

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ТОКСИЧНОСТЬ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ ВОДОТОКОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА¹

© 2020 г. А. Ю. Опекунов^{а, *}, Е. С. Митрофанова^б, В. В. Спасский^а,
М. Г. Опекунова^а, Н. А. Шейнерман^а, А. В. Чернышова^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бООО АЦ “ЭКО-Эксперт”, Москва, 123242 Россия

*e-mail: a_opekunov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2019 г.

После доработки 01.03.2019 г.

Принята к публикации 11.04.2019 г.

Приведены результаты комплексного изучения донных отложений четырех водотоков в центральной части Санкт-Петербурга: рек Екатерингофка, Охта, Фонтанка и Черная Речка. Показан высокий уровень загрязнения речных отложений тяжелыми металлами и полициклическими ароматическими углеводородами. С использованием биотестирования установлена значительная токсичность осадков по группе ТМ (Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Cd) с высокой вероятностью биологических эффектов. Однако участия полиаренов в формировании токсичности отложений методами корреляционного и регрессионного анализа не выявлено. Этот результат согласуется с оценкой токсичности осадков по содержанию ПАУ, приведенного к общему органическому углероду, по показателям потенциального риска развития биологических эффектов (ТЕС, МЕС, ЕЕС). Из изученных водотоков наибольшей опасностью характеризуются осадки Черной Речки и Ольховки, особенно вблизи сбросов предприятий химической (лакокрасочной) промышленности и аккумуляторных производств.

Ключевые слова: донные отложения, тяжелые металлы, полициклические ароматические углеводороды, биотестирование, токсичность.

DOI: 10.31857/S032105962002011X

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме загрязнения рек возник в 1970–1980-е гг. в связи с необходимостью принятия кардинальных мер по снижению уровня экологической деградации водотоков городских агломераций. В этой связи исследованию донных осадков (ДО) рек уделялось и уделяется большое внимание [15, 39]. Чаще изучается вопрос загрязнения речных ДО тяжелыми металлами (ТМ) [21, 28, 40, 46]. Однако активно исследуется и проблема загрязнения поллютантами органического происхождения [13, 14, 20, 35, 38, 45, 49]. Комплексная оценка разных групп загрязняющих веществ (ЗВ), встречается реже [17, 34, 29, 37].

В связи с необходимостью прогноза экологических последствий загрязнения большое количество работ посвящено вопросам водной токсикологии [2, 11, 27, 32, 36, 41] и экотоксикологии ДО [3, 6, 30, 33, 44]. Ряд исследований базируется на результатах биотестирования [1, 5, 7, 9, 48].

Трансформация процессов осадкообразования под влиянием техногенеза сопровождается накоплением широкого комплекса поллютантов, отвечающего гетерогенному характеру загрязнения крупных городов. В условиях техногенеза дноочистные и дноуглубительные работы (дреджинг) становятся неотъемлемой частью хозяйственной деятельности в устьях рек, а также на водотоках, протекающих по территории городов. Дреджинг вызывает вторичное загрязнение воды и прямое воздействие поллютантов, накапливающихся в ДО, на гидробионты. В Санкт-Петербурге дноочистные работы на городских водотоках проводятся постоянно, а ежегодный объем поднятых со дна ДО составляет 150–200 тыс. м³ и более [4]. В настоящее время техногенные грунты захораниваются в бывшем золошлакоотвале ТЭЦ-14 в акватории Невской губы. Это служит дополнительным фактором ухудшения экологической ситуации в губе, сложившейся в результате захоронения больших объемов загрязненных грунтов, поднятых в процессе строительства Морского фасада города (2005–2008 гг.) и проведения ежегодных дноуглубительных работ в са-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-00508).

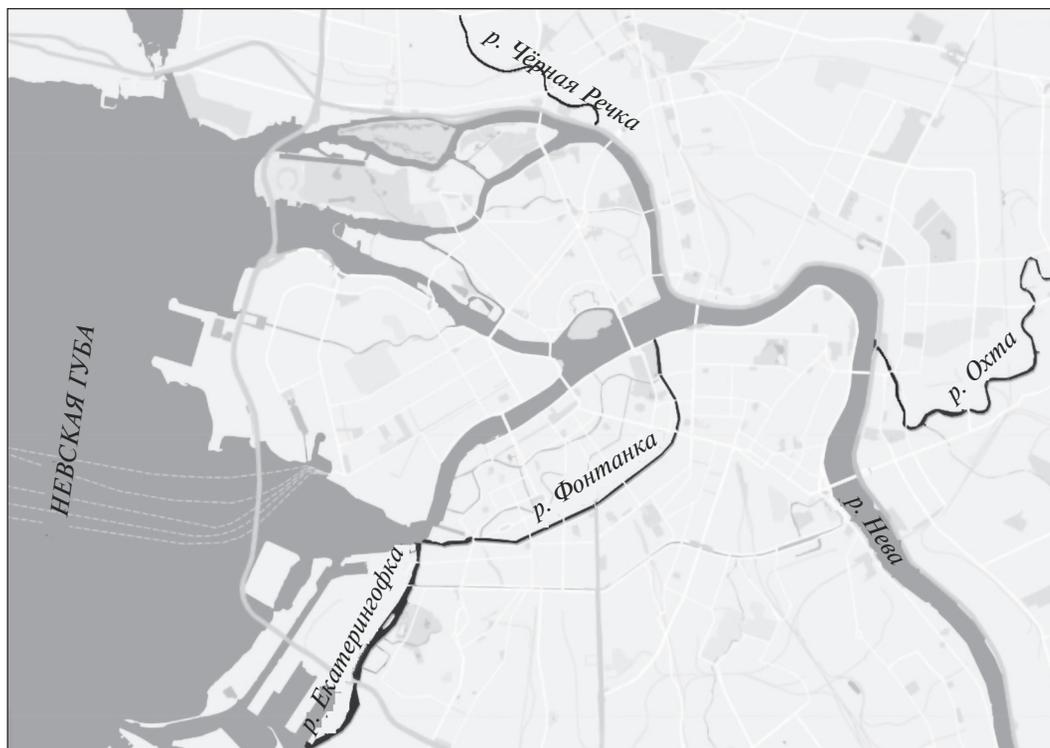


Рис. 1. Картограмма территории расположения исследуемых водотоков.

мой Невской губе [4]. В связи с этим вопрос токсикологической опасности от техногенных илов городских водотоков становится весьма актуальным.

Цель настоящей работы состоит в оценке экологической опасности техногенных отложений рек в центральной части Санкт-Петербурга, а также в установлении связи между содержанием поллютантов и токсичностью ДО.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования стали четыре водотока: реки Екатерингофка, Фонтанка, Охта и Черная речка, оказывающих большое влияние на качество городской среды Санкт-Петербурга (рис. 1). На дне этих рек сосредоточено >60% техногенных ДО и ~73% нефтяных углеводородов от общего объема, накопившегося в водных объектах центральной части города за последние 60 лет [18].

