

**АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ВНУТРЕННИХ ВОД  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ  
СМЕШАННАЯ СОВЕТСКО-АМЕРИКАНСКАЯ КОМИССИЯ  
ПО СОТРУДНИЧЕСТВУ В ОБЛАСТИ ОХРАНЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR  
INSTITUTE OF BIOLOGY OF INLAND WATERS  
THE USSR STATE COMMITTEE  
FOR HYDROMETEOROLOGY AND CONTROL  
OF THE NATURAL ENVIRONMENT  
SOVIET-US COOPERATION COMMITTEE  
IN THE FIELD OF ENVIRONMENTAL PROTECTION**

# **PROBLEMS OF AQUATIC TOXICOLOGY, BIOLOGICAL ASSAYS AND MANAGEMENT OF WATER QUALITY**

**PROCEEDINGS  
OF THE FOURTH USSR—USA  
SYMPOSIUM**

**July 30—August 1, 1984,  
Borok, USSR**

**LENINGRAD  
PUBLISHING HOUSE „NAUKA”  
LENINGRAD BRANCH**

**1986**

# **ПРОБЛЕМЫ ВОДНОЙ ТОКСИКОЛОГИИ, БИОТЕСТИРОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ВОДЫ**

**МАТЕРИАЛЫ**

**4-го СОВЕТСКО-АМЕРИКАНСКОГО  
СИМПОЗИУМА**

**30 июля—1 августа 1984 г .**

**Борок, СССР**



**ЛЕНИНГРАД**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“**

**ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**

**1986**

В сборник вошли доклады, содержащие результаты исследований советских и американских специалистов по действию токсических веществ на физиологические и биохимические процессы, на поведение водных животных, а также по влиянию низких pH на рыб, продукции аммиака у них и его токсичности. Рассмотрены вопросы биотестирования, моделирования и формирования качества воды, достижения и перспективы контроля за загрязнением водной среды.

The book consists of reports on results of investigations carried out by Soviet and American researchers in the field of toxicant effects on physiological, biochemical processes and behavior in aquatic animals as well as low pH influence and ammonia toxicity and production in fishes. Problems of biological assays, modelling and formation of water quality, achievements and perspectives of control of aquatic environmental pollution are also discussed.

Редакционная коллегия: Н.В. Буторин (главный редактор), Б.А. Флеров (ответственный редактор), А.В. Монаков, В.А. Непомнящих

Editorial Board: N.V. Butorin (Editor-in-Chief), B.A. Flerov (Managing Editor), A.V. Monakov, V.A. Nepomnyashchikh.

Рецензенты: С.А. Патин, В.Н. Яковлев

Г. 2001050100-640 Без объявления © Институт биологии  
042(02)-86 внутренних вод АН СССР,  
1986 г.

46 776



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема загрязнения водоемов и управления качеством воды в силу своей актуальности приобрела интернациональную значимость. Объединение усилий ученых разных стран способствует ее успешному решению. В рамках советско-американского соглашения в области охраны окружающей среды предусмотрено как выполнение совместных исследований, так и проведение симпозиумов, на которых специалисты имеют возможность обсудить результаты и наметить перспективы дальнейшей работы.

Очередной советско-американский симпозиум по вопросам водной токсикологии состоялся в СССР на базе Института биологии внутренних вод АН СССР в Боре и проходил с 30 июля по 1 августа 1984 г. В докладах, представленных на симпозиуме, отражены достижения водной токсикологии на современном этапе ее развития, рассматриваются процессы формирования качества воды в природных водах, вопросы использования показателей функционального состояния биоты в биоиндикации поверхностных вод, подходы к биотестированию промышленных сточных вод и принципы оптимизации программ развития водоохраны в системе управления качеством воды с учетом точечных и неточечных источников загрязнения.

Существенный интерес представляют результаты изучения влияния на гидробионтов стоков сложного состава, устойчивости водных животных к фосфорорганическим пестицидам, возможностей дальнего переноса токсических органических веществ. Перенос загрязняющих веществ через атмосферу в ряде случаев вызывает существенные негативные экологические последствия, и изучение этого процесса имеет важное значение. В свете этой проблемы в рамках советско-американского сотрудничества особое внимание уделяется изучению токсичности аммиака для рыб, а также функциональным основам действия низких значений рН на водных животных.

Симпозиум, проходивший в обстановке взаимопонимания, показал, что обоюдная заинтересованность СССР и США в изучении проблемы охраны вод водоемов от загрязнения успешно способствует решению задач в этой области, стоящих перед учеными обеих стран.

Н. В. Б у т о р и н

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ pH НА РЫБ И БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

Ранее было установлено, что поглощение  $O_2$  рыбами уменьшается со снижением pH воды [45]. Токсический эффект объяснялся коагуляцией жаберной слизи и самих мембран жаберного эпителия и «аноксией пленки коагулята» [18].

В последующих работах роль асфиксии при кислотном отравлении в качестве первоначальной причины гибели рыб была отвергнута [2, 16]. Позднее было установлено, что слизь, выделяемая жабрами при кислотном воздействии, лишь частично ограничивает проницаемость жабр рыб для кислорода. В результате асфиксия развивается очень медленно и не является причиной гибели при низких pH [43].

Закисление среды (при pH 4.5) у карпа сказывается в уменьшении потребления кислорода, которое восстанавливается в течение 24 ч. После предварительной акклимации рыб к гипоксии закисление воды не вызывало уменьшения потребления кислорода. Результаты этих экспериментов указывают на общность адаптационных механизмов, реагирующих на закисление среды и гипоксию [2, 22]. Адаптация дыхательных систем к снижению pH осуществляется главным образом за счет увеличения кислородной емкости крови благодаря повышению содержания гемоглобина, увеличению гематокрита и количества эритроцитов [44].

В настоящее время можно считать установленным, что в основе токсического действия низких pH среды лежит нарушение деятельности систем ионной и осмотической регуляции, локализованных в жаберном эпителии водных животных [8, 9, 27, 31-33, 40]. В то же время предполагается, что возможным местом локализации систем переноса ионов против градиента концентраций у рыб являются специализированные хлоридные клетки, обеспечивающие поддержание определенного уровня  $Na^+$  в крови [24]. Главным в ионной регуляции у пресноводных животных является активный транспорт  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  и  $Cl^-$  через жабры из воды во внутреннюю среду, а также удаление из организма таких метаболитов, как  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $HSO_3^-$  [17, 23, 26, 27, 34]. Исследования, проведенные в последнее время, позволили дополнить сведения о механизме регулирования кислотно-щелочного равновесия у рыб и ракообразных. Выявлено, что существенное значение в поддержании pH крови принадлежит обменам между  $Na^+$  и  $H^+$ ,  $Na^+$  и  $NH_4^+$ ,  $HSO_3^-$  и  $Cl^-$  в жабрах пресноводных рыб [14-16, 37, 38]. Взаимосвязь между поглощением

ем ионов через жабры и кислотно-щелочной регуляцией подробно исследована М. С. Хасвеллом с соавторами [21, 35]. Важную роль для приспособления к обитанию в пресной воде играет достаточно низкая проницаемость эпителия жабр для воды и солей [8, 9, 32, 33]. Внешние факторы, которые способствуют увеличению проницаемости жабр, должны вызывать избыточную утечку электролитов из организма и способствовать проникновению во внутреннюю среду нежелательных веществ.

Другой характеристикой, имеющей большое значение в процессах ионной регуляции у пресноводных животных, служит сродство ионо-абсорбирующих систем к концентрации субстрата ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) в наружной среде, которое обычно обозначается константой полунасыщения [1, 20, 39, 41, 42]. У типично пресноводных видов поглощение  $\text{Na}^+$  начинается с его концентрации около 0.5 мг/л, а насыщение наступает при 5–10 мг/л. Для  $\text{K}^+$  эти величины значительно ниже. Кинетика поглощения  $\text{Ca}^{++}$  близка к таковой для ионов  $\text{Na}$ . Поглощение  $\text{Ca}^{++}$  начинается при содержании его 0.4–0.5 мг/л, максимальная скорость этого процесса достигается при 10–40 мг/л. Скорость поглощения  $\text{K}^+$  из воды в 5–10 раз ниже, чем  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$  [6, 7].

В ряде работ установлено, что при снижении pH среды значительно увеличивается утечка ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$  у рыб, ракообразных и моллюсков [4, 5, 9, 32, 33]. Закисление среды вызывает у рыб многократное возрастание общей потери  $\text{Na}^+$  (рис. 1, А) и нарушает обмен  $\text{Ca}^{++}$ . Сходное явление наблюдается у ракообразных и моллюсков (рис. 1, Б). Пороговые величины pH, при которых нарушается проницаемость жабр для ионов, различны у разных видов животных. У окуня (*Perca fluviatilis* L.), одного из кислотоустойчивых и наиболее часто встречаемых видов рыб, в водоемах с повышенной концентрацией водородных ионов критические значения pH значительно ниже, чем у других видов рыб. Исследование окуней, обитающих в слабощелочной воде (Рыбинское водохранилище, pH 7.6–8.0) и населяющих кислые озера (оз. Мотыкино, оз. Дубровское в Волгоградской обл., pH 3.5–4.2), показало, что проницаемость жаберного эпителия у озерных рыб для  $\text{Na}^+$  в 2 раза ниже, чем у водохранилищных (речных).

Эти различия становятся незначительными после акклимации окуней из щелочной среды в течение 6 сут к воде с pH 3.35 (табл. 1). Пороговые значения pH внешней среды, вызывающие резкое увеличение проницаемости жабр для ионов, а также устойчивость к закислению достоверно не различаются у окуней озерной и водохранилищной групп. Эти данные свидетельствуют, на наш взгляд, о феноти-

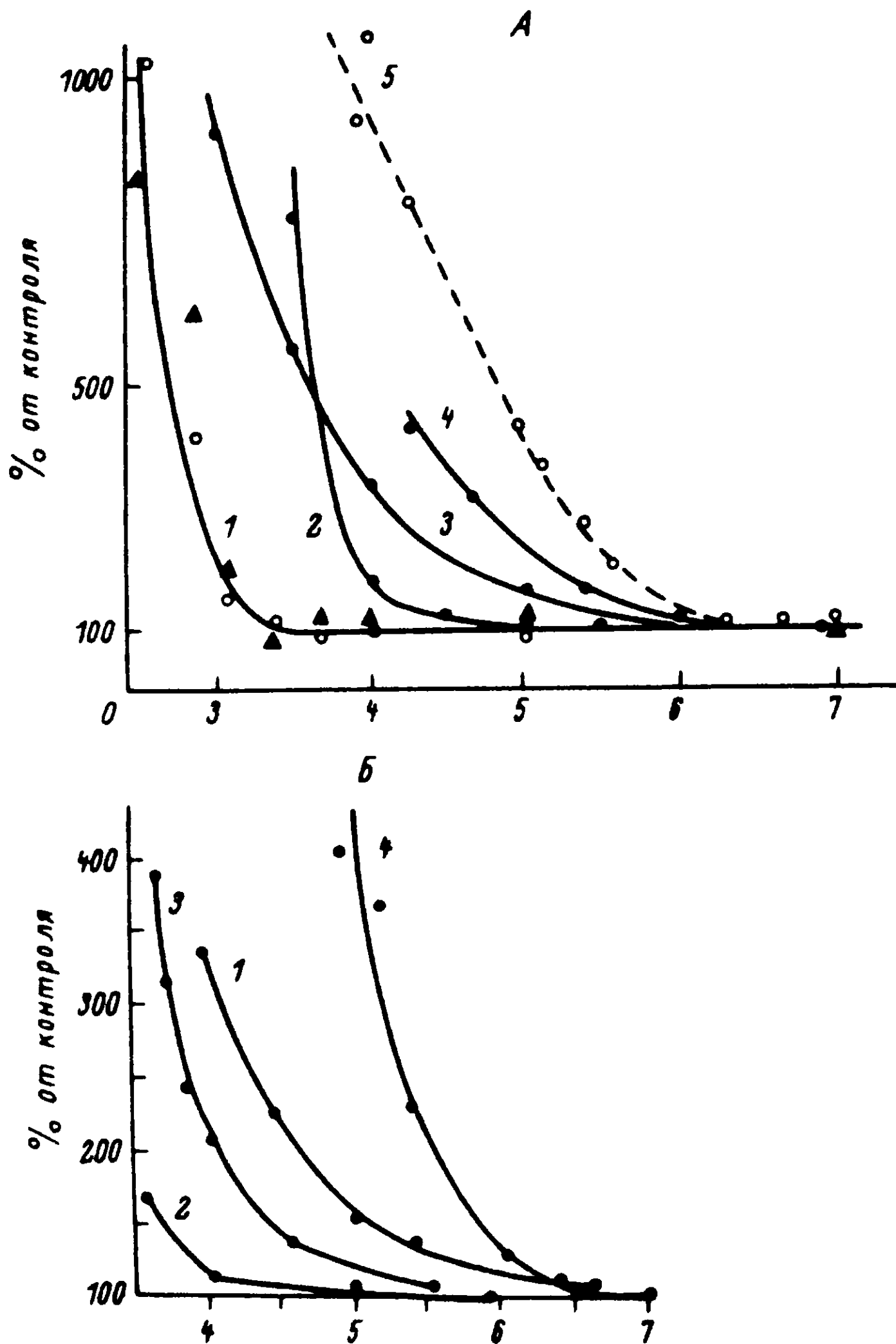


Рис.1. Влияние низких pH на скорость общей потери  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$  у рыб (А) и беспозвоночных (Б).

А: 1 - для окуня; 2 - для карася; 3 - для плотвы; 4 - для сеголеток семги; 5 -  $\text{Ca}^{++}$ , сеголетки семги. Б: 1 - для бокоплава; 2 - для речного рака; 3 - для моллюска прудовика; 4 - для жабронога. По оси ординат - общая потеря  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$ ; по оси абсцисс - pH воды.

Т а б л и ц а 1

Потери  $\text{Na}^+$  при акклимации окуня из озерной и водохранилищной групп к pH 3.35

Длительность акклимации, сут	Потери $\text{Na}^+$ , ммоль/(г.ч)	
	озерная группа	водохранилищная группа
0	$0.25 \pm 0.14$	$0.48 \pm 0.12$
3	$0.22 \pm 0.08$	$0.25 \pm 0.13$
6	$0.19 \pm 0.09$	$0.24 \pm 0.11$

пическом характере различий у рыб из разных водоемов.

Как выявили полевые и лабораторные исследования, следствием увеличения проницаемости жабр для ионов является уменьшение концентрации  $\text{Na}^+$  в плазме крови и ее закисление [25, 27, 32]. Литературные данные свидетельствуют о том, что главной причиной быстрой гибели рыб и ракообразных при низких pH в пресной воде является снижение содержания  $\text{Na}^+$  в крови и гемолимфе ракообразных [2, 3, 7, 8]. Данные по изменению концентрации  $\text{Na}^+$  и pH во внутренней среде представлены на рис.2 и в табл.2.

Исследование выживаемости показало, что бокоплав (*Gammarus lacustris*) в разбавленной морской воде переносят более значительное закисление среды (pH 4.1–4.2), чем в пресной воде (pH 5.0–5.1). Гибель рачков в разбавленных морской и пресной водах происходит при различных pH гемолимфы и разной концентрации в ней ионов.

У гаммаракантусов, адаптированных к морской воде, транспорт  $\text{Na}^+$  через жаберы находится в инактивированном состоянии. Содержание ионов в гемолимфе обусловлено содержанием их в наружной среде, полостная жидкость изотонична внешней среде. В пресной воде гемолимфа гипертонична по отношению к наружной среде.

В разбавленной морской воде эти животные погибают при pH гемолимфы 6.3–6.4, в пресной – при более высоких значениях. Содержание ионов в гемолимфе у рачков из пресной воды при закислении среды уменьшается и перед гибелью достигает таких же критических значений, как и при обессоливании в дистиллированной воде. Токсический эффект низких pH резко усиливается при концентрации  $\text{Na}^+$  в воде менее 0.6–0.7 ммоль/л. Гаммаракантусы, адаптированные к

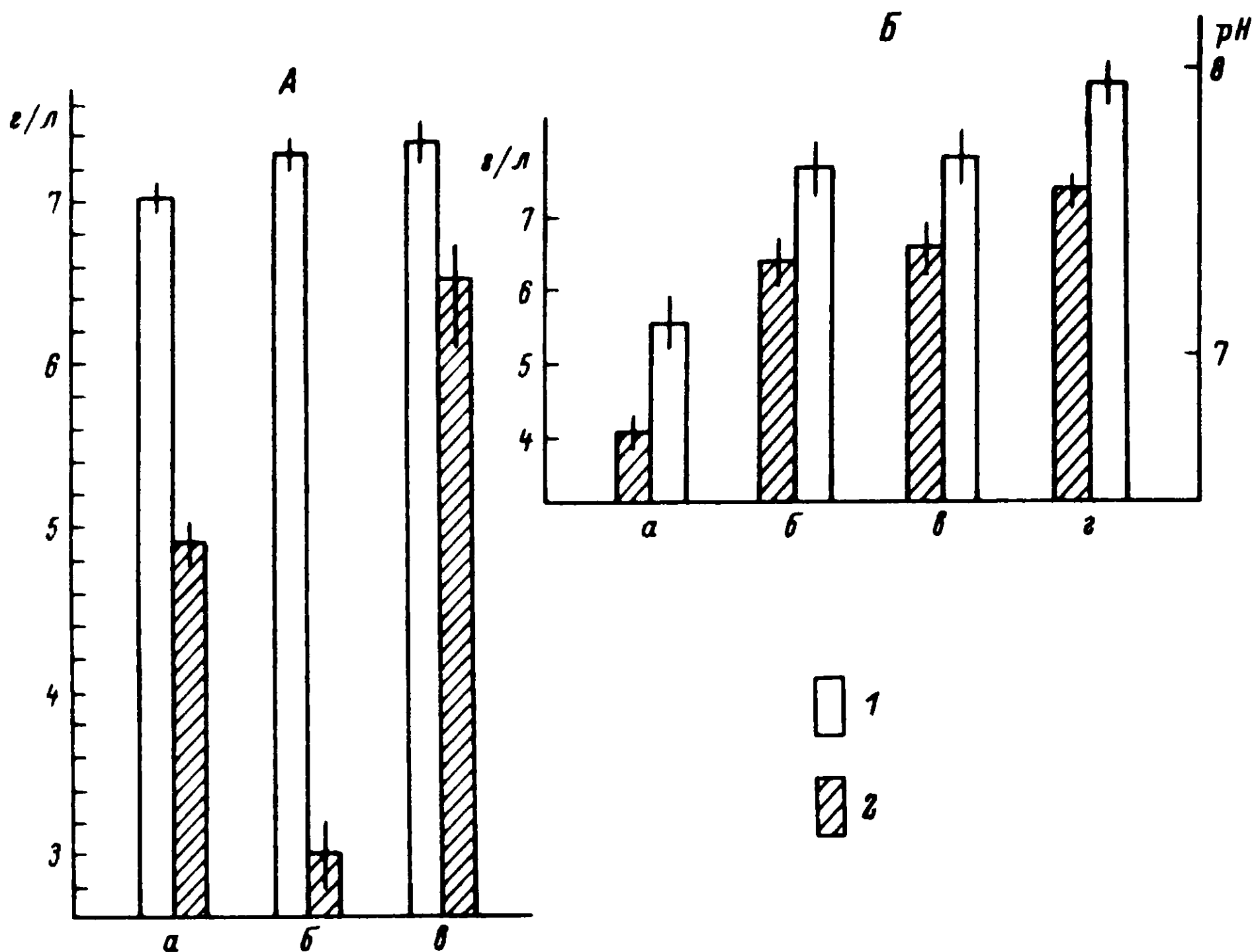


Рис.2. Зависимость pH(1) и концентрации  $\text{Na}^+$  (2) в крови плоты (А) и карася (Б) (после 6-часового пребывания в средах с разным ионным составом) от различных условий внешней среды (по: [7, 8]).

