

На правах рукописи



ПЕРЕВОЗНИКОВ МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА И МИНИМИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ
ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРЕСНОВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ РОССИИ

Специальность: 03.00.16 - экология
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2005

Работа выполнена в лаборатории экологической токсикологии Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства (ГосНИОРХ)

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор,
Бегак Олег Юрьевич

Доктор технических наук, профессор,
Воронцов Александр Михайлович

Доктор технических наук, профессор,
Добротворский Александр Николаевич

Ведущая организация:

ГУЛ «Гипрорыбфлот «Экое»

Защита состоится 01.07. 2005 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 230.212.11 при Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского технологического института (технического университета)

Автореферат разослан 27 мая 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 230.212.11
кандидат технических наук



Озерова Е.М.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В современный период окружающая *среда*, и биосфера земли в целом под воздействием хозяйственной деятельности человека испытывает огромную многофакторную техногенную нагрузку, что неизменно приводит к нарушению исторически сложившихся и экологически сбалансированных природных комплексов на всех уровнях организации водных систем. Вследствие многолетнего накопления многокомпонентных загрязнений экосистемы практически всех крупных рек, озер, водохранилищ и даже континентальных морей в настоящее время в значительной степени трансформированы и находятся на разных стадиях деградации.

Адекватная оценка и своевременная разработка мероприятий по решению этой важнейшей народнохозяйственной проблемы требуют исследования широкого круга вопросов по выяснению особенностей распространения опасных токсикантов, их поведения в ингредиентах водных экосистем, в том числе и в организмах рыб, а также ответной реакции последних на комплексное воздействие химических соединений.

Решением Генеральной ассамблеи ООН и Всемирной комиссии по окружающей среде и развитию (резолюция 42/186-187) декларируется, что правительства, компании, предприятия и частные лица должны всемерно способствовать сокращению отрицательных воздействий на природную среду, причиняемых потенциально вредными веществами, продолжать разработку и внедрение в практику критериев и процедур для количественного определения, мониторинга и оценки ущерба, наносимого окружающей среде и здоровью человека.

Биологическими датчиками и показателями состояния водной экосистемы в конечном счете являются рыбы. Используя рыб в этом качестве, можно на основе их видового и возрастного изменения установить различия в степени загрязненности отдельных участков рассматриваемой водной экосистемы. Этот природный и наиболее объективный биодатчик оценки экологического состояния водной среды может применяться и для прогнозирования экологической значимости как хронического, так и залпового загрязнения водоемов и управления рыбоводством и рыболовством.

С учетом большой актуальности решения комплекса вопросов, связанных с данной проблемой, в этой работе впервые на большом экспериментальном материале в комплексе рассмотрен весь спектр вопросов, касающихся особенностей распространения и кумуляции некоторых пестицидов и тяжелых металлов в воде, донных отложениях и гидробионтах (преимущественно рыбах) ряда водоемов Европейской части России. Полученные и обобщенные данные о содержании этих поллютантов в водных компонентах и в организме рыб разных экологических групп и их ответной реакции на воздействие, позволяют достаточно объективно оценить уровень загрязнения водоемов и состояние гидроэкосистем. В этих условиях весьма перспективно осуществление биоэкотоксикологического мониторинга.

На основе полученных при выполнении диссертационной работы данных разработан комплекс инструкций и методик по оперативному определению уровня загрязнения природных вод, мониторингу, совершенствованию способов контроля качества рыбной продукции и др.

Цель работы. Целью работы являлись комплексная оценка, мониторинг и минимизация антропогенных загрязнений пресноводных экосистем России на основе сравнительного анализа опасности ряда тяжелых металлов, пестицидов и нефтепродуктов, содержащихся в воде, донных отложениях и гидробионтах (рыбах). Соответственно, **в задачи проведенных экспериментальных и натуральных научно-методических исследований входило:**

- 1) комплексная сравнительная оценка содержания тяжелых металлов в разнотипных водных экосистемах;
- 2) научное обоснование и разработка специального технического устройства для мониторинга тяжелых металлов в водной среде;
- 3) разработка и внедрение экологически безопасной системы извлечения ионов тяжелых металлов из рыбного сырья;
- 4) установление <<гидробиоцидности>> для пестицидов различного целевого назначения;
- 5) определение избирательности ихтиотоксического воздействия ряда пестицидов;
- 6) определение содержания нефтепродуктов в пресноводной экосистеме;

7) научная оценка зависимости состояния рыб от качества среды их обитания на основе системного подхода к оценке состояния основных составляющих водных экосистем.

В результате исследований в работе представлено концептуальное обоснование закона экологии «все связано со всем», вытекающее из научных исследований автора, формулирующих единство содержания поллютантов в отдельном ихтиоценозе с водной экосистемой (вода, донные отложения, рыбы). Научная новизна и теоретическая значимость проведенных комплексных исследований заключается в том, что впервые на большом фактическом материале приводится сравнительный анализ экологической опасности для рыб поллютантов различного целевого назначения.

При выполнении этого диссертационного исследования автором впервые получены новые материалы, научно обосновывающие механизм избирательного воздействия пестицидов для отдельных видов водных организмов (А.С. №1037439, 1983; А.С. № 1149908, 1984; А.С. № 1175413, 1985; А.С. № 1282835, 1985; А.С. № 1482630, 1987; А.С. № 1464989, 1988; А.С. № 1515421, 1988). Установлено, что межвидовые различия у рыб в толерантности к ФОС зависят от скорости протекания в их организме процесса карбоксилэсеразного гидролиза, а также показан механизм токсического воздействия карбофоса.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Методология комплексного контроля экологического состояния пресных вод, загрязненных различными соединениями," наряду с контролем загрязненности гидробионтов и донных отложений;
2. Методология использования ихтиотоксикологического мониторинга для оценки современного состояния пресноводной экосистемы;
3. Концепция оценки качественного состояния пресноводных экосистем путем интегрального анализа рыб, воды и донных отложений;
4. Способ экологического мониторинга содержания тяжелых металлов в воде путем их определения в специальном сорбенте;
5. Способ минимизации антропогенных загрязнений путем очистки рыбного

сырья с помощью экологически безопасного сорбента.

Новизна исследований и научных результатов. Научная новизна работы

заключается в том, что в ней впервые:

- разработана концепция экологического контроля и мониторинга пресноводных объектов на основе системного, интегрального подхода к одновременной оценке уровня загрязненности воды, донных отложений и гидробионтов (рыб), нацеленная на обеспечение экологической безопасности водных объектов;
- сформулированы требования и разработаны научно-обоснованные предложения по экологическому мониторингу рыбохозяйственных водоемов;
- разработаны и обоснованы требования, предложены научно-методические и технические решения, на основе которых создан новый способ оценки экологического состояния водоемов;
- создан экологически безопасный метод очистки рыбного сырья;
- впервые на основе многочисленных экспериментальных и натуральных данных, полученных в реках, озерах и водохранилищах различных регионов России надежно доказано, что наиболее значимым показателем, объективно и адекватно отражающим уровень антропогенного загрязнения природных вод и донных отложений, является показатель загрязненности гидробионтов неорганическими и органическими токсикантами;
- впервые установлено, что продолжительное техногенное загрязнение природных вод приводит к непрерывному накоплению в гидробионтах (рыбах) тяжелых металлов, в то время как концентрации органических загрязнителей, достигая определенного уровня насыщения в гидробионтах, далее не превышают некоторых пороговых значений, то есть по органическим загрязнителям в процессе техногенного воздействия на водоемы в рыбах достигаются и поддерживаются определенные уровни динамического концентрационного равновесия. Негативные изменения, наблюдаемые у рыб, а также фактическое содержание в их организме повышенных концентраций токсичных металлов могут служить биологическим датчиком оценки качества водной среды;
- впервые предложены и теоретически обоснованы экологические аспекты

практического применения ихтиотоксикологического состояния водной экосистемы. Показано, что использование искусственных сорбентов позволяет получать экологически чистую продукцию.

Значимость для теории и практики. Полученные в результате научных исследований теоретические обоснования явились основой для практического применения экологического мониторинга оценки водной системы. Использование специальных сорбентов для извлечения тяжелых металлов из рыбного сырья без нарушения технологии его обработки позволяет получать экологически безопасную продукцию.

На большом фактическом материале концептуально доказан закон экологии "все связано со всем", формулирующий единство загрязнения рыб и окружающей их водной экосистемы. Научно обоснованы комплексный подход и оценка качественного состояния водной экологической среды по ихтиопатологическим показателям.

Реализация результатов работы. На основании экспериментальных и натурных исследований подготовлено и издано три Методических указания, научно-методическое пособие и инструкция по использованию предложенных разработок экологического контролера загрязненных водоемов. Изложенные практические материалы используются в экологической регламентации поллютантов. Представленная работа выполнена на основе тематических планов ГосНИОРХ в рамках научно-технических программ Минсельхоза РФ по рыболовству, ГКО "Росрыбхоз" и ФЦП "Возрождение Волги".