Екатерингофка вытекает из Невы у места впадения ее в Невскую губу, омывает Гутуевский остров и впадает в Невскую губу. Средний расход воды выше Обводного канала – 15, ниже – 30 м³/с. Пло причине спадов воды в устье Невы при южном ветре и более высоких уровней на территории порта река способна менять направление течения на противоположное. В Екатерингофку впадают Обводный канал, реки Ольховка (длина

~1000 м, ширина 15–25 м, глубина до 4 м) и Таракановка (длина 1100 м, ширина 25–30 м, глубина 0.5–1.5 м), а также отходят Бумажный и Внутренний каналы. Изучен участок водотока от Рижского просп. вниз по течению протяженностью 2800 м (при общей длине реки 4500 м), а также устьевые участки Таракановки и Ольховки.

По берегам водотока расположены предприятия химической и пищевой промышленности, машиностроения и судостроения, производство свинцово-кислотных аккумуляторов и другие предприятия. По реке осуществляется судоходство, влияние автотранспорта минимально и связано в основном с мостовыми переходами.

Техногенные ДО представлены преимущественно алевритовыми илами с примесью песка, а также пелитовыми микритами. Подстилающими породами служат ленточные светло-серые суглинки, в верхнем течении – аллювиальные разнотерные пески. Мощность современных ДО меняется от 2 м в устьях Ольховки и Таракановки до нескольких сантиметров в верхнем течении. Скорость современного осадконакопления на отдельных участках достигает 4 см/год, объем техногенных ДО в пределах изученного участка ориентировочно составляет 279 тыс. м³ [18]. По этому показателю Екатерингофка занимает ведущую позицию среди малых рек города. Ежегодный объем аккумулирующихся на дне ДО может со-

ставлять 4.0–4.4 тыс. м³. В устьевой зоне Ольховки сосредоточено 6.5 тыс. м³ техногенных илов, еще 2.5 тыс. м³ накопилось в устьевой части Таракановки. Всего выполнено 18 станций, отобрано 50 проб.

Фонтанка – протока дельты Невы, пересекающая центральную часть города. Длина реки 7.6 км, ширина 70 м, наибольшая глубина 3.5 м. Вытекает из Невы в 7 км от устья и впадает в Большую Неву к северу от Гутуевского острова. Расход воды в Фонтанке составляет ~34 м³/с [12], это максимальная величина для малых рек и каналов города. На берегах водотока в нижнем течении расположены крупные предприятия судостроения, бумажной промышленности, в среднем течении – комплекс Центральной ТЭЦ Санкт-Петербурга. По берегам осуществляется интенсивное движение автотранспорта, а в акватории – водного транспорта.

Ежегодный объем аккумулирующихся на дне ДО достигает 1.9–2.0 тыс. м³ [18]. Техногенные ДО сложены преимущественно песчаными илами. Подстилающими породами выступают озерно-ледниковые глины. Аллювиальные ДО включают большое количество ракушечника, перекрытого техногенными илами с высоким содержанием нефтепродуктов. В 1990-х гг. на реке проводились дноочистные работы до отметки –2.75 м. Однако они не вскрыли всю толщу техногенных илов и привели к частичному перемишванию аллювиальных и техногенных ДО, осложнивших идентификацию разреза речных ДО. В ходе исследований на 13-ти станциях пробоотбора взято 15 образцов ДО.

Черная Речка берет начало на низменных участках в северо-западной части Петроградского района и впадает в Большую Невку. В верхнем течении река заключена в трубу, сохранилось только 4 км русла. Исследовано ~2 км нижнего течения реки (от Коломяжского путепровода до устья). Устьевой участок водотока в маловодные сезоны года находится в подпоре от Большой Невки. Осушение болот в связи с жилищным строительством, засыпка части оз. Долгого и ликвидация выпусков сточных вод значительно сократили питание реки. Расход воды в устье составляет всего 0.1 м³/с. На берегах реки расположены действующие и закрытые в последние годы предприятия по производству лакокрасочных и абразивных материалов, медицинского оборудования, металлообработке, приборостроению, радиоэлектронике и др. По берегам осуществляется интенсивное движение автотранспорта.

Современные ДО сложены пелитовыми и песчанистыми илами черного цвета. Их мощность достигает 0.4 м, максимальная скорость осадконакопления составляет 0.8 см/год [18]. Ежегодный объем накапливающихся на дне ДО в преде-

лах изученного участка составляет 190–200 м³. В Черной Речке на девяти станциях отобрано 11 проб ДО.

Охта – крупнейший правый приток Невы в черте города, берет начало на Лемболовских высотах, в пределах Санкт-Петербурга протекает на протяжении 17.5 км. Ширина русла реки в нижнем течении – 40–60 м, берега имеют высоту до 4–5 м. Расход воды составляет ~7.2 м³/с [12]. Исследования дна реки проведены от Ириновского просп. до впадения в р. Неву (~6 км). На этом участке река протекает по промышленной зоне, где расположены действующие и ликвидированные предприятия по обработке металлов, приборостроению, производству строительных материалов, деревообработке, изготовлению изделий из полимеров и лакокрасочных материалов.

Техногенные ДО представлены преимущественно глинистыми илами мощностью до 1.5 м. Ежегодный объем накапливающихся на исследованном участке ДО составляет 2.5–2.8 тыс. м³. На 17-ти станциях отобрано 20 проб.

Постоянно проводимая перестройка речной сети в центральной части города – засыпка небольших водотоков, строительство каналов – привела к изменению гидродинамического режима малых рек: снижению скорости течения и несущей способности потока. В межень многие реки и каналы превращаются в практически стоялые водоемы. Даже относительно большой расход воды Фонтанка не обеспечивает транзит осадочного материала.

ДО отбирались в соответствии с требованиями [26]. Пробоотбор проводился сапропелевым буром, позволяющим поднять ненарушенную колонку тонкодисперсных ДО на глубину разреза до 2.0–2.5 м. На всех станциях взяты поверхностные пробы из слоя 0–5 см. Разрез ДО изучен на всех реках по 1–4 колонкам.

Анализ ТМ (Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Cd, Ba, Co, Fe, Mn) проведен в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с полным кислотным разложением проб по [22] (95 проб). Подвижные формы металлов определялись в вытяжке ацетатно-аммонийного буфера с pH 4.8 в лаборатории геоэкологического мониторинга СПбГУ (ЛГМ СПбГУ) атомно-абсорбционным методом (54 пробы). Оценка общего уровня загрязнения ТМ выполнялась с помощью аддитивного показателя (A_p) как суммы нормированных к фону ($C_{\phi i}$) концентраций металлов (C_i):

$$A_p = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\phi i}}$$

n – количество металлов, содержание которых выше фонового значения.