По оси ординат – концентрации  $\text{NaCl}$  в крови (слева) и показатели pH (справа). По оси абсцисс: А. а – дистиллированная вода, pH 3.7; б – то же, pH 5.6–6.5; в – пресная вода, pH 7.5. Б. а – дистиллированная вода, pH 3.8; б – речная вода, pH 3.8; в – дистиллированная вода + 70 мг/л  $\text{Ca}^{++}$ , pH 3.8; г – речная вода, pH 7.4.

воде с содержанием 0.4 ммоль/л  $\text{NaCl}$ , погибали при pH 5.5–5.7. Это связано, вероятно, с уменьшением поглощения  $\text{Na}^+$  из воды, содержащей этого иона менее 0.6 ммоль/л, а также снижением концентрации  $\text{Na}^+$  и осмотического давления в гемолимфе вследствие недостаточного сродства  $\text{Na}^+$ -транспортирующей системы в этом диа-

Т а б л и ц а 2

Концентрация электролитов и рН гемолимфы перед гибелью гаммаракантусов (*Gammaracanthus lacustris*) в кислой среде и дистиллированной воде

рН среды	Среда акклимации	Концентрация электролитов и $\text{Na}^+$ в гемолимфе, ммоль (в пересчете на $\text{NaCl}$ )		рН гемолимфы	Количество животных в опыте
		электролиты	натрий		
3.1	Разбавленная морская вода (12 %)	$310 \pm 15$	$255 \pm 5$	$5.35 \pm 0.1$	5
3.5	Пресная вода	$105 \pm 10$	$100 \pm 10$	$6.6 \pm 0.2$	4
3.5	Разбавленная морская вода (12 %)	$305 \pm 15$	$255 \pm 10$	$6.4 \pm 0.1$	5
4.5	Пресная вода	$105 \pm 15$	$90 \pm 15$	$6.95 \pm 0.15$	6
7.0	Дистиллированная вода	—	$90 \pm 5$	$7.6 \pm 0.1$	6

пазоне концентраций. У ракообразных, как и у рыб, кислотоустойчивые виды, встречающиеся в кислых водоемах, в эксперименте не обнаруживают избыточной утечки солей в широком диапазоне изменений концентраций водородных ионов. По нашим данным, пороговые значения рН, увеличивающие выход  $\text{Na}^+$  у водяного ослика (*Asellus aquaticus*), составляют 3.1–3.2, у бокоплава (*Samptagus lacustris*) – 5.5–5.6, что согласуется с полевыми исследованиями [30].

Таким образом, возможность того или иного вида пресноводных рыб и ракообразных обитать в кислых водоемах во многом обусловлена способностью покровных тканей, и в первую очередь эпителия жабер, переносить низкие рН внешней среды без изменения проницаемости этих тканей для одновалентных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ .

Общая проницаемость ткани для вещества определяется ее клеточной (мембранной) и межклеточной составляющими. Соотношение

величин скоростей при избыточной утечке ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  через жаберы рыб в кислой среде находится в соответствии с концентрацией этих ионов в крови и их подвижностью [4]. Это свидетельствует об усилении в кислой среде межклеточной проницаемости. Электронно-микроскопическое исследование реакции эпителия жабер рыб на закисление среды показало, что увеличение пассивного выхода  $\text{Na}^+$  при действии низких pH объясняется нарушением межклеточных взаимодействий в жаберном эпителии. Так, у карася при помещении в воду с pH 3.6 отмечается нарушение целостности наружных клеточных мембран и лизис их отдельных участков [7]. Происходит расширение межклеточных пространств в зоне простых соединений. В некоторых случаях наблюдается частичное нарушение плотных соединений, замыкающих апикальные участки клеток жаберного эпителия.

На основании данных об избыточной утечке  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  в кислой среде, а также о способности  $\text{Ca}^{++}$  привести к норме эти потери было высказано предположение, что в основе защитного действия  $\text{Ca}^{++}$  для рыб при низких pH лежит свойство  $\text{Ca}^{++}$  цементировать межклеточные контакты при воздействиях, дезинтегрирующих жаберный эпителий [4]. При действии pH 3.8  $\text{Ca}^{++}$  нормализует у карася *Carassius auratus* L. не только обмен  $\text{Na}^+$ , но и способствует поддержанию кислотно-щелочного гомеостаза. При отсутствии  $\text{Ca}^{++}$  резко снижается уровень  $\text{Na}^+$  в крови, происходит ее закисление (рис. 2) и через 7–8 ч наступает гибель рыб. Способность  $\text{Ca}^{++}$  стабилизировать в кислой среде как натриевый, так и кислотно-щелочной гомеостаз свидетельствует о том, что  $\text{Ca}^{++}$  ограничивает проницаемость жабр не только для  $\text{Na}^+$  но и для  $\text{H}^+$ .

В ряде работ установлено, что  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$  влияют на проницаемость жаберного эпителия для  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  у пресноводных и эвригалинных рыб [19, 28, 36]. В наших экспериментах изучалось влияние  $\text{Ca}^{++}$  на проницаемость жаберного эпителия карася (*Carassius auratus*) для  $\text{Na}^+$  в нейтральной (pH 6.8–7.0) и кислой (pH 3.8) средах.

Показано, что при нейтральной реакции среды увеличение концентрации  $\text{Ca}^{++}$  в воде снижает выход  $\text{Na}^+$  из организма. Увеличение содержания  $\text{Ca}^{++}$  выше 30 мг/л практически не влияет на утечку  $\text{Na}^+$  через жаберы, а уменьшение концентрации  $\text{Ca}^{++}$  ниже 10 мг/л вызывает резкое повышение проницаемости жабр у карася. Снижение pH с 6.8 до 3.8 в дистиллированной воде многократно увеличивает скорость выхода  $\text{Na}^+$  у рыб (рис. 3, А). Эти данные показывают, что увеличение концентрации  $\text{Ca}^{++}$  в воде оказывает на жаберный эпителий влияние, противоположное снижению pH среды.



Основные изменения в проницаемости жабр для  $\text{Na}^+$  наблюдаются в течение первых 15 мин после добавления  $\text{Ca}^{++}$  как к кислой (pH 3.8), так и к нейтральной (pH 6.8) средам (рис.3, Б). Однако в подкисленной дистиллированной воде при добавлении  $\text{Ca}^{++}$  выход  $\text{Na}^+$  уменьшается более чем в 5 раз по сравнению с таковым в нейтральной среде. Динамика процесса увеличения проницаемости у карасей, помещенных в дистиллированную воду с pH 3.8, обратно пропорциональна ее изменению при действии  $\text{Ca}^{++}$ . Наиболее значительное увеличение проницаемости отмечается в течение первых минут пребывания рыб в кислой среде (рис.3, Б).

Исследование общей потери  $\text{Na}^+$  у рыб при изменении ионного состава воды позволило установить, что снижение выхода  $\text{Na}^+$  при понижении pH воды не является специфичной реакцией. Снижение общей потери  $\text{Na}^+$  наблюдается у окуня (*Perca fluviatilis*) и у молоди семги (*Salmo salar*) при длительном выдерживании их в дистиллированной воде и растворе  $\text{CaCl}_2$  (рис.4). Анализ полученных результатов позволяет заключить, что недостаточное поступление  $\text{Na}^+$  в организм независимо от причин приводит к уменьшению потери  $\text{Na}^+$  и, вероятно, к снижению проницаемости эпителия жабр. По-видимому,  $\text{Ca}^{++}$  не имеет принципиального значения для регуляции проницаемости жабр для  $\text{Na}^+$  в природных условиях при оптимальных значениях pH у пресноводных рыб, способных существовать в водоемах с низкой минерализацией.

В отличие от феномена увеличения проницаемости жабр, который отчетливо проявляется лишь при летальных или близких к летальным значениям pH, угнетение транспорта  $\text{Na}^+$  через жабры у пресноводных рыб наблюдается уже в толерантном диапазоне величин pH [27, 29, 32, 33]. Степень ингибирования поглощения  $\text{Na}^+$  у рыб зависит от величины pH внешней среды (рис.5). Однако полученные в краткосрочных экспериментах данные отражают лишь первоначальный этап реагирования  $\text{Na}^+$ - и  $\text{Cl}^-$ -транспортирующих систем пресноводных рыб на закисление среды. В работе [11] по изучению акклимации рыб к снижению pH среды показано, что в ходе ее в зависимости от силы воздействия и вида рыб происходит частичное или полное восстановление функции поглощения  $\text{Na}^+$ . В последующих работах [4, 12, 31] способность  $\text{Na}^+$ -транспортирующей системы рыб адаптироваться к закислению среды была подтверждена. Например, при акклимации карасей к pH 5.5 скорость поглощения  $\text{Na}^+$  уже через 3-6 ч была значительно меньше, чем у контрольных рыб (52-40 %). Через 12 ч после начала эксперимента сорбция  $\text{Na}^+$  увеличивалась и через 24 ч и 48 ч составляла соответственно 70 % и 78 % от первоначального уровня (рис.6). Снижение pH до 4.5 пос-

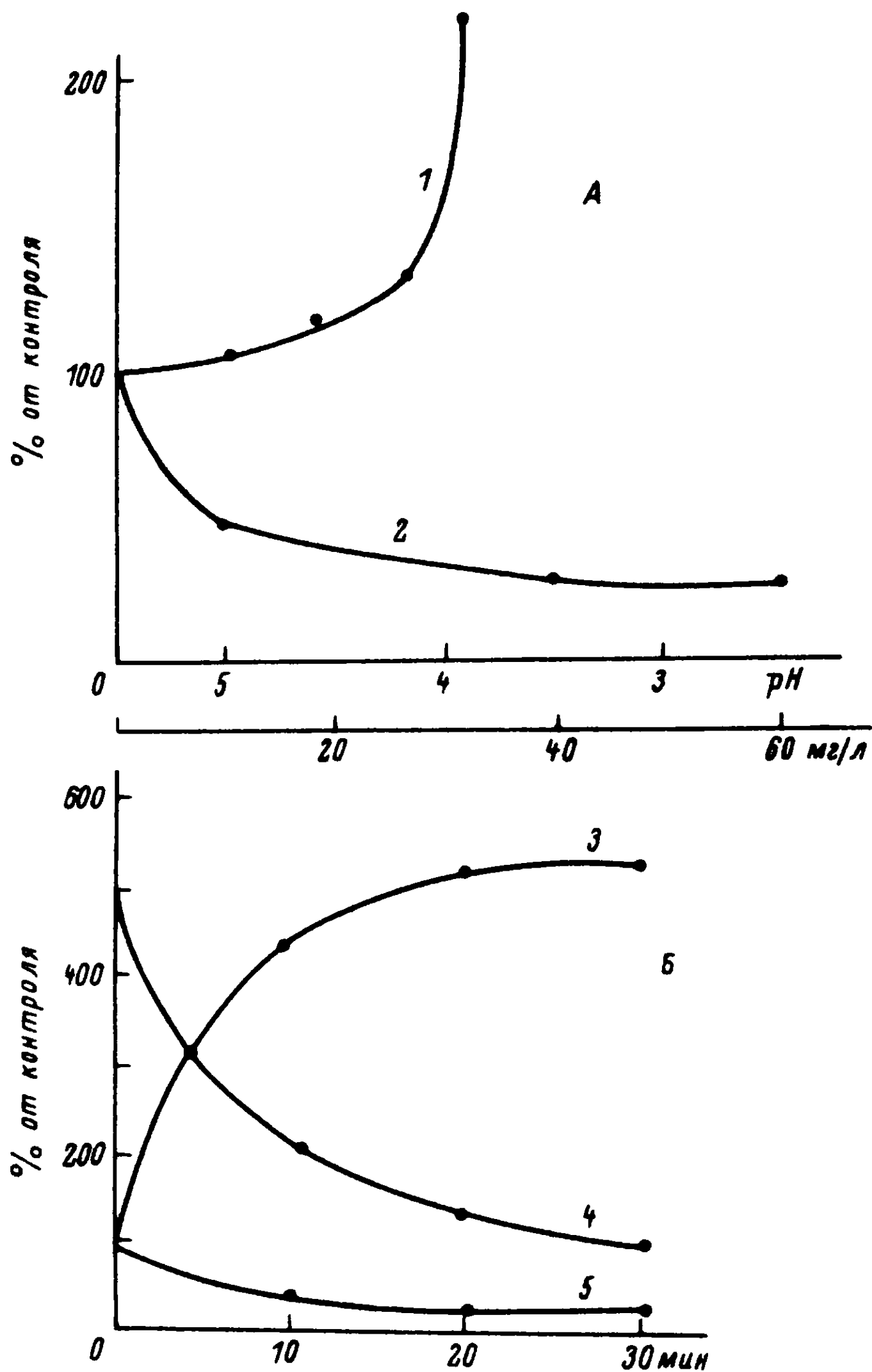


Рис.3. Влияние концентраций  $Ca^{++}$  и  $H^+$  во внешней среде на проницаемость жабр карася для  $Na^+$  (по: [7]).

А – проницаемость жабр в зависимости от концентрации  $Ca^{++}$  и  $H^+$  в среде; Б – изменение проницаемости жабр под воздействием  $Ca^{++}$ .  
 1 – проницаемость при изменении pH среды; 2 – проницаемость при изменении содержания  $Ca^{++}$  в среде, pH 6.8–7.0; 3 – действие pH 3.8 на проницаемость в дистиллированной воде; 4 – влияние  $Ca^{++}$  (70 мг/л) на проницаемость, pH 3.8; 5 – влияние  $Ca^{++}$  (70 мг/л) на проницаемость, pH 6.85. По оси ординат – проницаемость для  $Na^+$ ; по оси абсцисс – pH, концентрация  $Ca^{++}$ , время.

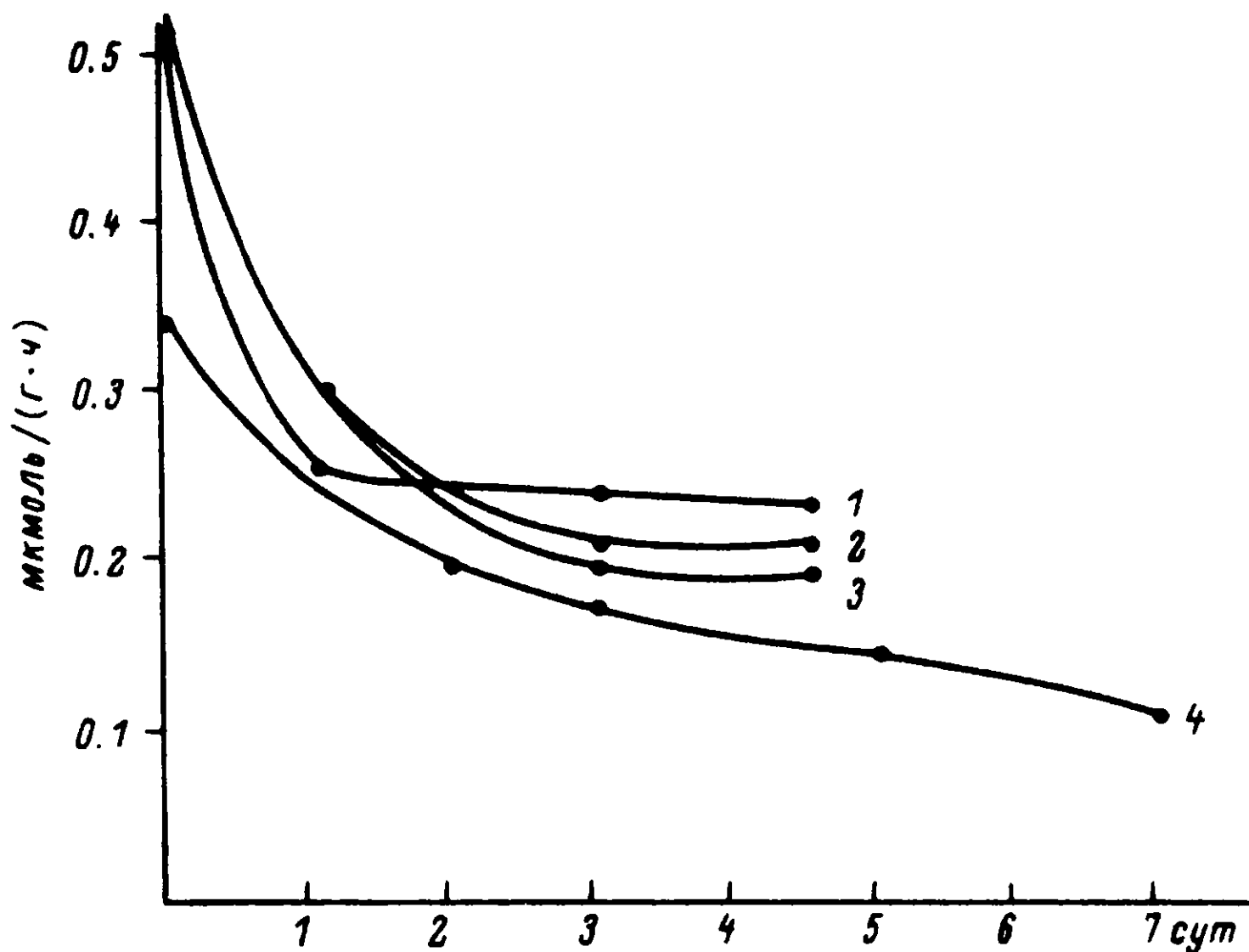


Рис.4. Влияние обессоливания и низких pH на потерю  $\text{Na}^+$  у окуня и сеголетков семги.

