Нижня Волга (РФ)	[105]
–	136	409	р.Нева	[107]
–	153*	1350*	Незабруднені водойми СРСР	[97]
1364	657	2428	Водойми України	Оригінальні дані
<i>T.fluviatilis</i>				
			Незабруднені водойми СРСР	[97]
228	190	308	Водойми України	Оригінальні дані

Примітки:

- 1) \* – незабруднені водні екосистеми;
- 2) \*\* – забруднені водні екосистеми.

Додаток В

Характеристика хімічного складу поверхневих вод України

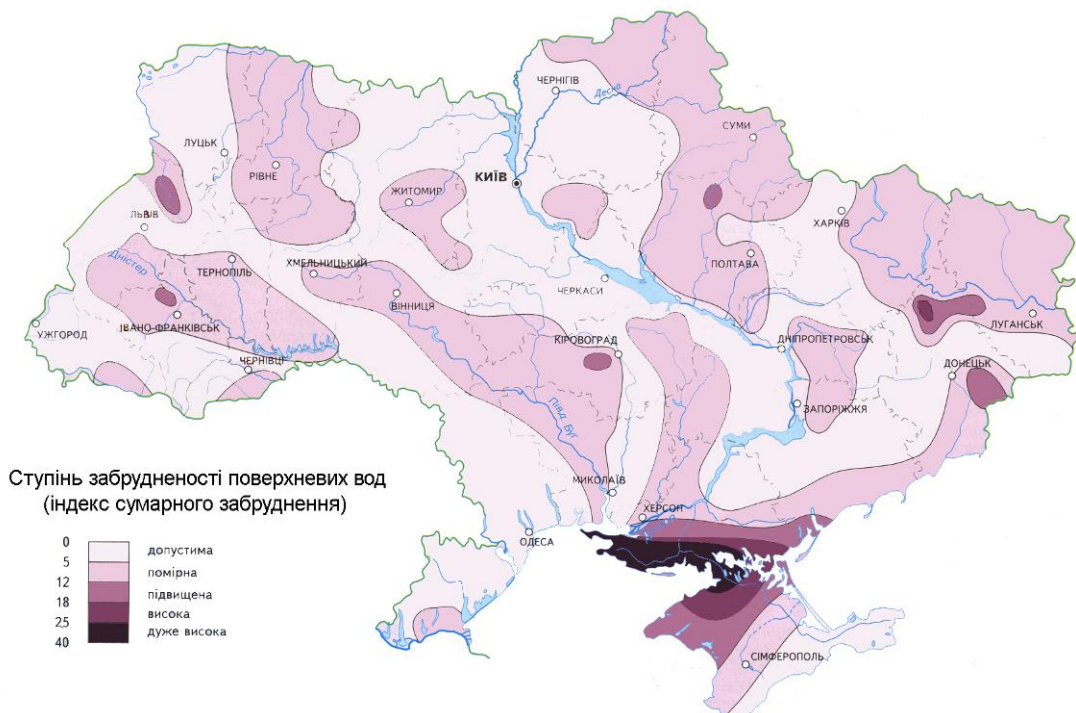


Рис. В.1. Екологічні параметри поверхневих вод України: А – за специфічними показниками токсичної дії [35]; Б – за індексом сумарного забруднення [37]

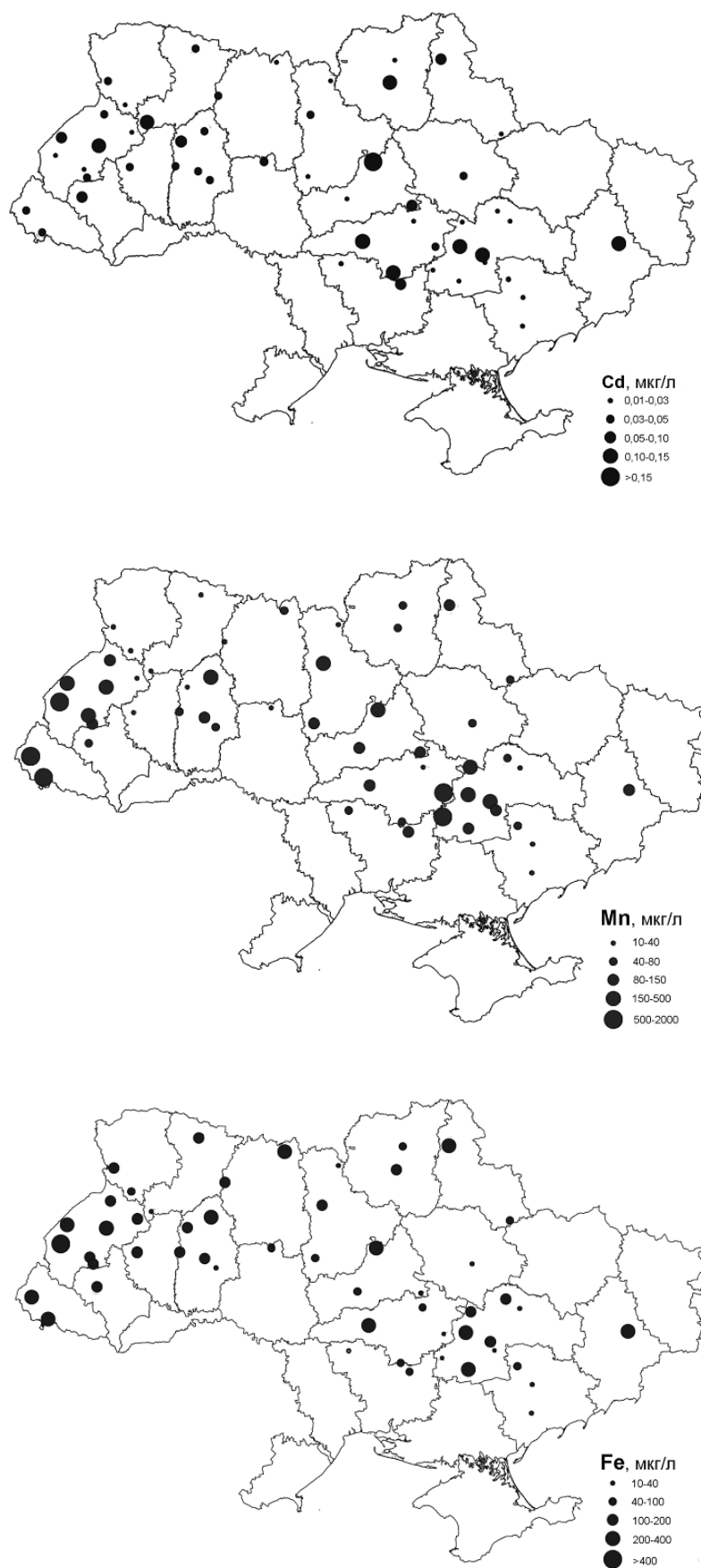


Рис. В.2. Просторовий розподіл концентрації Cd, Mn та Fe у воді малих водойм на території України

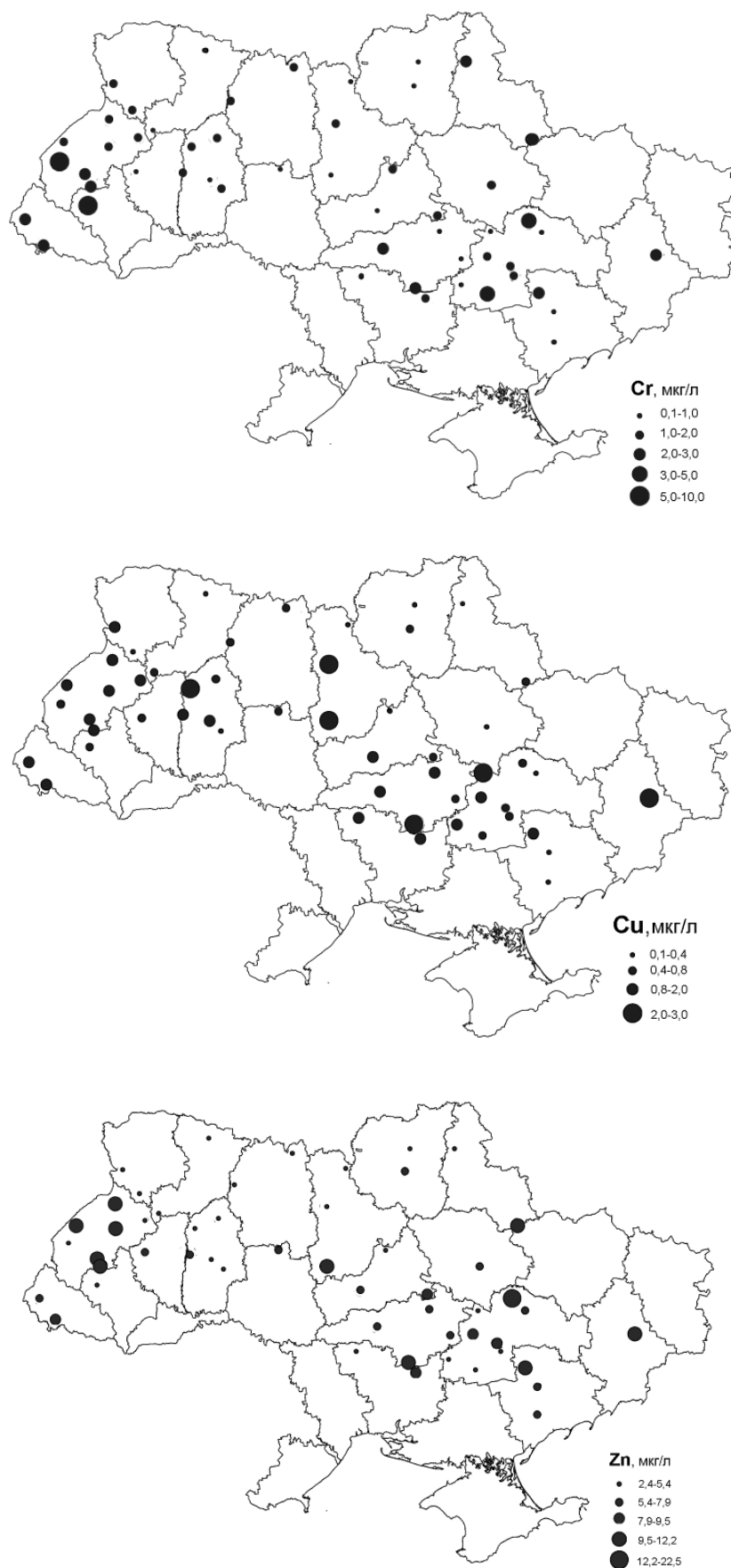


Рис. В.3. Просторовий розподіл концентрації Cr, Cu та Zn у воді малих водойм на території України

## Додаток Д

## Характеристика хімічного складу донних відкладів малих водойм України



Рис. Д.1. Вміст органічної речовини (мас. %) у донних відкладах малих водойм України

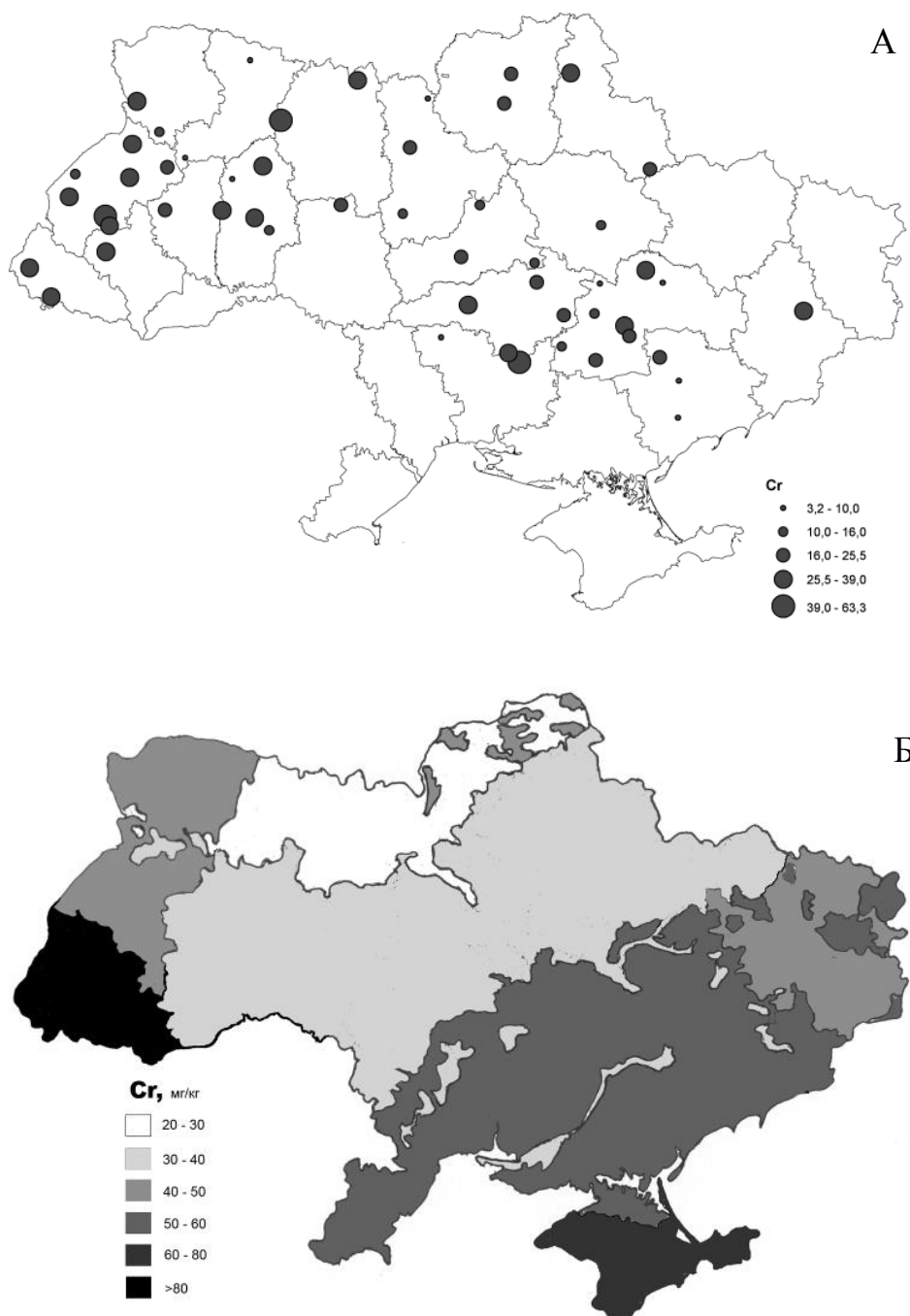


Рис. Д.2. Порівняння просторового розподілу вмісту Cr у донних відкладах (А) та орних ґрунтах (Б) [141] на території України.