Апробация работы. Основные и отдельные положения работы и материалы диссертации многократно сообщались и обсуждались на различных конференциях, совещаниях и симпозиумах, в том числе на: ежегодных сессиях Ученого совета ГосНИОРХ; Научно-Техническом совете Главрыбвода; Фармакологическом совете Минсельхоза России; XXI Конференции по изучению и освоению водоемов Прибалтики и Белоруссии, 1983; Совещании "Химия синтетических пиретроидов и их применение в сельском хозяйстве", 1984; Конференции "Роль химических средств защиты растений в реализации продовольственной программы", 1984; VI Всесоюзном Лимнологическом совещании по круговороту вещества и энергии в водоемах, 1985;

Говорят, что биологические ресурсы внутренних водоемов Европейского Севера", 1986; X/QI Конференции по изучению водоемов Прибалтики, 1987; XXXI Конференции, 1987; Конференции "Биологически активные вещества в сельском хозяйстве", 1987; Первой Конференции по рыбохозяйственной токсикологии, 1988; Конференции "Экологические проблемы рационального использования и охраны водных ресурсов Северо-Западной европейской части РСФСР", 1990; Второй Конференции по рыбохозяйственной токсикологии, 1991; Конференции "Ртутная опасность - проблема XX века", 1992; Научно-консультационном совете по рыбохозяйственной токсикологии МИК "Общие закономерности и механизм накопления токсикантов кормовыми организмами и рыбами, обитающими в загрязненных водоемах. Влияние загрязнения на качество продукции", 1994; Международной Конференции "Крупные озера Европы - Ладожское и Онежское", 1996; Научном консультационном совете по рыбохозяйственной токсикологии МИК "Проблема регионального регламентирования антропогенной нагрузки с учетом зональных и азональных особенностей токсикорезистентности водных экосистем", 1997; Первом конгрессе ихтиологов, 1998; Научном консультативном совете по рыбохозяйственной токсикологии МИК "Роль ПДК, биотестирования и биоиндикации в охране водных объектов от загрязнений", 1999; Международном семинаре "Охрана водных биоресурсов в условиях интенсивного освоения нефтегазовых месторождений на шельфе и внутренних водных объектах Российской Федерации", 2000; Всероссийской конференции "Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем в XXI веке", 2001; Международной конференции "Естественные и антропогенные аэрозоли", 2001; Международной конференции "Новые технологии в защите биоразнообразия в водных экосистемах", 2002; Второй Международной конференции "Биотехнология - охрана окружающей среды", 2004; Международной конференции "Пищевые ресурсы дикой природы и экологическая безопасность населения", 2004.

Публикации. Результаты исследований отражены в 40 опубликованных работах, в том числе 20 статей в тематических сборниках трудов; 5 методических

указаний, инструкций и пособий, 7 авторских свидетельств, 2 патента, 1 монография, 3 статьи в реферированных журналах и 2 под редакцией соискателя.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 352 страницах машинописного текста, включая приложения (на 328 страницах без приложений) и содержит 125 таблиц, 19 рисунков и 9 приложений. Список использованных литературных источников включает 222 наименования, в том числе 14 зарубежных.

Краткое содержание работы

Во введении формулируется рассматриваемая проблема и излагаются итоги исследований, охватывающие экспериментальное и натурное изучение более 80 пестицидов и нефтепродуктов, а также излагаются материалы по оценке воздействия тяжелых металлов на водную экосистему.

Аспекты охраны окружающей среды - это направленное рассмотрение существующих и прогнозируемых видов освоения природоохранных объектов с целью изучения негативного воздействия и сохранения экосистем. В качестве основных аспектов охраны окружающей среды выделяются экологический, технико-экономический и социальный. На наш взгляд, экологический аспект включает, прежде всего, изучение, фактическую информацию и на их основе разработку и обеспечение благоприятных экологических условий жизни гидробионтов и безопасного развития водных экосистем в настоящем и будущем. Загрязнение водной биоты, а, следовательно, и биоценозов придают экологическому аспекту первостепенную роль и значимость.

В первой главе показано, что работа выполнялась в лаборатории экологической токсикологии, экспериментальных участках (Псковская и Ленинградская области), в различных рыбных хозяйствах, а также на водных объектах европейской части России - водохранилища: Шекснинское, Рыбинское, Горьковское, Куйбышевское, Саратовское, Волгоградское, Цимлянское, Нарвское; озера: Ладожское, Ильмень, Псковско-Чудское и ряд других; реки: Волга, Волхов, Нева, Нарова и др.

В исследованиях был применен широкий комплекс методов: ихтиологический, токсикологический, физиологический, гидрохимический, гистологический, патологоанатомический, статистический, краткое описание которых приводится в процессе изложения.

Вторая глава посвящена фактам и концепции экологического состояния водных объектов, загрязненных тяжелыми металлами.

Наиболее опасными токсикантами среди ТМ являются кадмий, свинец, медь и цинк, обладающие значительной стабильностью в водной среде и способностью к накоплению в донных отложениях и рыбе. Исследовались атмосферные осадки (снег), вода, донные отложения и различные органы и ткани рыб. Содержание ионов Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} определялось чаще всего методом инверсионной вольтамперометрии на приборе СБА-1БМ согласно аттестованным методикам. Сводные результаты химико-аналитического контроля качества водных объектов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициент аккумуляции в озере и (реке)

Отношение	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Рыба/вода	134 (37)	н о (20)	39 (71)	358 (128)
Рыба/донные отложения	11 (10)	н о (н о)	7 (1)	11 (9)
Донные отложения/вода	12 (7)	н о (95)	7 (57)	31(15)

Примечание н о – не обнаружено

Сравнение данных во внутренних органах и тканях рыб, свидетельствует о том, что в целом за последние 20 лет загрязненность экосистемы Ладожского озера ТМ увеличилась.

Значительное накопление ТМ в рыбах, выращиваемых на рыбозаводах, может быть и следствием загрязненности кормов. Высокие концентрации ТМ обнаружены и в некоторых импортных кормах. Так, в корме Raisio № 1.7 концентрация цинка составляла 350, свинца - 44, меди - 13 мг/кг, в корме Raisio № 2 концентрация цинка - 400, свинца - 6 и меди - 36 мг/кг.

Многочисленные исследования показали, что рыбы являются биологическими аккумуляторами ионов ТМ и могут служить биоиндикатором состояния среды их обитания, сигнализирующим о наличии данного химического загрязнения всей водной экосистемы, о чем более подробно сказано далее.

Учитывая выше изложенное, осуществляется достаточно подробное изучение количественного и качественного распространения ТМ *в воде, донных отложениях и рыбах* (преимущественно основных промысловых) в разнотипных пресноводных водоемах Европейской России: крупных водохранилищ Волжского каскада - Куйбышевского, Саратовского, Волгоградского - и сравнительно небольших - Шекснинского и Нарвского; озер - Ладожское, Ильмень и др.; ряда рек - Волги, Волхова, Невы, Луги, Наровы, Печоры и других водоемов.

Куйбышевское водохранилище—наиболее крупный водоем. Содержание ртути в воде данного водоема колеблется в диапазоне 0,13-0,30 мкг/л, а весной 1989 г. в воде верхнего участка концентрация ее превышала норматив (ПДК) в 10 раз. Относительно распространения ртути в донных отложениях отметим, что по мере продвижения вниз по течению наблюдается тенденция повышения ее количества. Участки водоема в зависимости от скорости перемещения водных масс характеризуются различной степенью заиленности и качеством грунта, что существенно влияет на ртутное накопление.

Соотношение содержания ртути в печени и мышцах около 0,5 свидетельствует о стабильном состоянии среды обитания рыб; соотношение, превышающее 1,0 - о значительном ее нарушении. Анализ многолетних материалов о содержании общей ртути в органах леща и судака показывает, что встречаемость соотношения $(\text{KНг})_{\text{печ}}/(\text{KНг})_{\text{мышц}} < 0,5$ в приведенном примере отсутствует, а в основном это в пределах - $> 0,5$, но $< 1,0$ (82%), а $> 1,0$ (18%), что явно свидетельствует о неблагополучии водной экосистемы.

При экосистемном подходе к вышеизложенным результатам, с точки зрения стабильности водной среды, выявлена тенденция (1993-1999 гг.) к ее ухудшению, о чем свидетельствует кратность превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) для рыбохозяйственных водоемов.

Саратовское водохранилище расположено ниже по течению р. Волги. Содержание металлов (медь, цинк, свинец) в воде подвержено значительным колебаниям. В целом в воде данного водохранилища наибольшие значения характерны для Zn, особенно вблизи г. Балаково, и Pb и Си - у г. Печерска. Как

показывают фактические материалы состояние водной экосистемы на участке ниже г. Самары значительно хуже, чем выше города.

Волгоградское водохранилище располагается ниже Саратовского. В каскаде волжских водохранилищ оно является замыкающим и аккумулирующим не только сток поверхностных вод, но и стабильных загрязнителей, к которым мы относим и ТМ. В результате в сбросах промкомплексов городов (Балаково, Вольск, Саратов, Камышин, Волгоград, Волжский и др.) отмечено превышение ПДК по меди — в 10-1500 раз, цинку — в 3-635, кадмию — в 3 раза. Кроме токсичных концентраций элементов в водохранилище постоянно поступают органические вещества, в том числе нефтепродукты, СПАВ, биогены и др.

Полученные данные свидетельствуют о весьма высокой способности рыб накапливать некоторые тяжелые металлы из воды, где они встречаются в минимальных концентрациях. Это характерно и для ртути, и для кадмия. Практически повсеместное распространение ТМ в акваториях волжских водохранилищ обусловлено продолжающимся поступлением загрязненных вод и высоким их содержанием в донных отложениях. Несомненно, в этом регионе велико влияние на биоту водоемов аэрогенного и агротехногенного загрязнений, что также приводит к серьезным экологическим нарушениям в водной системе.

Шекснинское водохранилище создано после перекрытия плотиной русла р. Шексны. В последние годы токсикологическая ситуация в водохранилище резко ухудшилась после складирования на его берегах завозимого с Череповецкого металлургического комбината доменного шлака с высоким содержанием свинца, цинка, ртути, кадмия и меди (мг/л).

Накопление ТМ в донных отложениях (табл. 2) происходит гораздо интенсивнее по сравнению с таковым в воде, особенно меди и свинца - наибольшее их количество наблюдается в участках водоема, расположенных ниже мест складирования доменного шлака. Даже в местах старых свалок шлака донные отложения по степени воздействия на дафний (тест-организм) были высоко- или остротоксичны.

Содержание микроэлементов в водной экосистеме, мкг/л, мг/кг

	Токсичные элементы						Эссенциальные элементы					
	Кадмий			Свинец			Цинк			Медь		
	вода	донные отложения	рыба	вода	донные отложения	рыба*	вода	донные отложения	рыба*	вода	донные отложения	рыба*
	1,00-6,25	1,93-4,10	0,20	4,21-15,00	10,63-14,16	4,60	5,00-10,63	-	4,03	8,80-20,28	13,46-20,30	3,46
ПДК _{рыб}	5,00	-	-	10,0	-	-	10,00	-	-	1,00	-	-
ДОК	-	-	0,10	-	-	1,00	-	-	40,00	-	-	10,00

* Лещ (мышцы, сырая масса)

Эти результаты показывают, что элптриаты шлаков металлургического производства должны быть отнесены к группе высокоопасных веществ.