1 — для окуня, речная вода, pH 4.0; 2 — для окуня, дистиллированная вода; 3 — для окуня, дистиллированная вода +  $\text{Ca}^{++}$ ; 4 — для семги, дистиллированная вода. По оси ординат — скорость общей потери  $\text{Na}^+$ ; по оси абсцисс — время акклимации.

ле 48-часовой акклимации карася к pH 5.5 вновь вызвало уменьшение транспорта  $\text{Na}^+$ . Поглощение  $\text{Na}^+$  через 7 сут акклимации составляло лишь 50 % от величины сорбции  $\text{Na}^+$  у контрольных рыб [12].

Вероятно, причиной угнетения транспорта  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в жабрах рыб при изменении pH внешней среды может служить снижение активности различных ферментов. В первую очередь это касается  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Mg}^{++}$ -активируемых АТФаз и сукцинатдегидрогеназы (СДГ) — ферментов, непосредственно участвующих в мембранном переносе ионов. В настоящее время предполагают, что активный транспорт  $\text{Na}^+$  через клеточные мембраны обеспечивается функционированием  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -АТФаз, что хорошо объясняется наличием ионных градиентов между внутриклеточной и внеклеточной средами. Однако в поддержании ионной асимметрии между клетками жаберного эпителия в пресной воде, чрезвычайно бедной ионами,  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -АТФазы составляют незначительную часть общей АТФазной активности ткани жабр [13]. Основная роль (более 90 % от общей АТФазной активности) принад-

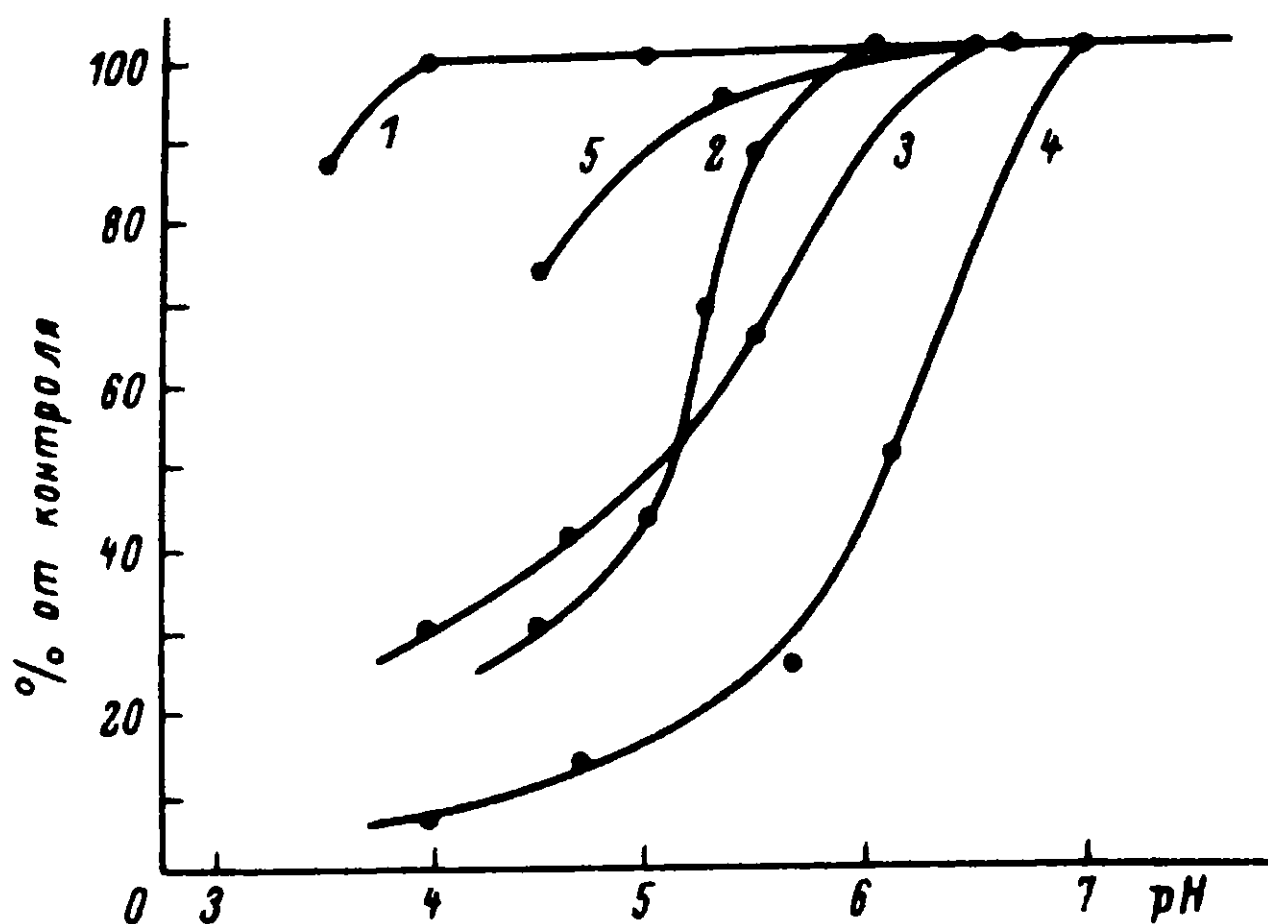


Рис.5. Поглощение  $\text{Na}^+$  у рыб в зависимости от pH внешней среды (по: [4]).

1 – для окуня; 2 – для колюшки трехиглой; 3 – для карася; 4 – для тиляпий; 5 – для сеголеток семги. По оси ординат – поглощение  $\text{Na}^+$ .

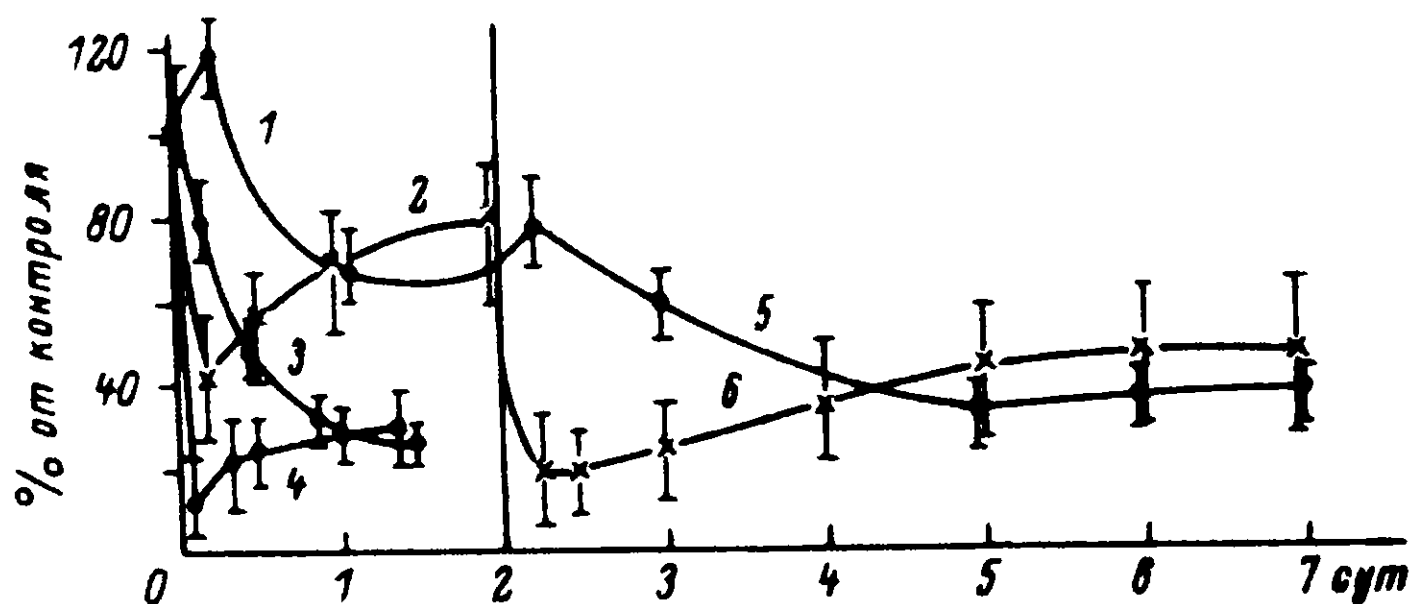


Рис.6. Влияние низких значений pH на обмен  $\text{Na}^+$  у карася (по: [12]) и колюшки (по: [10]).

1-2 – скорость общей потери и поглощение  $\text{Na}^+$  у карася, pH 5.5; 3-4 – скорость потери и поглощение  $\text{Na}^+$  у колюшки, pH 5; 5-6 – скорость общей потери и поглощение  $\text{Na}^+$  у карася, pH 4.5. По оси ординат – активность обмена  $\text{Na}^+$ ; по оси абсцисс – время.

лежит строфантин-нечувствительной АТФазе. Оптимум pH для  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -АТФаз и строфантин-нечувствительной АТФазы находится в пределах 7.5–8.5 и не изменяется при акклимации рыб к закислению среды. Активность  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -АТФаз остается постоянной в течение 10 сут акклимации карпа к pH 5.5. Строфантин-нечувствительная составляющая общей АТФазной активности увеличивается в процессе акклимации к низкому pH. Достоверные отличия отмечены через сутки после начала опыта (рис.7). Эти результаты дают основание считать, что у преоноводных рыб важная роль в ионной регуляции принадлежит строфантин (оубаин)-нечувствительной АТФазе.

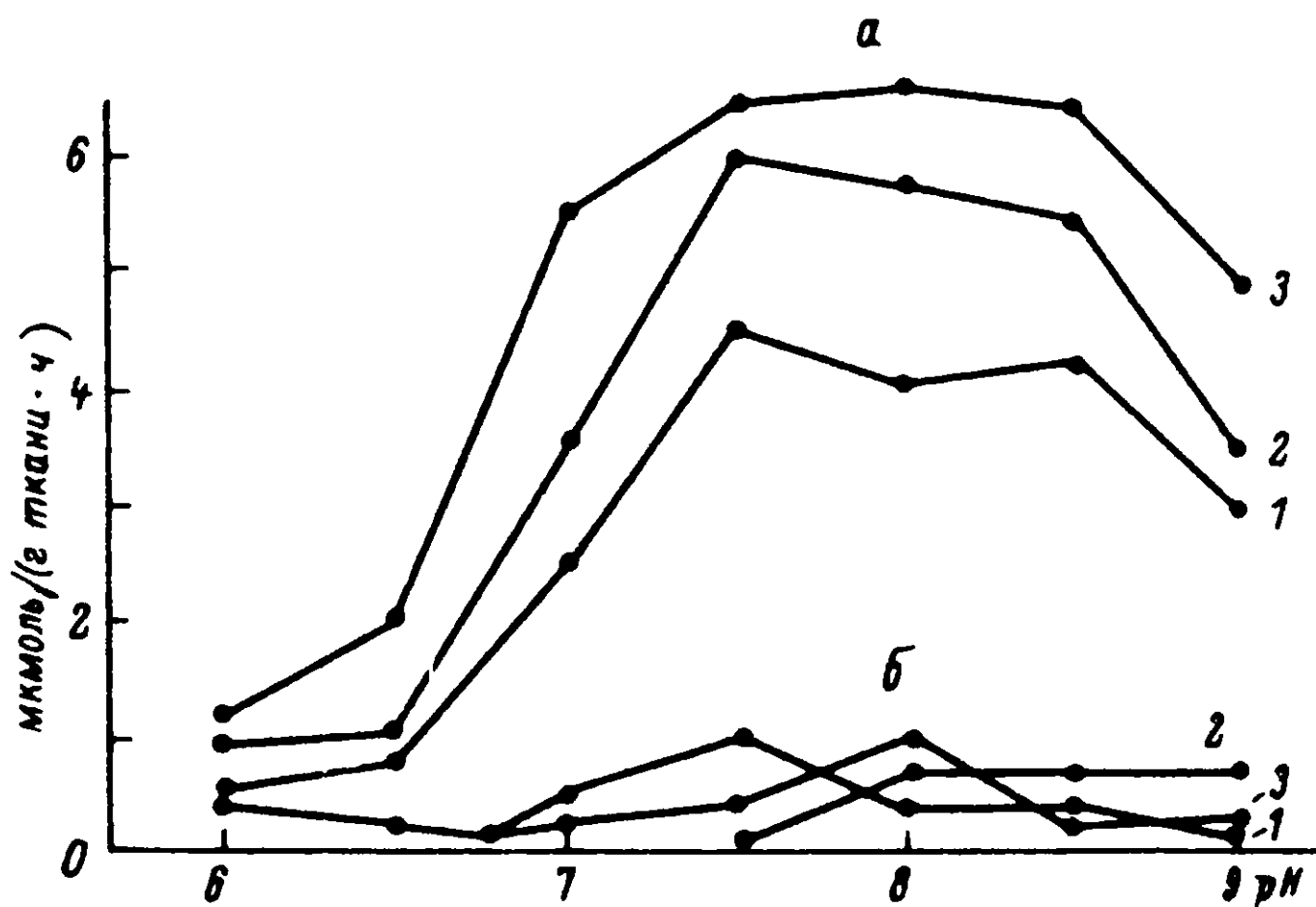


Рис.7. АТФазная активность в жабрах карася при акклимации к pH 5.5 (по: [13]).

а – строфантин-нечувствительная составляющая АТФазной активности; б –  $\text{Na}^+$ - $\text{K}^+$ -АТФазная активность. 1 – контроль; 2 – 7 сут; 3 – 10 сут. По оси ординат – АТФазная активность; по оси абсцисс – pH инкубированной среды.

Полученные результаты показывают, что у рыб при акклимации к низкому pH осуществляются одновременно два адаптивных процесса. С одной стороны, уменьшается выход  $\text{Na}^+$  из организма, с другой, после первоначального значительного угнетения поглощения  $\text{Na}^+$  начинается частичное восстановление скорости сорбции этого иона, что позволяет поддерживать баланс  $\text{Na}^+$  между наружной и внутренней средой.

У речного рака (*Astacus leptodactylus*, обмен  $\text{Na}^+$  в жабрах так же, как и у водяного ослика (*Asellus aquaticus*), малочувствителен к снижению pH в диапазоне 6–4. Однако закисление среды вызывает резкое увеличение потери  $\text{Ca}^{++}$ . У раков, помещенных в воду с pH 4.5, скорость общей потери  $\text{Ca}^{++}$  возрастает в 8–9 раз

по сравнению с контролем, а затем на протяжении 7 сут сохраняется неизменной. Пороговое значение рН, при котором поглощение  $\text{Ca}^{++}$  не компенсирует его потери, составляет 4.6–4.7 (рис.8, А). При нейтральных значениях рН сорбция  $\text{Ca}^{++}$  у раков в 7–8 раз превышает его потери [5]. Это создает условия для накопления и депонирования в организме  $\text{Ca}^{++}$ , необходимого для роста и линьки рачков. Очевидно, нарушение обмена  $\text{Ca}^{++}$  наряду с изменениями в регуляции  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  может быть основной причиной, ограничивающей заселение некоторыми ракообразными закисленных водоемов. У моллюсков обнаружено ингибирование поглощения  $\text{Na}^{++}$  и  $\text{Ca}^{++}$  при закислении среды (рис.8, А, Б). Исследование обмена  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  показало, что у моллюсков происходит увеличение общей потери  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$ , начиная с рН ниже 6.5. Нарушение обмена  $\text{Ca}^{++}$ , на наш взгляд, имеет первостепенное значение для выживания моллюсков, поскольку интенсивность поглощения  $\text{Ca}^{++}$  у них существенно превышает его поглощение у рыб и ракообразных (рис.9).

Исследование электропроводности дистиллированной воды, оттитрованной  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до различных значений рН, после помещения в нее бокоплавов (*Cambaracanthus lacustris*) показало, что общее содержание электролитов в воде при рН ниже 4.3 резко уменьшается, несмотря на значительное поступление в воду ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из организма (рис.10). Результаты этого опыта свидетельствуют о значительно большем изменении проницаемости при низких рН среды жабр для ионов водорода, чем для солей. Аналогичные данные, показывающие, что при закислении среды проницаемость покровов у ракообразных для  $\text{H}^+$  намного выше, чем для других ионов, и поступление  $\text{H}^+$  превышает общий выход солей, были получены и у других видов ракообразных.

На основании многолетних собственных исследований и анализа литературных данных установлено, что гибель рыб и беспозвоночных при снижении рН в основном обусловлена нарушением процессов ионной регуляции. В кислой среде обмен  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$  между организмом и водой смещается в сторону избыточной утечки этих ионов во внешнюю среду, отмечается несбалансированное поступление  $\text{H}^+$  в организм.