Определение нефтяных углеводородов (НУ) проведено в ЛГМ СПбГУ флуориметрическим методом, основанном на суммарном анализе ПАУ. Анализ содержания 15-ти индивидуальных ПАУ (нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с,д/пирен, дибензо/а,г/антрацен, бензо/г,г,и/перилен) выполнен в лаборатории Университета Ставангера (Норвегия) методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. По разрезу ДО и воде ПАУ (те же 15 веществ, за исключением флуорена, который заменен на бензо/к/флуорантен) определены методом ВЭЖХ в ЛГМ СПбГУ. Сопоставление результатов, полученных разными методами, не проводилось, анализ данных выполнялся лишь внутри массивов, полученных одним методом. Степень канцерогенности ДО оценивалась с использованием показателя опасности ПАУ ($K_{\text{ПАУ}}$). Он рассчитывался по индексу токсичности (I_i) и содержанию полиаренов в ДО (C_i , мкг/кг) и основывался на приведении всех изучаемых полиаренов к уровню канцерогенности 3,4-бенз/а/пирена [17]:

$$K_{\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^n (I_i C_i).$$

Биотестирование ДО проведено на базе климатостата Р2 по дафнии *Daphnia magna* Straus [23] и хлорелле *Chlorella vulgaris* Beijer. [24] в ЛГМ СПбГУ. По *D. magna* определялась гибель при воздействии токсических веществ в водной вытяжке. Время экспозиции – 1, 6, 24, 48 (острая токсичность), 72 и 96 ч (подострая токсичность) [25]. Параллельно поставлены эксперименты с измерением оптической плотности культуры водоросли *C. vulgaris*. Оценка индивидуального вклада ЗВ в токсичность ДО выполнена с использованием коэффициента корреляции Пирсона. Рассматривалась связь токсичности с валовым содержанием металлов, содержанием их подвижных форм, аддитивным показателем концентрации ТМ (A_p), суммарным и индивидуальным содержанием полиаренов, коэффициентом канцерогенности ($K_{\text{ПАУ}}$), а также с концентрацией нефтяных углеводородов.

В качестве дополнительных критериев токсичности металлов использовались величины ERL (“effects range low”) и ERM (“effects range median”) [43]. Токсичность полиаренов определялась по их содержанию через ТЕС (“threshold effects concentrations”), МЕС (“median effects concentrations”) и ЕЕС (“extreme effects concentrations”) [47]. Эти показатели отражают потенциальный риск биологических эффектов при загрязнении ДО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С самого основания Санкт-Петербурга малые водотоки служили приемниками бытовых сточных вод, а позже по мере роста промышленного производства и количества автотранспорта существенную долю в загрязнение стали вносить промышленные и ливневые воды. В последние годы часть стоков, сбрасываемых в реки, была переведена в городской коллектор, что, наряду с падением промышленного производства в 1990-е гг., привело к снижению техногенной нагрузки на водотоки [17].

За новейший этап геологической истории в водотоках Санкт-Петербурга сформировался однотипный разрез ДО, представленный тремя основными горизонтами [16]. Нижний сложен суглинками и супесями ранне-среднеголоценового возраста озерно-морского происхождения. На них залегают, как правило, маломощный слой аллювиальных ДО, состоящий из гравийных средне- и мелкозернистых песков с включением пелито-алевритовых частиц и ракушечника. Верхний комплекс сформировался в период индустриального этапа развития города. Его мощность достигает 2.0–2.5 м. Это текучие пелитовые и алевритовые миктиты черного или темно-серого цвета с растительным детритом, запахом нефти и продуктов химических реакций, имеющие творожистую консистенцию и насыщенные биогазами.

Ранее на основе изучения разреза ДО рек и каналов города авторами статьи сделан вывод о том, что основной причиной развития процессов техноседиментогенеза и накопления техногенных илов стали послевоенный рост промышленного производства и широко использование мазута в энергетике города в качестве запасного топлива [17]. В начале 1960-х гг. теплоэнергетические предприятия города перешли с угля на газ. В зимнее время газа не хватало и предприятия использовали мазут. Сброс нефтепродуктов со сточными водами привел к битумизации техногенного осадочного материала, что повышает его устойчивость к размыву. Однако локальное развитие процессов техногенного осадконакопления под влиянием сбросов промышленных предприятий могло начаться и раньше.

Все рассматриваемые реки, за исключением Фонтанки, протекают через промышленные зоны и характеризуются высокой концентрацией ТМ в ДО. Наиболее высокий уровень загрязнения по ТМ имеют Охта и Черная Речка, а также приток Екатерингофки – Ольховка (табл. 1). Содержание ТМ в Фонтанке и Екатерингофке ниже, о чем свидетельствует величина A_p . В Ольховку на протяжении последних 80 лет (с 1935 г.) осуществлялся сброс с Ленинградского аккумуляторного завода (ныне ЗАО “Балтэлектро”), что

Таблица 1. Содержание (мг/кг) ТМ и значение аддитивного показателя загрязнения (*Ap*) в поверхностном слое ДО рек центральной части Санкт-Петербурга

Металлы	р. Екатерингофка	р. Ольховка	р. Охта	р. Фонтанка	р. Черная Речка	Фон [17]
Cu	136 ± 114	519 ± 190	207 ± 111	90.0 ± 44.1	233 ± 73.4	7.38
Zn	368 ± 301	1073 ± 189	944 ± 374	352 ± 145	556 ± 166	42.2
Ni	34.4 ± 16.0	74.9 ± 14	32.9 ± 5.03	34.9 ± 14.7	60.5 ± 19.6	7.85
Cr	121 ± 67.1	438 ± 158	66.6 ± 14.6	67.2 ± 27.4	180 ± 45.6	19
Pb	191 ± 257	2600 ± 685	206 ± 184	119 ± 79.4	116 ± 20.5	14.2
Cd	2.33 ± 7.03	43.5 ± 20.0	9.93 ± 6.50	1.26 ± 0.54	19.3 ± 8.63	0.25
Co	13.1 ± 5.77	97.0 ± 31.9	14.1 ± 3.72	10.4 ± 3.19	14.8 ± 2.94	5.76
Mn	395 ± 103	605 ± 162	643 ± 132	378 ± 204	470 ± 70.1	225
Fe	24570 ± 6480	28600 ± 2200	26400 ± 4420	19500 ± 4980	28800 ± 4470	1.09
Ba	574 ± 133	728 ± 129	11590 ± 9580	707 ± 37	826 ± 73	650
<i>Ap</i>	191 ± 99	509 ± 159	140 ± 53	51 ± 21	155 ± 51	–

Таблица 2. Подвижные формы ТМ в ДО малых рек центральной части Санкт-Петербурга

Металлы	Содержание, мг/кг			Доля от валовой формы, %		
	среднее	минимум	максимум	среднее	минимум	максимум
Cr	13.1	4.32	68	5.9	0.5	37.3
Mn	261	18	6390	23.3	3.0	99.0
Fe	840	55	1790	3.1	0.2	8.7
Co	27.8	0.01	441	13.7	0.1	54.6
Ni	8.60	0.92	41	12.5	0.0	47.1
Cu	8.90	0.36	27	5.8	0.0	11.8
Zn	250	38	1755	23.7	3.5	63.1
Cd	10.2	0.24	127	34.0	12.6	92.8
Pb	654	16	9640	27.1	2.3	52.3

надежно индицируется аномальной концентрацией в ДО Cr, Cu, Co, Ni и особенно Pb. Следует подчеркнуть, что во всех без исключения водотоках установлено снижение *Ap* вверх по разрезу ДО и максимальная величина в самой нижней части на контакте с аллювиальными ДО [17].

Высокая доля подвижных форм в валовом содержании металлов служит одним из геохимических индикаторов техноседиментогенеза [15]. Известно, что карбонатная составляющая в ДО рек Санкт-Петербурга незначительна [17]. Поэтому подвижные металлы представлены в основном их обменными формами.