Результаты проведенных патологоанатомических исследований рыб (447 экз.). Их анализ показал, что на всех обследованных акваториях рыбы были тотально поражены токсикозом. У многих особей повреждение жаберной ткани, кишечника, паренхиматозных органов носило необратимый характер. Химико-аналитические исследования позволили определить наличие ионов тяжелых металлов одновременно в воде, донных отложениях и рыбе.

Нарвское водохранилище было заполнено в 1956 г., после сооружения плотины Нарвской ГЭС-13. В отличие от многих водохранилищ речного типа, которые обычно имеют удлиненную форму, повторяющую направление русла зарегулированной реки, для данного водохранилища характерно широкое распространение.

Особое внимание было обращено на исследование рыб, всего было проанализировано 725 экз. Ихтаотоксикологические исследования показали, что на водохранилище рыбы тотально поражены токсикозом, независимо от вида и возраста. Токсикоз у рыб обычно протекает хронически и имеет среднюю тяжесть. В случаях, когда концентрация отдельных металлов ниже установленных норм, негативное влияние на рыб оказывает их длительность и совместное воздействие на состояние организма (усредненные данные содержания микроэлементов в воде (мг/л), в донных отложениях и рыбе (мг/кг)):

Объект	Кадмий	Цинк	Ртуть	Свинец	Медь
Вода	0,0001	0,003	0,0006	0,001	0,001
Донные отложения	0,995	32,8	0,054	10,1	8,9
Рыбы (лещ)	0,07	7,5	0,009	0,023	0,1

Ладожское озеро - крупнейшее среди Великих озер Европы. В целом в воде (мг/л) северной и южной частях Ладожского озера выявлен широкий набор тяжелых металлов, но их количество в большинстве случаев невысокое:

Ладожское Озеро	Zn	Сu	Fe	Ni	Cd	Cr	Pb	Hg
Северная часть	0,02	0,01	0,78	0,003		0,055	0,007	0,0005
Южная часть	0,03	0,02	0,05	0,017	0,002	0,018		

Анализируя количественные показатели токсикантов, приведем сравнительные данные по накоплению их в мышцах (продукт питания населения) и чешуе (наружный покров) некоторых рыб этого водоема:

Вид рыб	Пункт	Ионы тяжелых металлов		
		Zn	Cu	Cd
Сиг	Волховская губа	<u>131,3</u>	<u>5,1</u>	<u>0,13</u>
		44,9	3,9	0,12
Судак	Волховская губа	<u>71,0</u>	<u>5,2</u>	<u>0,13</u>
		23,6	4,1	0,12
Лещ	Волховская губа	<u>54,0</u>	<u>4,8</u>	<u>0,14</u>
		39,5	8,0	0,11

Примечание Над чертой - в чешуе, под чертой - в мышцах (мг/кг).

Исследования показали, что чешуйный покров рыб является накопителем ряда ТМ в организме, что, безусловно, зависит от экологии рыб, общей токсикологической ситуации отдельных участков водоема и ряда других факторов. В этом аспекте рассмотрено изменение количественных показателей токсикантов у двух видов ладожских сегов за 15-летний период (табл. 3).

Таблица 3

Динамика накопления ТМ (мг/кг) в мышцах сегов

Элементы	Сиг		Ряпушка	
	1976*	1991	1976*	1991
Zn	7,2	20,0	8,5	7,1
Cu	0,7	3,0	0,9	3,3
Cd	—	0,08	—	0,08
Pb	0,5	0,5	0,8	1,9
Ni	0,9	4,0	0,9	0,5
Cr	0,7	4,0	0,3	0,9

* - данные по Дробот, 1981

Полученный сравнительный материал практически указывает на существенное повышение уровня токсикантов в организме рыб. Различия в степени загрязнения

указанных видов рыб токсикантами обусловлено прежде всего их экологическими особенностями. Так, сиг обитает преимущественно в придонных слоях. Напротив, ряпушка заселяет преимущественно верхние горизонты водной толщи и не имеет столь тесных пространственных и пищевых контактов с донными отложениями и, соответственно, накапливает ТМ менее интенсивно.

Таким образом, с годами загрязнение рыб различных экологических групп в основном возрастает, что обусловлено постоянной кумуляцией ТМ донными отложениями, передачей их по трофическим цепям в организм рыб - конечное звено цепи, где и продолжается процесс их дальнейшего накопления. Поэтому для своевременной оценки водной экосистемы и предложен эко-ихтиотоксикологический мониторинг.

Река Волга. В основном данная река в настоящее время преобразована в систему, состоящую из каскада водохранилищ, в которых вылавливается около 20% всей пресноводной рыбы России. Кроме того, по берегам этих водохранилищ проживает около 1/4 населения страны, для которых рыба является одним из основных источников питания. В последние годы запасы и уловы рыб, а также их количество и качество существенно снизились. Одной из основных причин этого процесса явилось влияние техногенного фактора, а именно загрязнение среды обитания рыб, о чем более подробно изложено в специальной литературе и наших материалах по ФЦП «Возрождение Волги».

Река Волхов вытекает из оз. Ильмень и впадает в Ладожское озеро. В табл. 4 представлены результаты накопления ТМ в различных компонентах водной экосистемы.

Таблица 4

Накопление ТМ в водной экосистеме

Пункт	Zn	Fe	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb
Вода, Мг/л							
Верховье реки (г.Новгород)	0,03	0,039	0,018	0,033	0,005	0,001	-
Нижне ПО «Азот»	0,04	0,04	0,015	0,05	0,016	0,002	-
Район г. Кириши	0,07	0,196	0,031	0,056	0,014	0,002	-
Нижне Волховского алюминиевого завода (ВАЗ)	0,04	0,087	0,023	0,008	0,031	0,002	-
Снег, мг/л							
Район г. Кириши	0,52	0,675	0,025	0,059	0,191	0,002	-
Лед, мг/л							
Район г. Кириши	0,25	0,125	0,016	0,038	0,161	0,002	-
Донные отложения, мк/кг							
Верховье реки (г. Новгород)	33,0	710,0	7,4	13,0	65,0	6,0	8,8
Нижне ПО «Азот»	28,0	690,0	10,0	10,0	66,0	6,5	7,3
Район г. Кириши	45,0	710,0	42,0	19,0	230,0	6,0	9,2
Нижне ВАЗ	36,0	700,0	9,3	13,0	87,0	6,5	9,3

Следует подчеркнуть, что в целом в речной воде концентрация ТМ сравнительно невысокая. Приведенные материалы свидетельствуют о том, что разнопрофильные предприятия, расположенные в районе г. Кириши, выбрасывают в атмосферу, а следовательно, и в водную среду ТМ (снег, лед). ТМ из воды и донных отложений (где они обычно аккумулируются) проникают в различные виды гидробионтов и с этими кормовыми компонентами передаются следующему звену пищевой цепи - рыбам. Для определения особенностей накопления ТМ в организме рыб были исследованы судак и лещ. Прежде всего отмечено значительное содержание ТМ в организме рыб по сравнению с их количеством в воде, мнуге и льду (табл. 5).

Таблица 5

Содержание ТМ в организме рыб, мг/кг

Пункт	Zn	Си	Cd	Pb
	Судак			
Верховье реки (г. Новгород) ПО "Азот" ВАЗ	29,6	1,7	0,11 0,10	0,51
	59,1	1,7	0,12	0,43
Лещ				
Верховье реки (г. Новгород) ПО "Азот" ВАЗ	30,5	1,8	0,11	0,51
	30,8	2,1	0,11	0,30
	30,1	1,8	0,10	0,44
Карась				
Район г. Кириши	23,6	2,6	0,19	1,96

В условиях тяжелой токсикологической ситуации, особенно в районе Киришского промузла, при патологоанатомическом обследовании рыб из реки и садкового хозяйства регистрируются тяжелые аномалии жабр и внутренних органов.

Река Нева соединяет Ладожское озеро с Финским заливом Балтийского моря. Учитывая проведенные исследования, следует отметить, что экоихтиотоксикологическая ситуация в р. Неве, ее дельте и Невской губе довольно напряженная. Продолжающийся сброс неочищенных сточных вод разнопрофильными промпредприятиями, отсутствие безотходных технологий, недостаточно эффективный мониторинговый контроль ТМ негативно сказываются на экологическом состоянии всей водоприемной системы.

Река Луга впадает в Лужскую губу Финского залива. Полученные материалы о содержании ряда ТМ в репродуктивных органах лосося и миноги (мг/кг) свидетельствуют о высоком уровне их накопления:

Вид рыб	Объект исследований	Cd	Fe	Ni	Zn	Hg
Лосось	Икра	0,001	54,0	7,0	22,0	5,1
	Сперма	0,016	8,2	11,0	18,0	0,02
Минога	Икра	0,27	66,0	13,0	64,0	

Обращает на себя внимание высокая степень концентрации металлов в икре миноги, а в икре лосося особенно накапливается ртуть, количество которой в 10 раз превышает допустимый норматив. Ввиду весьма тяжелой ихтиотоксикологической ситуации в 1996-1997 гг. в бассейнах рыбоводного завода зарегистрирована массовая гибель личинок (до 97%), мальков и сеголеток атлантического лосося в результате возникновения острого токсикоза. При существующих на данном заводе условиях в период инкубации икры и выращивания молоди лосося необходимо исключить нарушения биотехнологического процесса, особенно на ранних стадиях онтогенеза.