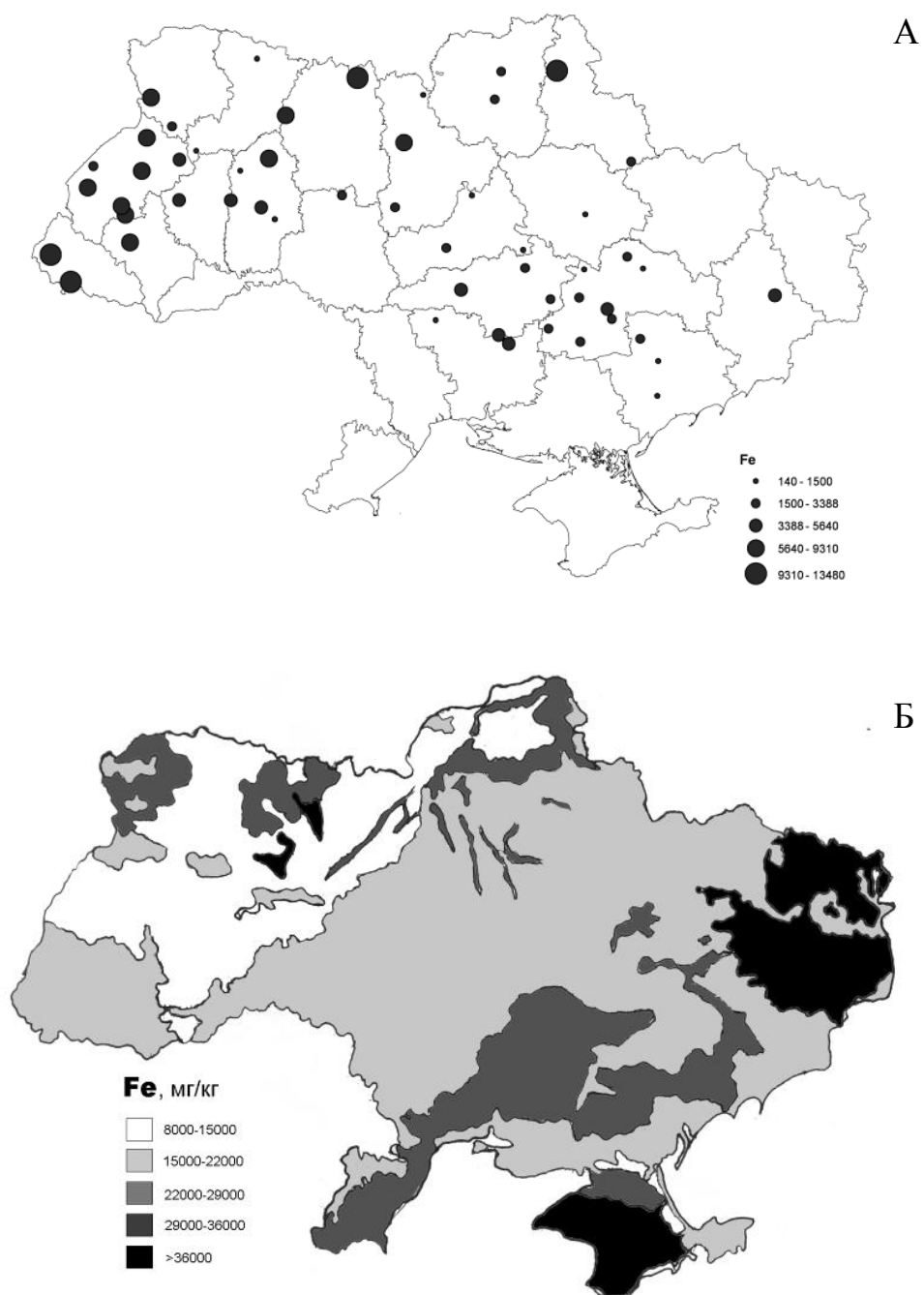


Рис. Д.3. Порівняння просторового розподілу вмісту Fe у донних відкладах (А) та орних ґрунтах (Б) [141] на території України.

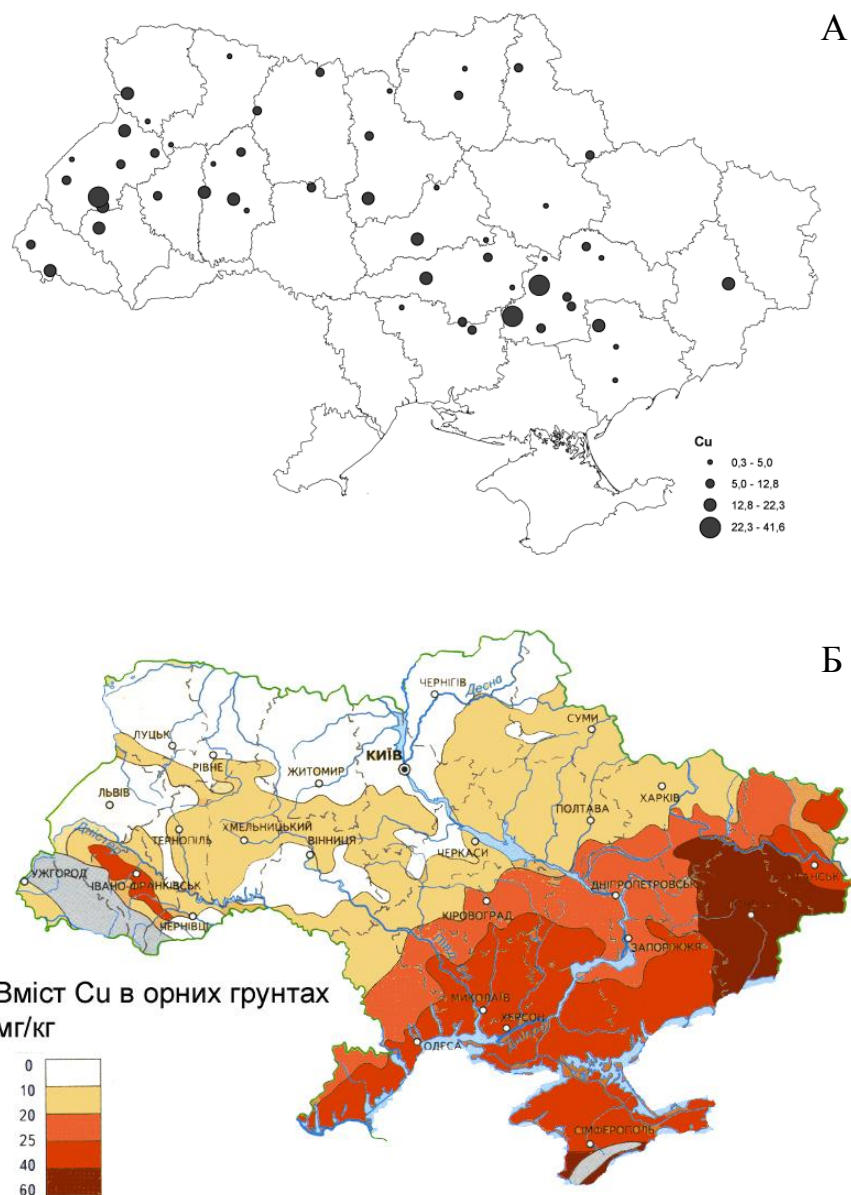


Рис. Д.4. Порівняння просторового розподілу вмісту Cu у донних відкладах (А) та орних ґрунтах (Б) [за 37] на території України.

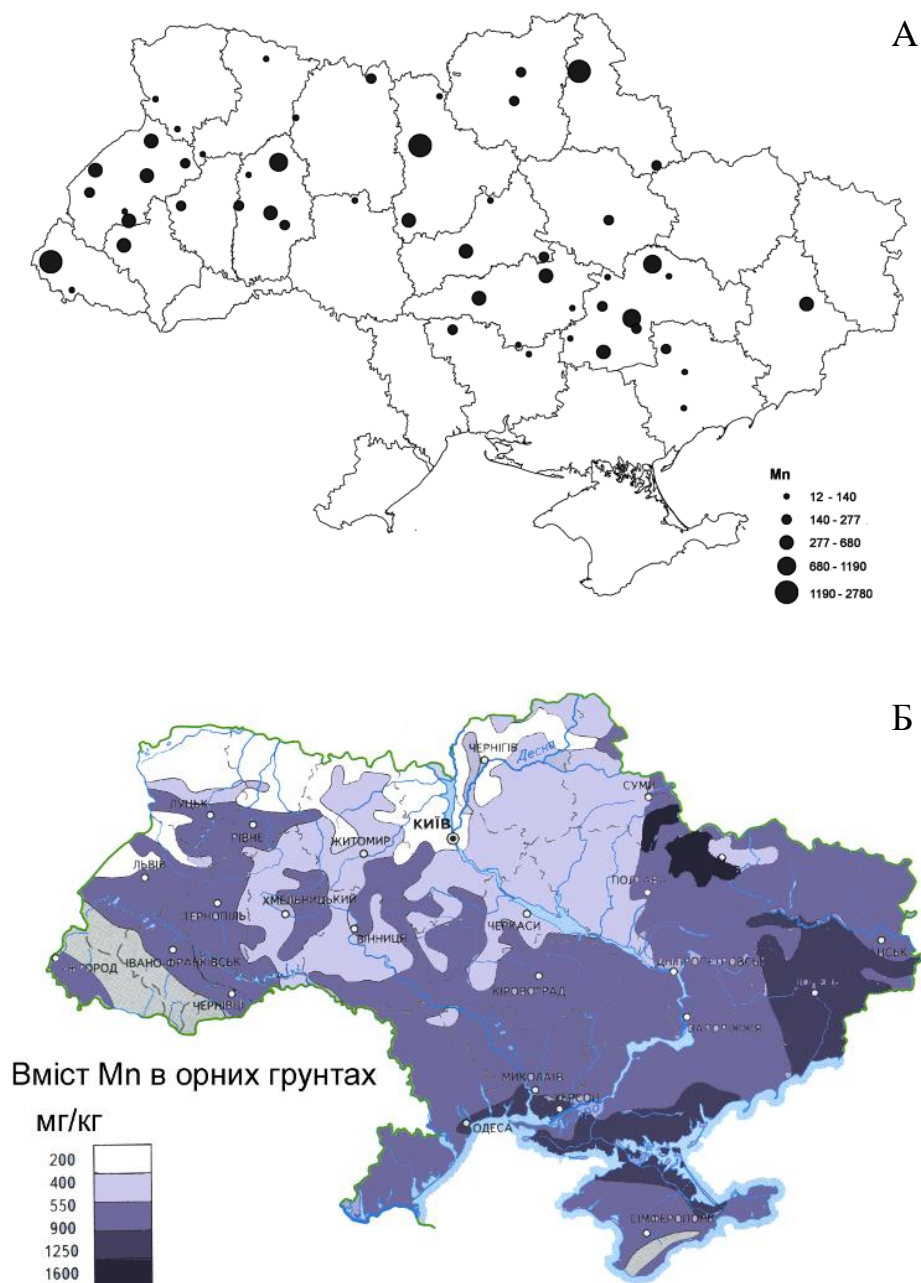


Рис. Д.5. Порівняння просторового розподілу вмісту Mn у донних відкладах (А) та орних ґрунтах (Б) [за 37] на території України.

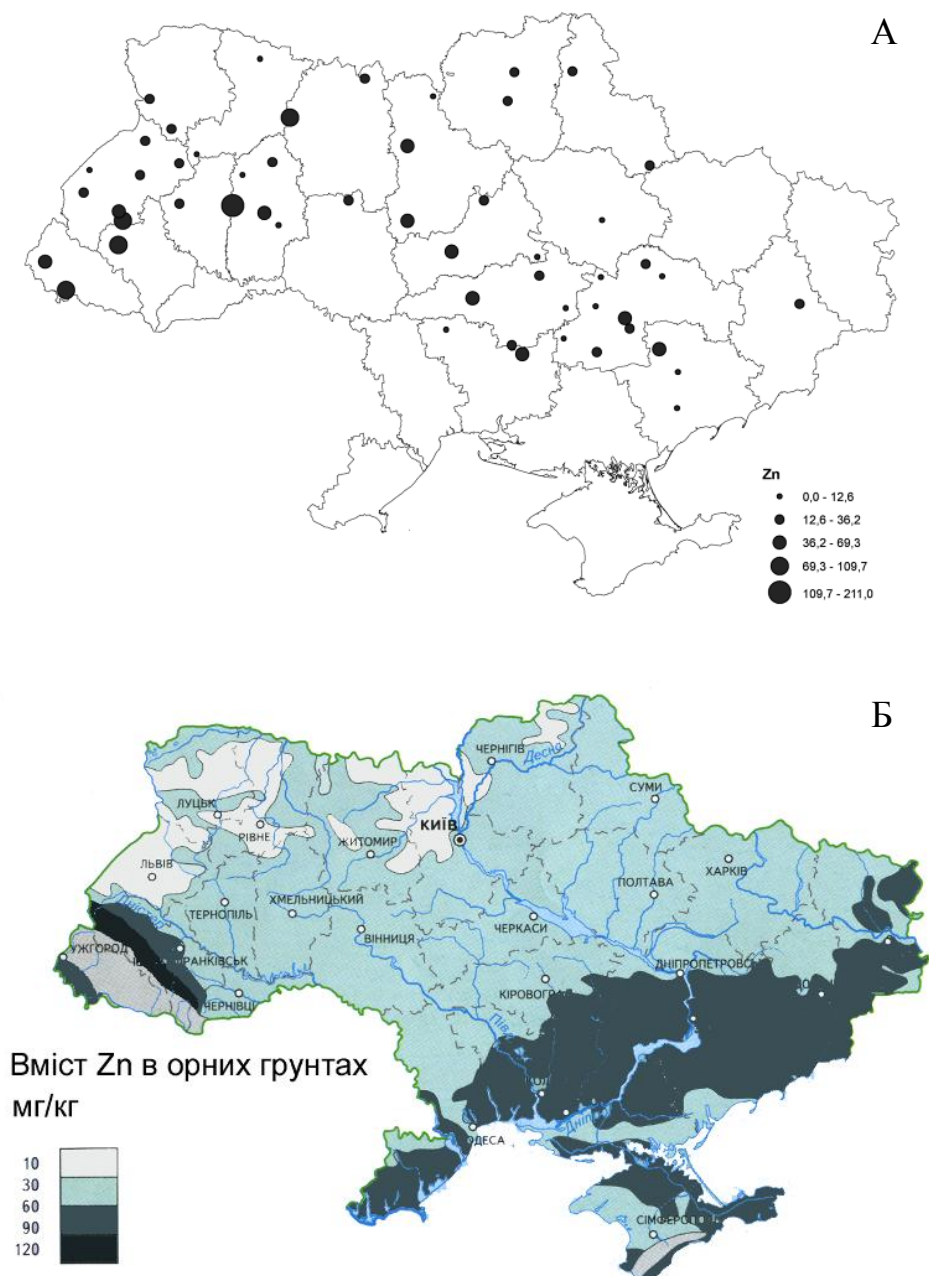


Рис. Д.6. Порівняння просторового розподілу вмісту Zn у донних відкладах (А) та орних ґрунтах (Б) [за 37] на території України.