Низкие остротоксические рН увеличивают проницаемость жаберного эпителия рыб для ионов. В этом случае скорость диффузии солей из организма возрастает в несколько раз. Концентрация электролитов в крови быстро снижается, происходит интенсивное поступление ионов водорода по градиенту концентрации во внутреннюю среду, параллельно с обессоливанием развивается ацидоз. При этих значениях рН отмечаются серьезные деструктивные изменения в жаберном

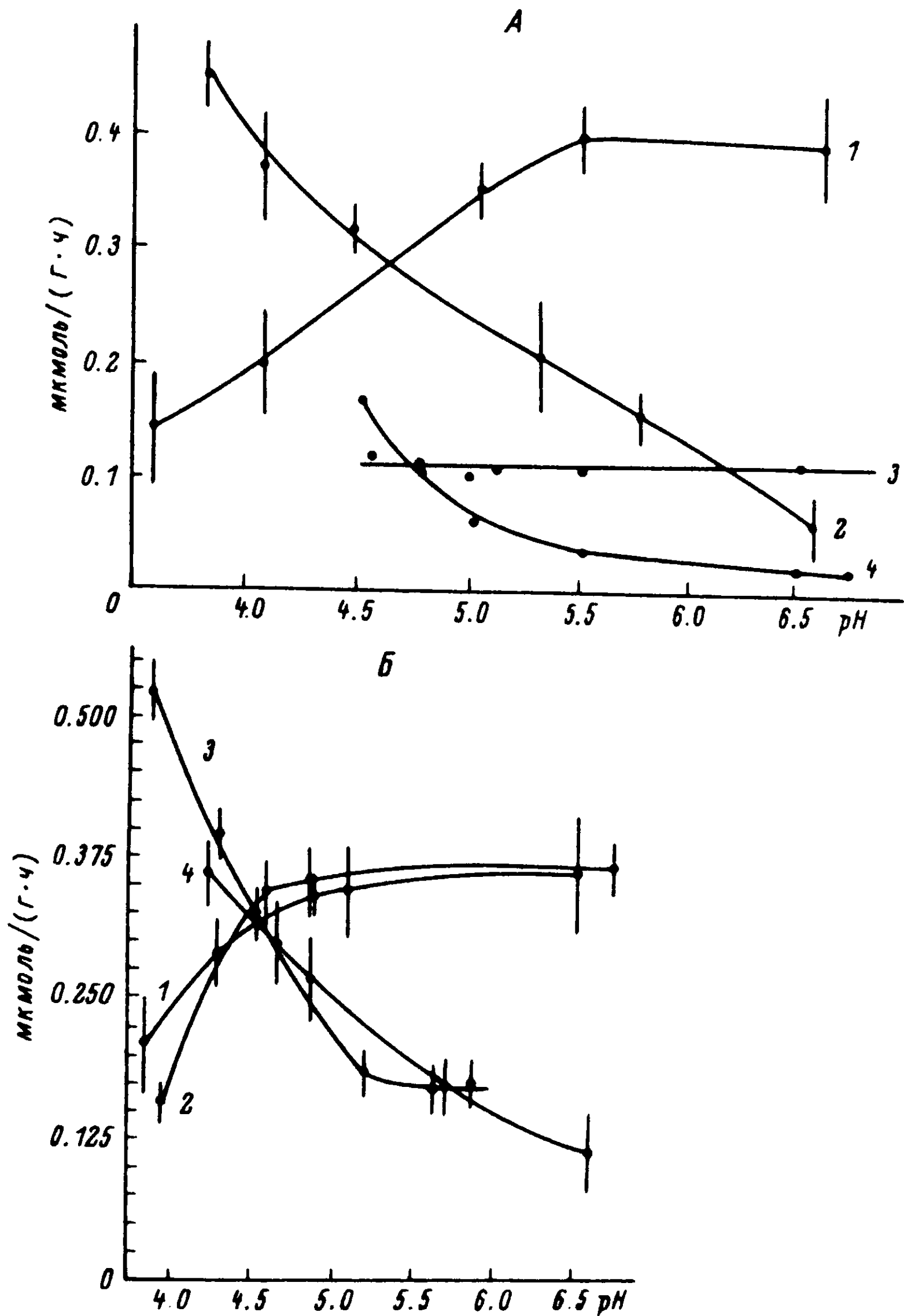


Рис.8. Поглощение и потери  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$  при различных значениях pH среды у беспозвоночных.

А. 1,2 – поглощение и потери  $\text{Ca}^{++}$  у моллюска (*Sphaerium vesiculosum*); 3,4 – поглощение и потери  $\text{Ca}^{++}$  у рака (*A. leptodactylus*).  
 Б. 1,3 – поглощение и потери  $\text{Ca}^{++}$  у моллюска (*Limnaea peregra*); 2,4 – поглощение и потери  $\text{Na}^+$ . По оси ординат – поглощение и потери  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$ ; по оси абсцисс – pH воды.

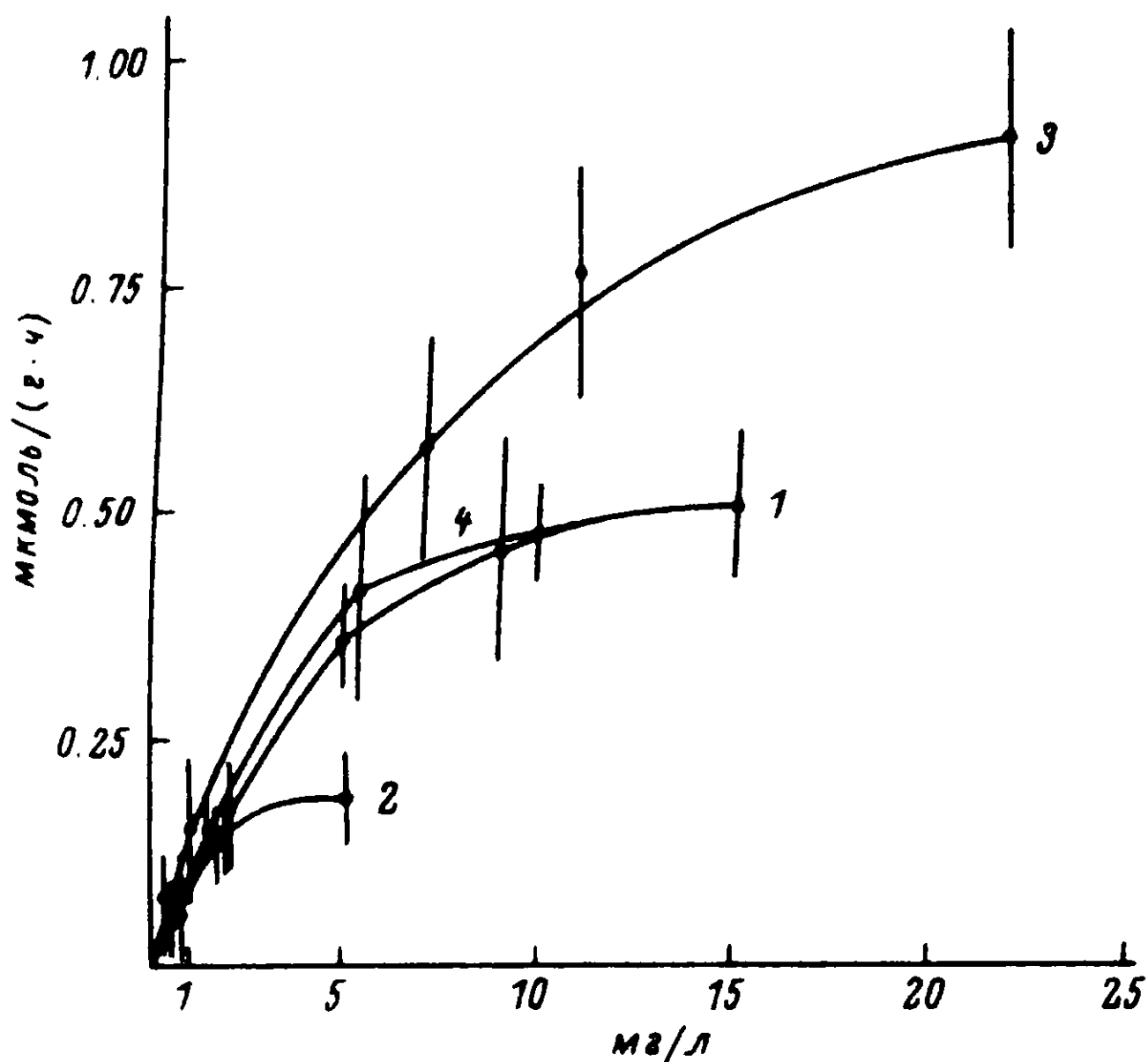


Рис.9. Поглощение  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  у пресноводных моллюсков *Limnaea peregra* и *Sphaerium vuceticum* в зависимости от концентрации этих ионов в воде.

1,2 - поглощение  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  у *Sphaerium vuceticum*; 3,4 - поглощение  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  у *Limnaea peregra*. По оси ординат - поглощение  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$ ; по оси абсцисс - концентрация ионов.

эпителии, которые наиболее интенсивно протекают в среде, содержащей  $\text{Ca}^{++}$  более 20-40 мг/л.

Характерной чертой одного из наиболее кислотоустойчивых видов рыб, окуня, является низкая чувствительность трансэпителиального транспорта  $\text{Na}^+$  и проницаемость жабр для ионов при снижении pH среды. В кислой среде  $\text{Ca}^{++}$  нормализует у рыб как натриевый, так и кислотно-щелочной гомеостаз благодаря способности этого катиона ограничивать проницаемость жабр для  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  путем «цементирования» межклеточных контактов и стабилизации наружных цитоплазматических мембран.

Значения pH, вызывающие существенные изменения в проницаемости жаберного эпителия для  $\text{Na}^+$ , коррелируют с низкими границами величин pH, при которых взрослые особи тех или иных видов рыб встречаются в природных условиях.

В толерантном диапазоне низких значений pH адаптация рыб обусловлена фазным изменением активности метаболических процес-



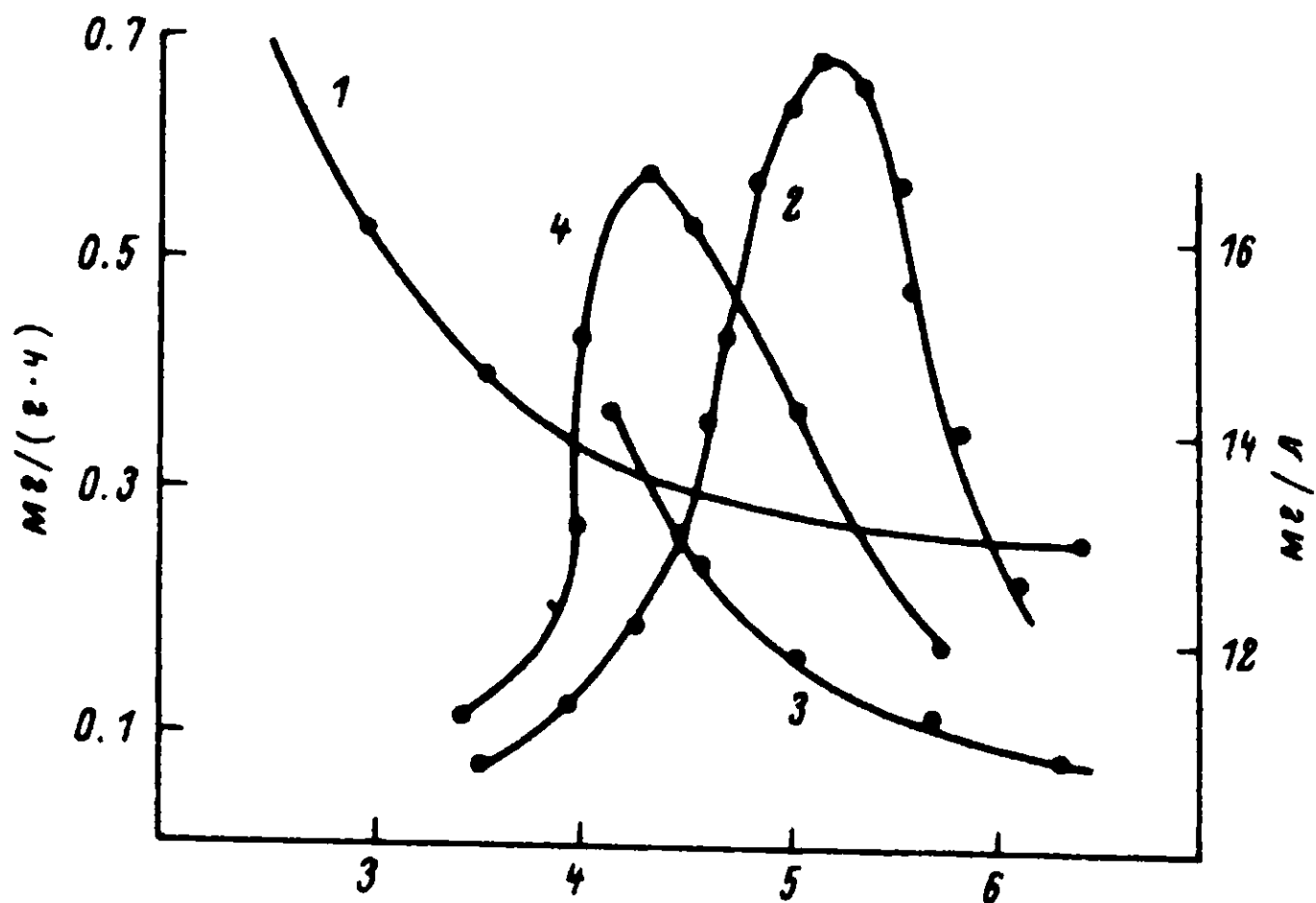


Рис.10. Зависимость скорости общей потери  $\text{Na}^+$  и концентрации электролитов в дистиллированной воде, оттитрованной  $\text{HCl}$ , от pH среды у бокоплавов.

1 – скорость общей потери  $\text{Na}^+$  (*Gammarus lacustris*); 2 – суммарная концентрация электролитов (*G.lacustris*); 3 – скорость общей потери  $\text{Na}^+$  (*Gammarus lacustris*); 4 – суммарная концентрация электролитов (*G.lacustris*). По оси ординат: слева – скорость потери  $\text{Na}^+$  в дистиллированной воде, справа – концентрация электролитов (в перерасчете на  $\text{NaCl}$ ); по оси абсцисс – pH наружной среды.

сов и перестройкой структурной организации эпителиальных клеток жабр. Снижение pH среды первоначально вызывает подавление поглощения  $\text{Na}^+$ , стимуляцию синтетической деятельности клеток и активности СДГ в жаберном эпителии. В дальнейшем развитие этих процессов замедляется, и в последующие сроки наблюдается частичное восстановление транспорта  $\text{Na}^+$ , снижение проницаемости жаберного эпителия стабилизируется, но, как правило, на более низком уровне обмена, чем в нейтральной и слабощелочной среде.

Большое значение в осмотической регуляции у пресноводных рыб, по-видимому, имеет строфантин-нечувствительная АТФаза. Активность  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -АТФазы составляет незначительную часть от общей АТФазной активности жабр. Роль  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -АТФаз в жабрах пресноводных рыб ограничена, вероятно, регуляцией внутриклеточных отношений  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

У ракообразных и моллюсков, а также и у рыб при ацидификации происходит нарушение процессов ионной регуляции. Наблюдается уве-

личение выхода  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{++}$  из организма, ингибирование сорбции  $\text{Na}^+$  из внешней среды. У некоторых видов ракообразных и моллюсков кальциевый обмен более чувствителен к снижению pH, чем натриевый. Это дает основание считать, что изменения в регуляции  $\text{Ca}^{++}$ , происходящие в кислой среде, могут ограничивать существование отдельных видов животных в водоемах со сниженными значениями pH среды.

## Л и т е р а т у р а

1. В и н о г р а д о в Г. А. Осмотическая регуляция некоторых ледниковых реликтовых ракообразных в связи с особенностями их экологии и происхождения // Соленостные адаптации водных организмов. Л., 1976.
2. В и н о г р а д о в Г. А. Адаптация водных животных с различными типами осморегуляции к понижению pH внешней среды // Физиология и паразитология пресноводных животных. Л., 1979.
3. В и н о г р а д о в Г. А. Процессы ионной регуляции у пресноводных животных в условиях антропогенного загрязнения водоемов // Биология внутренних вод: Информ. бюл. Л., 1981. № 51.
4. В и н о г р а д о в Г. А., Г д о в с к и й П. А., М а т е й В. Е. Закисление водоемов и его влияние на метаболизм у пресноводных животных // Физиология и паразитология пресноводных животных. Л., 1979.
5. В и н о г р а д о в Г. А., Д а л ь Е. С., К о м о в В. Т. Исследование основных функций жабр речного рака при воздействии солей аммония и закислении среды // Реакция гидробионтов на загрязнение. М., 1983.
6. В и н о г р а д о в Г. А., К о м о в В. Т., М а т е й В. Е. Функциональные основы действия низких pH на рыб и ракообразных // Физиологические и биохимические аспекты токсикологии пресноводных животных. Борок, 1984, с. 147-190. Деп. в АНТИ 25.03.84, № 1637-84.
7. В и н о г р а д о в Г. А., М а т е й В. Е., Д а л ь К. С. Влияние кальция на минеральный обмен и ультраструктуру жабр у пресноводных рыб // Реакция гидробионтов на загрязнение. М., 1983.
8. В и н о г р а д о в Г. А., С о к о л о в В. А., Ф л е р о в а Г. И. Изучение механизма действия низких pH у пресноводных рыб // Теоретические аспекты рыбохозяйственных иссле-

- дований водохранилищ. Л., 1978.
9. В и н о г р а д о в Г. А., С о к о л о в В. А., Ф л е р о в а Г. И. Потеря иона натрия и изменения pH крови у рыб, подвергнутых действию кислой среды // Третья Всесоюз. конф. по экол. физиологии рыб: Тез. докл. Киев, 1976. Ч.1.
  10. М а т е й В. Е., Х а р а з о в а А. Д., В и н о г р а д о в Г. А. Реакция хлоридных клеток жаберного эпителия колюшки *Gasterosteus aculeatus* L. на изменение pH и солености среды // Цитология. 1981. Т.23, № 2.
  11. С о к о л о в В. А., В и н о г р а д о в Г. А. Изучение адаптации рыб к различным значениям pH наружной среды // Биология внутренних вод: Информ. бюл. Л., 1977. № 33.
  12. Т у р с т о н Р. В., В и н о г р а д о в Г. А., К о м о в В. Т., М а т е й В. Е. Влияние низких значений pH, солей аммония и обессоливания на активность ферментов, обмен натрия в жабрах и ультраструктуру хлоридных клеток у пресноводных рыб: Сообщение 1 // Биология внутренних вод: Информ. бюл. Л., 1979. № 43.
  13. Т у р с т о н Р. В., В и н о г р а д о в Г. А., К о м о в В. Т., М а т е й В. Е. Влияние низких значений pH, солей аммония и обессоливания на активность ферментов, обмен натрия в жабрах и ультраструктуру хлоридных клеток у пресноводных рыб: Сообщение 2 // Биология внутренних вод: Информ. бюл. Л., 1979. № 44.
  14. С а м е р о н J. N., R a n d a l l D. R. The effect of increased ambient CO<sub>2</sub> on arterial CO<sub>2</sub> tension, CO<sub>2</sub> content and pH in rainbow trout // J. Exp. Biol. 1972. Vol. 57, N 3.
  15. С а м е р о н J. N., P o l h e m u s F. A. Theory of CO<sub>2</sub> exchange in trout gills // J. Exp. Biol. 1974. Vol. 60, N 1.
  16. E d d y P. B. Acid base balance in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) Subjected to acid stresses // J. Exp. Biol. 1976. Vol. 64, N 1.
  17. E h r e n f e l d J. Aspects of ionic transport mechanisms in crayfish *Astacus leptodactylus* // J. Exp. Biol. 1974. Vol. 61, N 1.
  18. E l l i s M. M. Detection and measurement of stream pollution // Bull. Bur. Fisheries. 1937. Vol. 48, N 22.
  19. E v a n s D. H. Ionic exchange mechanisms in fish gills // Comp. Biochem., Physiol. 1975. Vol. 51.
  20. H a r r i s R. R. Aspects of sodium regulation in a brackish water and a marine species of the isopod genus *Sphaeroma* // Mar. Biol. 1972. Vol. 12, N 1.