Река Печора - самая полноводная река на Северо-Западе России. В последние два десятилетия произошла целая серия аварий на нефтепроводах бассейна, и ТМ смогли накопиться в организме рыб вместе с нефтепродуктами. Согласно полученным данным, в период экологической катастрофы (р. Уса) происходило очень высокое накопление нефтепродуктов в рыбе. Через год после аварии концентрация нефтепродуктов в органах рыб значительно уменьшилась. Наблюдаемое снижение уровня нефтепродуктов в организме рыб объясняется, на наш взгляд, прежде всего их распадом, образованием прочных комплексов с белками и другими процессами внутри организма рыб, направленными на биodeградацию органических соединений.

Относительно же ТМ такого четкого различия не просматривается, и элементы, попадая в организм рыб из нефтепродуктов, накапливаются и длительно сохраняются. На фоне кажущегося улучшения экологической ситуации через год после аварийного нефтяного загрязнения водоемов бассейна р. Печоры происходит скрытый эоихтиотоксикологический процесс, который вызывает у рыб хронический кумулятивный токсикоз, что в конечном итоге отрицательно сказывается на рыбохозяйственном потенциале водоемов, подвергшихся даже эпизодическому нефтяному загрязнению.

В системе причинно-следственных связей ихтиопатологии с химическим загрязнением водной экосистемы доказана необходимость и своевременность

диагностики, анализа и контроля за состоянием рыб с целью обоснования концепции экоихтиотоксикологического мониторинга. На примере водохранилищ, ряда озер и рек обоснована необходимость в экологических критериях качества воды. Изменения экологических факторов водной среды независимо от наличия или отсутствия токсичности у поллютантов, вызывающих ухудшение качества воды, нарушают нормальную жизнедеятельность рыб и представляют серьезную экологическую опасность.

В третьей главе диссертации рассмотрено содержание загрязнителей в рыбоводных хозяйствах.

Практически все (особенно тепловодные) рыбоводные хозяйства, расположенные на искусственных водоемах, как и естественные водные объекты, подвергаются загрязнению вредными веществами, в том числе и ТМ. С целью выяснения степени накопления их в окружающей среде (вода, донные отложения) и в организме выращиваемых рыб в 15 областях центральной Европейской России проведено сравнительное обследование 25 рыбоводных хозяйств. В 11 хозяйствах наиболее часто регистрируется превышение ПДК по ртути, меди, кадмию и цинку. Накопление микроэлементов в абиотических и биотических компонентах водной экосистемы разнотипных хозяйств, как и в естественных водоемах, имеет общие закономерности. Однако количественные показатели этого процесса подвержены значительным колебаниям (рис. 1).

При незначительном загрязнении водоисточников токсикантами накопление их в организме рыб протекает весьма интенсивно. В результате их органы, в том числе и мышцы, содержат широкий набор поллютантов, концентрация некоторых в них иногда превышает ДОК, что особенно характерно для тепловодных рыбоводных хозяйств. Так, зимой (1988/89 г.) в воде, поступающей на Волгореченское рыбоводное хозяйство из р. Волги, концентрация цинка достигала 1,5 мг/л, а в садковых участках - 3,3 и 5,2 мг/л, что превышает ПДК в 150-300-500 раз соответственно. В донных отложениях кумуляция кадмия протекает более интенсивно и уровень его по сравнению с водой значительно выше (рис. 2). Следовательно, постоянно должен осуществляться контроль не только воды и фунтов, но и выращиваемых рыб, что

позволит выявить источники и динамику поступления токсикантов и исключить ухудшение экологического состояния системы, а следовательно, обезопасить и рыбопродукцию.

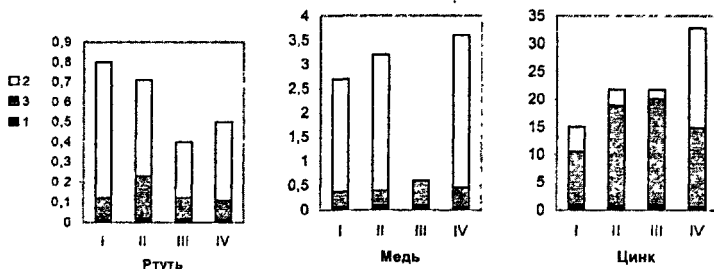


Рис. 1 Содержание тяжелых металлов в воде (1), мг/л, донных отложениях (2), мк/кг, и рыбе (3), мк/кг, ряда рыбоводных хозяйств России:

I - Череповецкое тепловодное хозяйство; II - Курчатовский рыбхоз; III — Брянский рыбхоз; IV - Шатурский рыбхоз

В **четвертой** главе научно обосновывается экологический мониторинг загрязнителей в воде.

В этих условиях резко возрастает отрицательное воздействие тяжелых металлов при сравнительно медленном и незначительном поступлении их в водоем. Такой внешне скрытый экопатологический процесс в настоящее время практически не контролируем и не прогнозируем, так как поступающие концентрации тяжелых металлов настолько малы в воде в момент взятия проб, что аналитически трудно определимы. Длительное воздействие малых концентраций (<ПДК) тяжелых металлов на рыб наряду с развитием специфических проявлений (токсикозы, канцерогенность, тератогенность, генотоксичность и т.д.) сопровождается неспецифическими реакциями организма, проявляющимися в снижении резистентности к стрессам как биотического, так и абиотического характеров. При этом если специфические отклики биоты на отравление тяжелыми металлами могут быть выявлены путем обычных химических и пато-физиологических анализов, то хронические можно своевременно обнаружить, а главное идентифицировать и спрогнозировать только путем постоянного контроля содержания и/или поступления

тяжелых металлов в водоем, что достигается использованием разработанного нами устройства.

В связи с вышеизложенным мы разработали *новый способ непрерывного мониторинга тяжелых металлов* в водоемах, который позволил осуществить анализ ионов тяжелых металлов, обеспечил возможность сохранения в исходном состоянии контрольной части взятой пробы воды для последующего сравнительного анализа. Последнее обстоятельство особенно важно для рыбохозяйственных ВОДОУЮВ

Устройство дает качественно новую информацию, получить которую с помощью базовых (традиционных) методов контроля путем многократного увеличения количества замеров, требующих пропорционального количества затрат, невозможно. Оно позволяет осуществлять непрерывный контроль содержания ТМ - Hg^{*+} , G/I^T , Pb^{2+} , Cu^{2*} , Zn^{2*} в водоеме независимо от времени их поступления. Это достаточно технологичная с хорошими эксплуатационными характеристиками конструкция, в которой основным элементом-носителем искусственных сорбентов является плоская, тонкая, легко обтекаемая двухстенная рамка, куда вставляется пять кассет. По внешнему виду устройство представляет собой двухстенную пластину размером 20x192x730 мм, расположенную в вертикальной плоскости, совпадающей с вектором скорости течения в водоеме, причем вертикальный размер превышает горизонтальный, а толщина пластины много меньше размеров в плане (Рис. 3)

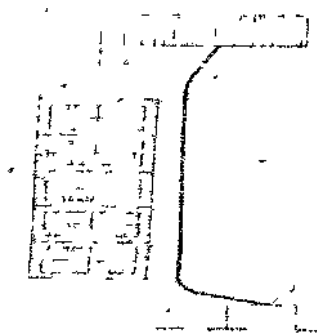


Рис 3 Устройство для контроля загрязнения воды ТМ 1 - вода, 2 - поплавок, 3 - жесткий трос, 4 - мягкий трос, 5 - скоба, 6 - корпус, 7 - кассета, 8 - сорбент, 9 - затворная ручка, 10 - груз, 11 - дно, v - вектор скорости течения

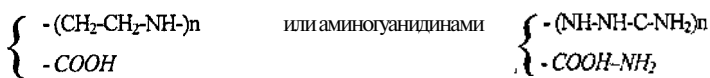
Конструктивно устройство состоит из корпуса в виде двухстенной рамки со вставленными в него пятью кассетами (3x130x190 мм), расположенными вертикально одна под другой. В кассетах находится сорбент, который обладает достаточными плотностью (чтобы его можно было зажать в кассете) и прочностью (чтобы выдержать обтекание турбулентным потоком со скоростью воды до 2 м/с). Применение сменных кассет позволяет сократить время на замену использованных сорбентов новыми. Кассеты снабжены дополнительными жесткими перегородками, устраняющими "выдувание" сорбента из кассет течением воды.

Принцип работы его основан на использовании специальных искусственных сорбентов, обладающих высокой поглощающей способностью содержащихся в воде ионов Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

В качестве сорбента в данном случае рекомендуется волокнистый серусодержащий тиамирированный сополимер поливинилового спирта с полиакрилонитрилом (МСПВС). Удельная поверхность сорбента составляет около 410 м²/г. Степень набухания в воде 154,2±3,3. Волокно обладает значительной устойчивостью и достаточной прочностью на разрыв.

Было установлено, что, например, ионы ртути извлекаются с высокой скоростью из водных растворов как с микро-, так и с макроконцентрациями. Сорбционная емкость зависит от содержания серы. Так, при содержании серы 4,8 % сорбционная емкость по ртути составляет 2,74 ммоль-г. Исследования изотерм сорбции волокном МСПВС показали, что оно является оптимальным сорбентом при извлечении ртути из разбавленных растворов."

Новые азотсодержащие волокна на основе полиакрилонитрила марки глипан, модифицированные полиэтиленполиаминами способны с высокой скоростью извлекать из водных растворов тяжелые металлы, особенно ртуть и кадмий. Так, емкость по ртути может достигать 400-800 мг/г.



Азотсодержащие волокнистые материалы на основе полиакрилонитрила типа глипан относятся к экологически чистым и относительно дешевым в изготовлении.

Исходным продуктом для модификации является полиакрилонитрильное волокно (ПАН). Пан-волокно — тройной сополимер акрилонитрила (92,3%), метилакрилата (6,2%) и тапоната натрия (1,5%). Это волокно выпускается под маркой нитрон. Оно обладает высокой стойкостью к свету, атмосферным воздействиям, бактериям и микроорганизмам. Волокно термостойко, имеет достаточно высокую прочность (удлинение элементарного волокна при разрыве составляет 30-42 %).