Полученные результаты свидетельствуют о высоких абсолютных концентрациях подвижных форм. Их доля в валовом содержании металлов (табл. 2) имеет очень высокую дисперсию, что вызвано разным уровнем загрязнения ДО изученных рек. Максимальные концентрации присущи участкам водотоков, находящимся под прямым влиянием промышленных сбросов аккумуляторных и металлообрабатывающих производств,

предприятий радиоэлектронной промышленности. Среди ТМ наибольшей подвижностью обладают Mn, Zn, Pb и особенно Cd. Так, в самом нижнем слое техногенных илов Ольховки (приток Екатерингофки) содержание сорбционно-карбонатных форм Pb достигает 0.96% сухого веса ДО, а валовое – 3.23%. В местах интенсивного загрязнения установлены аномальные концентрации подвижных форм: Co – 441 (Ольховка), Zn – 1755 (Ольховка), Cd – 127 (Черная речка), Mn – 6390 мг/кг (Таракановка). Заметно очень низкое абсолютное и относительное содержание подвижных форм Cu, доля которых в техногенезе обычно близка к показателям Zn [19]. Это может быть вызвано включением Cu в органоминеральные комплексы, которые не вскрываются данной вытяжкой.

Полиарены, особенно 5–6-ядерные, поступают в основном из техногенных источников и служат индикатором промышленного загрязнения [45, 49]. Установленные концентрации ПАУ в воде и ДО изученных городских водотоков отража-

Таблица 3. Содержание полиаренов в воде рек центральной части Санкт-Петербурга [9]

Реки	Количество проб	Диапазон содержания, нг/л	
		сумма ПАУ	3,4-бенз/а/пирен
Екатерингофка	1	499	44
Охта	3	167–715	12–46
Фонтанка	1	234	3
Черная Речка	4	190–510	0.5–41

ют высокий уровень техногенного воздействия. Наименьшими концентрацией в воде суммы 14-ти полиаренов и содержанием 3,4-бенз/а/пирена (как наиболее опасного вещества) характеризуется Фонтанка (234 и 3 нг/л соответственно). В других реках уровень загрязнения воды выше (табл. 3). В них содержание 3,4-бенз/а/пирена в несколько раз превосходит ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого назначения (10 нг/л). Сумма идентифицированных ПАУ достигает 715 нг/л. Для сравнения, в воде нижнего Дона и его притоков сумма ПАУ в 2–3 раза ниже, а содержание 3,4-бенз/а/пирена не превысило ПДК [20]. В водах р. Сены содержание суммы ПАУ менялось от 63 до 126 нг/л, причем до 70% составляли легкие полиарены [31].

Между изученными водотоками заметны различия в содержании легких (2–4-циклических) и тяжелых (5–6-циклических) полиаренов. Доля тяжелых полиаренов в воде Фонтанки составила 8, в Черной Речке – 22, Охте – 30 и Екатерингофке – 48%, что указывает на рост степени опасности загрязнения рек в приведенном ряду.

По среднему содержанию в ДО 15-ти ПАУ лидирует Екатерингофка (143000 нг/г) (табл. 4). В других водотоках эта величина ниже (10600–14400 нг/г). Такие концентрации соответствуют чрезвычайно высокому уровню загрязнения [35] и, как правило, превышают приведенные в сводках по другим регионам Мира [35, 38, 45]. Коэффициент канцерогенности ($K_{\text{ПАУ}}$) показал крайне высокую степень опасности ДО, особенно в Екатерингофке. Уровень опасности достигает максимума в поверхностном слое ДО [17]. Так, например, $K_{\text{ПАУ}}$ в толще ДО на станции пробоотбора, расположенной в среднем течении реки, на глубине 0.70–0.75 м составляет 5610; выше немного снижается: на глубине 0.40–0.50 м – 3690, 0.30–0.35 м – 4540, 0.20–0.25 м – 2470. На поверхности ДО величина $K_{\text{ПАУ}}$ резко возрастает до 15760.

Несмотря на относительно близкое содержание полиаренов в ДО Фонтанки, Охты и Черной Речки, как и в воде, отмечаются различия соотношений легких и тяжелых веществ. Так, в Фонтанке доля 5–6-ядерных соединений составляет 33.0, в Охте – 37.6, в Черной Речке – 47.3% (максимум). В Екатерингофке этот показатель ~40%. Увеличе-

ние абсолютного и относительного содержания тяжелых изомеров в ДО сопряжено с ростом токсичности. Следует отметить, что относительное содержание тяжелых полиаренов в ДО рек выше, чем в воде, это следствие более высокой растворимости легких изомеров.

Концентрации НУ (тоже ПАУ, определенных флуоресцентным методом) показывают очень высокий уровень их накопления в ДО Екатерингофки, Черной Речки и Ольховки (4000–32000 мкг/г). Содержание углеводородов в двух других водотоках ниже (5000–6000 мкг/г), хотя в целом такие величины говорят о существенном загрязнении ими, превышающем фон на два порядка (табл. 4). Изменение содержания углеводородов по разрезу ДО происходит аналогично ТМ: концентрации увеличиваются с глубиной залегания [17].

На основе корреляционного анализа оценена связь между изученными группами поллютантов (ТМ, ПАУ и НУ) в ДО. Достоверная положительная корреляция между содержаниями всех перечисленных групп установлена только в Фонтанке. Это обусловлено тем, что основным источником загрязнения реки металлами, НУ и полиаренами в настоящее время служит автомобильный и водный транспорт. В других водотоках источники воздействия разнообразнее. Поступление ПАУ и отчасти НУ обусловлено автомобильным (Черная Речка) и водным (Охта и Екатерингофка) транспортом, а загрязнение НУ и ТМ – промышленными предприятиями. В целом отсутствие связи между содержаниями рассматриваемых групп ЗВ говорит о гетерогенном (Екатерингофка, Черная Речка, Охта), а положительная корреляция – о моногенном характере (Фонтанка) загрязнения водотоков.

Токсикологическая оценка опасности ДО показала высокий коэффициент корреляции между результатами тестирования с использованием *D. magna* и с использованием *S. Vulgaris* ($r = 0.84$ при критическом значении $r = 0.29$). Тестировался как поверхностный слой ДО, так и нижележащие горизонты.

При оценке токсичности базовыми стали результаты тестирования по *D. magna* с использованием следующей шкалы токсичности ДО по сте-

Таблица 4. Среднее содержание полиаренов (нг/г) и НУ (мкг/г) в поверхностном слое ДО малых рек центральной части Санкт-Петербурга