1. Абакумов В.А. Гидробиологический мониторинг и пути его совершенствования / В.А. Абакумов, Л.М.Сущеня // Экологические модификации и критерии экологического нормирования. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 41-51.
2. Абакумов В.А. Закономерности изменения водных биоценозов под воздействием антропогенных факторов / В.А.Абакумов // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана. – Л.: Наука, 1985. – Т.2. – С. 273-283.
3. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия / В.А.Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
4. Алимов А.Ф. Функциональная экология пресноводных двустворчатых моллюсков / А.Ф.Алимов. – Л.: Наука, 1981. – 246 с.
5. Антонов П.И. Структура сеголетних поселений моллюсков *Dreissena* в Приплотинном плесе Куйбышевского водохранилища, обреченных на гибель / П.И. Антонов // Экологические проблемы крупных рек: Междунар. научн. конф.: тезисы докладов. – Тольятти, ИЭВБ РАН, 2003. – С. 15.
6. Арсан О. М. Состояние и перспективы развития водной экотоксикологии / О. М. Арсан // Гидробиол. журнал. – 2007. – Т.43, №6. – С. 50-64.
7. Афанасьев С.А. Методика оценки экологических рисков, возникающих при воздействии источников загрязнения на водные объекты / С.А.Афанасьев, М.Д.Гродзинский. – К.: АйБи, 2004. – 60 с.
8. Афанасьев С.А. Особенности популяции дрейссены в перифитоне водоема-охладителя АЭС / С.А. Афанасьев, А.А. Протасов // Гидробиол. журнал. – 1987. – Т. 23, №6. – С. 44-51.
9. Балан П.Г. Модельні групи безхребетних тварин як індикатори радіоактивного забруднення екосистем / П.Г. Балан, Р.З.Веклярський, Ю.Г.Вервес, В.М.Войціцький, С.П.Ірклієнко, Д.В.Лукашов. – К.: Український фітосоціологічний центр, 2002. – 204 с.

10. Белова Н.И. Распределение микроэлементов в воде озера Байкал / Н.И.Белова // Мониторинг фоновго загрязнения природной среды. – 1984. – Вып. 2. – С. 144-156.
11. Беспмятнов Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П.Беспмятнов, Ю.А.Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
12. Биогеохимический цикл тяжелых металлов в экосистеме Нижнего Дона / [О.А. Бессонов, С.Л. Белова, Д.И. Водолазкин и др.]. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1991. – 112 с.
13. Брагинский Л.П. Экологические подходы к исследованию механизмов действия токсикантов в водной среде / Л.П. Брагинский // Формирование и контроль качества поверхностных вод. – К.: Наук.думка, 1975. – Вып. 1. – С. 5-15.
14. Брагинский Л.П. Теоретические аспекты проблемы нормы и патологии в водной экотоксикологии / Л.П. Брагинский // Теоретические вопросы водной токсикологии. – Л.: Наука, 1981. – С. 29-40.
15. Брагинский Л.П. Некоторые принципы классификации пресноводных экосистем по уровням токсической загрязненности / Л.П. Брагинский // Гидробиол. журнал. – 1985. – Т. 21, №6. – С. 65-74.
16. Брень Н.В. Биологический мониторинг и общие закономерности накопления тяжелых металлов пресноводными донными беспозвоночными / Н.В. Брень // Гидробиол. журнал. – 2008. – Т.44, №2. – С. 96-115.
17. Васильев А.Н. Биогеохимическая индикация углеводородного загрязнения речных вод по химическому составу раковин унионид / А.Н. Васильев // Доповіді НАН України. – 2001. – №1. – С. 198-202.
18. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством: ГОСТ 2874-82. – М.: Госстандарт СССР, 1983. – 7 с.
19. Водний кодекс України (за станом 06.06.1995.) / Верховна рада України // Відомості Верховної Ради України. – 1995. – № 24, ст. 189 – 24 с.

20. Воробейчик Е.Л. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем / Е.Л.Воробейчик, О.Ф.Садыков, М.Г.Фарафонов. – Екатеринбург: Наука, 1994. – 280 с.
21. Гальперина Г.Е. Некоторые особенности размножения *Deissena polymorpha* (Pall.) и *Deissena bugensis* (Andr.) / Г.Е. Гальперина, А.А. Львова-Качанова // Комплексные исследования Каспийского моря. – М.: Из-во МГУ, 1972. – С. 61-73.
22. Ганеева М.В. Определение качества донных отложений на основе применения статистических методов анализа данных (на примере р. Сестры) / М.В.Ганеева, Л.П.Гребенюк, И.И.Томилина, Ю.В.Ершов // Водн. рес. – 2003. – Т.30, №5. – С. 576-581.
23. Гашкина Н.А. Распределение микроэлементов и особенности их миграции в поверхностных водах суши под воздействием антропогенных нагрузок // Мат. III Всероссийской конф. по водной токсикологии "Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы", 11-16.11.2008 г. – Борок, 2008. – Ч. 1. – С. 16-19.
24. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания МУ 2.1.7.730-99. – МЗ Российской Федерации, 1999. – 23 с.
25. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ / А.И.Денисова, В.М.Тимченко, Е.П.Нахшина [и др.]. – К.: Наук. думка, 1989. –216 с.
26. Гідросфера. Використання і охорона води. Терміни та визначення: ДСТУ 3041-95. – [Чинний від 1995-03-28]. – К.: Держстандарт України, 1995. – № 91. – 88 с.
27. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М.А.Глазовская. – М.: Высш. шк., 1988. – 328 с.
28. Горейнова З.И. Тяжелые металлы и редкоземельные элементы в донных отложениях и дрейсенидах Рыбинского водохранилища / З.И.Горейнова, Д.Ф.Павлов, М.В.Фронтасьева // Материалы III Всероссийской конференции по водной токсикологии. – Ч. 1. – Борок: Ярославский печатный двор, 2008 – С. 16-19.

29. Горєв Л.М. Гідрохімія України / Л.М.Горєв, В.І.Пелешенко, В.К.Хільчевський. – К.: Вища школа, 1995. – 307 с.
30. Григорьев Ю.С. Влияние связывания тяжелых металлов на результаты биотестирования токсичности природных и сточных вод / Ю.С.Григорьев, В.Н.Бурмакин, Н.С.Бондарев // Вестник Красноярского государственного университета, сер. Естественные науки. – 2005. – №5. – С.125-128.
31. Державна цільова екологічна програма проведення моніторингу навколишнього природного середовища / Кабінет Міністрів України. – Постанова №1376 від 05.12.2007 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi?nreg=1376-2007-%EF>.
32. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання. Державні санітарні правила і норми / Міністерство охорони здоров'я України. – Постанова № 383 від 23.12.96 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://mozdocs.kiev.ua/view.php?id=5136>
33. Десна в межах України: [наук. ред. Топачевський О.В.]. – К.: Наук. думка, 1964. – 160 с.
34. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии / К. Дюерфель. – М.: Мир, 1969. – 248 с.
35. Екологічна оцінка якості поверхневих вод. Карта 1:1000000 / Руденко Л.Г., Разов В.П., Чернявська А.П., Яцик А.В. – К.: Київська військова картографічна фабрика, 1996. – 1 с.
36. Екологічне оздоровлення Дніпра / В.Шевчук, О.Мазуркевич, В.Навроцький [та інш.]. – К.: Міжнародний фонд Дніпра, 2001. – 267 с.
37. Екологічний атлас України / [наук. ред. Барановський В.А.] – К.: Географіка, 2000. – 40 с.
38. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-адсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М.: Чувашия, 1997. – 89 с.

39. Есть ли экологический смысл у общефедеральных рыбохозяйственных ПДК? / И.В. Волков, И.Н.Аличева, Н.К. Шустова, Т.Б. Ильмаст [и др.] // Экология. – 1996. – №5. – С. 350-354.
40. Ефремов Н.А. Сопоставление спектрофотометрических методов определения стронция в скелетном веществе кораллов / Н.А. Ефремов // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 144-147.
41. Замолодчиков Д.Г. Оценки экологически допустимых уровней антропогенного воздействия на пресноводные экосистемы / Д.Г. Замолодчиков // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 1993. – Т. 15. – С. 214-228.
42. Захаров И.С. Возможности применения “мягких измерений” при экологическом нормировании / И.С. Захаров // Международная конференция по мягким вычислениям и измерениям, 25-27 июня 2009 г.: тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2009 – С. 45-48.
43. Зеленюк Е.А. Оценка параметров ряда наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в атмосфере фонового района / Е.А.Зеленюк, Ю.П. Черханов // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1984. – Вып. 2. – С. 48-56.
44. Зинченко Т.Д. Оценка качества биоиндикаторов / Т.Д. Зинченко, Г.С. Розенберг // Биоиндикация экологического состояния равнинных рек. – М.: Наука, 2007. – С. 370-380.
45. Золотарев В.Н. Склерохронология морских двустворчатых моллюсков / Золотарев В.Н. – К.: Наук.думка, 1989. – 108 с.
46. Золотарев В.Н. Сравнение химического состава раковин некоторых современных и субфоссильных моллюсков Японского моря / В.Н.Золотарев, Д.М. Поляков, Н.А. Синьков // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 61-72.
47. Идентификация и оценка источников загрязнения водных объектов ("горячих точек") в бассейне Днепра на территории Украины / [Романенко

- В.Д., Афанасьев С.А., Васенко О.Г. и др.] – К.: Полиграфконсалтинг, 2004. – 282 с.
48. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений / [сост. С.В.Григорян, А.П.Соловов, М.Ф.Кузин]. – М.: Недра, 1983. – 191 с.
  49. Исследование распределения тяжелых металлов в донных отложениях оз. Селигер / В.И.Косов, И.В.Косова, В.В.Левинский [и др.] // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, №1. – С. 51-59.
  50. Казлаускене О.П. Рост моллюска *Unio tumidus* в водоемах разного термического режима / О.П. Казлаускене // "Вид и его продуктивность в ареале": V Всесоюзное совещание: тезисы докл. – Вильнюс, 1988. – С. 158-159.
  51. Киричук Г.Е. Влияние трематодной инвазии на накопление тяжелых металлов прудовиком озерным / Г.Е. Киричук, А.П. Стадниченко, И.А. Перешко // Паразитология. – 2002. – Т. 36, №4. – С. 295-303.
  52. Киричук Г.Е. Особенности накопления ионов тяжелых металлов в организме пресноводных моллюсков / Г.Е. Киричук // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 99-110.
  53. Киричук Г.Е. Трёматодная инвазия и накопление тяжелых металлов моллюском *Colletopterum ponderosum* / Г.Е.Киричук, А.П. Стадниченко // Паразитология. – 2004. – Т. 38, №4. – С. 359-365.
  54. Клименко М.О. Моніторинг довкілля / М.О.Клименко, А.М.Прищеп, Н.М.Вознюк. – К.: Академія, 2006. – 360 с.
  55. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений / А.Л.Ковалевский. – М.: Недра, 1984. – 172 с.
  56. Константинов А.С. Общая гидробиология / А.С.Константинов. – М.: Высш. шк., 1986. – 472 с.
  57. Корнюшин А.В. О видовом составе пресноводных двустворчатых моллюсков Украины и стратегии их охраны /А.В. Корнюшин // Вестн. зоологии. – 2002. – Т. 36, №1. – С. 9-23.

58. Кочарян А.Г. Сезонные изменения форм нахождения тяжелых металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища / А.Г.Кочарян, Е.В.Веницианов, Н.С.Сафонова, Е.П.Серенькая // Водные ресурсы. – 2003. – Т. 30, №4. – С. 443-451.
59. Краснов Е.В. Биогеохимические индикаторы оптимальных условий роста морских беспозвоночных / Е.В. Краснов // Палеобиогеохимия морских беспозвоночных. – Новосибирск, Наука, 1980. – С. 24-37.
60. Кренева С.В. Опыт использования видового состава в контроле загрязнения на примере Ладожского озера / С.В. Кренева // Антропогенное влияние на водные экосистемы. – Борок: Ярославский печатный двор, 2008. – С. 51-55.
61. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / [сост. Н.Г.Рыбальский, Н.П.Морозов, В.Н.Кузмич и др.]. – Приказ Минприроды РФ 30.11.1992. – 51 с.
62. Куранова А. П. Перспективы использования малакофауны в биоиндикации состояния водных экосистем: автореф. диссертации на соискание степени кандидата биол. наук : 03.00.16 “Экология” / А.П.Куранова. – Ульяновск, 2009. – 23 с.
63. Курілов О.В. Гідробіологія: конспект лекцій. Ч. 1 / О.В.Курілов. – Одеса: Одеський державний екологічний університет, 2009 – 128 с.
64. Левич А.П. Метод расчета экологически допустимых уровней воздействия на пресноводные экосистемы (метод ЭДУ) / А.П.Левич, А.Т.Терехин // Водные ресурсы. – 1997. – Т. 24, №3. – С. 328-335.
65. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов / П.Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, №2. – С. 97-109.
66. Линник П.Н. Динамика различных форм марганца в воде р. Днепр / П.Н.Линник, Б.И. Набиванец // Гидробиол. журн. – 1978. – Т. 14, № 1. – С. 104-110.