21. H a s w e l l M. S., R a n d a l l D. J., P e r r y S. F.  
Fish gill carbonic anhydrase: Acid-base regulation or salt  
transport? // Amer. J. Physiol. 1980. Vol. 238, N 4.
22. H ö g l u n d L. B. The reaction of fish in concentration  
gradients // Rep. Inst. Freshwater Res. Drottningholm. 1961.  
Vol. 43.
23. K e r s t e t t e r T. H., K i r s c h n e r L. B. Active  
chloride transport by the gills of rainbow trout (*Salmo gaird-  
neri*) // J. Exp. Biol. 1972. Vol. 56, N 1.
24. L a u r e n t P., D u n e l S. Morphology of gill epithe-  
lia in fish // Amer. J. Physiol. 1980. Vol. 238, N 3.
25. L e i v e s t a d H., M u n i z I. Fish kill at low pH in  
a Norwegian river // Nature. 1976. Vol. 259, N 5542.
26. M a e t z J. Branchial sodium exchange and ammonia excre-  
tion in the goldfish *Carassius auratus*. Effects of ammonia -  
loading and temperature changes // J. Exp. Biol. 1972. Vol. 56,  
N 3.
27. M a e t z J.  $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  exchanges,  $\text{NH}_3$  movement across  
gill of *Carassius auratus* // J. Exp. Biol. 1973. Vol. 58, N 1.
28. M a e t z J. Origine de la difference de potential electri-  
que transbranchiale chez le poisson rouge *Carassius auratus*:  
Importance de l'ion  $\text{Ca}^{++}$  // C.r.Acad sci. (Paris) 1974,  
Vol. 279.
29. M a e t z J., G a r c i a - R o m e u F. The mechanism of  
sodium and chloride uptake by the gills of a freshwater fish  
*Carassius auratus*: II. Evidence for  $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$  and  $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$  ex-  
changes // J. Gen. Physiol. 1964. Vol. 47, N 7.
30. M a l l e y D. Decreased survival and calcium uptake by the  
crayfish *Orconectes viridis* in low pH // Canad. J. Fish. Aquat.  
Sci. 1980. Vol. 37.
31. M c W i l l i a m s P. Effect of pH on sodium uptake in Nor-  
wegian brown trout (*Salmo trutta*) from an acid river // J.  
Exp. Biol. 1980. Vol. 88.
32. P a c k e r R. K., D u n s o n W. Effects of low environmen-  
tal pH on blood pH and sodium balance of brook trout // J.  
Exp. Zool. 1970. Vol. 74, N 1.
33. P a c k e r R. K., D u n s o n W. A. Anoxia and sodium  
loss associated with the death of brook trout at low pH //  
Comp. Biochem., Physiol. 1972. Vol. 41A.
34. P a y a n P., M a y e r - G o s t a n M., P a n g P. Site  
of calcium uptake in ionic fresh-water trout gill // J. Exp.  
Zool. 1981. Vol. 216, N 2.
35. P e r r y S. F., H a s w e l l M. S., R a n d a l l D. J.,

- F a r r e l l A. P. Branchial ionic uptake and acid-base regulation in the rainbow trout *Salmo gairdneri* // J. Exp. Biol. 1981. Vol. 92.
36. P o t t s W. T. W., P l e m i n g W. The effect of prolactin and divalent ions on the permeability to water of the *Fundulus kansae* // J. Exp. Biol. 1970. Vol. 53, N 2.
37. R a n d a l l D. J., C a m e r o n J. N. Respiratory control of arterial pH as temperature changes in rainbow trout *Salmo gairdneri* // Amer. J. Physiol. 1973. Vol. 225, N 5.
38. R e n z i s G., M a e t z J. Studies on the mechanisms of chloride absorption by the goldfish gill; relation with acid-base regulation // J. Exp. Biol. 1973. Vol. 59, N 2.
39. S h a w J. The absorption of sodium ions in the crayfish *Astacus pallipes* Lereboullet: 1. The effect of external and internal sodium concentrations // J. Exp. Biol. 1959. Vol. 36, N 1.
40. S p r y D., W o o d C., H o d s o n P. The effects of environmental acid on freshwater fish with particular reference to the soft water lakes in Ontario and the modifying effects of heavy metals: A literature review // Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences. Toronto, 1981.
41. S u t c l i f f e D. W. Sodium regulation and adaptation to freshwater in gammarid crustaceans // J. Exp. Biol. 1968. Vol. 48, N 2.
42. S u t c l i f f e D. W. Sodium influx and loss in freshwater and brackishwater population of the amphipod *Gammarus duebeni* Liffjeborg // J. Exp. Biol. 1971. Vol. 54, N 1.
43. U l t s c h G., G r o s G. Mucus as a diffusion barrier to oxygen: possible role in  $O_2$  uptake at pH in carp (*Cyprinus caprio*) gills // Comp. Biochem., Physiol. 1979. Vol. 62A, N 4.
44. V a a l a S., M i t c h e l l R. Blood oxygenation changes in acid exposed brook trout // Proc. Pensilv. Acad. Sci. 1970. Vol. 44.
45. W i e b e A., M c G a v o c k A., P u l l e r A., M a r k u s H. The ability of freshwater fish to extract oxygen at different hydrogen ion concentrations // Physiol. Zool. 1934. Vol. 7.

## ПРОДУКЦИЯ И ЭКСКРЕЦИЯ АММИАКА У РЫБ

## В в е д е н и е

Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) – конечный продукт метаболизма белков, и если он накапливается в теле, то оказывает токсическое воздействие. Следовательно,  $\text{NH}_3$  должен либо выводиться, либо превращаться в менее токсичные соединения, такие как мочевина или глутамин. Аммиак является также и субстратом, в некоторых тканях он в большей степени используется, чем производится. В целом в организме животного постоянно производится и выделяется  $\text{NH}_3$  или менее токсичная мочевина. Повышенное содержание аммиака во внешней среде снижает его выделение, что приводит к накоплению  $\text{NH}_3$  в теле рыбы.

Хотя аммиак почти полностью ионизируется при тех pH, которые характерны для тканей рыб, жабры наиболее проницаемы для неионизированного аммиака и, по-видимому, пассивная диффузия  $\text{NH}_3$  – основной механизм экскреции  $\text{NH}_3$  через жабры пресноводных рыб. Аммоний ионы ( $\text{NH}_4^+$ ) могут также выводиться в обмен на  $\text{Na}^+$ . Градиенты pH в жабрах влияют на экскрецию  $\text{NH}_4^+$ , которая будет изменяться с изменением pH в крови рыб и в окружающей их воде.

## П р о д у к ц и я и у т и л и з а ц и я а м м о н и я

Если аминокислот больше, чем нужно для синтеза белка, они в печени превращаются в аммиак (рис.1). Трансаминазы в печени превращают аминокислоты в глутамат для дальнейшей трансформации в  $\text{NH}_3$  [12, 38]. Аммиак образуется также путем дезаминирования аденилатов в мышцах рыб [8]. Ферменты, участвующие в этом процессе, обнаружены в почках, жабрах, мышцах и печени; но главным органом, продуцирующим аммиак, является, по-видимому, печень.

Токсичность аммиака можно нейтрализовать путем синтеза менее токсических веществ, а именно, глутамина и мочевины. Г. Леви с соавторами [25] у золотой рыбки отмечали высокую концентрацию глутамина в мозгу и обнаружили, что она возрастает с увеличением концентрации аммиака во внешней среде. Дж. Т. Уэбб и Г. В. Браун [39] в мозгу костистых и пластиножаберных рыб обнаружили высокую активность глутаминсинтетазы, что может быть важным для защиты мозга от внезапного повышения концентрации аммиака. М. Дж. Уолтон и Ч.Б. Коун [37] обнаружили активность глутаминазы в жаб-

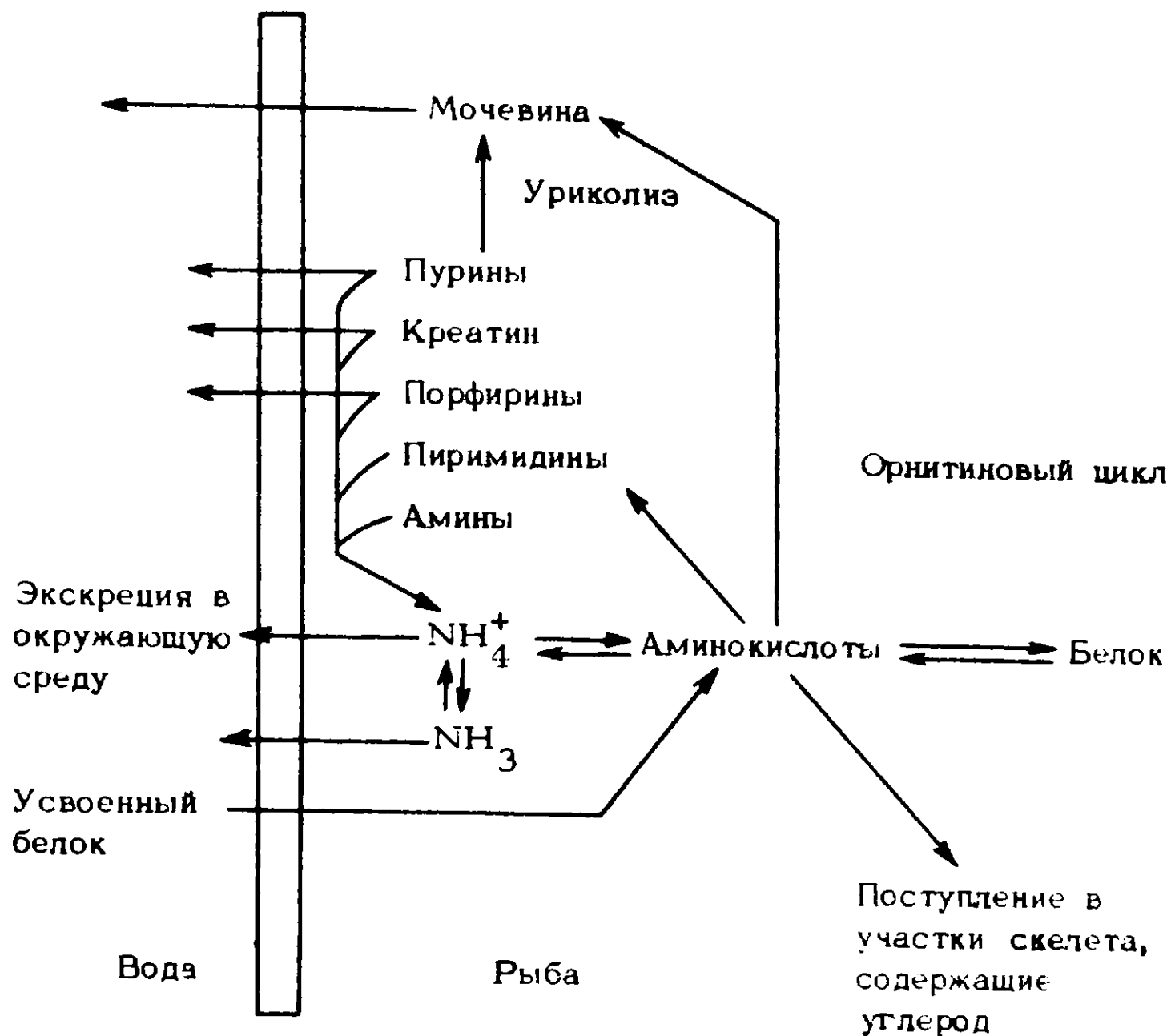


Рис.1. Продукция и экскреция соединений азота у рыб.

рах лосося, но не смогли выявить какой-либо утилизации глутамина в жабрах *in vivo*.

Аммиак может превращаться в мочевину либо проходя через орнитиновый цикл, либо через уриколиз, включаясь в пурины, при участии карбамилфосфата. Ферменты, необходимые для уриколиза, найдены у большинства рыб [12, 38], однако М. Флоркин и Г. Дюшато [11] не смогли обнаружить никакой активности уриколитических ферментов у представителей круглоротых *Lamprer*. Соотношение между мочевиной, синтезированной в орнитинном цикле и уриколизе, у пластиножаберных и двоякодышащих составляет 100 : 1, тогда как у костистых рыб большая часть мочевины образуется при уриколизе [17].

## Распределение аммиака

В водных растворах аммиак находится либо в виде аммиачного газа, либо в виде  $\text{NH}_4^+$ . Р.П. Трасоел [35] и Р. В. Турстон с соавторами [33] показали, что процентное содержание неионизированного аммиака возрастает с увеличением pH и температуры и снижает-

ся с уменьшением ионной силы раствора. Суммарную концентрацию аммиачного газа в растворе ( $\text{NH}_3$ ) и аммония иона мы будем называть общим аммиаком.

Дж. Н. Камерон и Н. Хайслер [ 6 ] обнаружили, что аммиак в плазме крови рыб растворяется несколько лучше, чем в воде. Они построили номограмму для описания влияния ионной силы и температуры на рК реакции превращения аммиак  $\rightleftharpoons$  аммоний [ 3, 24 ]. Значение рК составляет около 9.5, поэтому при значениях рН, характерных для тканей рыб, почти весь аммиак должен находиться в виде  $\text{NH}_4^+$ . Величина рН в тканях – важный фактор, определяющий уровень общего аммиака. Аммиачный газ диффундирует примерно с такой же скоростью, что и  $\text{CO}_2$  [ 6 ], поэтому его концентрация в разных участках ткани быстро выравнивается. Аммония ион проходит не так быстро, и в разных участках могут наблюдаться значительные различия в его количестве. У млекопитающих и птиц выявлено, что концентрация  $\text{NH}_4^+$  отражает рН данного участка, причем ткани с более низкими рН содержат больше  $\text{NH}_4^+$ . Это, по-видимому, верно и для рыб (рис.2). Так, в сердце рыб концентрация общего аммиака может

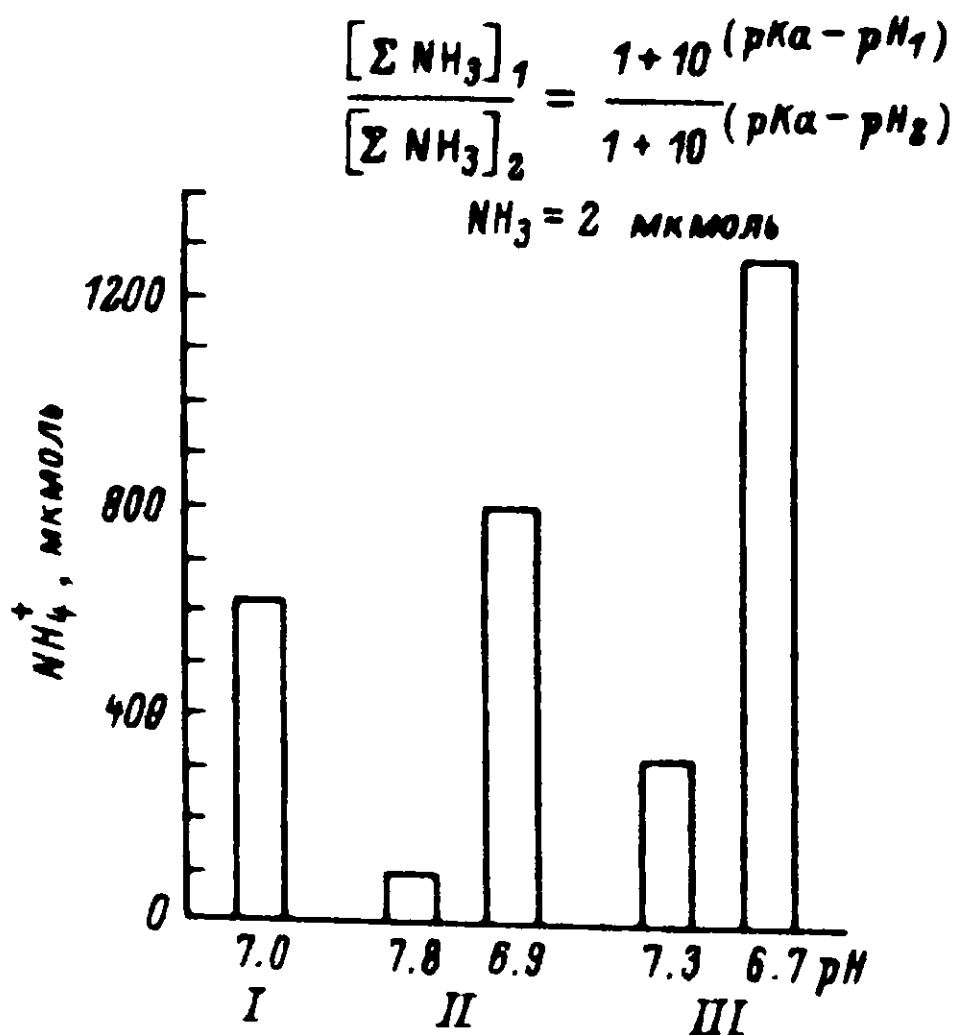


Рис.2. Зависимость соотношения  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  от рН в воде (I), крови (II) и сердце (III). Значения рН для нормальных условий и условий закисления у рыб взяты из работы Н. Хайслера [ 19 ].