Волокна типа глипан являются амфолитами и способны сорбировать тяжелые металлы неинвазивно от форм нахождения их в водных растворах как по катионо-, так и по анионообменному механизмам, а также за счет реакции комплексообразования с атомами азота. Так же, как и волокно МСПВС, волокна типа глипан при их использовании в предлагаемом устройстве способны адсорбировать на поверхности коллоидные формы металлов и удерживать их в порах и микропустотах волокон силами Ван-дер-Ваальса,

На сбросном канале Киришской ГРЭС (Ленинградская обл.), где расположены садки, на глубине 1,7 м была размещена данная конструкция с пятью находящимися друг над другом гнездами с сорбентом глипан, которую выдерживали в канале 75 суток. Темп прироста сорбирования ионов тяжелых металлов содержится в табл. 6.

Таблица 6

Результаты определения ионов меди, свинца и ртути в сорбенте последовательно извлекаемых кассет

Время экспозиции	Номера кассет	Количество ТМ в сорбенте, мг/кг		
		Медь	свинец	Ртуть
1	1	9,3	4,2	-
8	1	5,7	2,0	0,004
9	2	15,0	6,2	0,004
33	2	67,3	8,6	0,005
33	3	62,7	11,2	-
42	4	82,4	Н,3	0,005
75	5	145,2	26,0	0,005

Данные таблицы свидетельствуют, что поступление ионов некоторых металлов в воду было довольно неравномерным. Обращает на себя внимание следующий факт. В период проведения исследований при разовых анализах проб в воде сбросного

канала ГРЭС ионов указанных токсикантов обнаружено не было. В другие сроки в воде количество меди оказалось 0,014, свинца - 0,012 и ртути - 0,004 мг/л. Кратность превышения рыбохозяйственных ПДК при этом составила для меди 14 раз, для свинца - менее ПДК. Это свидетельствует о том, что результаты разовых анализов воды не отражают истинную картину концентрации этих поллютантов в водоеме. Но они все же позволяют ориентировочно представить уровень концентрации тяжелых металлов в водоеме.

Данные о содержании этих поллютантов у двухлетков карпа (табл. 7), указывают на многократное (в большинстве случаев) превышение установленных допустимых нормативов практически всеми изученными металлами.

Таблица 7

Содержание тяжелых металлов в двухлетках карпа

Органы рыб	Количество ионов ТМ, мг/кг			
	цинк	свинец	кадмий	медь
Почки	19,00	88,57	0,64	11,32
Жабры	97,85	13,85	1,43	260,00
Печень	11,20	33,28	следы	38,46

Подобное устройство было установлено и на участке механической очистки сточной воды городского коллектора Петербургской центральной станции аэрации. Анализ сорбента осуществляли через 1,2,3 и 6 дней.

Результаты, полученные при анализе количества металлов, аккумулированных сорбентом в целом указывают на высокий уровень загрязнения опасными токсикантами коллекторных сточных вод, поступающих на очистку. Одновременно вблизи расположения конструкции проводили анализ воды: кадмий, ртуть и цинк обнаружены не были, а концентрация свинца и меди составляла 0,08 и 0,09 мг/л соответственно. Эти данные подтверждают необходимость непрерывного контроля тяжелых металлов в воде.

В работах применяли также другой сорбент - модифицированный сополимер поливинилового спирта (МСПВС). Он имеет высокую удельную поверхность - $410 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Волокно обладает значительной устойчивостью и достаточной прочностью на разрыв. Сорбционная емкость этого сорбента зависит от содержания серы. При содержании серы 4,8 % сорбционная емкость по ртути составляет $2,74 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$.

Волокна способны адсорбировать на поверхности и коллоидные формы металлов за счет сил Ван-дер-Ваальса. В экспериментальных работах волокно МСПВС применяли в таких же пластинах, как описано ранее для сорбента глипан.

Благодаря высокой способности использованных сорбентов поглощать ионы тяжелых металлов, предложенный метод контроля за качеством воды с помощью простого в эксплуатации устройства может применяться различными предприятиями, организациями и учреждениями сельского и рыбного хозяйства, заинтересованными в безопасности воды как питьевого продукта и среды обитания рыбы, а также для более объективной экспертной оценки качества водной среды, что обычно затруднено при использовании традиционных разовых методов отбора проб воды с целью их анализа на присутствие металлов. В исследовательских работах оно может быть применено для изучения трансформации токсикантов в водной среде, их гидродинамичности и т.д.

Устройство позволяет получать новые информативные данные о фактическом состоянии водоема в течение длительного и непрерывного периода, что практически невозможно при традиционных анализах проб воды. Эти сведения могут послужить основанием для взимания с виновных дополнительной платы за загрязнение водного объекта (Постановление Правительства РФ №632 от 28.08.92) и тем самым способствовать улучшению экологической ситуации в водоемах различного назначения (Закон «Об охране окружающей среды», 2002, №7-ФЗ).

Таким образом, данный способ помимо прямого назначения - экологического мониторинга ионов тяжелых металлов во внутренних рыбохозяйственных водоемах - может быть применен и при многих других мероприятиях, связанных с охраной окружающей среды и контролем за технологическими процессами, при которых происходит сброс загрязненных сточных вод в разнотипные водоемы, а также при составлении экологических паспортов для промышленных предприятий разного профиля.

Данное устройство составляет суть изобретения на «Способ экологического мониторинга тяжелых металлов в водоемах».

Проблема очистки водоемов от ТМ и предотвращения их дальнейшего поступления из атмосферы и со сточными водами не решена. Поэтому первостепенное значение, наряду с сокращением поступления тяжелых металлов в водоемы, имеет разработка методов, направленных на *снижение содержания их в рыбном сырье и готовой продукции.*

В **пятой** главе диссертации изложен способ очистки рыбного сырья от некоторых тяжелых металлов.

Как известно, рыба поставляет в рацион человека значительную часть животного белка и является источником биологически активных веществ, в том числе микроэлементов. В состав их входят тяжелые металлы, которые в результате загрязнения окружающей среды могут накапливаться в тканях рыб до концентраций, превышающих жизненно необходимые, и выступать как вредные примеси.

Среди гидробионтов рыбы являются массовым и ценным сырьем для приготовления разнообразной пищевой, кормовой, технической и фармакологической продукции, что требует тщательного контроля уровня загрязнения используемого рыбного сырья и готовой продукции. В настоящее время проблемы безопасности пищевой продукции становятся не менее актуальными, чем вопросы их пищевой ценности.

Многие гидробионты могут концентрировать загрязняющие вещества до количеств, угрожающих здоровью человека. Например, загрязненность ртутью рыб и продуктов моря наблюдается в 99 % мирового улова, что связывают с близостью мест промысла к индустриальным, сельскохозяйственным и другим источникам загрязнения. Этими же факторами объясняется и высокая загрязненность промысловых рыб пресноводных водоемов (табл. 8).

Таблица 8

Среднее содержание тяжелых металлов в мышцах рыб, мг/кг сырой массы

Вид рыбы	Медь	Цинк	Ртуть	Кадмий	Свинец
Судак: ладожский	4,5	28,5	0,16	0,13	0,55
Судак: средневолжский	4,4	22,7	0,17	0,60	1,10
Лещ: ладожский	4,8	30,0	0,30	0,10	0,46
Лещ: средневолжский	7,7	20,0	0,14	0,30	1,0

Существуют четыре основных пути поступления тяжелых металлов в организм рыб:

- хемосорбция ионов слизистыми оболочками;
- механический захват взвешенных частиц, содержащих ТМ;
- поступление с кормом и водой;
- поглощение жабрами при дыхании.

Если расположить тяжелые металлы, входящие в состав тканей и органов рыб, в порядке уменьшения их концентрации, то получим следующую картину:

мышцы - $Cu > Pb > Hg > Cd$; скелет - $Pb > Cu > Cd > Hg$; печень - $Cu > Pb > Cd > Hg$; гонады - $Cu > Pb > Cd > Hg$; кишечник - $Cu > Pb > Cd > Hg$.

Согласно имеющимся данным, для снижения содержания тяжелых металлов в мясе рыб предлагаются разнообразные способы. Наиболее полно в этом отношении изучена ртуть. По наблюдениям Э.Р. Липре (1980), удаление ртути предпочтительнее осуществлять в растворах соли высокой концентрации.

Достаточно эффективна очистка от ртути при обработке рыбного сырья растворами лимонной кислоты, глутатиона, цистеина, соляной кислоты (Быкова, 1990).

Из приведенного краткого обзора возможных приемов удаления ртути из рыбного сырья следует, что в ходе отдельных технологических операций можно снизить ее содержание в готовой продукции. Относительно удаления других тяжелых металлов сведения отсутствуют, также как и о применении для этих целей сорбентов.

Разработанный нами способ основан на использовании искусственных сорбентов, обладающих высокой поглощающей способностью по отношению к содержащимся в рыбе различным формам тяжелых металлов (ртуть, кадмий, свинец, медь и цинк). Сорбент применяется в воде или солевом растворе, причем сам он не растворим и не вносит никаких вторичных загрязнений.

Контроль за содержанием тяжелых металлов в рыбном сырье с помощью сорбента исключает использование продукции с превышением нормативного содержания этих токсикантов. Однако даже кондиционное сырье в ходе технологической обработки (бланширование, отмочка, копчение и т.д.) может существенно изменить свой химический состав, что приведет к увеличению содержания тяжелых металлов в готовой продукции.

Поэтому целесообразно применять способы удаления тяжелых металлов не только из рыбного сырья, в котором превышены допустимые нормы их содержания, но и из загрязненной готовой продукции. Поскольку в ее валовом количестве больше всего тяжелых металлов содержится в мышцах и они являются основным продуктом питания, то способы очищения разрабатывались именно применительно к мышечной ткани рыб. Экономически целесообразно проводить удаление тяжелых металлов, совмещая эту операцию с другими технологическими стадиями.

Экспозиция сорбента в течение 2 часов в солевом растворе плотностью 1,05 г/см³ способствует удалению из рыбного сырья кадмия на 100 %, меди - на 76, свинца - на 92, ртути - на 54 и цинка - на 86 %.