67. Линник П.Н. Динамика различных форм марганца в воде р. Десны / П.Н.Линник, Б.И. Набиванец // Гидробиол. журн. – 1979. – Т. 15, № 1. – С. 89-94.
68. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н.Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
69. Лукашев Д. В. Влияние автомагистрали Киев-Одесса на загрязнение реки Южный Буг тяжелыми металлами / Д. В.Лукашев // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33, №3. – С. 363-366.
70. Лукашев Д. В. Индикаторное значение пресноводных моллюсков при выявлении источника загрязнения речной экосистемы тяжелыми металлами / Д.В. Лукашев // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – 2009. – Т. 9, №1. – С. 109-114.
71. Лукашев Д.В. Индикация загрязнения экосистемы р. Южный Буг марганцем и медью с помощью двустворчатых моллюсков *Anodonta anatina* (Linnaeus, 1758) / Д.В.Лукашев // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2007. – Вып. 7. – С. 106-111.
72. Лукашев Д. В. Использование параметров роста раковин пресноводных двустворчатых моллюсков (Unionida: Bivalvia) для ретроспективной оценки качества среды / Д. В. Лукашев // Биология внутренних вод. – 2006. – № 2. – С. 53-59.
73. Лукашев Д.В. Возрастные особенности накопления  $^{137}\text{Cs}$  пресноводными двустворчатыми моллюсками в условиях водоема-охладителя ЧАЭС и реки Припять / Д.В. Лукашев // Гидробиол. журн. – 2001. – Т. 37, №6. – С. 22-31.
74. Лукашев Д.В. Метод анализа сезонного роста некоторых пресноводных двустворчатых моллюсков (Unionida: Bivalvia) / Д.В. Лукашев // Гидробиол. журн. – 2005. – Т. 41, №2. – С. 92-102.
75. Лукашев Д.В. Мониторинг загрязнения тяжелыми металлами экосистемы Днепра в пределах г. Киева с помощью пресноводных моллюсков / Д.В. Лукашев // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, №1. – С. 86-98.

76. Лукашев Д.В. Накопление тяжелых металлов моллюсками *Anodonta anatina* (L.) в условиях поступления коммунально-бытовых сточных вод в речную экосистему / Д.В. Лукашев // Гидробиол. журн. – 2010. – Т. 46, №1. – С. 82-90.
77. Лукашев Д.В. Размерно-возрастные особенности накопления тяжелых металлов двустворчатыми моллюсками в условиях р. Днепр / Д.В. Лукашев // Наукові записки Тернопільського педуніверситету. Серія: біологія. – 2005. – Т. 26, №3. – С. 260-262.
78. Лукашев Д.В. Сезонная динамика накопления марганца в годичных приростах раковин *Unio tumidus* (Bivalvia: Unionidae) / Д.В. Лукашев // Гидробиол. журн. – 2006. – Т. 42, №6. – С. 91-99.
79. Лукашов Д.В. Вплив деяких екологічних факторів на рівні накопичення важких металів моллюсками *Lymnaea stagnalis* / Д.В.Лукашов // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Біологія. – 2008. – вип. 52. – С. 27-28.
80. Лукашов Д.В. Особливості накопичення радіонуклідів прісноводними двостулковими молюсками у водоймі-охолоджувачі ЧАЕС / Д.В. Лукашов // Вісник Київського національного університету. Серія – Біологія. – 2000. – Вип. 32. – С. 58–59.
81. Львова-Качанова А.А. Рост и продолжительность жизни *Dreissena polymorpha polymorpha* (Pall.) / А.А. Львова-Качанова // Комплексные исследования Каспийского моря. – М.: Из-во МГУ, 1972. – С. 74-82.
82. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н.Майстренко, Р.З.Хамитов, Г.К.Будников. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
83. Межжерин С. В. Морфологическая и генетическая изменчивость прудовика озерного, *Lymnaea stagnalis* (Gastropoda, Lymnaeidae), в пределах Украины / С.В.Межжерин, А.В.Гарбар, Е.Д.Коршунова, Е.И.Жалай // Вестник зоологии. – 2008. – Т.42, №4. – С. 339-345.

84. Методика встановлення і використання екологічних нормативів якості поверхневих вод суші та естуаріїв / Романенко В.Д., Жукинський В.М., Оксіюк О.П. – К.: Мінекоресурсів України, 2001. – 48 с.
85. Методические указания по атомно-адсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье / [сост. В.А. Тутельян, И.М.Скурихин, Ю.П.Алешко-Ожевский и др.]. – Государственный комитет Санэпиднадзора РФ. – М., – 1992. – 26 с.
86. Методические указания по установлению эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение / [сост. О.Ф. Филенко]. – М.: ВНИИРО, 1998. – 145 с.
87. Методы изучения осадочных пород Т. 1 / [ред. Н.М.Страхов] М.: Госгеолтехиздат, 1957. — 611 с.
88. Микроэлементы в природных водах и атмосфере / Т.Н. Жигаловская, Э.П. Маханько, А.И. Шилина [и др.]. – Тр. Ин-та экспериментальной метеорологии. – 1974. – Т.2. – 183 с.
89. Мирон І.В. Використання та якість води річки Десни в межах Чернігівської області / І.В.Мирон // Наукові праці УкрНДГМІ. – 2003. – Т. 251. – С. 150-155.
90. Мищук О.В. Особенности металлотioneинов двустворчатого моллюска *Anodonta cygnea* L. в естественных и лабораторных условиях существования / О.В.Мищук, О.Б.Столяр // Гидробиол. журн. – 2009. – Т. 45, №3. – С. 65-73.
91. Моисеенко Т.И. Определение критических уровней комплексного загрязнения поверхностных вод металлами // Докл. акад. наук. – 2001. – Т. 380. – С.138-141.
92. Моисеенко Т.И. Экотоксикологическая оценка последствий загрязнения вод р. Волги / Т.И.Моисеенко, Н.А.Гашкина, Ю.Н.Шарова, А.Г.Покоева // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, № 4. – С. 410-424.

93. Мусієнко М.М. Екологія. Охорона природи: Словник довідник / М.М.Мусієнко, В.В.Серебряков, О.В.Брайон. – К.: Знання, 2002. – 550 с.
94. Набиванець Б.И. Аналітична хімія природного середовища / Б.И.Набиванець, В.В.Сухан, Л.В.Калабіна. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
95. Нахшина Е.П. Микроэлементы (марганец, цинк, медь) в воде р. Дунай в пределах СССР / Е.П.Нахшина, Л.А.Малиновская, И.Б.Зубенко, Г.И.Строкатенко // Гидробиол. журн. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 106-109.
96. Никаноров А.М. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах / А.М.Никаноров, А.В.Жулидов, А.Л.Покаржевский. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 185 с.
97. Никаноров А.Н. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах / А.Н.Никаноров, А.В.Жулидов. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 291 с.
98. Никаноров А.М. Тяжелые металлы в организмах водоемов России / А.М.Никаноров, А.В.Жулидов, В.М.Емец. – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – 293 с.
99. Новиков Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.С. Ласточкина, З.Н. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 376 с.
100. О состоянии окружающей природной среды Брянской области в 2007 году. Государственный доклад РФ (сост.: А.В. Городков, Г.В. Левкина, А.И. Сахаров). – Брянск: Брянская государственная инженерно-технологическая академия, 2008. – 204 с.
101. Олексів І.Т. Гідроекологічна токсикометрія та біоіндикація забруднень / І.Т.Олексів, Л.П.Брагінський. – Л.: Світ, 1995. – 440 с.
102. Орлов А.С. Биогеохимия / А.С.Орлов, О.С.Безуглова. – Ростов-на-Дону, Феникс, 2000. – 320 с.
103. Остромогильский А.Х. Логнормальное распределение и его использование для оценки изменений концентраций загрязняющих веществ в компонентах природной среды/ А.Х.Остромогильский, Ю.А.Анохин // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – Т. 6. – С. 183-189.

104. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды в водоемах и водотоках: ГОСТ 17.1.3.07-82. – М.: Госстандарт СССР по стандартам, 1982. –14 с.
105. Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ: ГОСТ 17.4.3.06-86. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. – 18 с.
106. Пааль, Л.Л. Справочник по очистке природных и сточных вод / Л.Л.Пааль, Я.Я.Кару, Х.А.Мельдер.– М.: Высш. шк., 1994.– 336 с.
107. Пашкова И.М. Тяжелые металлы в тканях моллюсков, обитающих в водоемах Северо-запада России / И.М. Пашкова, Н.В. Коротнева, В.Б. Андроников // Экологическая химия. – 2003. – Т. 12, № 4. – С. 245-250.
108. Пелешенко В.И. Применение вероятностно-статистических методов для анализа гидрохимических данных / В.И.Пелешенко, Н.И.Ромась. – Киев: Из-во КГУ, 1977. – 66 с.
109. Перельман А.И. Геохимия / А.И.Перельман. – М.: Высш. Школа, 1979. – 423 с.
110. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов. Охрана природы. Гидросфера: ГОСТ 17.1.2.04-77. – [действующий на территории РФ от 16.04.1992] – М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, 1978. – 12 с.
111. Порохонская Е.М. Микроэлементы донных отложений рыбоводных прудов в Украинской ССР и перспектива использования микроудобрений в рыбоводстве. Автореф. дисс. канд. биологических: наук: 03.00.18. “Гідробіологія” / Е.М.Порохонская. – Харьков, 1970. – 22 с.
112. Практикум по агрохимии / [В.Г.Минеев, В.Г.Сычев, О.А.Амельянчик и др.]. – М.: Из-во МГУ, 2001. – 689 с.
113. Про затвердження “Положення про державну систему моніторингу довкілля”: Постанова КМУ № 391-98-п. – Офіційний вісник України – 1998. – № 13. – С. 91-93.

114. Про затвердження Порядку здійснення державного моніторингу вод: станом на 20.07.1996 / Кабінет Міністрів України. – Постанова №815 від 20.07.1996 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon1.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi?nreg=815-96-%EF>.
115. Реброва О.Ю. Статистический анализ медицинских данных. Применение пакета прикладных программ STATISTICA / О.Ю.Реброва. – М.: МедиаСфера, 2002. – 312 с.
116. Реймерс Н.Ф. Природопользование / Н.Ф. Реймерс. – М.: Мысль, 1990. – 640 с.
117. Рокицкий П.Ф. Биологическая статистика / П.Ф.Рокицкий. – Минск: Вышэйшая школа, 1973. – 320 с.
118. Романенко В.Д. Основы гидроэкологии / В.Д. Романенко. – К.: Генеза, 2004. – 664 с.
119. Романкевич Е.А. Геохимическое состояние морей России и здоровье человека / Романкевич Е.А., Айбулатов Н.А. // Вестник отделения наук о земле РАН. Электронный научно-информационный журнал. – 2004. – №1 (22). – 16 с. – Режим доступу до журн.: [http://scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2004/scpub-5.pdf](http://scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/scpub-5.pdf).
120. Рябов И.Н. Радиоэкология рыб водоемов в зоне влияния аварии на Чернобыльской АЭС / И.Н.Рябов. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2004. – 215 с.
121. Сает Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е.Сает, Б.А.Ревич, Е.П.Янин. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
122. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – СанПин 4630-88. – М.: Минздрава СССР, 1988. – 67 с.
123. Светанова Е.С. Накопление тяжелых металлов и нормирование их содержания в водных экосистемах / Е.С.Светанова // Мат. III Всероссийской конф. по водной токсикологии "Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы", 11-16.11.2008 г. – Борок, 2008. – Ч. 3. – С. 121-123.

124. Селезнева А.В. Региональные особенности нормирования антропогенной нагрузки от точечных источников загрязнения / А.В.Селезнева, В.А.Селезнев // Критерии оценки качества вод и методы нормирования антропогенных нагрузок: междунар. конф. по гидроэкологии, 11-16 ноября 2008 г.: материалы. – Борок: Ярославский печатный двор, 2008. – Т. 3. – С. 242-246.
125. Синтез картографічних моделей забруднення земель техногенним пилом з використанням космічних знімків / Красовський Г.Я., Трофимчук О.М., Крета Д.Л., Клименко В.І. [та інш.] // Екологія і ресурси. – 2005. – Вип. 12. – С. 37-55.
126. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию / Ю.И.Скурлатов, Г.Г.Дука, А.Мизитин. – М.: Высш. шк., 1994. – 400 с.
127. Снакин В.В. Свинец в биосфере / В.В.Снакин // Вестн. РАН. – 1998. – Т. 68, № 3. – С. 214-224.
128. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод / С.І.Сніжко. – К.: Ніка-центр, 2001. – 264 с.
129. Соловых Г.Н. Сравнительное исследование аккумуляции тяжелых металлов двустворчатыми моллюсками семейств Unionidae и Dreissenidae / Г.Н.Соловых, В.В.Минакова, И.В.Карнаухова, В.В.Павловская // Вестник ОГУ. – 2009. – №6. – С. 348-350.
130. Стадниченко А.П. Прудовиковые и чашечковые (Lymnaeidae, Acroloxodae) Украины / А.П.Стадниченко. – К.: Центр учебной литературы, 2004. – 327 с.
131. Стадніченко А.П. Перлівницеві та кулькові (Unionidae, Cycladidae) / А.П.Стадніченко – К.: Наук. думка. – 1984. – 384 с. – (Фауна України Т. 29, Вип. 9).
132. Столяр О.Б. Сезонные особенности свойств металлотионеинов пресноводного двустворчатого моллюска *Colletopterum piscinale* (Unionidae) / О.Б.Столяр, Г.И.Фальфушинская, О.Г.Базан // Гидробиол. журн. – 2007. – Т. 43, №4. – С. 98-108.