быть гораздо выше, чем в крови, потому что pH в сердечной ткани ниже таковой в крови. Это происходит из-за повышенной концентрации  $\text{NH}_4^+$  в сердечной мышце, хотя концентрация аммиачного газа здесь такая же, как в крови. В общем еще очень мало известно о различиях в общем содержании  $\text{NH}_3$  в различных тканях рыб.

### Экскреция аммиака

Экскреция  $\text{NH}_3$  у рыб изменчива и зависит от вида животного, его состояния и внешних условий. Экскреция  $\text{NH}_3$  у нерки после периода ежедневного питания увеличивается в 3 раза [4], но в течение 22 сут голодания остается неизменной и малой. У пресноводных рыб экскреция  $\text{NH}_3$  возрастает при мышечной активности [22, 32], при длительном контакте с кислотами [28, 36], при действии повышенной концентрации углекислого газа [7] и введении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [21]. Напротив, кратковременное воздействие кислой или щелочной воды вызывает снижение экскреции аммиака у лосося [40]. Неизвестно, отражаются ли в этих изменениях колебания скорости продукции  $\text{NH}_3$  или же содержание его в теле. Количество  $\text{NH}_3$  в рыбе эквивалентно, по-видимому, его количеству, выделенному примерно за 2 ч.

Большая часть  $\text{NH}_3$  находится в тканях с низкими pH, например в мышцах. Концентрация этого соединения в крови составляет примерно от 0.200 до 0.300 ммоль, но в мышцах при низком pH может достигать до 1 ммоль. Так, в 1 кг рыбы может содержаться от 0.500 до 0.700 ммоль  $\text{NH}_3$  при скорости его экскреции около 0.300 ммоль/ч. При мышечной деятельности продукция  $\text{NH}_3$  в мышце увеличивается [8]. Экскреция  $\text{NH}_3$  у акулы в морской воде не зависит от изменения температуры, мышечной деятельности, воздействия повышенных концентраций  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , введения  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , а также от других стрессорных факторов, вызывающих увеличение концентрации кислот или щелочей [20]. Это неожиданно, поскольку многие из этих факторов влияют на pH и следовало бы ожидать, что они изменят концентрацию  $\text{NH}_3$  в различных частях тела и тем самым повлияют на его экскрецию.

При голодании концентрация  $\text{NH}_3$  в крови увеличивается [21, 29], что также удивительно, поскольку экскреция его уменьшается [4]. Содержание  $\text{NH}_3$  в крови растет при высокой его концентрации в воле [14] с повышением температуры [10]. Когда рыба находится в воздухе [16] или в воде с повышенным содержанием  $\text{NH}_3$  [13, 18], то его содержание в крови повышается, а экскреция снижается; у мно-

гих рыб это связано с увеличением продукции мочевины. В отличие от предыдущих авторов Дж. А. Багли с соавторами [ 5 ] не обнаружили изменений в содержании общего аммиака в крови кижуча, помещенного в среду с высоким содержанием  $\text{NH}_3$ . Все же они отметили значительное увеличение  $\text{Na}^+$  в плазме крови, что указывает на некоторую связь между поглощением  $\text{Na}^+$  и экскрецией  $\text{NH}_3$ .

## В ы д е л е н и е   а м м и а к а   ч е р е з   ж а б р ы

Большая часть продуцируемого рыбой  $\text{NH}_3$  выводится через жабры. Кислород, двуокись углерода, ионы и вода также проходят через жабры. Движение аммиачного газа в значительной степени не зависит от переноса других молекул, но определяется градиентом неионизированного аммиака. Поступление  $\text{NH}_3$  в тело рыбы зависит от его градиента [ 14, 41, 42 ]. В большинстве случаев скорость потери  $\text{NH}_3$  также зависит от градиента  $\text{NH}_3$  [ 6, 21, 24 ]. Экскреция  $\text{NH}_4^+$  тесно связана с передачей других ионов. Мембраны, включая жаберные, не очень проницаемы для таких катионов, как  $\text{NH}_4^+$ . Он может замещать  $\text{K}^+$  во многих процессах, происходящих на мембранах, например, в гигантском аксоне кальмара [ 2 ], и, может быть, поэтому повышение содержания  $\text{NH}_3$  вызывает конвульсии у многих позвоночных. Возможно, что в жабрах рыб  $\text{NH}_4^+$  может замещать  $\text{K}^+$  в процессах обмена между  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , чувствительных к оуабайну, а также замещать  $\text{H}^+$  в обмене между  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , чувствительном к амилориду. В первом случае  $\text{NH}_3$  переходит из крови в жаберный эпителий, во-втором он обменивается на  $\text{Na}^+$  на наружной поверхности жаберного эпителия [ 9, 15, 27, 40 ]. Как закисление, так и наличие амилорида в воде подавляют приток  $\text{Na}^+$  через жабры, и оба эти фактора приводят к уменьшению экскреции  $\text{NH}_3$  [ 40 ], а введение  $\text{NH}_3$  стимулирует приток  $\text{Na}^+$  даже у морских рыб [ 9 ]. Интересно отметить, что экскреция  $\text{NH}_3$  предположительно поддерживается обменом между  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  даже в том случае, когда искусственно изменяется направление градиента аммиачного газа. Камерон и Хайслер [ 6 ] показали, что в большинстве случаев экскрецию  $\text{NH}_3$  у лосося можно объяснить диффузией неионизированного аммиака. Однако при большом содержании  $\text{NH}_3$  в среде обмен между  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  может противодействовать диффузионному поглощению аммиачного газа. Действительно, этим можно объяснить постоянство содержания  $\text{NH}_3$  в крови при повышенном содержании  $\text{Na}^+$  у кижуча в воде с высокой концентрацией аммиака [ 5 ]. Соотношение между выходом  $\text{NH}_4^+$  и при-

током  $\text{Na}^+$  можно оценить количественно. Используя изотопы, относительно легко можно определить и приток  $\text{Na}^+$ , но трудно оценить выход  $\text{NH}_4^+$ . Существуют методы, позволяющие измерить экскрецию общего аммиака путем измерений его содержания в крови или в воде. Если рН воды и крови известны, то можно вычислить концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  на обеих сторонах жабры и оценить изменение концентраций аммиачного газа и аммония иона при переходе через жабру. П.А. Райт и К.Г. Вуд [40] выполнили подобное исследование на лососях, которых помещали в среды с различными щелочными и кислыми рН или у которых с помощью амилорида подавляли поглощение  $\text{Na}^+$ . Авторы обнаружили положительную корреляцию между экскрецией общего аммиака и градиентом аммиачного газа. Если из экскреции общего аммиака вычесть экскрецию аммиачного газа, то обнаруживается приближенная зависимость между притоком  $\text{Na}^+$  и выводом  $\text{NH}_4^+$ . Трудности такого подхода заключаются в том, что неизвестны точные рН воды и крови по обеим сторонам жаберного эпителия. Можно измерить рН у притекающей к жабрам и оттекающей от них крови, и среднее из этих двух величин может служить приблизительной оценкой рН крови в жабрах. рН воды также трудно определить. Прежде всего, несомненно, у жаберной поверхности существуют пограничные слои, в которых должны быть градиенты концентрации. Кроме того, должны быть градиенты, направленные вдоль поверхности жабр, если в поступающую в жабры воду добавляются какие-либо вещества.

На рН воды влияют добавление  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$ . Нет данных о том, что в поступившей в жабры воде  $\text{CO}_2$  гидратируется со скоростью катализируемой реакции. Так как вода находится в контакте с жабрами только от 100 до 400 мс [30], а при низких рН некатализируемое превращение  $\text{CO}_2$  занимает несколько секунд, то влияние  $\text{CO}_2$  на рН воды проявится только после прохождения воды через жабры. Любая экскреция  $\text{H}^+$  немедленно снизит рН, тогда как выделение аммиачного газа повысит его. Напротив, экскреция  $\text{NH}_4^+$  понизит рН, и это повлияет на рН воды в жабрах и, следовательно, на выделение аммиака из-за быстрого превращения  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ . Можно предсказать, что в большинстве случаев экскреция  $\text{NH}_3$  превзойдет экскрецию  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$ , из-за чего рН контактирующей с жабрами воды возрастет. Хотя выделение  $\text{CO}_2$  значительно превысит экскрецию  $\text{NH}_3$ , заметного понижения рН воды не произойдет, пока вода не покинет жабры. Ясно, что более детальное понимание процесса экскреции  $\text{NH}_3$  требует и более детального анализа градиентов рН в жабрах.

Райт и Вуд [40] измеряли экскрецию  $\text{NH}_3$  у лососей при различных значениях рН воды и обнаружили, что приток  $\text{Na}^+$  становится нулевым при рН 4.1. Если предположить, что в этих условиях обмен

между  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Na}^+$  также равен нулю, то вся экскреция  $\text{NH}_3$  должна происходить путем диффузии неионизированного аммиака. На основе измерений pH и содержания общего аммиака в воде и крови вычислен градиент неионизированного аммиака. Вычисленный коэффициент проницаемости для диффузии  $\text{NH}_3$  через жабры лосося составлял 65 % от коэффициента, рассчитанного Камероном и Хайслером [6]. Затем на основе коэффициента проницаемости и оценочного градиента  $\text{NH}_3$  рассчитали экскрецию неионизированного аммиака у лосося, находящегося в других условиях. После этого определили экскрецию  $\text{NH}_4^+$  путем вычитания выделенного  $\text{NH}_3$  из измеренной экскреции общего аммиака. Зависимость экскреции  $\text{NH}_4^+$  от притока  $\text{Na}^+$  у лосося в различных условиях представлена на рис. 3, А. Если рассматривать

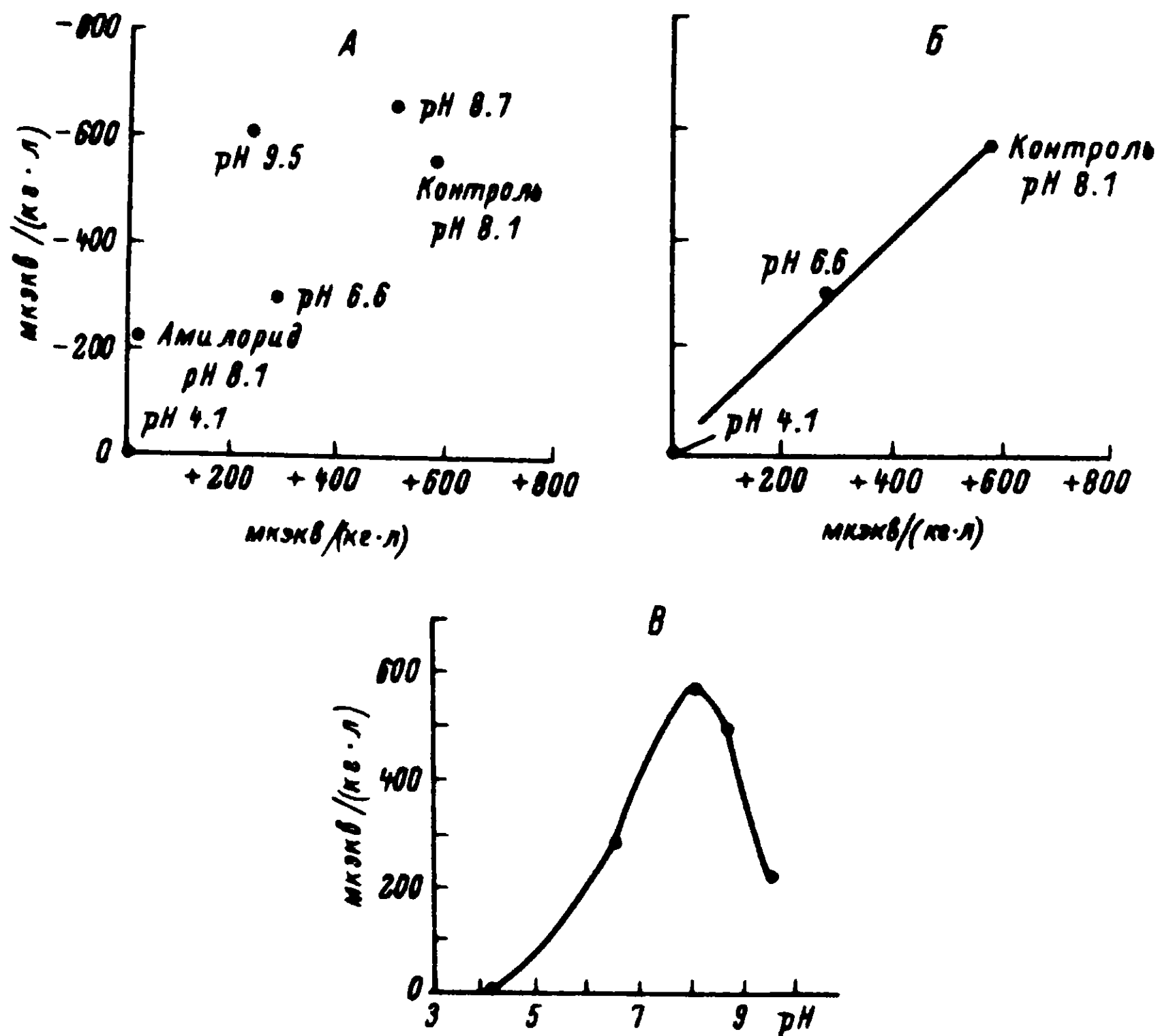


Рис. 3. Зависимость выхода  $\text{NH}_4^+$  от притока  $\text{Na}^+$  при различных pH (А), в кислой среде и в контроле (Б), а также зависимость притока  $\text{Na}^+$  от pH (В).

По оси ординат: А, Б – выход  $\text{NH}_4^+$ , мкэкв/(кг·л); В – приток натрия, мкэкв/(кг·л). По оси абсцисс: А, Б – приток  $\text{Na}^+$ , мкэкв/(кг·л), В – pH.

рыб в контроле и кислой среде, то наблюдается равенство притока  $\text{Na}^+$  и экскреции  $\text{NH}_4^+$  (рис.3, Б), что указывает на тесную связь между обменом  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Однако в щелочной среде эта связь не так очевидна, хотя приток  $\text{Na}^+$  явно снижается. Если предположить, что равенство между притоками  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  сохраняется при всех условиях (рис.3, В), то в щелочной среде величина экскреции неионизированного аммиака авторами недооценивается (рис.3, А).

Оценка экскреции неионизированного аммиака основана на предположении, что рН окружающей рыбу воды такой же, как на поверхности жабр. Если считать, что у рыбы в щелочной среде сохраняется тесная связь обмена между  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , т.е. выход  $\text{NH}_4^+$  равен притоку  $\text{Na}^+$  (рис.3, В), то мы можем оценить экскрецию неионизированного аммиака, вычитая экскрецию  $\text{NH}_4^+$  из экскреции общего аммиака. В таблице указаны вычисленные показатели потоков  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$  через жабры; отметим, что в некоторых случаях у рыб имеет место экскреция  $\text{NH}_4^+$ , а  $\text{NH}_3$  поглощается. Мы определили влияние транспорта  $\text{NH}_3$  на рН воды у жабр при этих процессах, буферную емкость воды и константы равновесия для превращения  $\text{NH}_3$  в  $\text{NH}_4^+$  [ 33 ].

Влияние транспорта  $\text{NH}_3$  на рН воды невелико (см. таблицу) (особенно при рН воды 6.6–8.1). Однако при рН воды 8.7–9.5 транспорт  $\text{NH}_3$  влияет на рН проходящей через жабры воды. Вычисление градиента  $\text{NH}_3$  и, следовательно, его экскреции в работе Райта и Вула [40] основывалось на измерении рН в толще воды, а не у поверхности жабр. Зависимость рН воды у поверхности жабр при указанных высо-

Показатели экскреции  $\text{NH}_3$ : обмен между  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  и рН воды у поверхности жабр

Условие опыта	Экскреция $\text{NH}_3$ мкмоль/ (кг·ч)	Выход $\text{NH}_3$ мкмоль/ (кг·ч)	Выход $\text{NH}_4^+$ мкэкв/ (кг·ч)	Разность между рН вычисленным и рН измеренным
Кислотность рН 4.1	280.99	280.99	0	0.06
Кислотность рН 6.6	403.08	118.20	284.89	0.02
Контроль рН 8.1	393.58	179.73	573.31	-0.03
Амилорид рН 8.1	232.00	193.04	36.96	+0.03
Щелочность рН 8.7	261.35	341.00	492.35	-0.10
Щелочность рН 9.5	67.19	155.22	222.76	-0.10

ких значениях от транспорта  $\text{NH}_3$  может привести к ошибке в определении экскреции  $\text{NH}_3$  и в результате к завышенной оценке экскреции  $\text{NH}_4^+$ . Поэтому Райт и Вуд [40] не смогли при этих повышенных значениях pH воды заметить, что соотношение между потоками  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Na}^+$  составляют 1 : 1 (рис. 3, А).