Очищение рыбного сырья от ТМ в присутствии сорбента следует проводить на начальных стадиях технологического процесса приготовления соленой продукции и соленого полуфабриката, при изготовлении рыбы пряного посола, маринованной, копченой, вяленой, подвяленной и стерилизованных консервов в соответствии с требованиями действующих стандартов или технических условий. Усредненные результаты исследований приведены в табл. 9 и рис. 4.

Таблица 9

Результаты очищения рыбного сырья от тяжелых металлов с помощью сорбента

Объект обработки	Содержание ТМ (мг/кг) и эффект очистки (Э, %)									
	Cu		Pb		Cd		Hg		Zn	
Сиг (мышцы), размораживание и посол	15,9*	87	5,3	90	1,2	96	0,02	50	70,5	80
	2,1		0,5		0,05		0,01		14,1	
Карп (мышцы), размораживание	13,5	79	11,0	93	0,7	100	-	-	44,0	87
	2,8		0,8		0,00		5,8			
Скумбрия (мышцы), размораживание	11,6	25	-	-	0,008	50	0,0005	20	-	-
	8,7		0,004		0,004					
Килька (целая), посол	8,34	56	0,080	66	0,065	40	0,005	40	-	-
	3,64		0,027		0,039		0,003			
Тунец (филе), соленый полуфабрикат	4,6	33	0,016	56	0,014	43	-	-	-	-
	3,1		0,007		0,008					
Допустимые остаточные концентрации в рыбе (ДОК)	10,0		1,0		0,10		0,50		40,0	

*) Над чертой - содержание ТМ в исходном сырье; под чертой - в очищенном.

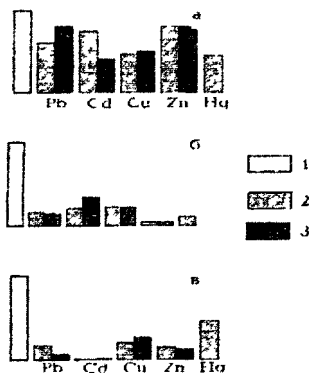


Рис. 4. Сорбция тяжелых металлов из рыбного сырья (**карп 1⁺**) при 2-часовой экспозиции: а - накопления в сорбенте; б - содержание в жидкой фракции; в - остаточные количества в рыбе; 1 - контроль (100%); 2 - вода; 3 - 20%-ный раствор NaCl.

Проведено изучение степени очищения от тяжелых металлов жидкой фракции двух видов: бульоны и водные экстракты из рыбного сырья, приготовленные по технологической схеме извлечения ферментов.

Из водной вытяжки сорбент удаляет в большей степени кадмий (45 %), в меньшей - медь (10 %) и свинец (5 %). Применение сорбента для очистки бульона эффективно в отношении меди (38 %) и свинца (15 %).

Изложенное является содержанием патента на изобретение «Способ удаления тяжелых металлов из животного сырья».

В **шестой** главе диссертации подробно излагаются проблемы, связанные с загрязнением водоемов некоторыми органическими поллютантами (пестициды, нефтепродукты).

С целью комплексной оценки опасности поллютантов для рыбохозяйственных водоемов предлагаем использовать комплексный критерий, определяемый оценочными баллами опасности по ряду показателей (санитарно-гигиенические и рыбохозяйственные ПДК, ЛД₅₀ для теплокровных животных, СК₅₀ для рыб и стабильность в воде). Данные о некоторых экологических функциях пестицидов позволяют с достаточной долей

уверенности считать, что эти вещества обладают многофункциональной активностью, в том числе и гидробиологической (табл. 10, рис. 5).

Таблица 10

Эколого-рыбохозяйственная классификация загрязняющих веществ

Показатель ПДК, мг/л	Параметры класса и оценочный балл		
	а) для питьевой воды	0(5) ≤0,01(4)	>0,01≤0,1(3) >0,1≤1,0(2)
б) для рыбохозяйственного водосма	0(5) ≤0,0001(4)	>0,0001≤0,001(3) >0,001≤0,01(2)	>0,01≤0,1(1) >0,1(0)
ЛД ₅₀ , мг/кг	≤15(5) >15≤150(4)	>150≤500(3) >500≤2000(2)	>2000≤5000(1) >5000(0)
СК ₅₀ , мг/л (96 час.)	≤0,001(5) >0,001≤0,1(4)	>0,1≤1,0(3) >1,0≤10(2)	>10≤100(1) >100(0)
Стабильность, сутки	≥365(5) <365≥180(4)	<180≥60(3) <60≥20(2)	<20≥5(1) <5(0)
Класс опасности	Высокоопасные	Среднеопасные	Малоопасные

Примечание. В скобках оценочный балл.

Предлагаемая нами эколого-рыбохозяйственная классификация позволяет получать оценку обобщенного воздействия загрязняющих веществ на водную экосистему. Такой, независимый от времени поступления загрязняющих веществ, подход обеспечивает комплексную оценку качества воды по отношению к воздействию загрязняющим веществам.

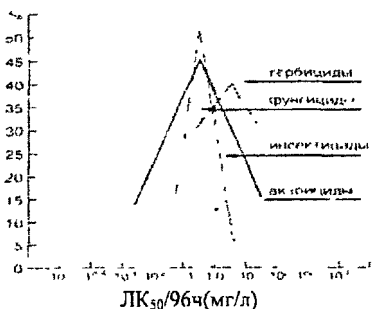


Рис. 5. Икhtiотоксичность пестицидов различного целевого назначения

Научное обоснование оптимизации применения пестицидов должно основываться не только на их физико-химических и других индивидуальных свойствах, но и на изучении роли экологических факторов водной среды. Величина pH и температура воды оказывают значительное воздействие на токсикорезистентность рыб и степень токсичности различных пестицидов. При этом имеются в виду не крайние пределы величины pH, которые сами отрицательно влияют на резистентность рыб, а

лишь те величины рН, которые не оказывают острого токсического действия. Полученные данные показали, например, что токсичность карбофоса для окуня при температуре воды 14°C значительно зависела от концентрации водородных ионов.

В процессе исследований установлено также, что скорость детоксикации карбофоса протекает значительно быстрее в водной среде со щелочной реакцией: так, при рН 8,4 полная инактивация пестицида в концентрации 0,3 мг/л происходила в течение 15 суток, а при рН 7,0 и 5,4 — соответственно за 30 и 40 суток. Следовательно, величина рН воды является одним из экологических факторов, способных оказывать значительное воздействие как на ихтиотоксичность, так и на стабильность карбофоса.

Как известно, одним из ключевых ферментов в цикле Кребса, обеспечивающих перенос водорода и электронов в дыхательной цепи, является сукцинатдегидрогеназа. Учитывая важность этого фермента в дыхательном процессе, мы сочли необходимым изучить влияние пестицида 8-ОХМ на активность сукцинатдегидрогеназы (СДГ) в печени рыб.

Приспособление различных видов рыб к кратковременному воздействию токсиканта путем регуляции ферментативных функций за счет изменения количества синтезируемого энзима либо изменения его активности показано нами при раскрытии механизма избирательной токсичности карбофоса

Установлено, что карбофос обладает избирательной токсичностью для окуня по сравнению с карпом и плотвой, а также определена его способность разрушаться в печени карповых рыб исключительно под действием карбокилэстеразы (КЭ). При сопоставлении скорости разрушения с токсичностью карбофоса обнаруживается прямая связь между ними (табл. 11).

Таблица 11

Токсичность карбофоса и скорость его разрушения в печени рыб		
Вид рыб	ЛК ₅₀ , мг/л	Скорость разрушения, мк. моль
Карп	7,5±0,6	25±16
Плотва	4,1±0,3	118±5
Окунь	0,12±0,01	15±1

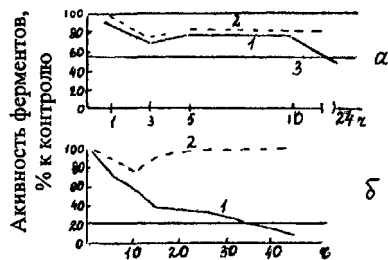


Рис. 6. Динамика ферментативной активности при воздействии на окуня летальными (1) и сублетальными (2) концентрациями, уровень активности фермента (3), ниже которого происходит гибель рыб (а — 8 ОХМ, б — карбофос)

Одновременно происходит частичная деградация карбофоса под действием КЭ, однако накапливающийся малаоксон угнетает КЭ и тем самым препятствует дальнейшему разрушению карбофоса; накопление малаоксона усиливает угнетение АХЭ, которое приводит к нарушению функции нервной системы и гибели рыб.

В организме окуня преобладает процесс активации пестицида, приводящий к образованию антиэстеразного агента малаоксона, тогда как у карповых, наоборот, ведущую роль играет процесс деградации карбофоса при участии КЭ.

При этом в организме рыб возникает два направления ответной реакции: первое — стремление выработать компенсацию определенных энергетических затрат на биотрансформацию ксенобиотика и второе (неспецифическое) — это приспособительный характер с целью поддержания гомеостаза

На основе полученных данных по динамике количественного содержания карбофоса в воде природного водоема можно сделать вывод, что карбофос является малостабильным в воде пестицидом (табл. 12)»

Таблица 12

Остаточные количества карбофоса в мышцах карпа (мг/кг)

Глубина установки садков, м	Время после внесения пестицида						
	1ч	3ч	1 сутки	3 суток	5 суток	10 суток	30 суток
0,5	0,08	0,10	0,10	0,08	0,06	0,02	0
4,0	0,02	0,06	0,10	0,10	0,04	0,02	0
8,0	0	0,08	0,08	0,10	0,08	0,04	0

Содержание карбофоса в мышцах погибших окуней составляло 0,06—0,08 мг/кг. Определенное количество карбофоса у карпов свидетельствует о том, что препарат не накапливается в организме рыб. Содержание токсиканта в рыбе

находилось в прямой зависимости от его концентрации в воде. Спустя месяц после внесения пестицида лишь в отдельных пробах были найдены следы карбофоса, в большинстве же проб он не обнаружен.