133. Строганов Н.С. Загрязнение вод и задачи водной токсикологии / Н.С.Строганов // Вопросы водной токсикологии. – М.: Наука, 1970. – С. 11-23.
134. Терентьев П.В. Практикум по биометрии / П.В.Терентьев, Н.С.Ростова. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1977. – 152 с.
135. Терентьев П.В. Практикум по биометрии / Терентьев П.В., Ростова Н.С. – Л.: ЛГУ, 1977. – 152 с.
136. Тинь И. Кальций в тканях и полостных жидкостях некоторых пресноводных моллюсков семейства Unionidae: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.08 “Зоология” – М., 1973. – 30 с.
137. Ткачев Ю.А. Статистическая обработка геохимических данных /Ю.А. Ткачев, Я.Э.Юдович – Л.: Наука, 1975. – 233 с.
138. Трахтенберг И.М. Проблемы нормы в токсикологии / И.М.Трахтенберг, Р.Е.Сова, В.О.Шефтель, Ф.А.Оникиенко. – М.: Медицина, 1991. – 208 с.
139. Третьякова В.Д. Аккумуляция некоторых токсикантов черноморскими мидиями в условиях функционирования марихозьяств / В.Д.Третьякова, Т.М.Авдеева // Моллюски: результаты и перспективы их исследований. – Л.: Наука, 1987. – С.308-309.
140. Уваєва О.І. Моллюски підродини Planorbinae України / О.І.Уваєва. – Черкаси, Чабаненко, 2007. – 228 с.
141. Фатеев А.І. Фононий вміст мікроелементів у ґрунтах України / А.І.Фатеев, Я.В.Пащенко. – Харків: ННЦ, 2003. – 118 с.
142. Федеральный закон “Об охране окружающей среды”: N 7-ФЗ – Собрание законодательства РФ, 14.01.2002, N 2, ст. 133. – 31 с.
143. Филенко О.Ф. Основы водной токсикологии./ О.Ф.Филенко, И.В.Михеева – М.: Колос, 2007. – 144 с.
144. Фортученко Л.А. Двустворчатые моллюски в экосистемах водоемов / Л.А.Фортученко, Ю.А.Фортученко, Е.В.Терзи, О.В.Терзи // Причерноморський екологічний бюлетень. – 2007. – Т. 23, №1. – С. 153-155.

145. Харченко Т.А. Экоиндикация и оценка состояния водных экосистем по характеристикам биоразнообразия и качества среды обитания гидробионтов / Т.А.Харченко, А.В.Ляшенко, В.Н.Жукинский // Гидробиол. журн. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 3-18.
146. Хмелевской В.К. Геофизические методы исследования земной коры / В.К.Хмелевской. – Дубна: Международный университет природы, общества и человека “Дубна”, 1997. – Кн. 1. – 276 с.
147. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами / Н.К.Христофорова. – Л.: Наука, 1989. – 192 с.
148. Челомин В.П. Биохимические механизмы адаптации мидии *M. trossulus* к ионам кадмия и меди / В.П.Челомин, Н.Н.Бельчева, М.В.Захарцев // Биол. моря. – 1998. – Т. 24, №5. – С. 319-325.
149. Шобаніна О.В. Методи непараметричної статистики / О.В.Шобаніна, С.С.Крамаренко, В.М.Ганганов. – Миколаїв: Миколаївський державний аграрний університет, 2008. – 166 с.
150. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В.К.Шитиков, Г.С.Розенберг, Т.Д.Зинченко – Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. – 463 с.
151. Эколого-геохимическая оценка загрязнения геологической среды Украины / В.П.Иванчиков, В.И.Почтаренко, Е.А.Яковлев, Н.Г.Пышная [и др.]. – К.: Знание, 1996. – 55 с.
152. Яблонская Е.А. О питании каспийских моллюсков / Е.А.Яблонская // Биол. внутр. вод. – 1967. – №1. – С. 47-50.
153. Adams T.G. The use of the three-ridge clam (*Amblema perplicata*) to monitoring trace metal contamination / T.G.Adams, G.J.Atchinson, R.J.Vetter // Hydrobiologia. – 1981. – Vol. 83. – P. 67-72.
154. Ahsanullah M. Toxicity of copper to the marine amphipod *Allorchestes compressa* in the presence of water- and lipid-soluble ligands / M.Ahsanullah, T.M.Florence // Mar. Biol. – 1984. – Vol. 84. – P. 41-55.

155. Albrecht U. Rhogocytes (pore cells) as the site of haemocyanin biosynthesis in the marine gastropod *Haliotis tuberculata* / U.Albrecht, H.Keller, W.Gebauer, J.Markl // Cell and Tissue Research. – 2001. – Vol. 304, № 3 – P. 455-462.
156. Amirad J.C. Influence of ploidy and metal-metal interaction on Te accumulation of Ag, Cd, Cu in oysters *Crassostrea gigas* (Tunberg) / J.C.Amirad, E.H.Perrein, A.Gerrard, J.P.Baud, C.Amirad-Triquet // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 2004. – Vol. 48. – P. 68-74.
157. Anajjar E.M. Monitoring of trace metal contamination in the South estuary (South Morocco) using the clams *Cerastoderma edule* and *Scorbicularia plana* / E.M.Anajjar, J.F.Chiffolleau, H.Bergoyan et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2008. – Vol. 80. – P. 283-288.
158. Ankley G.T. Prediction of bioaccumulation of metals from contaminated sediments by the oligochaete *Lumbricus variegatus* / G.T.Ankley, E.N.Leonard, V.R.Mattson // Water resources. – 1994. – Vol. 28, N 5. – P. 1071-1076.
159. ASTM American Society for Testing and Materials. Standard guide for conducting in situ field bioassays with caged bivalves. – Annual book of standards. – ASTM, Philadelphia, 2003. – 212 p.
160. Badri M.A. Observation on heavy metal geochemical associations in polluted and non-polluted estuarine sediments / M.A.Badri, S.R.Aston // Environ. Pollut. Ser. – 1983. – Vol. 6. – P. 181-193.
161. Baker E.K. Copper, lead, and zinc distribution in the sediments of the Fly River Delta and Torres Strait / E.K.Baker, P.T.Harris // Mar. Pollut. Bull. – 1991. – Vol. 22. – P. 614-618.
162. Barcellos C. Zn and Cd production and pollution in a Brazilian coastal region / C.Barcellos, C.E.Rezende, W.C.Pfeiffer // Mar. Pollut. Bull. – 1991. – Vol. 22. – P. 558-561
163. Baudrimont M. Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Cerastoderma edule*, *Crassostrea gigas* and *Ruditapes phillipinarum*) in the Nord Medoc salt marshes (Gironde estuary, France) / M.Baudrimont, J.Schafer, V.Marie et al. // Sci. Total. Environ. – 2005. – Vol. 337. – P. 265-280.

164. Bebianno M.J. Concentrations of metals and metallothioneins in *Mytilus galloprovincialis* along the south coast of Portugal / M.J.Bebianno, L.M.Machado // Marine pollution bulletin. – 1997. – Vol. 4 – P. 666-671.
165. Bebianno M.J. Metallothionein induction in *Littorina littorea* (Mollusca: Prosobranchia) on exposure to cadmium / M.J.Bebianno, W.J.Langston, K.Simkiss // J. Marine Boil. Ass. – 1992. – Vol. 75. – P. 173-186.
166. Bech J. Baseline concentrations of trace elements in surface soil of the Torelles and Sant Climent Municipal Districts (Catalonia, Spain) / J.Bech, P.Tume, L.Longan, B.Reverter // Env. Monit. Assess. – 2005. – V. 108. – P. 309-322.
167. Beckvar N. An in situ assessment of mercury contamination in the Sudbury River, Massachusetts, using transplanted freshwater mussels (*Elliptio complanata*) / N.Beckvar, S.Salazar, M.Salazar, K.Finkelstein // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 2000. – Vol. 57. – P. 1103-1112.
168. Beldi H. Seasonal variation of Cd, Cu, Pb and Zn in the edible molluscs *Donax trunculus* (Mollusca, Bivalvia) from the gulf of Annaba, Algeria / H.Beldi, F.Gimbert, S.Maas et al. // Afr. J. Agricult. Research. – 2006. – Vol. 1, № 4. – P. 85-90.
169. Bervoets L. Comparison of accumulation of micropollutants between indigenous and transplanted zebra mussel (*Deissena polymorpha*) / L.Bervoets, J.Voets, S.Chu et al. // Envir. Toxicol. Chemistry. – 2004. – Vol. 23, № 8, – P. 1973-1983.
170. Boening D.W. An evaluating of bivalves as biomonitors of heavy metals pollution in marine waters / D.W.Boening // Environmental monitoring and assessment. – 1999. – Vol. 55. – P. 459-470.
171. Boudrimont M. Impact of diginean parasite infection on metallothionein synthesis by the cockle (*Cerastoderma edule*): a multivariate field monitoring / M.Boudrimont, X.Montaudouin, A.Palvadeau // Mar. Pollut. Bull. – 2006. – V. 52, №5. – P. 494-502.
172. Boudrimont M., Evidence of on altered protective effects of metallothioneins after cadmium exposure in the diginean parasite-infected cockle (*Cerastoderma*

- edule*) / M.Boudrimont, X. Montaudouin // *Parasitology*. – 2007. – V. 134, №2. – P. 237-245.
173. Bourgoin B.P. *Mytilus edulis* shell as a bioindicator of lead pollution: consideration of bioavailability and variability / B.P.Bourgoin // *Mar. Ecol Progr. Ser.* – 1990. – Vol. 62. – P. 253-262.
174. Boyden C.R. Trace element content and body size in molluscs / C.R.Boyden // *Nature*. – 1974. – Vol. 251. – P. 675-714.
175. Brown B.E. The form and function of metal-containing 'granules' in invertebrate tissues / B.E.Brown // *Biological Reviews*. – 1982. – Vol. 57. – P. 621-667.
176. Brown C.L. Metal trends and effects in *Potamocorbula amurensis* in North San Francisco Bay / C.L.Brown, S.N.Luoma // *US Geological survey water-resources investigations report 99-4018B*. – 1999. – Vol. 2. – P. 17-23.
177. Bryan G.W. An assessment of the gastropod, *Littorina littorea*, as an indicator of heavy-metal contamination in UK estuaries / G.W.Bryan, W.J.Langston, L.G.Hummerstone et al. // *Journal of the marine biological association*. – 1983. – Vol. 63. – P. 327-345.
178. Bryan G.W. Heavy metals in the burrowing bivalve, *Scorbicularia plana*, from contaminated and uncontaminated estuaries. / G.W.Bryan, H.Uysal // *J. Mar. Biol. Ass. UK*. – 1978. – Vol. 58. – P. 89-108.
179. Burt A. The accumulation of Zn, Se, Cd and Pb and physiological condition of *Anadara trapeza* transplanted to a contamination gradient in Lake Macquarie, New South Wales, Australia / A.Burt, W.Maher, A.Roach et al. // *Mar. Environm. Res.* – 2007. – Vol. 64 – P. 54-78.
180. Bustamante P. Interspecific and geographical variations of trace element concentrations in Pectinidae from European waters / P.Bustamante, P.Miramand // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 57. – P. 1355-1362.
181. Butler P.A. Influence of pesticides on marine ecosystems / P.A.Butler // *Proc. Roy. Soc. Lond.* – 1971. – Vol. 177. – P. 321-329.
182. Butler P.A. Monitoring pesticide pollution / P.A. Butler // *BioScience*. – 1969. – Vol. 19. – P. 889-891.

183. Cain D.J. Aquatic insects as bioindicators of trace element contamination in cobble-bottom rivers and streams / D.J.Cain, S.N.Luoma, J.L.Carter, S.V.Fend // Canadian journal of fisheries and aquatic science. – 1992. – Vol. 49. – P. 2141-2154.
184. Camusso M. Assessment of river Po sediment quality by micropollutant analysis / M.Camusso, S.Galassi, D.Vignati // Water research. – 2002. – Vol. 36. – P. 2491-2504.
185. Cantillo A.Y. Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with Worldwide Mussel Watch Studies / A.Y.Cantillo // Mar. Pollut. Bull. – 1998. – V. 36, № 9. – P. 712-717.
186. Castro H. Differentiation of clams from fishing areas as on approximation to coastal quality assessment / H.Castro, P.A.Aquilera, J.L.Martinez Vidal, E.L.Carrique // Environ. Monitoring Assess. – 1999. – Vol. 54. – P. 229-237.
187. Chapman D. Water quality assessments / D.Chapman. – London: Chapman&Hall, 1992. – 215 p.
188. Chevre N. Application of rough sets analysis to identify polluted aquatic sites based on a battery of biomarkers: a comparison with classical methods / N.Chevre, F.Gagne, P.Gagnon, C.Blaise // Chemosphere. – 2003. – V. 51. – P. 13–23.
189. Chion C.L. Bioaccumulation and interrelationship of manganese and zinc in horse mussel *Modiolus modiolus* from Eastern Canada / C.L.Chion, L.A.Paon, J.D.Moffatt, B.Zwicher // Fisheries science. – 2003. – V. 69. – P. 369-378.
190. Coeurdassier M. Assessment of whole effluent toxicity on aquatic snails: bioaccumulation of Cr, Zn and Fe and individual affects in bioassays / M.Coeurdassier, A.Vaufleury, N.Grini et al. // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2005. – Vol. 24, N 1. – P. 198-204.
191. Conti M.E. A statistical approach applied to trace metal data from biomonitoring studies / M.E.Conti, M.Iacobucci, G.Cecchetti // Int. J. Environment and Pollution. –2005. – Vol. 23. – P. 29-41.