Присутствие двуокиси углерода в воде влияет на токсичность  $\text{NH}_3$ . Если содержание  $\text{CO}_2$  увеличивается, токсичность общего аммония уменьшается [1]. Двуокись углерода вызывает понижение pH и уменьшает долю неионизированного аммиака в растворе. Неионизированная форма более токсична, так как аммиак должен попасть в организм рыбы, чтобы проявить свои токсические свойства, а липидные мембраны гораздо более проницаемы для неионизированного аммиака [34, 41, 42]. Таким образом, уменьшение концентрации неионизированного аммиака, связанное со снижением pH воды из-за увеличения концентрации  $\text{CO}_2$ , понижает токсичность общего аммиака. Р. Ллойд и Д. Герберт [26] обнаружили, что, хотя токсичность общего аммиака снижается при высоком содержании  $\text{CO}_2$ , с неионизированным аммиаком дело обстоит иначе. При низком содержании  $\text{CO}_2$  и высоком pH в воде требуется больше неионизированного аммиака, чтобы вызвать такой же токсический эффект у рыб, какой наблюдается при высоком содержании  $\text{CO}_2$  и низком pH. Авторы объясняют это тем, что при экскреции  $\text{CO}_2$  через жабры должен уменьшаться pH и соответственно концентрация неионизированного аммиака в протекающей через жабры воде. Это согласуется с нашим заключением о влиянии  $\text{CO}_2$  при высоком pH, но не при pH меньшем 8.1. Другое возможное объяснение состоит в том, что pH крови у рыб изменяется в обратной зависимости от содержания  $\text{CO}_2$  в воде, так что содержание общего аммиака в крови уменьшалось с уменьшением концентрации  $\text{CO}_2$  и pH воды в экспериментах Ллойда и Герберта [26], причем известно, что оба эти фактора уменьшают pH крови рыбы [19, 23, 21]. Эти авторы в своих экспериментах помещали рыб на 18 ч в воду с разными pH и концентрациями  $\text{CO}_2$ . Значение pH крови этих рыб, по всей вероятности, изменялось в обратной зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  в воде во время воздействия  $\text{NH}_3$ . Значение pH крови сильно влияет на концентрацию в крови общего аммиака, а это в свою очередь – важный фактор его токсического действия [21]. В крови pH, вероятно, понижается с возрастанием концентрации  $\text{CO}_2$  в воде, что в свою очередь вызывает увеличение концентрации общего аммиака в крови при данной концентрации неионизированного аммиака. Тем самым можно объяснить наблюдавшиеся различия в токсичности неионизированного аммиака. Необходимо точнее измерять pH в воде и крови и соответственно градиенты  $\text{NH}_3$  в жабрах.

## Л и т е р а т у р а

1. A l a b a s t e r J. S., H e r b e r t D. W. M. Influence of carbon dioxide on the toxicity of ammonia // Nature. 1954. Vol. 174.
2. B i n s t o c k L., L e c a r H. Ammonium ion currents in the squid giant axon // J. Gen. Physiol. 1969. Vol. 53.
3. B o u t i l l e r R. G., H e m i n g T. A., I w a m a G.K. Appendix: Physiochemical parameter for use in Fish Respiratory Physiology // Fish Physiology. New York, 1984. Vol. 10A.
4. B r e t t J. R., Z a l a C. A. Daily pattern of nitrogen excretion and oxygen consumption of sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*) under controlled conditions // J. Fish. Res. Board Canada. 1975. Vol. 32.
5. B u c k l e y J. A., W h i t m o r e C. M., L i m i n g B. D. Effects of prolonged exposure to ammonia on the blood and liver glycogen of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) // Comp. Biochem., Physiol. 1979. Vol. 63C.
6. C a m e r o n J. N., H e i s l e r N. Studies of ammonia in the rainbow trout: physio-chemical parameters, acid-base behavior, and respiratory clearance // J. Exp. Biol. 1983. Vol. 105.
7. C l a i b o r n e J. B., H e i s l e r N. Acid-base regulation in the carp (*Cyprinus carpio*) during and after exposure to environmental hypercapnia // J. Exp. Biol. 1984. Vol. 108.
8. D r e i d z i c W. R., H o c h a c h k a P. W. Control of energy metabolism in fish white muscle // Amer. J. Physiol. 1976. Vol. 230.
9. E v a n s D. H. Further evidence for  $\text{Na}/\text{NH}_4$  exchange in marine teleost fish // J. Exp. Biol. 1977. Vol. 70.
10. F a u c o n n e a u B., L u q u e t P. Influence d'une elevation de temperature sur l'evolution de l'acidoemie et de l'ammoniemie apres le repas chez la truite arc en ciel (*Salmo gairdneri* R.) // Ann. biol. anim., biochim., biophys. 1979. Vol. 19 (4A).
11. F l o r k i n M., D u c h a t e a u G. Les formes du systeme enzymatique de l'uricalyse et l'evolution du catabolisme purique chez les animaux // Arch. intern.physiol. 1943. Vol. 53.



12. F o r s t e r R. P., G o l d s t e i n L. Formation of excretory products // Fish Physiology. New York, 1969. Vol. 1.
13. F r o m m P. O. Section III. Effect of ammonia on trout and goldfish // Toxic action of water soluble pollutants and freshwater fish. 1970. (EPA Water Pollution Control Research Series. 18050 DST 12/70).
14. F r o m m P. O., G i l l e t t e J. R. Effect of ambient ammonia on blood ammonia and nitrogen excretion of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) // Comp. Biochem., Physiol. 1968. Vol. 26.
15. G i r a r d J. P., P a y a n P. Ion exchanges through respiratory and chloride cells in freshwater and seawater adapted teleosts // Amer. J. Physiol. Regulatory Integrative Comp. Physiol. 1980. Vol. 238.
16. G o r d o n M. S. Patterns of nitrogen excretion in amphibious fishes // Urea Kidney. Proc. Intern. Colloq. 1970. Vol. 1968.
17. G r e g o r y R. B. Synthesis and total excretion of waste nitrogen by fish of the *Periophthalmus* (mudskipper) and *Scartelass* families // Comp. Biochem., Physiol. 1977. Vol. 57A.
18. G u e r i n - A n c e y O. Etude experimentale de l'excretion azotee du bar (*Dicentrarchus labrax*) en cours de croissance: II. Effects du jeun sur l'excretion d'ammonia et d'uree // Aquaculture. 1976. Vol. 9 (2).
19. H e i s l e r N. Regulation of the acid-base status in fishes // Environmental physiology of fishes. New York, 1980.
20. H e i s l e r N. Acid-base regulation in fishes // Fish Physiology. New York, 1984. Vol. 10A.
21. H i l l a b y B. A., R a n d a l l D. J. Acute ammonia toxicity and ammonia excretion in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) // J. Fish. Res. Board Canada. 1979. Vol. 36(6).
22. H o l e t o n G. F., N e u m a n n P., H e i s l e r N. Branchial ion exchange and acid-base regulation after strenuous exercise in rainbow trout // Resp. Physiol. 1983. Vol. 51.
23. J a n s s e n R. G., R a n d a l l D. J. The effects of changes in pH and  $P_{CO_2}$  in blood and water on breathing in rainbow trout, *Salmo gairdneri* // Resp. Physiol. 1975. Vol. 25.
24. K o r m a n i k G. A., C a m e r o n J. N. Ammonia excretion in the FW catfish: the role of diffusion // Amer. Soc. Zool. 1981. Vol. 21(4).
25. L e v i G., M o r i s i G., C o l e t t i A., C a t a n z a r o R. Free amino acids in fish brain: normal levels



- and changes upon exposure to high ammonia concentrations in vivo, and upon incubation of brain slices // *Comp. Biochem., Physiol.* 1974. Vol. 49A.
26. L l o y d R., H e r b e r t D. W. M. The influence of carbon dioxide on the toxicity of un-ionized ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson) // *Ann. appl. Biol.* 1960. Vol. 48.
  27. M a e t z J., G a r o i a - R o m e u F. The mechanism of sodium and chloride uptake by the gills of a freshwater fish, *Carassius auratus*: II. Evidence for  $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$  and  $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$  exchanges // *J. Gen. Physiol.* 1964. Vol. 47.
  28. M o D o n a l d D. G., W o o d C. M. Branchial and renal acid and ion fluxes in the rainbow trout at low environmental pH // *J. Exp. Biol.* 1981. Vol. 93.
  29. M o r i i H. Changes with time of ammonia and urea concentrations in the blood and tissue of mudskipper fish, *Periophthalmus cantonensis* and *Boleophthalmus pectinirostris*, kept in water and on land // *Comp. Biochem., Physiol.* 1979. Vol. 64A.
  30. R a n d a l l D. J. The control of respiration and circulation in fish during exercise and hypoxia // *J. Exp. Biol.* 1982. Vol. 100.
  31. R a n d a l l D. J., H e i s l e r N., D r e e s F. Ventilatory response to hypercapnia in the larger spotted dogfish *Scyliorhinus stellaris* // *Amer. J. Physiol.* 1976. Vol. 230.
  32. S u k u m a r a n N., K u t t y M. N. Oxygen consumption and ammonia excretion in the catfish *Mystus armatus*, with special reference to swimming speed and ambient oxygen // *Proc. Indian. Acad. Sci.* 1977. Vol. 86B.
  33. T h u r s t o n R. V., R u s s o R. C., E m e r s o n K. Aqueous ammonia equilibrium-tabulation of percent un-ionized ammonia. Duluth, Minnesota. 1979. (EPA - 600/3-79-091).
  34. T h u r s t o n R. V., R u s s o R. C., V i n o g r a d o v G. A. Ammonia toxicity to fishes: effect of pH on the toxicity of the un-ionized ammonia species // *Environ. Sci. Technol.* 1981. Vol. 15(7).
  35. T r u s s e l l R. P. The percent unionized ammonia in aqueous ammonia solutions at different pH levels and temperatures // *J. Fish. Res. Board Canada.* 1972. Vol. 29(10).
  36. U l t s c h G. R., J a c k s o n D. C., M o a l l i R. Metabolic oxygen conformity among lower vertebrates: the toadfish revisited // *J. Comp. Physiol.* 1981. Vol. 142.

37. W a l t o n M. J., C o w e y C. B. Aspects of ammoniogenesis in rainbow trout, *Salmo gairdneri* // Comp. Biochem., Physiol. 1977. Vol. 57B.
38. W a t t s R. L., W a t t s D.C. Nitrogen metabolism in fishes // Chemical zoology. New York, 1974. Vol. 8.
39. W e b b J. T., B r o w n G. W. Some properties and occurrence of glutamine synthetase in fish // Comp. Biochem., Physiol. 1976. Vol. 54B.
40. W r i g h t P. A., W o o d C. H. An analysis of branchial ammonia excretion in the freshwater rainbow trout: effects of environmental pH change and sodium uptake blockade // J. Exp. Biol. 1984. (In press).
41. W u h r m a n n K., W o k e r H. Contributions to the toxicology of fishes: 11. Experimental investigations on ammonia and hydrocyanic acid poisoning // Schweiz. Ztschr. Hydrol. 1948. Vol. 11.
42. W u h r m a n n K., Z e h e n d e r F., W o k e r H. Biological significance for fisheries of ammonium-ion and ammonia content of flowing bodies of water // Vierteljahrsschrift der Naturf. Gesellschaft in Zurich. 1947. Bd 92.

Университет Британской Колумбии,  
отделение зоологии, Ванкувер, Канада

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ТРЕХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### В в е д е н и е

Оценка загрязнения окружающей среды является главным образом биологической проблемой. Однако вопреки благим намерениям и хорошо разработанным гипотезам в реальной жизни наша способность соотносить полученные в лаборатории результаты с тем, что происходит в полевых условиях, очень ограничена. В классических токсикологических тестах, определяющих смертность и изменение роста и размножения, в лабораторных условиях используется по одному виду животных и одному веществу в искусственных. Эти тесты позволяют дать такие оценки токсичности, которые сравнимы между собой благодаря стандартной методике тестирования. Несмотря на это преимущество их экологическая значимость остается проблематичной. Экологический смысл разных сторон жизнедеятельности организма, например поведения, следует учитывать при разработке и стандартизации методик тестирования.

Поведением считают отражение на уровне целого организма состояния животного, обусловленного внутренними и внешними факторами. Выживание и размножение зависят от поведения, определяющего результаты взаимодействия хищника и жертвы, питания, плавания, ухаживания, гнездостроения и т.д. Если ключевые формы поведения будут изменяться под действием загрязняющего вещества, то выживание и размножение неизбежно могут оказаться под угрозой. Измерение параметров поведения может помочь нам понять экологические последствия действия токсикантов. Кроме того, данные поведенческих биотестов позволяют проводить более целенаправленные полевые исследования для проверки результатов лабораторных работ.

Настоящий тест мы разрабатывали, стремясь, чтобы он имел экологическое значение, был рентабельным, стандартизированным и применимым для большого числа классов химических соединений. Опыты проводились на ушастом окуне (*Lepomis macrochirus*), поскольку он распространен по всей Северной Америке, обладает разнообразным поведением и является объектом классических токсикологических тестов. Цель нашей работы состояла в сравнении влияния на поведение животных трех веществ различной химической природы, а также оценка пригодности теста для практики.

Наблюдали за 10 различными формами поведения в группах рыб (5 особей в группе). Каждая из форм поведения относилась либо к уходу за телом, либо к групповому поведению. Ежедневные наблюдения за рыбами в каждом аквариуме проводили визуально в течение 30 мин. Частота проявления каждой формы поведения записывалась. Рыб отличали друг от друга по размеру, окраске и индивидуальным особенностям. Искусственные метки не использовали, так как они могли бы повлиять на поведение.

Рыб случайным образом распределяли по четырем аквариумам емкостью 295 л с растениями (Elodea) и гравием, которые имитировали среду естественного обитания. За аквариумами наблюдали в течение 96 ч до добавления токсикантов в воду и 96 ч после. Для введения в аквариум разных концентраций токсиканта использовали проточную разбавляющую систему — модифицированный пропорциональный дилутер Д.Л. Маунта и В.А. Брунгса [ 7 ]. Наименьшую концентрацию для каждого токсиканта выбирали таким образом, чтобы она примерно соответствовала нижней границе предельно допустимой концентрации (ПДК), если соответствующие данные имелись в литературе. Наивысшие концентрации приближались к известным из литературы летальным концентрациям ( $LC_{50}$ ), а промежуточные — примерно соответствовали верхней границе ПДК. Если сведений о ПДК не было, то брали концентрации, изменяющиеся в обе стороны от  $LC_{50}$  в геометрической прогрессии. Контролем служила чистая вода. Концентрации в эксперименте выбраны на основе  $LC_{50}$  и ПДК, для того чтобы облегчить сравнение чувствительности этой новой поведенческой методики с чувствительностью классических способов тестирования.

Проведено три отдельных эксперимента, каждый в двух повторностях. В этих опытах оценивали действие трех различных химических веществ: метилпаратиона — фосфорорганического инсектицида, сульфата меди — соли тяжелого металла и хлордана — хлорорганического инсектицида. Их концентрации в воде определяли с помощью газо-жидкостной хроматографии или атомноабсорбционной спектрофотометрии.

Так как число химических соединений, подлежащих в США скринингу, чрезвычайно велико, то, чтобы новым методом тестирования могли воспользоваться промышленность, университеты и правительственные учреждения, необходима его стандартизация. Как оказалось, она возможна. Вся процедура можно завершить за 17–21 сут. Это время значительно короче того, которое требуется даже для

непродолжительных хронических опытов. Тем самым повышается рентабельность без ущерба для чувствительности теста. Более подробно описание методики, результатов, а также подробное обсуждение можно найти в статьях М.Г. Хенри и Г.Дж. Атчисона [ 3, 6 ].

Четыре формы поведения, изменявшиеся под влиянием промежуточных концентраций каждого вещества, были отобраны нами для сравнительного анализа и обсуждения. Две из них связаны с дыханием, а две с групповым поведением, а именно с агрессивным, и столкновениями, которые играют роль в установлении и поддержании иерархии рыб в группе.

Формами поведения, относящимися к дыханию, являются кашель и зевота. Кашель [3-5] — это быстрое, повторяющееся открывание и закрывание рта и жаберных крышек, сопровождающееся частичным расправлением парных плавников. Зевота, напротив, представляет собой однократное раскрывание рта и жаберных крышек, сопровождающееся максимальным расправлением всех плавников (парных и медиальных).

Две формы взаимодействия между особями, которые мы будем обсуждать, — это легкие укусы и толчки (последние представляют собой такой контакт между рыбами, когда агрессор толкает другую особь закрытым ртом). Обе формы поведения относятся к агрессивным.

Полученные данные преобразовывали по формуле  $\sqrt{x+1}$  и обрабатывали статистически, используя дисперсионный анализ и метод определения наименьших значимых различий [ 9 ].

## Р е з у л ь т а т ы   и   и х   о б с у ж д е н и е

Изучавшиеся формы поведения в присутствии токсикантов не изменялись качественно. Однако частота их проявления и связь с иерархическим положением рыбы изменялись.

В целом у всех рыб в метилпаратионе заметно повышалась и активность. Больше всех изменялась частота двух комфортных движений (з-образное судорожное встряхивание телом и встряхивание плавниками), которая статистически значимо возрастала по сравнению с контролем ( $P=0.001$ ), при добавлении метилпаратиона [ 5 ]. В присутствии этого токсиканта также чаще проявлялся кашель ( $P=0.01$ ) (табл.1). Сульфат меди не вызывал повышения активности, но очень сильно нарушал поведение, связанное с дыханием, увеличивая частоту проявления кашля ( $P=0.01$ ) и зевоты ( $P=0.01$ ) намного выше уровня, наблюдавшегося до добавления токсиканта. Хлордан вызывал значительное усиление агрессивного поведения ( $P=0.01$ ), ко-

торое ярче всего проявлялось в частоте укусов, причем в концентрации 0.044 мг/л наиболее подчиненная рыба в группе была даже убита доминантной.