Полиарены	Реки					
	Екатерингофка	Ольховка	Охта	Фонтанка	Черная Речка	фон [17]
Нафталин	7280 ± 5520	7829	1110 ± 354	2460 ± 1660	810 ± 400	<12
Аценафтилен	1660 ± 1590	599	760 ± 390	620 ± 470	510 ± 210	<2
Аценафтен	2280 ± 2110	1394	1050 ± 729	580 ± 340	530 ± 180	731
Флуорен	2930 ± 2480	2011	1400 ± 720	1040 ± 750	830 ± 270	<5
Фенантрен	5770 ± 3810	9620	2270 ± 912	2000 ± 990	1650 ± 740	230
Антрацен	5240 ± 3680	1824	2470 ± 937	2100 ± 1030	1560 ± 690	79
Флуорантен	18810 ± 19220	1841	6240 ± 3189	7420 ± 7140	5540 ± 2710	75
Пирен	15380 ± 12900	6973	5040 ± 2304	6810 ± 6630	5910 ± 2670	<10
Хризен	14450 ± 12430	6126	4070 ± 2072	5300 ± 5139	4550 ± 2070	73
Бензо/а/антрацен	11860 ± 8660	5571	3310 ± 1343	5040 ± 4790	4040 ± 1650	<2
Бензо/б/флуорантен	15070 ± 12530	9780	5380 ± 2531	5290 ± 4650	6860 ± 3940	67
Бенз/а/пирен	15700 ± 12460	4881	4040 ± 2210	4100 ± 3660	4930 ± 2210	51
Индено/1,2,3-с,d/пирен	11460 ± 8580	4163	3140 ± 1820	2810 ± 2330	4580 ± 2230	<15
Дибензо/а,h/антрацен	3790 ± 3090	1358	980 ± 492	1100 ± 1010	1310 ± 750	<5
Бензо/g,h,i/перилен	11290 ± 7550	4197	3140 ± 1550	3200 ± 2850	5220 ± 2390	<10
Сумма	142970 ± 113410	68168	44400 ± 20490	49840 ± 42240	48820 ± 21610	1306
Показатель $K_{ПАУ}$	38792 ± 29533	13866	10583 ± 5380	11190 ± 10060	14420 ± 6750	69
НУ	9650 ± 5422	22693	5117 ± 1268	5760 ± 4270	9300 ± 3316	63.5

пени гибели тест-объекта, %: ≤10 – нетоксичный, 20–40 – низкотоксичный, 50–70 – токсичный, 80–100 – высокотоксичный осадок. Исходя из предложенной классификации, наиболее удовлетворительная обстановка выявлена в Фонтанке (рис. 2), где все поверхностные пробы, а также нижележащие ДО (до глубины 0.25 м) относятся к низкотоксичным.

В Охте ДО меняются от нетоксичных до высокотоксичных. Как правило, высокотоксичные ДО сформировались в верхнем течении обследованного участка водотока под воздействием сбросов лакокрасочных, металло- и деревообрабатывающих производств. Нетоксичные ДО установлены в устье, где велика разбавляющая роль р. Невы. В нижнем течении в разрезе ДО до глубины 0.60 м уровень токсичности не меняется и соответствует категории “токсичные отложения”.

ДО в Черной Речке меняются от нетоксичных до высокотоксичных. ДО со 100%-й гибелью *D. magna* сформировались в среднем течении изученного участка водотока под влиянием сбросов предприятий радиоэлектронной и химической промышленности. По разрезу ДО установлено, что поверхностные осадки (0–0.05 м) токсичны (50% гибели тест-объекта), на глубине 0.20–0.25 м отмечается 70%-я гибель *D. magna*, а в нижней части разреза (0.35–0.40 м) ДО становятся высокотоксичными (смертность 80%). Сле-

дует отметить, что на этой глубине *Ar* содержания ТМ достигает значения 1884.

В Екатерингофке поверхностные ДО меняют статус от нетоксичных до токсичных. Высокие показатели токсичности отмечены на участках впадения Обводного, отведения Бумажного (сброс ныне неработающего предприятия электронной промышленности) каналов, а также вблизи устья Ольховки. Если оценивать ситуацию в ретроспективе, то по разрезу ДО от 0.0 м до 0.60–0.65 м уровень токсичности не меняется и соответствует низкотоксичным ДО (как по остроуму, так и хроническому показателям). Ниже в разрезе ДО наблюдается увеличение содержания ТМ, что приводит к росту *Ar* и гибели 60% тест-объекта. В целом уровень токсичности ДО зависит от удаленности от Ольховки, обладающей наиболее токсичными ДО.

В устьевой части Ольховки, куда сбрасываются промышленные воды аккумуляторного и гидролизного производств, по всему разрезу (1.2 м) ДО относятся к высокотоксичным. По толще ДО наблюдается заметный рост концентрации металлов с максимальным содержанием ниже 0.5–0.6 м, *Ar* достигает значения 3200, а токсичность становится причиной гибели 100% особей.

В связи с очень высокой степенью загрязнения ДО Ольховки, а также влиянием ее на Екатери-

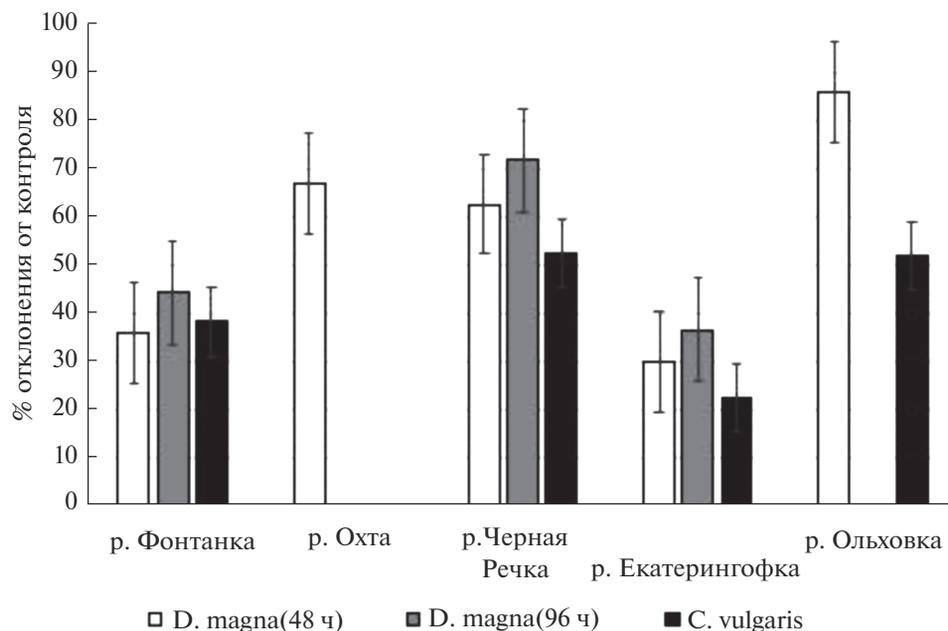


Рис. 2. Осредненные характеристики реакции тест-объектов (доля гибели *D. magna* и доля снижения оптической плотности *C. vulgaris*, %) на загрязнение ДО малых рек центральной части Санкт-Петербурга.

гофку проведены более детальные исследования экологической опасности ДО этих рек для *D. magna*, заключающиеся в определении степени разбавления водной вытяжки ДО до полной потери ими токсичности. Для достижения этого условия многие пробы были разбавлены в 10–1000 раз. Техногенные илы, залегающие на приустьевом участке и в устье Ольховки, по принятым критериям [8] соответствуют отходам 3-го класса опасности (разбавление в 100–1000 раз). Исследованные ДО Екатерингофки относятся к отходам 4-го класса опасности (разбавление в 10–100 раз). Этот факт, а также аномально высокие концентрации в них Pb и Cd ставят под сомнение возможность захоронения техногенных илов в подводных отвалах при проведении дноочистных работ.