192. Coombs T.L. The nature of zinc and copper complexes in the oyster *Ostrea edulis* / T.L.Coombs // Marine Biology. – 1974. – Vol. 28. – P.1-10.
193. Couillard Y. Response of metallothionein concentrations in freshwater bivalve *Anodonta grandis* along on environmental cadmium gradient / Y.Couillard, P.G.Campbell, A.Tessier // Limnol. Oceanogr. – 1993. – Vol. 38, № 2. – P. 299-313.
194. Croteau M.N. Delineating copper accumulation pathways for the freshwater bivalve *Corbicula* using stable copper isotopes / M.N.Croteau, S.N.Luoma // Environm. toxicol. chem. – 2005. – Vol. 24, № 11. – P.2871-2878.
195. Croteau M.N. Determining metal assimilation efficiency in aquatic invertebrates using enriched stable metal isotope traces / M.N.Croteau, S.N.Luoma, B.Pellet // Aquatic toxicol. – 2007. – Vol. 83. – P.116-125.
196. Das D. Dose-depend uptake and Eichhornia-induced elimination of cadmium in various organs of the freshwater mussel *Lamellidens marginales* (Linn.) / D.Das, B.B.Jana // Ecol. Eng. – 1999. – Vol. 12. – P.207-229.
197. De Kock W.C. Accumulation of cadmium and polychlorinated biphenils by *Mytilus edulis* from planted from Pristine water into pollution gradient / W.C. De Kock // Can. J. Fish. Aquat. Sc. – 1983. – Vol. 40. – P. 282-294.
198. Decho A.W. Flexible digestion strategies and trace metal assimilation in marine bivalves / A.W.Decho, S.N.Luoma // Limnol. Oceanogr. – 1996. – Vol. 41, № 3. – P. 568-572.
199. DeForest D.K. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationships between bioaccumulation factors trophic transfer factors and exposure concentration / D.K. DeForest, K.V.Brix, W.J.Adams // Aquat. toxicol. – 2007. – Vol. 87. – P. 236-246.
200. Dermott R.M. Metal concentrations in the animal shell layers of the bivalve *Elliptio complanata* / R.M.Dermott, K.R.Lum // Env. Pollut. Ser. – 1986. – Vol. 12. – P. 131-143.
201. Desonky M.M. Tissue distribution and subcellular localization of trace metals in the pond snail *Lymnaea stagnalis* with special reference to the role of lysosomal

- granules in metal sequestration / M.M.Desonky // *Aquat. Toxicol.* – 2006. – Vol. 77, N 2. – P. 143-152.
202. Eisler R. Trace metal concentrations in marine organisms / R.Eisler. – New-York: Pergamon Press, 1981. – 687 p.
203. Elder J.F., Collins J.J. Freshwater molluscs as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface-water systems / J.F.Elder, J.J.Collins // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* – 1991. – Vol. 122. – P. 37-79.
204. Elliott N.G. The influence of cycling exposure on the accumulation of heavy metals by *Mytilus edulis planulatus* (Lamarck) / N.G.Elliott, R.Swain, D.A.Ritz // *Marine environmental research.* – 1985. – Vol. 15. – P. 17-30.
205. Farris J.L. Freshwater bivalve ecotoxicology / J.L.Farris, J.H.Van Hassel. – CRC Press, 2006. – 375 p.
206. Ferreira A.G. Temporal and spatial variation on heavy metal concentrations in Te bivalve *Perna perna* (Linnaeus, 1758) on Te Nothern Coast of Rio de Janeiro State, Brazil / A.G.Ferreira, A.L.S.Machado, I.L.Zalmon // *Brazilian Arch., Biol., Technol.* – 2004. – Vol. 47, №2. – P. 319-327.
207. Florence T.M. Determination of trace element speciation and role of speciation in aquatic toxicology / T.M.Florence, G.M.Morrison, J.L.Stauber // *Sci. Total. Environ.* – 1992. – Vol. 125. – P. 1-13.
208. Folsom T.R. Manganese-54 and zinc-65 in coastal organisms of California / T.R.Folsom, D.R.Young, J.N.Johnson, K.C.Pillai // *Nature.* – 1963. – Vol. 200. – P. 327-329.
209. Foster P. Minor elements and trace metals in the shells of marine gastropods from a shore in tropical East Africa / P.Foster, A.Cravo // *Water, Air, and Soil pollution.* – 2003 – Vol. 145 – P. 53-65.
210. Friedrich A.R. Uptake and accumulation of the nickel ions by *Mytilus edulis* / A.R.Friedrich, F.P.Filice // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – Vol. 16. – 1976. – P. 750-755.

211. Gagne F. Biomarker study of a municipal effluent dispersion plume in two species of freshwater mussels / F.Gagne, C.Blaise, I.Aoyama et al. // Environ. Toxicol. – 2002. – Vol. 17. – P. 149-159.
212. Gagnon C. Exposure of caged mussels to metals in a primary-treated municipal wastewater plume / C.Gagnon, F.Gagne, P.Turcott et al. // Chemosphere. – 2006. – Vol. 62. – P. 998-1010.
213. Gay D. Natural variation of copper, zinc, cadmium and sediment concentrations in *Bembicium nanum* and their potential use as a biomonitor of trace metals / D.Gay, W.Macher // Water research. – 2003. – Vol. 37. – P. 2173-2185.
214. George S.G. Subcellular accumulation and detoxication of metals in aquatic systems // Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity. (Vernberg W.B., Calabrese A., Thurberg F.P. eds.) – Academic Press, New York. – 1982. – P. 3-52.
215. George S.G. Subcellular accumulation and detoxication of metals in aquatic systems // Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity. (Vernberg W.B., Calabrese A., Thurberg F.P. eds.) – Academic Press, New York. – 1982. – P. 3-52.
216. George S.G. The kinetics of accumulation and excretion of ferric hydroxide in *Mytilus edulis* (L.) and its distribution in the tissues / S.G.George, B.J.S.Pirie, T.L.Coombs // J. Experimental Marine Biology and Ecology. – 1976. – Vol. 23, №1. – P. 71-84.
217. Gey D. Natural variation of copper, zinc, cadmium and selenium concentrations in *Bembicium nanum* and their potential use as s biomonitor of trace metals / D.Gey, W.Maher // Water Research. – 2003. – Vol. 37. – P. 2173-2185.
218. Giamberini L. The pericardial glands of the zebra mussel: ultrastructure and implication in lead detoxication process / L.Giamberini, J.-C.Pihan // Biol. Cell. – 1996. – Vol. 86. – P.59-65.
219. Gibbs P.E. The use of the dogwhelk *Nucella lapillus*, as an indicator of tributiltin contamination / P.E.Gibbs, G.W.Byran, P.L.Pascoe, G.R.Burt // J. Marine biology association. – 1987. – Vol. 67. – P. 507-523.

220. Goldberg E.D. Mussel watch: 1977-1978 results on trace metals and radionuclides / E.D.Goldberg, M.Koide, V.Hodge et al. // Estuar. Coastal Shelf Sci. – 1983. – Vol. 16. – P. 69-93.
221. Goldberg E.D. The mussel watch / E.D.Goldberg, V.T.Bowen, J.W.Ferrington et al. // Environ. Conserv. – 1978. – Vol. 5. – P.101-125.
222. Goldberg E.D. The Mussel Watch concept / E.D.Goldberg // Envir. Monit. Assessm. – 1986. – Vol. 7. – P. 91-103.
223. Griscom S.B. Geochemical influences on assimilation of sediment-bound metals in clams and mussels / S.B. Griscom, N.S.Fisher, S.N.Luoma // Environ. Sci. Technol. – 2000. – Vol. 34. – P. 91-99.
224. Grosell M. Chronic toxicity of lead to free freshwater invertebrates –*Brashionus calciflorus*, *Chironomus tentans* and *Lymnaea stagnalis* / M.Grosell, R.M.Gerders, K.V.Brix // Envir. Toxicol. Chem. – 2006. – Vol. 25, №1. – P. 97-104.
225. Gu Jinga Metal accumulation and enzyme activities in gills and digestive gland of pearl oyster (*Pinctada fucata*) exposed to copper / Gu Jinga, Yu Lia, Liping Xiea, Rongqing Zhang // Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology. –2006. – Vol. 144, № 2. – P. 184-190.
226. Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites // EPA 540-R-01-003 OSWER 9285.7-41. – Washington: Office of Emergency and Remedial Response. – 2002. – 89 p.
227. Guidance for Data Quality Assessment. Practical Methods for Data Analysis. // EPA QA/G-9 Final Version QA00. – Washington: Office of Environmental Information, – 2000. – 219 p.
228. Gundacker C. Comparison of heavy metal bioaccumulation in freshwater molluscs of urban river habitats in Vienna / C.Gundacker // Environ. Poll. – 2000. – Vol. 110. – P. 61-71.
229. Gupta A. Metal accumulation by riverine and lacustrine populations of *Angulyagra oxytropis* (Benson) (Gastropoda: Viviparidae) / A.Gupta // Env. Monitor. Assess. – 1998. – Vol. 50. – P. 249-254.

230. Hare L. A biomonitoring for tracking changes in the availability of lakewater cadmium over space and time / L.Hare, A.Tessier, M-N.Croteau // Human and Ecological risk assessment. – 2008. – Vol. 14. – P. 229-242.
231. Haszprunar G. The molluscan rhogocyte (pore-cell, blasenzell, cellule nucale) and its significance for ideas on nephridial evolution / G.Haszprunar // J. Mollus. Stud. – 1996. – Vol. 62. – P.185-211.
232. Haug, A. Estimation of heavy metal pollution in two Norwegian fjord areas / A.Haug, S.Melsom, S.Omang // Envir. Pollut. – 1974. – Vol. 7. – P. 173-193.
233. Hellowell J.M. Biological indicators of freshwater pollution and environmental management / J.M.Hellowell. – London, Elsevier App. Science, 1986. – 546 p.
234. Hemelraad J. Cadmium kinetics in freshwater clams. I The pattern of cadmium accumulation in *Anodonta cygnea* / J.Hemelraad, D.A.Holwerda, D.I.Zandee // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1986. – Vol. 15. – P. 1-7.
235. Hemelraad J. Cadmium kinetics in freshwater clams. II A comparative study of cadmium uptake and cellular distribution in the *Anodonta cygnea*, *Anodonta anatina*, and *Unio pictorum* / J.Hemelraad, D.A.Holwerda, K.J.Teards // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1986. – Vol. 15. – P. 9-21.
236. High K.A. Characterization of metallothionein-like proteins from zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) / K.A.High, V.J.Barthet, J.W.McLaren, J.S.Blais // Environm. Toxicol. Chem. – 1997. – Vol. 16. – P. 1111-1118.
237. Hlavay J. Determination of trace elements bound to soils and sediment fraction / J.Hlavay, T.Prohaska, M.Weisz et al. // Pure Appl. Chem. – 2004. – Vol. 76, №2. – P. 415-442.
238. Hollis L. Cadmium accumulation, gill Cd binding, acclimation, and physiological effects during long term sublethal Cd exposure in rainbow trout / L.Hollis, J.M.McGeer, D.G.McDonald, C.M.Wood // Aquatic Toxicology. – 1999. – Vol. 46, №2. – P. 101-119.
239. Holwerda D.A. Cadmium accumulation and depuration in *Anodonta cygnea* exposed to cadmium chloride or cadmium-EDTA complex / D.A.Holwerda,

- J.Hemelraad, P.R.Veenhof, D.I.Zandee // Bull.Envir.Contam.Toxicol. – 1988. – Vol. 40. – P. 373-380.
240. Holwerda D.A. Cadmium kinetics in the freshwater clams. Uptake of cadmium by the excised gill of *Anodonta anatina* / D.A.Holwerda, J.A. De Knecht, J.Hemelraad, P.R.Veenhof // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 1989. – Vol. 42 – P. 382-388.
241. Hunt C.D. Remobilisation of metals from polluted marine sediments / C.D.Hunt, D.L.Smith // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1983. – Vol. 40. – P. 132-142.
242. Inza B. Dynamics of cadmium and mercury compounds (inorganic mercury or methylmercury): Uptake and depuration in *Corbicula fluminea*. Effects of temperature and pH / B.Inza, F.Ribeyre, A.Boudou // Aquat. Toxicol. – 1998. – Vol. 43. – P. 273-285.
243. Jana B.B. Potential of freshwater mussel (*Lamellidens marginalis*) for cadmium clearance in a model system / B.B.Jana, S.Das // Ecol. Eng. – 1997. – Vol. 8. – P. 179-193.
244. Johnson A. Monitoring of environmental heavy metal loads using the shell of *Deissena polymorpha*: a laser-ablation inductively-coupled-plasma mass spectrometer study / A.Johnson, A.Mehra, S.Chenery, P.Jenkinson // Journal of Goldschmidt Conference abstracts. – 2000. – Vol. 5, № 2. – P. 558.
245. Kadar E. Postcapture depuration of essential metals in the deep sea hydrothermal mussel *Bathymodiolus azoricus* / E.Kadar // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2007. – Vol. 78. – P. 45-52.
246. Kammaruzman B.Y. Levels of heavy metals in green-lipped mussel *Perna viridis* (Linnaeus) from Muar estuary, Johore, Malaysia / B.Y.Kammaruzman, M.C.Ong, K.Zoleha, S.Shahbudin // Pakistan Journal of Biological science. – 2008. – Vol. 11. – P. 2249-2253.
247. Kennedy D.C. The use of molluscs for monitoring trace elements in the marine environment in New Zealand. 1. The contribution of ingested sediment to the trace element concentrations in New Zealand mollusks / D.C.Kennedy // New Zealand J. of Marine and Freshwater Research. – 1986. – Vol. 20. – P. 627-640.

248. Klaverkamp J.F. Acclimation to cadmium toxicity by white suckers: cadmium binding capacity and metal distribution in gill and liver cytosol / J.F.Klaverkamp, D.A. Dunkan // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1987. – Vol. 6. – P. 275-289.
249. Klerks D.L. Uptake of nickel and zinc by the zebra mussel *Dreissena polymorpha* / D.L.Klerks, P.C.Fraleigh // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 1997. – Vol. 32. – P. 191-197.
250. Knauer G.A. Immediate industrial effects on sediment metals in a clean coastal environment / G.A.Knauer // *Mar.Poll.Bull.* – 1977. – Vol. 8. – P. 249-254.
251. Knezovich J.P. The bioavailability of sediment-sorbed organic chemicals: a review / J.P.Knezovich, F.L.Harrison, R.G.Wilhelm // *Water. Soil. Pollut.* – 1987. – Vol. 32. – P. 233-245.
252. Kondoh M. Specific induction of metallothionein synthesis by mitochondrial oxidative stress/ M.Kondoh, Y.Inoue, S.Atagi // *Life science.* – 2001. – Vol. 69, №18. – P. 2137-2146.
253. Kraak M.H.S. Metal regulation in two species of freshwater bivalves / M.H.S.Kraak, M.Toussaint, E.A.J.Bleeker, D.Lavy // *Ecotoxicology of metals in invertebrates* (Dallinger R., Rainbow P., eds.). – Boca Raton, FL: Lewis, 1993. – P. 175-186.
254. Kristensen P. The assessment of bioaccumulation / P.Kristensen, H.Tyle // *Bioaccumulation in aquatic ecosystems* (Nagel R., Loskill R. eds). – Weinheim: VCH, 1991. – P. 189-212.
255. Kwan K.M. Metal contamination in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) along the St. Lawrence river / K.M.Kwan, H.M.Chan, Y.Lafontaine // *Envir. Monitor. Assess.* – 2003. – Vol. 88. – P. 193-219.
256. Lakshmanan P.T. Bioaccumulation and depuration of some trace metal in the mussel *Perna viridis* (Linnaeus) / P.T.Lakshmanan, P.N.K.Nambisan // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 1989. – Vol. 43. – P. 131-138.