Заключение

Компоненты водных объектов и факторы ОПС - сложного природного комплекса - экологически сбалансированы, и это их состояние сохраняется до тех пор, пока уровень техногенного процесса не превышает естественных параметров их существования.

В силу возникшей довольно сложной токсикологической ситуации экосистемы многочисленных внутренних водоемов деформируются и находятся на разных стадиях деградации. Однако и в дальнейшем поверхностные воды будут использоваться в целях водоснабжения населения и развития промышленного производства. В этой связи весьма актуально определение состояния гидроэкосистем, выяснение причин изменения их параметров, прогноз дальнейшего течения антропогенного воздействия на гидробиоценозы, установление негативных экологических последствий для них и др.

Для этих целей служит система постоянных наблюдений, то есть система мониторинга. Наряду с экологическим мониторингом как наиболее универсальным при оценке состояния гидроэкосистемы, может быть применен ихтиотоксикологический мониторинг, с помощью которого возможно определение динамики токсикоза рыб и качественно оценена вся экосистема водоема в течение Длительного периода. Это в свою очередь необходимо и для сравнительного анализа при определении содержания тяжелых металлов в природной среде, его динамики и периодичности в различных регионах.

Основу этих исследований составляет экоихтиотоксикологический мониторинг как систематическое накопление информации о техногенном загрязнении вод. Он предусматривает создание с использованием компьютерной техники банка данных на основе унификации методов исследования и отбора среди них наиболее информативных.

В целом данная работа включает обширный материал по воздействию ПЛЮТАНТОВ, распространению и степени их накопления в различных элементах ЭКОСИСТЕМ, конкретные сведения о загрязненности отдельных водоемов, выявлены зоны, рыбы и их органы и ткани, где кумулируются тяжелые металлы, с указанием наиболее высоких уровней концентрации в условиях повсеместной их встречаемости, а также отклик основных биоиндикаторных организмов на воздействие поллютантов

Подобное весьма многогранное комплексное исследование проблем, возникающих в водоемах в период их высокой техногенной нагрузки, осуществлено впервые

Исходя из вышеизложенного, материалы настоящей диссертации использованы при проведении эоксикотоксикологического мониторинга (рис. 7) для оценки происходящих изменений в организме рыб и уровня загрязнения тяжелыми металлами различных водоемов Европейской России и их прогнозирования при разработке нормативных показателей и инструкций по улучшению качества воды, а также деятельности природоохранных организаций, особенно при контроле степени загрязнения водоемов деятельностью многопрофильных промышленных предприятий.

С теоретических позиций экотоксикологическое состояние водоемов оценено нами путем сравнения реальной концентрации загрязнения, в каком либо экологическом звене водоема (K_{ϕ}) с нормативом в этом звене.

Под влиянием антропогенного воздействия на отдельное звено экологической системы водоема происходят изменения и в других ее составных частях. Здесь уместно вспомнить первый закон экологии - "все связано со всем". Необходимость качественно нового подхода и его научная обоснованность оценки состояния водной экологической среды рассмотрены как единая динамическая токсико-биологическая система.

При выполнении поставленной цели эоксикотоксикология рассмотрена с концептуальной позиции единства отдельных элементов водной среды.

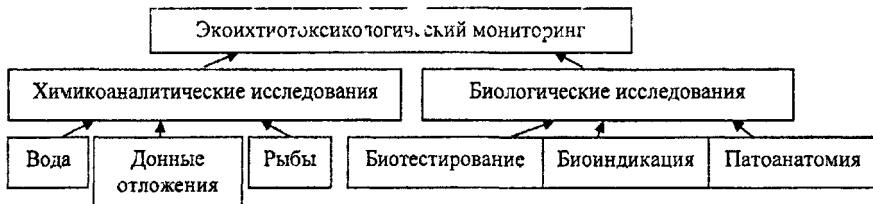


Рис 7 Схема качественной оценки водной экосистемы на основе икhtiотоксикологического мониторинга

В данном изложении на первый план выступает химический анализ и патологоанатомическое обследование рыб.

На рис. 8 показано во сколько раз фактическое содержание большинства тяжелых металлов превышает их количество в различных рыбохозяйственных водоемах страны

Приведенные в диссертационной работе фактические материалы по пестицидам и нефтепродуктам свидетельствуют о том что водная среда обладает бесценным свойством ликвидации органического загрязнения. Однако, даже кратковременное превышение нагрузок за счет органических веществ антропогенного происхождения (ксенобиотики) приводит к нарушению гомеостаза и в конечном итоге к ухудшению качества воды

Поллютанты неорганического происхождения не только не подвергаются распаду, но и обладают свойствами, позволяющими накапливаться как в рыбе, так и донных отложениях (рис. 9). Аккумулированные токсиканты нарушают физиологические реакции рыб, более того, передаваясь по пищевым цепям, они попадают в пищу человека

Анализ материалов и массива имеющихся данных, позволил сформулировать концепцию, базирующейся на первом законе экологии "все связано со всем" и определить ее основу с целью не только контроля, но и охраны водной среды от загрязнения

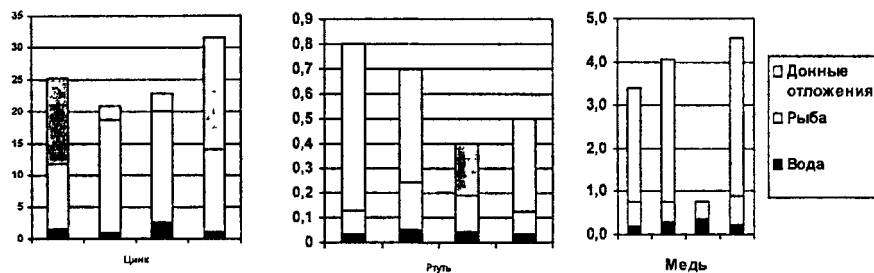


Рис. 8. Сравнительное содержание тяжелых металлов в воде (мг/л), донных отложениях (мг/кг) и рыбе (мг/кг) в рыбохозяйственных водоемах

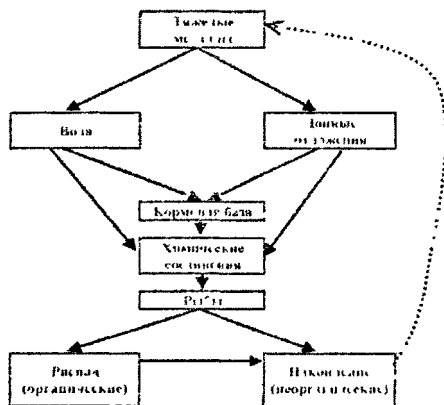


Рис 9 Схема трансформации тонов ТМ в водной экосистеме.

Выводы

1. Проведен сравнительный анализ гидробиоцидности фосфорорганических соединений. Установлено, что резистентность различных видов рыб определяется не только их видовой принадлежностью, но и во многом зависит от природы токсиканта. Наиболее устойчивые к токсикантам карп и плотва - к этафосу оказались менее устойчивы, по сравнению с другими видами рыб (окунь, сиг).

2. Установлено участие карбоксилэстеразы печени рыб в детоксикации карбофоса, скорость гидролиза которого данным энзимом является определяющей. Механизм воздействия карбофоса на рыб сходен с таковым для млекопитающих, то есть имеется фермент воздействия токсикантом - ацетилхолинэстераза и энзим, обеспечивающий детоксикацию вещества—карбоксилэстераза.

3. Проведена научно-обоснованная эколого-рыбохозяйственная классификация загрязняющих веществ, в которой впервые одним из профилирующих показателей приводятся ихтиотоксические характеристики, что позволяет считать их многофункционально активными и в зависимости от степени токсичности воздействия на рыб и их среду обитания осуществлять мониторинг различных компонентов окружающей среды в водоемах страны.

4. На основе многолетних комплексных природных исследований в акваториях техногенного складирования хранилищ металлургических отходов, установлено их негативное влияние на рыб, вследствие длительного токсического воздействия ионами тяжелых металлов. Антропогенное происхождение токсикантов позволяет усилить эффективность природоохранных мероприятий в прибрежных районах, используемых для складирования отходов.

5. В результате многолетних экспериментальных исследований пресноводных экосистем в 15 регионах России установлено, что комплексный экоихтиотоксикологический метод позволяет диагностировать раннюю реакцию рыб на воздействие тяжелыми металлами. В качестве тестов при этом одновременно используются химико-аналитические данные и патолого-анатомические показатели органов и тканей рыб.

6. Впервые разработан принцип, способ и внедрено устройство экологического мониторинга тяжелых металлов в воде. Предложенный способ исключает временной фактор и позволяет при этом обнаруживать малые (менее ПДК) количества тяжелых металлов, находящихся в воде.

7. Для эффективного извлечения тяжелых металлов из рыбного сырья впервые научно обоснованы и успешно использованы экологически безопасные специальные искусственные сорбенты.

8. Впервые экспериментально и методически обоснована комплексная оценка экоихтиотоксикологической регламентации загрязняющих веществ для водоемов России, включающая одновременную оценку качества воды, донных отложений и состояния рыб. Показано, что уровень содержания тяжелых металлов в рыбах

определяется их концентрацией в воде, депонирующей способностью донных отложений, сроками негативного воздействия.

Тем самым, впервые в практике мониторинга пресноводных водоемов научно и экспериментально обоснован системный экоиختиотоксикологический мониторинг загрязняющих веществ в рыбохозяйственных водоемах, основанный на интегральной оценке качества воды, донных отложений и уровня загрязненности рыб тяжелыми металлами и органическими токсикантами.