Одновременно с биотестированием выполнен анализ токсичности ДО по содержанию в них ТМ (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) на базе критериев токсичности, предложенных Е.Р. Лонгом и соавторами [43], установившими для перечисленных выше металлов две концентрации: пороговую (ERL), ниже которой биологические эффекты (токсичность) проявляются редко, и среднюю (медианную) величину (ERM), выше которой эффекты наблюдаются часто или всегда. Для того чтобы учесть токсикологическую опасность всех шести металлов одновременно, авторами использован аддитивный показатель. Значения ERL и ERM нормировались по локальному фону содержания металлов (табл. 4), а полученные величины суммировались. При данном подходе аддитивная по-

роговая концентрация суммы металлов (ΣERL) составила 23, а медианная (ΣERM) – 126. Таким способом расчет выполнен для всех проб ДО.

Полученные результаты демонстрируют, что примерно половина проанализированных проб имеет диапазон токсичности от пороговых до медианных концентраций с невысокой вероятностью биологических эффектов (рис. 3). Токсичность остальных проб превосходит медианные концентрации и несет экологическую опасность для живых организмов. В наибольшей степени такие ДО представлены в Черной Речке и Ольховке. Токсичность снижается в ДО Фонтанки и Екатерингофки (на удаленных от устья Ольховки участках). Полученное соотношение степени гибели дафнии и содержания в ДО металлов (рис. 3) аппроксимируется логарифмической зависимостью, но с низким коэффициентом детерминации (0.42).

Оценка токсичности ДО по концентрации полиаренов проводилась с использованием критериев, разработанных Р.С. Шварцем [47]. На основе результатов биотестирования Р.С. Шварц выявил пороговую (ТЕС), медианную (МЕС) и предельную (ЕЕС) концентрации по содержанию индивидуальных веществ, а также суммы ПАУ. При этом указанные концентрации полиаренов приведены к общему органическому углероду ($C_{орг}$), что позволяет снять влияние вещественного и гранулометрического состава ДО. Аналогичный подход с близкими количественными показателями предложен Агентством по климату и загрязнению Норвегии [42]. Так, по Р.С. Шварцу,

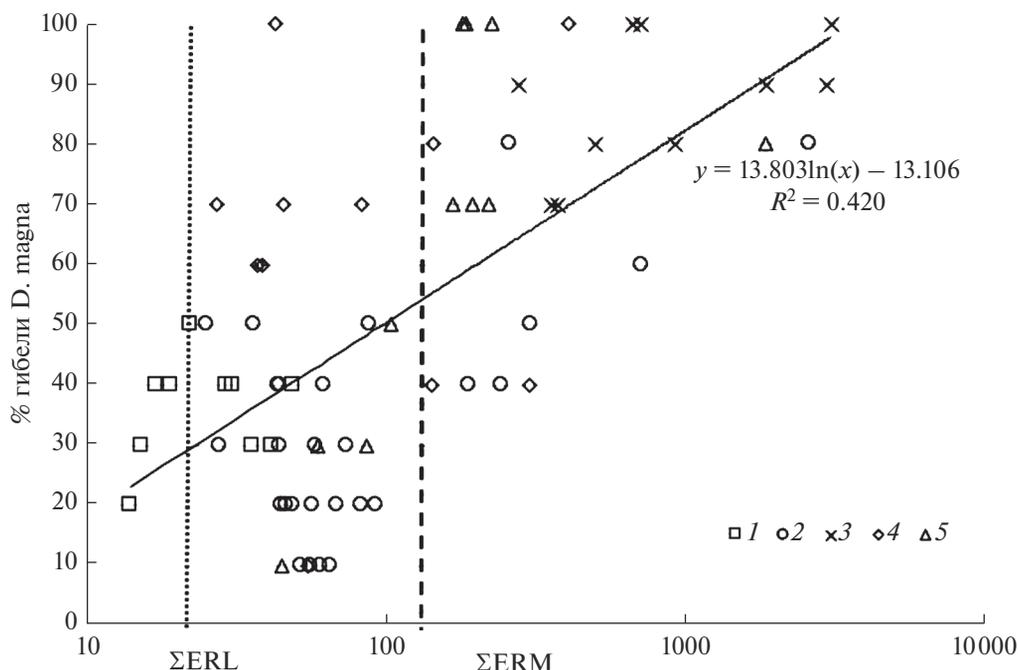


Рис. 3. Смертность *D. magna* и величина аддитивной концентрации металлов (ΣERL – пороговая, ΣERM – медианная). Здесь и на рис. 4 реки: 1 – Фонтанка, 2 – Екатеринбургская, 3 – Ольховка, 4 – Охта, 5 – Черная Речка.

величина МЕС для суммы ПАУ соответствует 1.8×10^6 нг/г в $C_{орг}$, ЕЕС – 10×10^6 нг/г в $C_{орг}$. В норвежском документе верхний предел класса IV, отражающий токсичность, промежуточную между медианной и экстремальной, равен величине 2.0×10^6 нг/г в $C_{орг}$.

Содержание $C_{орг}$ в ДО рек меняется от 1.36 до 14.5%, в среднем 6.1%. Ранжирование ДО изученных водотоков по токсичности в рамках предложенной Р.С. Шварцем модели представлено на рис. 4. Основная часть проб характеризуется концентрацией ПАУ в диапазоне от пороговой до медианной (от 230000 до 1800000 нг/г в $C_{орг}$). Это предопределяет отсутствие биологических эффектов и острой токсичности по ПАУ. Внутри этой зоны ДО характеризуются широким диапазоном степени гибели тест-объекта: от 10 до 100%. Лишь три пробы из Екатеринбургской и по одной пробе из Охты и Черной Речки находятся в зоне высоких рисков с выраженным биологическим эффектом, который проявляется при концентрациях от 1.8×10^6 до 10×10^6 нг/г в $C_{орг}$. Одна проба из Екатеринбургской из места впадения Обводного канала характеризуется экстремальной концентрацией ПАУ. Однако в целом корреляционная связь показателя гибели *D. magna* и концентрации полиаренов отсутствует.

Результаты анализа показали, что почти у всех изученных ТМ (за исключением Fe) существует положительная корреляция содержания с показа-

телем гибели *D. magna* и изменением оптической плотности культуры водоросли *C. vulgaris*, что позволяет говорить о прямом вкладе металлов в токсичность ДО. Ряд снижения величины коэффициента корреляции содержания ТМ и острой токсичности (*D. magna*) в ДО водотоков следующий: Ni (0.61) \approx Zn (0.61) > Cu (0.60) > Cr (0.51) > Mn (0.50) > Cd (0.43) > Co (0.42) > Pb (0.40) > Ba (0.25), – при критической величине $r = 0.24$ ($p = 0.05$). Достоверная положительная корреляция этих металлов с токсичностью установлена в остром и подостром экспериментах для *D. magna*, а также в опытах с *C. vulgaris*. Исключение составил Pb, который имеет связь только с острой токсичностью. Коэффициенты корреляции с аддитивным показателем содержания металлов составили для перечисленных выше элементов (при $p = 0.05$) соответственно 0.50 ($r = 0.24$), 0.42 ($r = 0.30$) и 0.44 ($r = 0.29$). В целом, полученные результаты по токсикологическому воздействию ТМ на тест-объекты и их индифферентная реакция на присутствие Fe в относительно небольших концентрациях совпадают с результатами аналогичных исследований [48].