257. Larsen P.F. The distribution of heavy metals in the hard clam *Mercenaria mercenaria* in the lower Chesapeake bay region / P.F.Larsen // Estuaries. – 1979. – Vol. 2, №1. – P.1-8.
258. Latouche Y.D. Seasonal variation in soft tissue weights and trace metal burdens in the Bay mussels, *Mytilus edulis* / Y.D.Latouche, M.C.Mix // Bull. Environm. Contam. Toxicol. – 1981. – Vol. 27. – P. 821-828.
259. Lazareth C.E. High-resolution trace element profiles in shells of the mangrove bivalve *Isognomon ephippium*: a record of environmental spatio-temporal variations? / C.E.Lazareth, E.Vander Putten, L.Andre, F.Dehours // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 2003. – Vol. 57. – P. 1103–1114.
260. Leung K.M. Concentration of metallothionein-like proteins and heavy metals in the freshwater snail *Lymnaea stagnalis* exposed to different levels of waterborne cadmium / K.M.Leung, H.Ibrahim, R.E.Dewhurst et al. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2003. – Vol. 71. – P. 1084-1090.
261. Leung K.M. Effects of animal size on concentration of metallothionein and metals in periwinkles *Littorina littorea* collected from the Firth of Clyde, Scotland / K.M.Leung, R.W.Furness // Mar. Pollut. Bull. – 1999. – Vol. 39. – P. 126-136.
262. Leung K.M. Growth rate as a factor confounding the use of the dogwhelk *Nucella lapillus* as biomonitoring of heavy metal contamination / K.M.Leung, I.S.Morgan, R.S.Wu et al. // Mar. ecol. prog. ser. – 2001. – Vol. 221. – P. 145-159.
263. Leung K.M. Induction of metallothionein in dogwhelk *Nucella lapillus* during and after exposure to cadmium // K.M.Leung, R.W.Furness // Ecotoxicol. Environ. Saf. – 1999. – Vol. 43. – P. 156-164.
264. Leung K.M. Influence of static and fluctuating salinity on cadmium uptake and metallothionein expression by the dogwhelk *Nucella lapillus* / K.M.Leung, J.Svavarsson, M.Crane, D.Morrill // Journal of experimental marine biology and ecology. – 2002. – Vol. 274. – P. 175-189.

265. Lingard S.M. Method for the estimation of organic-bound and crystal-bound concentrations in bivalve shells / S.M.Lingard, R.D.Evans, B.P.Bourgoin // Bull. Environm. Cont. Toxicol. – 1992. – Vol. 48. – P. 179-184.
266. Lobel P.B. Frequency distribution of zinc concentrations in the common mussel, *Mytilus edulis* (L.) / P.B.Lobel, D.A.Wright // Estuaries. – 1983. – Vol. 6. – P. 154-159.
267. Lobel P.B. Relationship between body zinc concentration and allometric growth measurements in the mussel *Mytilus edulis* / P.B.Lobel, D.A Wright. // Marine biology. – 1982. – Vol. 66. – P. 145-150.
268. Lohen M.C. Trace metals in the Antarctic soft-shelled clam *Laternula elliptica*: implications for metal pollution from Antarctic research stations / M.C.Lohen, P.J.Statham, L.Peck // Polar. Biol. – 2001. – Vol. 24. – P. 808-817.
269. Lukashev D.V. Monitoring of Contamination of the Ecosystem of the Dnieper River within the Town of Kiev by Heavy Metals Using Freshwater Mollusks // Hydrobiol. J. – 2006. – Vol. 42, № 3. – P. 77-88.
270. Luoma S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms / S.N.Luoma // Sci. Total. Environ. – 1983. – Vol. 28. – P. 1-22.
271. Luoma S.N. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments / S.N.Luoma // Heavy metals in the marine environment (Furness R.W., Bryan G.W., eds.). – Boca Raton: CRC Press, 1990. – P. 51-66.
272. Marigomez I. Cellular and subcellular distribution of metals in molluscs / I.Marigomez, M.Soto, M.P.Cajaraville, // Microscopy Research and Technique. – 2002. – Vol. 56, № 5. – P. 358-392.
273. Marin M.G. Field variation of autometallographical black silver deposit extent in three bivalve species from the Lagoon of Venice, Italy / M.G.Marin, R.Boscolo, A.Cella et. al. // Science of total environment. – 2006. – Vol. 37. – P. 156-167.
274. Markich S.J. Freshwater bivalve shells as archival indicators of metal pollution from a copper-uranium mine in tropical Northern Australia / S.J.Markich,

- R.A.Jeffree, P.T.Burke // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, №5. – P. 821-832.
275. Martin M.H. Biological monitoring of heavy metal pollution / M.H.Martin, P.J.Coughtrey. – Barking, Applied science publisher, 1982. – 475 p.
276. Matschullat J., Geochemical background – can we calculate it? / J.Matschullat, R.Ottenstein, C.Reimann // Environ. Geol. – 2000. – Vol. 39. – № 9. – P. 990–1000.
277. Mauri M. Experimental study on renal concretions in the wedge shell *Donax trunculus* / M.Mauri, E.Orlando // J. Exper. Mar. Biol. Ecol. – 1982. – Vol. 63. – P. 47-57.
278. McGeer J.C. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: Implications for hazard assessment of metals in aquatic environment / J.C.McGeer, K.V.Brix, J.M.Skeaf et. al. // Environ. Toxicol. Chem. – 2003. – Vol. 22. – P. 1017-1037.
279. Mersch J. Copper in indigenous and transplanted zebra mussels in relation to changing water concentrations and body weight. / J.Mersch, P.Wagner, J-C. Pihan. // Env. Toxicol. Chem. – 1996. – Vol. 15, № 6. – P. 886-893.
280. Mersch J. Transplanted aquatic mosses and freshwater mussels to investigate the trace metal contamination in the rivers Meurthe and Plaine, France / J.Mersch, L.Johansson // Environmental technology. – 1993a. – Vol. 14. – P. 1027-1036.
281. Mersch J. Simultaneous assessment of environmental impact on condition and trace metal availability in zebra mussels *Dreissena polymorpha* transplanted into the Wiltz river, Luxemburg / J.Mersch, J.Pihan // Archives environmental contamination and toxicology. – 1993b. – Vol. 25. – P. 353-364.
282. Metcalfe-Smith J.R. Influence of biological factors on concentrations of metal in the tissues of freshwater mussels (*Elliptio complanata* and *Lampsilis radiata*) from the St. Lawrence river / J.R.Metcalfe-Smith, R.N.Green, L.C.Grapentine // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1996. – Vol. 53. – P. 205-219.

283. Methods for the study of environmental changes using the structural and chemical information in molluscan shells / H.Mutvei, T.Westermark, E.Dunca [et al.] // Bull. Inst. Oceanogr. – 1994. – Vol. 13. – P. 163 – 187.
284. Mussels as bioindicators of trace metal pollution in the Danube delta of Romania / A.Jamil, K.Lajtha, S.Radan [et. al.] // Hydrobiol. – 1999. – Vol. 392. – P. 143–158.
285. Nair P. S. Histidine-rich glycoprotein in the blood of the bivalve *Mytilus edulis*: role in cadmium speciation and cadmium transfer to the kidney / P.S.Nair, E.W.Robinson // Aquatic Toxicology. – 2001. – Vol. 52, № 2. – P. 133-142.
286. Neff J.M. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals / J.M.Neff // Fresenius. Z. Anal. Chem. – 1984. – Vol. 319. – P. 132-136.
287. Newman B.K. Definition of baseline metal concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the South-Eastern Cope coastline of South Africa / B.K.Newman, R.J. Watling // Water South Africa. – 2007. – Vol. 33, N 5. – P. 675-691.
288. Nott J.A. The cytology of heavy metal accumulations in the digestive glands of three marine gastropods / J.A.Nott, A.Nicolaidou // Proc. R. Soc. London. – 1989. – V. 237. – P. 347-362.
289. Nystrom J. Environmental history as reflected by freshwater pearl mussels in the river Vramsån, Southern Sweden. / J.Nystrom, E.Dunca, H.Mutvei, U.Lindh // AmBio. – 1996 – Vol. 25, № 5. – P. 350-355.
290. O'Connor T.P. Mussel watch results from 1986-1996 / T.P.O'Connor // Marine pollution bull. – 1998. – Vol. 37. – P. 14-19.
291. Okazaki R.K. Depuration of twelve trace metals in tissues of oysters *Crassostrea gigas* and *Crassostrea virginica* / R.K.Okazaki, M.N.Panetz // Mar. Biol. – 1981. – Vol. 63. – P. 113-120.
292. Otchere F.A. Heavy metals concentration and burden in the bivalves (*Anadara senilis*, *Crassostrea tulipa* and *Perna perna*) from lagoons in Ghana: Model to

- describe mechanism of accumulation/excretion / F.A.Otchere // Afr. J. Biotechnol. – 2003. – Vol. 2, № 9. – P. 280-287.
293. Phillips D.J.H. Biomonitoring of trace aquatic contaminants / D.J.H.Phillips, P.S.Rainbow. – Oxford: Chapman&Hall. – 1994. – 350 p.
294. Phillips D.J.H. Use of bioindicators in monitoring conservative contaminants: programme design imperatives / D.J.H.Phillips, D.A.Segar // Mar.Pollut. Bull. – 1986. – Vol. 17. – P. 10-17.
295. Pitts L.C. Lead deposition in the shell of the bivalve *Mya arenaria*: An indicator of dissolved lead in seawater / L.C.Pitts, G.T.Wallace // Estuar. Coastal. Shelf Sci. – 1994. – Vol. 39. – P. 93-104.
296. Podgurskaya O.V. Cadmium concentration and subcellular distribution in organs of the mussel *Crenomytilus grayanus* from upwelling regions of Okhotsk Sea and Sea of Japan / O.V.Podgurskaya, V.Y.Kavun // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 2006. – Vol. 51. – P. 567–572.
297. Posthuma L. Heavy metal adaptation in terrestrial invertebrates: a review of occurrence, genetics, physiology and ecological consequences / L.Posthuma, N.M.Straalen // Comp. Biochem. Physiol. – 1993. – Vol. 106. – P. 11-38.
298. Presing M. Cadmium uptake and depuration in different organs of *Lymnaea stagnalis* L. and the effect of cadmium on the natural zinc level / M.Presing, K.V.-Balogh, J.Salanki // Arch. environ. contam. toxicol. – 1993. – Vol. 24. – P. 28-34.
299. Procedural guidance for statistically analyzing environmental background data // SWDIV and EPA WEST of Naval facilities Engineering Command. – 1998. – 60 p.
300. Protocol of the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. – Ottawa, Ontario: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1995 – 38 p.
301. Pyatt F.B. Distribution of metals and accumulation of lead by different tissues in the freshwater snail *Lymnaea stagnalis* (L.) / F.B.Pyatt, J.A.Pyatt,

- V.W.Pentreath // Environ. Toxicol. Chem. – 1997. – Vol. 16, № 6. – P. 1393-1395.
302. Pynnonen K. Occurrence of calcium concentrations in various tissues of freshwater mussels, and their capacity for cadmium sequestration / K.Pynnonen, D.A.Holwerda, D.I.Zandee // Aquatic Toxicology. – 1987. – Vol. 10. – P. 101-114.
303. Rainbow P.S. Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle / P.S.Rainbow, S.L.White // Hydrobiologia. – 1989. – Vol. 174. – P. 245-256.
304. Rainbow P.S. Heavy metal levels in marine invertebrates / Rainbow P.S. // Heavy metals in the marine environment. (Furness R.W., Rainbow P.S eds.). – Boca Raton: CRC Press, 1990. – P. 3-24.
305. Rainbow P.S. Metal uptake, regulation and excretion in freshwater invertebrates / P.S.Rainbow, R.Dallinger // Ecotoxicology of metals in invertebrates (Dallinger R., Rainbow P. eds.). – Florida, Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. – P. 120-135.
306. Rainbow P.S. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what / P.S.Rainbow // Envir. poll. – 2002. – Vol. 120. – P. 497-507.
307. Ravera O. Metal concentration in *Unio pictorum manicus* (Mollusca, Lamellibranchia) from of 12 Northern Italian lakes in relation to their trophic level. / O.Ravera, G.M.Beone, R.Cenci, P.Lodigani // J. Limnol. – 2003. – Vol. 62, № 2, – P. 121-138.
308. Ravera O. Seasonal variations in metal content of two *Unio pictorum manicus* (Mollusca, Unionidae) populations from two lakes of different trophic state / O.Ravera, G.M.Beone, P.R.Trincherini, N.Riccardi // J. Limnol. – 2007. – Vol. 66. – P. 28-39.
309. Ravera O. Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment / O.Ravera, R.Cenci, G.M.Beone et al. // J. Limnol. – 2003. – Vol. 62. – P. 61-70.