Список публикаций по теме диссертации

1. Перевозников М.А. Ихтиотоксикологический мониторинг пресноводных водоемов// Междун. науч. конф. «Биотехнология - охране окружающей среды», МГУ. - М, 2002. - С. 131-132.
2. Перевозников М.А., Рыбин В.П. Химическая мелиорация малых озер и охрана природы// Охрана природы и применение химических средств в сельском и лесном хозяйстве/Под ред. Слепяна Э.И. - Л.: Зоол. Ин-т, 1981. - С. 92-96.
3. Ихтиоцидный состав. А.С. № 1037439 СССР. - ГосНИОРХ/ М.А. Перевозников, В.Л. Рыбин, А.А. Ахмедов, А.А. Салазкин, А.Г. Лысак. - №3316180, заявл. 06.06.81. - опубл. 22.04.83, Бюл. №41.
4. Гантверг А.Н., Перевозников М.А., Розенгарт В.И. Чувствительность эстераз некоторых видов костистых рыб к малаксону// Ж. Эволюционная биохимия и физиология. - 1983. - Т. 19, №2. - С. 191-192.
5. Гантверг А.Н., Перевозников М.А. Угнетение холинэстеразы головного мозга окуня *Perca fluviatilis* L. и карпа *Cyprinus carpio* L. при воздействии карбофоса// Ж. Вопросы ихтиологии. - 1983. - №4. - С. 693-694.
6. Селективный ихтиоцид. А.С. №1149908 СССР. - НПО Промрыбвод, институт эволюционной физиологии и биохимии/ М.Л. Перевозников, А.Н. Гантверг, В.И. Розенгарт, М.Г. Двухшерстов. - №3697408, заявл. 06.02.84. - опубл. 15.12.84., Бюл. №14.
7. Ихтиоцид, безвредный для кормовых беспозвоночных. А.С. №1175413 СССР. - ГосНИОРХ/ А.А. Ахмедов, А.П. Лысак, М.А. Перевозников, Л.Н. Кудина, М.Л. Петрухина. - 3728806, заявл. 24.04.82. - опубл. 01.03.85, Бюл. №32.
8. Перевозников М.А.. Теоретические аспекты скрининга, классификации и рыбохозяйственной оценки ихтиоцидов// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ. - 1985. - №234. - С. 3-12.

9. Способ концентрации рыб. А.С. №1282835 СССР. - НПО по промышленному и тепловодном рыболовству/ Л.А. Кудерский, А.А. Ахмедов, М.Л. Перевозников, Л.А. Лесников, А.П. Лысак, М.Т. Петрухина. - №3898352, заявл. 22.05.85. - опубл. 15.09.86., Бюл.№2.
10. Ихтиоцид. А.С. №1257875 СССР. - НПО Промрыбвод/ А.А. Ахмедов, М.А. Перевозников, А.П. Лысак, А.А. Салазкин, Х.М. Шахидиятов, ЯМ. Юн. - №3819436, заявл. 06.12.84.-опубл. 15.05.86., Бюл. №17.
11. Ихтиоцидный состав. А.С. №1464989 СССР. - ГосНИОРХ/ М.А. Перевозников, А.А.Ахмедов, А.П. Лысак, Ю.И. Муринов, Г.А. Толстиков, Ф.З. Галин, О.И. Михайлешко.- №4205988,заявл. 06.03.87.-опубл. 15.11.88,Бюл.№10.
12. Влияние биологически активных веществ на гидробионтов/ Под ред. Перевозникова М.А. - Л.: ГосНИОРХ, 1988. - 142 с.
13. Перевозников М.А. Различия в проявлении адаптации к токсикантам у гидробионтов// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ. -1988. - №285. - С. 105-106.
14. Перевозников М.А., Салазкин А.А., Мокрупшн А.В., Лысак А.П. Экологическая устойчивость кладоцер и копепод к пестицидам// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ. -1988. -№287.-С. 42-54.
15. Способ подготовки водоемов для разведения в них ценных пород рыб. А.С. №1482630 СССР. - ГосНИОРХ/ А.А. Ахмедов, М.А. Перевозников, А.А. Салазкин. - №4183212, заявл. 19.01.87. -опубл. 01.02.89., Бюл. №20.
16. Влияние антропогенного фактора на экосистему озер/ Под ред. Перевозникова М.А. - Л.: ГосНИОРХ, 1990. - 279 с.
17. Гантверг АН, Перевозников М.А., Хосид Е.В., Панферов В.Н. Методические указания по составлению экологических паспортов для рыбопромышленных предприятий. - Л.: ГосНИОРХ, 1990. - 76 с.
18. Перевозников М.А., Богданова Е.А., Пономаренко А.М. Распространение тяжелых металлов среди различных звеньев экосистемы бассейна Ладожского озера// Сб. науч. трудов ГосНИОРХ. -1990. - №313. - С. 2543.
19. Перевозников М.Л., Пономаренко А.М, Светашова Е.С., Симанова С.Л. Временная инструкция по применению устройства для компонентного мониторинга ионов тяжелых металлов в водных объектах. - С-Пб.: ГосНИОРХ, 1995. -16 с.
20. Перевозников М.Л, Богданова Е.Л. Многофакторное загрязнение Ладожского озера и его эпизоотическое состояние// Крупные озера Европы — Ладожское и Онежское/Под ред. Рыжкова Л.П. -Петрозаводск: СевНИОРХ, 1996. - С. 61-62.

21. Перевозников М.А., Пономаренко А.М., Светашова Е.С., Серпунина Л.Т., Симанова С.А., Казакевич Ю.Е. Методические указания по очистке искусственными сорбентами рыбного сырья, загрязненного тяжелыми металлами. - СПб.: ГосНИОРХ, 1997.-25 с.
22. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Казакевич Ю.Е., Перевозников М.А., Пономаренко А.М. Сорбционное извлечение ртути из азотнокислых растворов волокнистыми сорбентами на основе полиакрилонитрила// Ж. Прикладная химия. - 1997.- т.70,вып.2,- С. 18-21.
23. Способ экологического мониторинга тяжелых металлов в водоемах. Пат. №2092834 РФ. - ГосНИОРХ/ М.А. Перевозников, К.С. Светашова, А.М. Пономаренко, С.А. Симанова. - №95108570, заявл. 30.05.95. - опубл. 10.10.97., Бюл. №28.
24. Перевозников М.А., Светашова Е.С., Пономаренко А.М. Экологический мониторинг тяжелых металлов в водоемах// Озеро Ильмень/ Под ред. А.Ю. Асанова. - СПб: ГосНИОРХ, 1998. - С. 68-69.
25. Перевозников М.А. Рыбохозяйственные нормативы загрязняющих веществ// Контроль химических и биологических параметров окружающей среды/ Под ред. Исаева Л.К. - СПб.: Экометрия, 1998. - 851 с.
26. Методические указания по установлению эколого-рыбохозяйственных нормативов (ПДК и ОБУВ) загрязняющих веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение/ Под ред. Филенко О.Ф. - М.:изд-во ВНИРО, 1998. - 148 с.
27. Перевозников М.А., Аршаница Н.М. Токсикозы рыб и их диагностика (научно-методическое пособие). - СПб.: ГосНИОРХ, 1998. - 76 с.
28. Перевозников М.А., Светашова Е.С., Симанова С.А., Пономаренко А.М., Казакевич Ю.Е. Очистка искусственными сорбентами рыбного сырья, загрязненного тяжелыми металлами// Межд. научно-техн. конф. Калининград (сборник статей). - Калининград, 1999.-С. 26-27.
29. Перевозников М.А. Состояние и рыбохозяйственное нормирование качества водной среды// Современное состояние рыбного хозяйства на внутренних водоемах России/ Под ред. А.С. Печникова. - СПб.: ГосНИОРХ, 1999.-С. 102-106.
30. Перевозников М.А., Богданова Е.А. Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. - СПб: ГосНИОРХ, 1999. - 228 с.
31. Перевозников М.А., Светашова Е.С. Ихтиотоксикологическая опасность загрязнения водоемов в условиях нефтедобычи и проблемы ее оценки// Междун. конф. «Охрана водных биоресурсов в условиях интенсивного освоения нефтегазовых

месторождений на шельфе и внутренних водных объектах РФ» (сборник статей). — М.: ВНИРО, 2000. -С. 182-184.

32. Способ удаления тяжелых металлов из животного сырья. Пат. №2137379 РФ. - Калининградский государственный технический университет/ Л.Т. Серпунина, М.А. Перевозников, Е.С. Светашова, А.М. Пономаренко, С.А. Симанова. - №9813801, заявл. 13.07.98. - опубл. 20.09.99., Бюл. №27.

33. Эколого-ихтиотоксикологические аспекты мониторинга пресноводных объектов/ Под ред. Перевозникова М.А. - СПб.: ГосНИОРХ, 2000. - 312 с.

34. Перевозников М.А., Светашова Е.С. Ихтиотоксикологическая опасность нефтяного загрязнения водоемов// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ. - 2000. - №326. - С. 145-160.

35. Перевозников М.А., Лашевская Т.Н. Рыбы - биоиндикаторы ионов тяжелых металлов// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ - 2000. - №326. - С.41-45.

36. Перевозников М.А., Аршаница Н.М., Дементьева М.Л. Экологорыбохозяйственная опасность прибрежных отвалов доменного шлака// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ. - 2000.-№326.-С. 68-79.

37. Перевозников М А Экологические основы ихтиотоксикологического мониторинга водоемов// Сб. научн. трудов ГосНИОРХ. - 2000. - №326. - С. 3-31.

38. Перевозников М.А. Ихтиотоксикологический мониторинг водоемов России// Современное состояние рыбного хозяйства на внутренних водоемах России/ Под ред. А.С. Печникова. - СПб.: ГосНИОРХ, 2000. - С. 133-143.

39. Перевозников М.А., Пономаренко А.М. Экологическая безопасность использования рыбного сырья волжских водохранилищ// Всерос. конф. "Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем" (сборник статей). - Саратов, 2001. - С. 129-132.

40. Перевозников М.А. Тяжелые металлы в рыбном сырье и водной экосистеме// Межд. конф. «Пищевые ресурсы дикой природы и экологическая безопасность населения».-Киров, 2004.-С. 137-138.

13 ИЮЛ 2005



24.05.05г. Зак. 76-85 РТП ИК «Синтез» Московский пр., 26

1624