Связь острой токсичности (*D. magna* – 48 ч) и содержания подвижных форм ТМ в ДО соответствует рассмотренной выше для валового содержания: Ni (0.73) > Zn (0.64) > Mn (0.61) > Cd (0.58) > Cr (0.55) > Co (0.51) > Pb (0.49), – при критическом значении $r = 0.34$. Однако здесь достоверная связь прослеживается во всех трех экспериментах

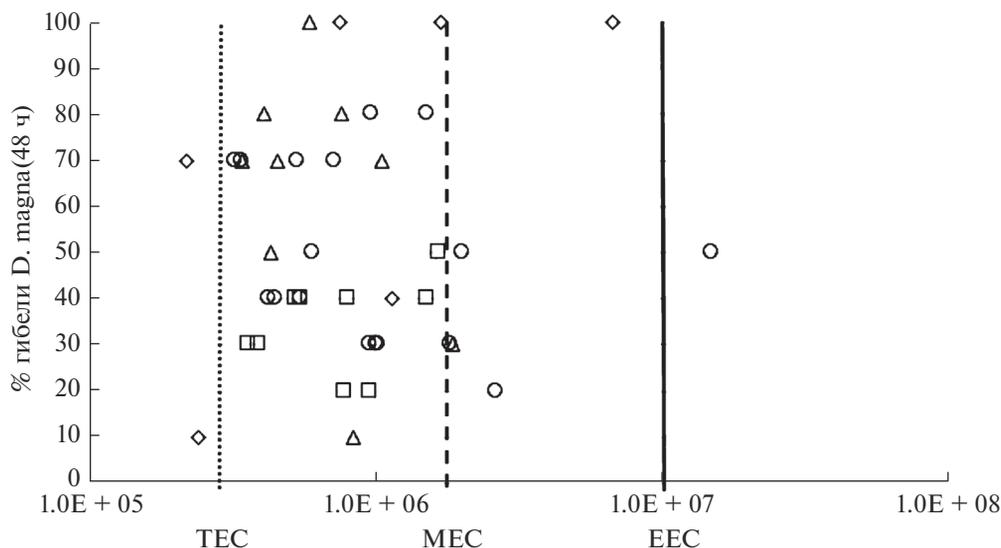


Рис. 4. Гибель *D. magna* и величина суммарного содержания ПАУ (нг/г в $C_{орг}$) (ТЕС – пороговая, МЕС – медианная, ЕЕС – экстремальная концентрации).

только для Ni и Cd, остальные металлы коррелируют только с острой токсичностью, в двух других опытах положительной связи нет.

Несмотря на высокие геохимические (валовые) концентрации, корреляционная зависимость гибели тест-объекта от содержания индивидуальных веществ группы ПАУ не установлена. Величина коэффициента корреляции меняется в пределах $-0.14 \leq r \leq 0.12$. Эти результаты подтверждаются представленными выше данными по токсичности (рис. 4), показывающими, что вероятность биологических эффектов по содержанию полиаренов, пересчитанных на $C_{орг}$, в большинстве проб невысока. Вероятно, это связано с тем, что при наличии доказательств канцерогенности для ряда веществ ПАУ не обладают острой токсичностью.

ВЫВОДЫ

Максимальным уровнем загрязнения ДО по ТМ изученных водотоков г. Санкт-Петербурга характеризуются реки Ольховка и Черная Речка, полиаренами – р. Екатерингофка. На участках, подверженных воздействию аккумуляторных и металлообрабатывающих производств, установлены аномально высокие концентрации их подвижных форм. Детальные исследования ДО Екатерингофки показали, что уровень загрязнения их по ТМ зависит от степени близости к устью Ольховки.

Изучение толщи ДО водотоков свидетельствует о двух противоположных тенденциях: снижении загрязнения металлами и НУ и росте концентрации полиаренов за последние 20–30 лет. Это

обусловлено уменьшением нагрузки на водотоки со стороны предприятий (ТМ и НУ) и увеличением воздействия водного и автомобильного транспорта (ПАУ) за счет интенсивного роста их количества.

Токсичность ДО изученных водотоков по результатам биотестирования меняется в широком диапазоне: от нетоксичных до высокотоксичных осадков. Высокотоксичные ДО установлены в Ольховке и Черной Речке. Рост токсичности осадков выявлен, в первую очередь, вблизи сбросов предприятий химической (лакокрасочной) промышленности и аккумуляторных производств. Зафиксирована хорошая сходимость результатов по *Daphnia magna* Straus и *Chlorella vulgaris* Beijer.

Основной вклад в токсичность ДО изученных водотоков, по результатам корреляционного анализа, вносят Ni, Zn, Cu, Cr, Mn, Cd. Содержание ТМ половины изученных проб превышает медианную концентрацию по аддитивному показателю (ΣERM) с высокой вероятностью токсикологических эффектов.

Установлены высокие геохимические концентрации в ДО ПАУ. Однако роль полиаренов в формировании токсичности ДО на основе использования корреляционного и регрессионного анализа не выявлена. Этот результат согласуется с результатами при подходе к оценке токсичности ДО по содержанию ПАУ, приведенного к общему $C_{орг}$, по показателям потенциального риска развития биологических эффектов (ТЕС, МЕС, ЕЕС).

В целом, полученные результаты исследований уровня загрязнения и токсичности ДО водотоков в центральной части Санкт-Петербурга, со-