310. Regoli A. Accumulation and subcellular distribution of metals (Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* during of field transplant experiment / A.Regoli, E.Oriando // Marine pollution bulletin. – 1994. – Vol. 28. – P. 592-600.
311. Reimann C. Background and threshold: critical comparison of methods of determination / C.Reimann, P.Filzmoser, R.Garrett // Sci. Total Environ. – 2005. – Vol. 346. – P. 1–16.
312. Reimann C., Filzmoser P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data // Environ. Geology. – 2000. – Vol. 39, №9. – P. 1001-1014.
313. Rhichardson C.A. Assessing the history of trace metal (Cu, Zn, Pb) contamination in the North Sea through laser ablation – ICP-MS of horse mussel *Modiolus modiolus* shells / C.A.Rhichardson, S.R.N.Chenery, J.M.Cook // Mar. ecol. prog. ser. – 2001. – Vol. 211. – P. 157-167.
314. Rhichman L. Can we use zebra and quagga mussels for biomonitoring contaminants in the Niagara River? / L.Rhichman, K.Somers // Water, air and soil pollution. – 2005. – Vol. 167, №1-4. – P. 155-178.
315. Robinson W. E. Transport of cadmium and other metals in the blood of the bivalve mollusc *Mercenaria mercenaria* / W.E.Robinson, D.K.Ryan // Marine Biology. – 1988. – Vol. 97, №1. – P. 101-109.
316. Robinson W.A. The use of the oyster *Saccostrea glomerata* as a biomonitor of trace metal contamination: intra-sample, local scale and temporal variability and its implications for biomonitoring / W.A.Robinson, W.A.Maher, F.Kricowa et al. // J. Environ. Monitoring. – 2005. – Vol. 7. – P. 208-223.
317. Robinson W.E. Gut contents: A significant contaminant of *Mytilus edulis* whole body metal concentration / W.E.Robinson, D.K.Ryan, G.T.Wallace // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1993. – Vol. 25. – P. 415-421.

318. Roditi H.A. Rates and routes of trace element uptake in zebra mussels / H.A.Roditi, N.S.Fisher // *Limnol. oceanogr.* – 1999. – Vol. 44, №7. – P. 1730-1749.
319. Roesijardi G. Immunochemical quantification of metallothioneins of a marine mollusk / G.Roesijardi, M.E.Unger, J.E.Morris // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* – 1988. – Vol. 45. – P. 1257-1263.
320. Roesijardi G. Kinetic analysis of cadmium binding to metallothionein and other intracellular ligands in oyster gills / G.Roesijardi, P.L.Klerks // *Journal of Experimental Zoology.* – 2005. – Vol. 251. – P. 1-12.
321. Roseman E.F. Absorption of cadmium from water by North American zebra and quagga mussels (*Bivalvia*, *Dreissenidae*) / E.F.Rozeman, E.L.Mills, M.Rutske, W.H.Gutenmann // *Chemosphere.* – 1994. – Vol. 28. – P. 737-743.
322. Rozeman E.F. Absorbtion of cadmium from water by North American zebra and quagga mussels / E.F.Rozeman, E.L.Mills, M.Rutske, W.H.Gutenmann // *Chemosphere.* – 1994. – Vol. 28. – P.737-743.
323. Salanki J. Molluscs in biological monitoring of water quality / J.Salanki, A.Farkas, T.Kamardina, K.S.Rozsa // *Toxicol. letters.* – 2003. – V. 140-141. – P. 403-410.
324. Salanki J. Physiological background for using freshwater mussels in monitoring copper and lead pollution / J.Salanki, K.V. Balogh // *Hydrobiologia.* – 1989. – Vol. 188/189. – P. 445-454.
325. Schindler D.W. Ecosystems and ecotoxicology: A personal perspective / D.W.Schindler // *Ecotoxicology: A hierarchical treatment* (Newman M.C., Jagoe C.H. eds.). – Boca Raton: Lewis Publishers, 1996. – P. 375-395.
326. Schlichter L.C. Unstirred mucus layers: ion exchange properties and effect on ion regulation in *Lymnaea stagnalis* / L.C.Schlichter // *J. Exp. Biol.* – 1982. – Vol. 98. – P. 363-372.
327. Sheuhammer A.M. Quantification of metallothionein by silver saturation / A.M.Sheuhammer, M.G.Cherien // *Methods in Enzymology.* – 1991. – Vol. 25. – P.78-83

328. Sidoumou Z. Cadmium and calcium uptake in the mollusk *Donax rugosus* and effect of a calcium channel blocker / Z.Sidoumou, M.Gnassia-Barelli, M.Romeo // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 1997. – Vol. 58. – P. 318-325.
329. Siegele R. Manganese profiles in freshwater mussel shells / R.Siegele, I.Orlic, D.D.Cohen et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Res. – 2001. – Vol. 181. – P. 593-597.
330. Silverman H. Intracellular formation of calcium concretions by phagocytic cells in freshwater mussels / H.Silverman, P.E.Richard, R.H.Goddard, T.H.Dietz // Canadian J. Zool. – 1989. – Vol. 67. – P. 198-207.
331. Simkiss K. Metal detoxification and bioaccumulation in mollusks / K.Simkiss, M.Taylor, A.Z.Mason // Mar. Biol. Letts. – 1982. – Vol. 3. – P. 187-201.
332. Simkiss K. Metal fluxes across the membranes of aquatic organisms / K.Simkiss, M.Taylor // Crit. Rev. Aquat. Sci. – 1989. – Vol. 1. – 173-202.
333. Simpson S.L. Handbook for sediment quality assessment / S.L.Simpson, G.E.Batley, A.A.Chariton. – Bangor: CSIRO, 2005. – 117 p.
334. Soto M. Autometallographic localization of protein-bound copper and zinc in the common winkle, *Littorina littorea*: A light microscopical study / M.Soto, M.P.Cajaraville, E.Angulo<sup>1</sup>, I.Marigómez // The Histochemical Journal. – 1996. – Vol. 28. – P. 689-701.
335. Stephan C.E. Guidelines for deriving numeric National water Quality Criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. PB85-227049 / C.E.Stephan, D.I.Mount, D.J.Hanson, J.H.Gentile, G.A.Chapman – US-EPA, Duluth, Minnesota, USA 1985.– 214 p.
336. Stillman M.J. Spectroscopic studies of copper and silver binding metallothioneins / M.J.Stillman // Metal-based drugs. – 1999. – V.6, N4-5. – P. 277-290.
337. Storelli M.M. Bioindicator organisms: heavy metal pollution evaluation in the Ionian sea (Mediterranean sea – Italy) / M.M.Storelli, G.O.Marcotrigiano // Environ. Monitor. Assessment. – 2005. – V. 102. – P. 159-166.

338. Strayer D.L. A range-wide assessment of population of *Alasmodonta heterodonta*, an endangered freshwater mussel (Bivalvia, Unionidae) / D.L. Strayer, S.J.Sprague, S.Claypool // J.N.Am. Benthol. Soc. – 1996. – Vol. 15, №3. – P. 308-317.
339. Stuijfzand S.C. Short-term effect of nikel on the filtration rate of the zebra mussel *Dreissena polymorpha* / S.C. Stuijfzand, M.H.Kraak, Y.A.Wink, C.Davids // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 1995. – Vol. 54. – P. 376-381.
340. Sturesson U. Lead enrichment in shells of *Mytilus edulis* / U.Sturesson // AmBio. – 1976. – Vol. 14, №5. – P. 253-256.
341. Taylor A. The use of two marine gastropods, *Austrocochlea constricta* and *Bembicium auratum* as biomonitors of zinc, cadmium and copper exposure: Effects of mass, within and between site variability and net accumulation relative to environmental exposure / A.Taylor, W.Maher // J. Coast. Research. – 2003. – Vol. 19. – P. 541-549.
342. Taylor M.G. Inorganic deposits in invertebrate tissues / M.G.Taylor, K.Simkiss // Environ. Chem. – 1984. – Vol. 3. – P. 102-139.
343. Tessier L. Laboratory study of Cd and Hg uptake by two freshwater mollusks in relation to concentration, age and exposure time / L.Tessier, G.Vaillancourt, L.Pazdernik // Water, Air and Soil pollution. – 1996. – Vol. 86. – P. 347-357.
344. Thompson D.R. Metal levels in marine vertebrates / D.R. Thompson // Heavy metals in the marine environment. (Furness R.W., Rainbow P.S eds.) – Boca Raton: CRC Press, 1990. – P. 143-182.
345. Thomson E.A. Comparison of sediments and organisms in indentifying sources of biologically available trace metal contamination / E.A.Thompson, S.N.Luoma, C.E.Johansson, D.J.Cain // Water research. – 1984. – Vol. 18. – P. 755-765.
346. Thomson J.D. Short-term changes in metal concentration in the cultivated Pacific oyster *Crassostrea gigas* Thunberg, and the implications for food standards / J.D.Thomson // Aust. J. Mar. Freshwater Res. – 1983. – Vol. 34. – P. 397-405.

347. V.-Balogh K. Heavy metal concentrations of *Lymnaea stagnalis* L. in the environs of lake Balaton (Hungary) / K.V.-Balogh, D.S.Fernandez, J.Salanki // Water research. – 1988. – Vol. 22, N 10. – P. 1205-1210.
348. Van Ginneken L. Bioavailability of cadmium and zinc to the common carp, *Cyprinus carpio*, in complexing environments: A test for the validity of the free ion activity model / L.Van Ginneken, M.J.Ghowdhury, R.Blust // Environ. Toxicol. Chem. – 1999. – Vol. 18, №10. – P. 2295-2304.
349. Vander Putten E. High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *Mytilus edulis*: Environmental and biological controls / E.Vander Putten, F.Dehairs, E.Keppens, W.Baeyens // Geochimica et cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, №6. – P. 997-1011.
350. Vander Putten E. Quantitative in situ microanalysis of minor and trace elements in biogenic calcite using infrared laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry: a critical evaluation / E.Vander Putten, F.Dehairs, L.Ande, W.Baeyens // Analytica chimica acta. – 1999. – Vol. 378. – P. 261-272.
351. Vercauteren K. Bioavailability of dissolved zinc to the common mussel *Mytilus edulis* in complexing environments / K.Vercauteren, R.Blust // Mar. Ecol. Prog. Ser. – 1996. – Vol. 137. – P. 123-132.
352. Vesk P.A. Metal levels in tissue granules of the freshwater bivalve *Hyridella depressa* (Unionida) for biomonitoring: the importance of cryopreparation / P.A.Vesk, M.Byrne // Science of the total environment. – 1999. – Vol. 225. – P. 219-229.
353. Viarengo A. Detoxification of copper in the cells of the digestive gland of the mussel: Role of lysosomes and thioneins / A.Viarengo, M.N.Moore, M.Pertica // The Sci. Total Environ. – 1985. – Vol. 44. – P. 135-145.
354. Viarengo A. Heavy metals in marine invertebrates: mechanism of regulation and toxicity at the cellular level / A.Viarengo // Aquatic Sciences. – 1989. – Vol. 1. – P. 295-317.
355. Viarengo A. Metallothioneins and lysosomes in metal toxicity and accumulation in marine mussels: the effect of cadmium in the presence and absence of

- phenanthrene / A.Viarengo, M.N.Moore, G.Mancinelli et al. // *Marine Biology*. – 1987. – Vol. 94. – P. 251-257.
356. Wang W.X. Kinetic determinations of trace element и bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis* / W.X.Wang, N.S.Fisher, S.N.Luoma // *Marine ecology progress series*. – 1996a. – Vol. 140. – P. 91-113.
357. Wang W.X. Assimilation of trace elements and carbon by the mussel *Mytilus edulis*: Effects of food composition / W.X.Wang, N.S.Fisher // *Limnol. Oceanogr.* – 1996b. – Vol. 41. – P. 197-207.
358. White S.L. On the metabolic requirements of copper and zinc in mollusks and crustaceans / S.L.White, P.S.Rainbow// *Mar. Environ. Res.* – 1985. – Vol. 16. – P. 215-229.
359. White S.L. Regulation and accumulation of copper, zinc and cadmium by the shrimp *Palaemon elegans* / S.L.White, P.S.Rainbow // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* – 1982. – Vol. 8. – P. 95-101.
360. Wiesner L. Temporal and spatial variability in the heavy metal contents of *Dreissena polymorpha* (Pallas) (Mollusca: Bivalvia) from Kleines Haff (Northeastern Germany) / L.Wiesner, B.Gunther, C.Fenske // *Hidrobiologia*. – 2001. – Vol. 443. – P. 137-145.
361. Wildi W. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downsream from urban areas of Switzerland / W.Wildi // *Lakes and Reservoirs: Research and Management*. – 2004. – Vol. 9. – P. 75-87.
362. Windoffer R. Sulphide-induced metal precipitation in the mantle edge of *Macoma balthica* (Bivalvia, Tellinidae) - a means of detoxification / R.Windoffer, A.Jahn, F.Meyberg, J.Kriegerl // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* – 1999. – Vol. 187. – P. 159-170.
363. Wright D.A. Cadmium and calcium interaction in the freshwater *Gammarus pulex* / D.A.Wright // *Freshwater Biol.* – 1980. – Vol. 10. – P. 123-130.
364. Wurster C. M. Advances in micromilling techniques: a new apparatus for acquiring high-resolution oxygen and carbon stable isotope values and major/minor elemental ratios from accretionary carbonate / C.M.Wurster,

- W.P.Patterson, M.M.Cheatham // Computers and Geosciences. – 1999. – Vol. 25. – P. 1159–1166.
365. Wurtz C. B. Freshwater mollusks and stream pollution / C. B.Wurtz // Nautilus. – 1956. – Vol. 69. – P. 96–100.
366. Yap C.K. Concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in different parts of the byssus of Green-lipped Mussel *Perna viridis* (Linnaeus) / C.K.Yap, A.Ismail, S.G.Tan // Pakistan Journal of Biological Sciences. – 2003. – Vol. 6. – P. 789-792.
367. Yusof A.M. The use of bivalves as bio-indicators in the assessment of marine pollution along a coastal area / A.M.Yusof, N.F.Yanta, A.K.H.Wood // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 2004. – Vol. 259 – P. 119-127.
368. Zarzoogian G.E. *Crassostrea virginica* as an indicator of cadmium pollution / G.E.Zarzoogian // Marine biology. – 1980. – Vol. 58. – P. 275-284.
369. Zeng-Yei Hseu. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils / Zeng-Yei Hseu, Zueng-Sang Chen, Chen-Chi Tsai, Chun-Chin Tsui // Water, Air, and Soil Pollution. – 2002. – Vol. 141. – P. 189–205.