ответствующих отходам 3–4-го классов опасности, свидетельствуют о высоком экологическом риске от их захоронения в бывшем золошлакоотвале ТЭЦ-14 в акватории Невской губы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айвазова Л.Е., Гроздов А.О., Старцева А.И., Николенко Е.М. Оценка токсичности грунтов методом биотестирования // Физиол. и токсикол. гидробионтов. Ярославль, 1988. С. 127–132.
2. Александрова В.В. Применение метода биотестирования в анализе токсичности природных и сточных вод (на примере Нижневартковского района Тюменской области) // Нижневартковск: Изд-во НВГУ, 2009. 94 с.
3. Анохина О.К. Экологическое нормирование содержания загрязняющих веществ в донных отложениях Куйбышевского водохранилища // Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Казань: КГУ, 2004. 23 с.
4. Голубев Д.А., Зайцев В.М., Клеванный К.А., Леднова Ю.А., Лукьянов С.В., Рябчук Д.В., Спиридонов М.А., Шилин М.Б. Комплексные экологические исследования состояния районов отвала грунта в Невской губе и восточной части Финского залива // Инженерные изыскания. 2010. № 5. С. 36–42.
5. Горгуленко В.В., Кириллов В.В., Ким Г.В., Ковешников М.И. Оценка качества донных отложений реки Аба методами биоиндикации и биотестирования // Вестн. ННГУ. 2011. № 2. С. 65–71.
6. Даувальтер В.А. Оценка токсичности металлов, накопленных в донных отложениях озер // Вод. ресурсы. 2000. Т. 27. № 4. С. 469–476.
7. Калинин Н.М., Березина Н.А., Сидорова А.И., Белкина Н.А., Морозов А.К. Биотестирование токсичности донных отложений крупных водоемов Северо-Запада России с использованием ракообразных // Вод. ресурсы. 2013. Т. 40. № 6. С. 612–622.
8. Критерии отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду. Утв. приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 536 от 04.12.2014. М., 2014.
9. Медянкина М.В. Экотоксикологическая оценка донных отложений загрязняемых водных объектов // Дис. ... канд. биол. наук. М.: МГУ, 2007. 118 с.
10. Митрофанова Е.С. Геоэкологическая оценка загрязнения рек и каналов Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими углеводородами // Дис. ...канд. геогр. наук. СПб.: РГГМУ, 2016. 135 с.
11. Моисеенко Т.И. Водная экотоксикология: теоретические принципы и практические решения // Вод. ресурсы. 2008. Т. 35. № 5. С. 530–531.
12. Нежиховский Р.А. Река Нева и Невская губа. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 109 с.
13. Немировская И.А. Особенности распределения углеводородов в дельте Северной Двины во время половодья // Геохимия. 2011. № 8. С. 863–874.
14. Немировская И.А., Лисицын А.П. Пространственная изменчивость различных соединений в воде, взвеси и осадках Волги // ДАН. 2011. Т. 437. № 6. С. 813–819.
15. Опекунов А.Ю. Экологическая седиментология. Учебное пособие. СПб.: изд-во СПбГУ, 2012. 224 с.
16. Опекунов А.Ю., Мануйлов С.Ф., Шахвердов В.А., Чураков А.В., Куринный Н.А. Состав и свойства донных отложений р. Мойки и Обводного канала Санкт-Петербурга // Вестн. СПбГУ. 2012. Сер. 7. Вып. 2. С. 65–80.
17. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Опекунова М.Г. Техногенная трансформация состава донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга // Геоэкология. Инженерная геология. Гидроэкология. Геокриология. 2017. № 4. С. 48–61.
18. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А. Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // Биосфера. 2014. Т. 6. № 3. С. 250–256.
19. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В., Митрофанова Е.С., Кукушкин С.Ю. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах // Вестн. Московского ун-та. Сер. 5. География. 2018. № 1. С. 14–24.
20. Павленко Л.Ф., Клименко Т.Л., Анохина Н.С., Скрыпник Г.В., Экилик В.С., Вотинова Т.В., Севостьянова М.В. Загрязнение экосистемы нижнего Дона нефтяными компонентами и полиароматическими углеводородами // Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естеств. науки. 2017. № 3–1. С. 91–99.
21. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: аналит. обзор. Новосибирск, 2001. 58 с.
22. ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М., 1998. 28 с.
23. ПНД Ф Т 14.1:2.3:4.12-06. Т 16.1:2.2:3.9-06. Токсикологические методы контроля. Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. М., 2014. 38 с.
24. ПНД Ф Т 14.1:2.4.10-2004. Т 16.1:2.3:3.7-2004. Токсикологические методы анализа. Методика определения токсичности питьевых, природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов производства и потребления по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris* Beijer). М., 2014. 38 с.
25. РД 52.24.566-94 Рекомендации. Методы токсикологической оценки загрязнения пресноводных экосистем / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. М.: Гидрометеиздат, 1994. 130 с.
26. РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов. Ростов-на-Дону, 2013. С. 39.

27. Фрумин Г.Т., Жаворонкова Е.И. Токсичность и риск воздействия металлов на гидробионтов // Экол. химия. 2003. Т. 2. Вып. 2. С. 93–96.
28. Янин Е.П. Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) // Экол. экспертиза. 2013. № 1. С. 2–196.
29. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности) М.: АРСО, 2018. 415 с.
30. Bettinetti R., Giarei C., Provini A. A Chemical Analysis and Sediment Toxicity Bioassays to Assess the Contamination of River Lambro (Northern Italy) // Archives of Environ. Contamination and Toxicol. 2003. V. 45. № 1. P. 72–78.
<https://doi.org/10.1007/s00244-002-0126-6>
31. Bourgeault A., Gourlay-Françé C. Monitoring PAH contamination in water: Comparison of biological and physico-chemical tools // Sci. Total Environ. 2013. V. 454–455. P. 328–336.
32. Bryan G.W. Bioaccumulation of marine pollutants // Phill. Nrans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. 1979. V. 286. P. 483–505.
33. Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G., Allen H.E. Ecotoxicology of Metals in Aquatic Sediments: Binding and Release, Bioavailability, Risk Assessment, and Remediation // Canadian J. Fisheries and Aquatic Sci. 1998. V. 55. № 10. P. 2221–2243.
34. Ekere N., Yakubu N., Ihedioha J. Ecological risk assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of rivers Niger and Benue confluence, Lokoja, Central Nigeria // Environ. Sci. Pollution Res. 2017. V. 24. № 23. P. 18966–18978.
35. Feng J., Zhai M., Sun J., Liu Q. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment from the upper reach of Huaihe River, East China // Environ. Sci. Poll. Res. 2012. V. 19 (4). P. 1097–1106.
36. Florence T.M., Morrison G.M., Stauber J.L. Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity // Sci. Total. Environ. 1992. V. 125. № 7. P. 1–13.
37. Förstner U., Müller G. Concentrations of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in River Sediments: Geochemical Background, Man's Influence and Environmental Impact // GeoJ. 1981. V. 5. № 5. Water Pollution. P. 417–432.
38. Harris K.A., Yunker M.B., Dangerfield N., Ross P.S. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters // Environ. Pollution. 2011. 159. P. 2665–2674.
39. Heim S., Schwarzbauer J. Pollution history revealed by sedimentary records: a review // Environ. Chem. Letters. 2013. September. V. 11. Iss. 3. P. 255–270.
40. Ingvartsen S.T., Marcussen H., Holm P.E. Pollution and potential mobility of Cd, Ni and Pb in the sediments of a wastewater-receiving river in Hanoi // Vietnam Environ. Monitoring and Assessment. 2013. V. 185. Iss. 11. P. 9531–9548.
41. Kapkov V.I., Belenikina O.A., Fedorov V.D. Effect of heavy metals on marine phytoplankton // Moscow Univ. biol. Sci. bull. 2011. V. 66. № 1. P. 32–36.
42. Klif guidelines TA-2802/2011. Guidelines for risk assessment of contaminated sediments. Oslo, 2012. 139 p.
43. Long E.R., Macdonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments // Environ. Management. 1995. V.19 (1). P. 81–97.
44. Milacic R., Zuliani T., Vidmar J., Oprckal P., Scancar J. Potentially toxic elements in water and sediments of the Sava River under extreme flow events // Sci. Total Environ. 2017. V. 605–606. 15 December. P. 894–905.
45. Sanctorem H., Elskens M., Leermakers M., Gao Y., Charriau A., Billon G., Goscinny S., De Cooman W., Baeyens W. Sources of PCDD/Fs, non-ortho PCBs and PAHs in sediments of high and low impacted transboundary rivers (Belgium–France) // Chemosph. 2011. V. 85 (2). P. 203–209.
46. Slukovskii Z.I. Geoecological assessment of small rivers in the big industrial city based on the data on heavy metal content in bottom sediments // Russian Meteorol. Hydrol. 2015. V. 40. Iss. 6. P. 420–426.
47. Swartz R.C. Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. Environ. Toxicol. Chem. 1999. V. 18. P. 780–787.
48. Terra N.R., Goncalves S.P. Daphnia magna Straus, 1820 response to sediment samples from a contaminated river (Rio Grande do Sul, Brazil) // Acta Limnol. Bras. 2013. V. 25. № 1. P. 19–33.
49. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R., Goyette D., Selvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochem. 2002. V. 33. P. 489–515.