Т а б л и ц а 1

Средние частоты проявления четырех форм поведения, наблюдавшиеся до (над чертой) и после (под чертой) внесения в воду трех токси- кантов

Промежуточная концентрация токсиканта, мг/л	Поведение			
	кашель	зевота	укусы	толчки
Метилшаратион, 0.03	19	7	39	8
	29.5	8.5	125	1.5
Сульфат меди, 0.057	9	6	31	4
	72	31	71.5	9
Хлордан, 0.002	13.5	7	31	6.5
	48	41	78.5	1

Различия в реакциях рыб, связанные с их рангом в группе, наблюдались при всех концентрациях изучавшихся токсикантов. В наибольшей степени реагировали на токсиканты обычно те рыбы, которые занимали крайние доминантное и подчиненное положения в иерархии. Так как эти рыбы с самого начала больше всего подвергаются групповому стрессу [ 8, 10 ], добавление нового стрессорного фактора – токсикантов – вызывало у них более резкую реакцию по сравнению с особями, занимавшими промежуточное положение в иерархии.

Поведение лидера и наиболее подчиненной рыбы до и после добавления токсиканта представлено в табл.2. У подчиненных рыб поведение, связанное с дыханием, изменялось чаще, чем у доминантных. Однако агрессивное поведение у рыб высоких иерархических рангов изменялось значительно. Таким образом, реакция рыб зависела от их иерархического положения, но все они реагировали на присутствие токсикантов. Частота проявления кашля, хотя изменялась больше всего у подчиненных особей, в общем возрастала у рыб всех рангов при действии каждого из трех токсикантов. Если выбирать какую-либо одну форму поведения для выявления реакции независимо от ранга рыбы, то частота кашля будет лучшим общим индикатором токсического действия.

Т а б л и ц а 2

Средние частоты проявления четырех форм поведения при действии трех токсикантов на рыб, занимающих доминантное (над чертой) и подчиненное (под чертой) места в групповой иерархии

Концентрация токсиканта, мг/л	Поведение			
	кашель	зевота	укусы	толчки
Метилпаратион, 0.03:				
контроль	<u>0.5</u>	<u>0</u>	<u>14.5</u>	<u>4</u>
	8.0	5	0	0
опыт	<u>4.5</u>	<u>1</u>	<u>4.5</u>	<u>0.5</u>
	16	3.5	0	0
Сульфат меди, 0.057:				
контроль	<u>3.5</u>	<u>0</u>	<u>16.5</u>	<u>0.5</u>
	3	2.5	0.5	1
опыт	<u>14.5</u>	<u>7</u>	<u>52.5</u>	<u>1</u>
	30.5	12	1.5	0
Хлордан, 0.002:				
контроль	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>19</u>	<u>0.25</u>
	4.5	2	0	0.5
опыт	<u>14</u>	<u>10.5</u>	<u>62.5</u>	<u>0.25</u>
	22	19.5	0	0.25

Мы знаем, что токсическое действие метилпаратиона заключается в подавлении активности холинэстеразы в межнейронных и нервно-мышечных синапсах. Сильное торможение этого фермента часто приводит к усилению активности у рыб и судорожным сокращениям мышц [ 2 ]. Как уже упоминалось, при действии метилпаратиона у рыб наблюдалась гиперактивность. В то же время считается, что медь причастна к изменениям в структуре жабр [ 1 ]. С этим предполагаемым изменением в физиологии и морфологии жабр согласуется увеличение частоты проявления кашля и зевоты. Хлордан также воздействует на дыхание. Однако он, по-видимому, влияет путем создания анаэробных условий в жаберной ткани, подавляя ацетилхолинэстеразу [ 11 ]. Таким образом, хлордан оказывает нейротоксическое действие и одновременно нарушает дыхание. Частота проявления агрессии возрастает у рыб при действии хлордана так же, как частота кашля и усиление дыхания.

Эти физиологические нарушения, вызванные токсикантами, отра-

жаются на организменном уровне в виде изменения частоты проявления описанных выше форм поведения. Таким образом, наш тест не только оказался чувствительным, но и применимым к химическим веществам различных классов. Он требует минимума оборудования, небольшого срока проведения (17-21 сут) и в то же время экологически осмыслен, поскольку касается поддержания иерархической организации в группах у ушастого окуня.

Однако этот тест применим только к видам, у которых формируется иерархия. Он не годится для одиночных хищников, стайных рыб и т.д. Следовательно, использование и стандартизация других поведенческих тестов, например связанных с отношением хищника и жертвы, плаванием или избеганием, должны базироваться на знании жизненного цикла того или иного вида животных. Например, плавание при действии токсикантов следует изучать у анадромных рыб. Достичь мест нереста этим животным позволяет достаточная выносливость во время миграции, и если она понижается, то это сказывается на размножении.

Поведенческое тестирование, проводимое в сочетании с другими методами (острые, хронические и частично хронические тесты, исследование динамики накопления токсикантов в теле, физиологические или биохимические тесты), даст нам возможность более адекватно оценивать действие химических веществ и устанавливать экологически осмысленные стандарты качества воды.

## Л и т е р а т у р а

1. A n d e r s o n P.D., S p e a r P. A. Copper pharmaco-kinetics in fish gills: II. Body size relationships for accumulation and tolerance // Water Res. 1980. Vol. 14(8).
2. B r o w n A. W.A. Ecology of pesticides. New York, 1978.
3. H e n r y M. G., A t c h i s o n G. J. Behavioral changes in bluegill (*Lepomis macrochirus*) as indicators of sublethal effects of metals // Environ. Biol. Fish. 1979. Vol. 4.
4. H e n r y M. G., A t c h i s o n G. J. Influence of social rank on the behavior of bluegill *Lepomis macrochirus* Rafinesque, exposed to sublethal concentrations of cadmium and zinc // J. Fish Biol. 1979. Vol. 15.
5. H e n r y M. G., A t c h i s o n G. J. Behavioral effects of methyl parathion on social groups of bluegill (*Lepomis macrochirus*) // Environ. Toxicol., Chem. 1984. Vol. 3.
6. H e n r y M. G., A t c h i s o n G. J. The effects of copper on the behavior of bluegill, *Lepomis macrochirus* // Trans.



Amer. Fish. Soc. (In review).

7. M o u n t D. L., B r u n g s W. A. A simplified dosing apparatus for fish toxicology studies // Water Res. 1967. Vol. 1.
8. N o a k e s D. L. G., L e a t h e r l a n d J. F. Social dominance and interrenal cell activity in rainbow trout, *Salmo gairdneri* // Environ. Biol. Fish. 1977. Vol. 2.
9. S n e d e c o r G. W., C o c h r a n W. G. Statistical methods. Ames, Iowa, 1967.
10. S p a r k s R. E., W a l l e r W. T., C a i r n s J. Effects of shelters on the resistance of dominant and submissive bluegills (*Lepomis macrochirus*) to a lethal concentration of zinc // J. Fish. Res. Board Canada. 1972. Vol. 29.
11. V e r m a S. R., T o n k I. P., G u p t a A. K., D a l e l a R. C. In vivo enzymatic alterations in certain tissues of *Saccobranchus fossilis* following exposure to four toxic substances // Environ. Poll. Ser. A. Ecol. Biol. 1981. Vol. 26(2).

Колумбийская национальная лаборатория  
по изучению рыб, Колумбия, штат Миссури, США.

В.И. Козлова, Г.М. Чуйко, Л.Н. Лапкина,  
В.А. Непомнящих

## УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ЖИВОТНЫХ К ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМ ПЕСТИЦИДАМ И ЕЕ МЕХАНИЗМЫ

Загрязнение водоемов пестицидами, в том числе фосфорорганическими, отрицательно сказывается на жизнедеятельности гидробионтов. Для эффективного контроля за присутствием этих веществ в воде и прогноза их влияния на фауну необходимо изучение механизмов воздействия их на различные водные животные и определение устойчивости последних к пестицидам.

Водные животные обладают различной устойчивостью к этой группе соединений. Так, среди пиявок, относящихся к 2 отрядам и 4 семействам, имеются виды с высокой (*Protocleipsis tessulata* и *Hemicleipsis marginata*) и низкой (*Caspiobdella fadejevi* и *Herpobdella nigricollis*) устойчивостью [6]. Из ракообразных и моллюсков менее резистентны дафнии (*Daphnia pulex*), водяной ослик (*Asellus aquaticus*), большой прудовик (*Limnaea stagnalis*). Катушка (*Planorbis corneus*) погибает при более высоких концентрациях, летальных и для карася (*Carassius carassius*), плотвы (*Rutilus rutilus*), синца (*Abramis ballerus*). Самым устойчивым видом является карп (*Cyprinus carpio*). Дафнии в 100 000 раз чувствительнее к действию хлорофоса, чем карп. Среди рыб имеются виды и с низкой резистентностью. Это представители сем. Salmonidae (*S. irrideus*) и Percidae (*P. fluviatilis*) (табл. 1, 2). Наши данные по токсичности фосфорорганических пестицидов для водных животных в основном согласуются с материалами обзорной работы [10], составленной по результатам американских исследований [13].

Фосфорорганические вещества неодинаково действуют на водных животных, находящихся на различных этапах жизненного цикла. У пиявок наименее устойчива вылупившаяся молодь, не приступившая к самостоятельному питанию (48-часовая  $LC_{50}$  для *Caspiobdella fadejevi* и *Piscicola geometra* составляет соответственно 0.03 и 0.03 мг/л. Наиболее устойчивы к действию токсикантов коконы пиявок. Концентрации хлорофоса 0.5 и 1 мг/л, которые при 48-часовой экспозиции губительно действуют на взрослых особей, для коконов пиявок практически безвредны. Устойчивость яиц в коконах максимальна на ранних стадиях эмбрионального периода и снижается к концу развития (табл. 3) [5].

Для рыб фосфорорганические пестициды наиболее опасны в эмбриональный (от момента оплодотворения до дробления и на этапе

# Т а б л и ц а 1

Токсичность фосфорорганических пестицидов для водных беспозвоночных при 48-часовой экспозиции и температуре 18-21 °C

Организм	Стадия развития, размер	МПК	LC <sub>50</sub>	LC <sub>100</sub>
		мг/л		
Х л о р о ф о с				
<u>Пиявки</u>				
Proteocleipsis tessulata	15 мм	5	105	300
Hemicleipsis marginata	15-22 мм	20	100	300
Glossiphonia complanata	15-25 мм	15	80	300
Helobdella stagnalis	5-10 мм	3	50	250
Caspiobdella fadejevi	15-25 мм	0.003	0.07	0.5
Piscicola geometra	20-35 мм	0.01	0.8	1.5
Hirudo medicinalis	80 мм	0.05	0.3	0.6
Haemopis sanguisuga	70-90 мм	2.5	10	25
Herpobdella octoculata	30-45 мм	0.5	1.5	1.5
H. testacea	30-45 мм	0.1	0.6	1
H. nigrivicollis	25-35 мм	0.03	0.2	0.8
H. (Dina) lineata	20-40 мм	1	3.5	8
<u>Ракообразные</u>				
Streptocephalus torvicornis	Половозрелые	-	0.04	-
Daphnia pulex	"	0.00007	0.00028	0.00141
Asellus aquaticus	"	-	0.4	-
<u>Моллюски</u>				
Limnaea stagnalis	"	0.00515	0.5	51.5
Planorbis corneus	"	1	50	250
К а р б о ф о с				
<u>Пиявки</u>				
Hirudo medicinalis	60-80 мм	6.5	11	14
Herpobdella octoculata	30-45 мм	4.5	6.5	8
H. nigrivicollis	20-30 мм	1	4.7	7
<u>Ракообразные</u>				
Daphnia pulex	Половозрелые	0.0001	0.0013	0.0177
Asellus aquaticus	"	0.011	0.2700	8
<u>Моллюски</u>				
Limnaea stagnalis	"	11.2	36.7	183.2
Planorbis corneus	"	72.9	148	359.7

Т а б л и ц а I (продолжение)

Организм	Стадия развития, размер	МПК	LC <sub>50</sub>	LC <sub>100</sub>
		мг/л		

## Р о г о р

Личинки				
<i>Hirudo medicinalis</i>	60-80 мм	2	28	40
<i>Herpobdella octoculata</i>	30-45 мм	5	-	100
<i>H. nigricollis</i>	20-30 мм	3	-	100

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2: МПК – максимально переносимая концентрация.

органогенеза), личиночный и мальковый периоды развития. В концентрациях от 0.01 до 0.001 мг/л метафос, фозалон, метилнитрофос, нозофос, сайфос вызывает нарушение эмбриогенеза и выдупление уродливых личинок. При более слабом токсическом воздействии у предличинок не наблюдается видимых нарушений, однако к личиночному возрасту в развитии выявляются патологические отклонения. Одной из особенностей действия фосфорорганических соединений на эмбриогенез является замедление темпа эмбрионального развития, сопровождающееся высоким отходом эмбрионов. Наименьшей устойчивостью обладает икра от момента оплодотворения до дробления и на этапе органогенеза. Личинки при переходе на экзогенное питание и мальки на ранних стадиях развития также малоустойчивы [2]. Среди личинок и мальков быстрее погибают более молодые особи (табл. 4). Для молоди рыб 96-часовая LC<sub>50</sub> большинства препаратов составляет 0.1-10 мг/л [1,8,13,15].

Современные представления о механизмах устойчивости животных к фосфорорганическим соединениям основаны на результатах, полученных главным образом на млекопитающих и наземных членистоногих [9,14]. Установлено, что устойчивость осуществляется многими факторами, из которых можно выделить три основных механизма – различия в скорости проникновения токсиканта в организм, метаболизм соединений в организме, чувствительность холинэстераз – ферментов – «мишеней». Наиболее важный из них последний, поскольку сродством фермента к токсиканту определяется токсичность фосфорорганических пестицидов.

У водных животных, так же как у млекопитающих, холинэстеразы представлены двумя типами: ацетилхолинэстеразой (АХЭ) и холин-

# Т а б л и ц а 2

Токсичность фосфорорганических пестицидов для рыб при 48-часовой экспозиции и температуре 18-21 °C

Вид	Возраст, размер	МПК	LC <sub>50</sub>	LC <sub>100</sub>
		мг/л		
Х л о р о ф о с				
Cyprinus carpio	Сеголетки	90	340	1157
	Двухлетки	-	-	500
Carassius carassius	Сеголетки	-	-	150
	Двухлетки	-	100	-
Abramis brama	До 200 мм	-	-	200
A. ballerus	До 200 мм	-	-	70
Rutilus rutilus	До 140 мм	-	30	60
Perca fluviatilis	120 мм	0.25	0.62	1.95
Salmo irrideus	Сеголетки	-	1	-
Lebistes reticulatus	Половозрелые	-	14	-
Д Д В Ф				
Cyprinus carpio	Сеголетки	12.1	21.9	44.1
Perca fluviatilis	"	0.37	0.59	1
К а р б о ф о с				
Cyprinus carpio	"	30	50	100
Perca fluviatilis	"	-	0.034 <sup>§</sup>	-

<sup>§</sup> Цит. по [8].

эстеразой (ХЭ). Фермент мозга рыб – типичная АХЭ. В сыворотке крови рыб также присутствует АХЭ, по своим свойствам напоминающая фермент мозга. Вместе с тем у некоторых представителей сем. Cyprinidae (омлец, плотва, лещ) в сыворотке крови имеется фермент, относящийся к типу ХЭ [10]. У исследованных водных беспозвоночных, за исключением малощетинкового пресноводного червя Tubifex tubifex, содержится один фермент типа АХЭ, представленный различными молекулярными формами. Гомогенаты малощетинкового червя характеризуются высокой бутирилхолинэстеразой (БухЭ) и пропионилхолинэстеразой (ПрХЭ) активностями, что дает основание предполагать у данного вида наличие двух ферментов (АХЭ и ХЭ) или одного фермента, занимающего по своим свойствам

Т а б л и ц а 3

Выживаемость коконов рыбьих пиявок в растворах хлорофоса при 48-часовой экспозиции

Концентрация хлорофоса, мг/л	Возраст коконов, сут	Число коконов, экз.	Вылупившаяся молодь	
			экз.	%

*Capriobdella fadejevi*

(период эмбрионального развития 14 сут)

50	1-2	24	10	41.5
50	7-8	25	0	0
50	10-12	41	0	0
5	3-4	44	44	100
5	7-8	48	28	58.5
5	11-12	35	13	37
Контроль	-	65	65	100

*Piscicola geometra*

(период эмбрионального развития 20 сут)

20	1-4	33	3	9
20	10-11	40	0	0
20	18-20	27	0	0
10	1-4	44	44	100
10	9-11	50	18	36
10	17-20	30	2	6.7
2	1-4	84	84	100
2	9-12	50	36	70
2	18-20	31	15	48.5
Контроль	-	175	175	100

промежуточное положение между АХЭ и ХЭ (рис. 1,2).

Данные по ингибированию АХЭ мозга рыб хлорофосом, метаболитом хлорофоса (ДЦВФ) и карбофосом представлены в табл. 5. У всех исследованных видов наблюдалась сходная степень угнетения этого фермента хлорофосом. Значения  $PI_{50}$  для ферментов плотвы (*Rutilus rutilus*) и леща (*Abramis brama*) составили 3.6, а для ферментов карпа (*Cyprinus carpio*) и окуня (*Perca fluviatilis*) около 4. Значения  $PI_{50}$  и  $K_{II}$  при действии карбофоса и ДЦВФ

Т а б л и ц а 4

Токсичность фосфорорганических соединений для рыб на разных стадиях жизненного цикла, 96-часовая  $LC_{50}$

Вид	Стадия развития (масса, г)	Малатион	Метатион	Бензофосфат	Литературный источник
<i>Salmo clarki</i>	Мальки (0.33)	0.150	—	—	[15]
	" (1.25)	0.201	—	—	Тот же
<i>Salvelinus fontinalis</i>	" (1.15)	0.120	—	—	"
	" (2.13)	0.130	—	—	"
<i>S. namaycush</i>	" (0.3)	0.076	—	—	[13]
	" (4.5)	0.152	—	—	Тот же
<i>Acipenser stellatus</i>	Личинки	—	0.058 <sup>24</sup>	—	[8]
	Мальки	—	0.190 <sup>24</sup>	—	Тот же
<i>Cyprinus carpio</i>	Личинки	—	—	0.008 <sup>24</sup>	"
	Мальки	—	—	0.074 <sup>24</sup>	"
	"	—	—	1.18	I
	Сеголетки,	—	—	1.19	Тот же
	годовики				

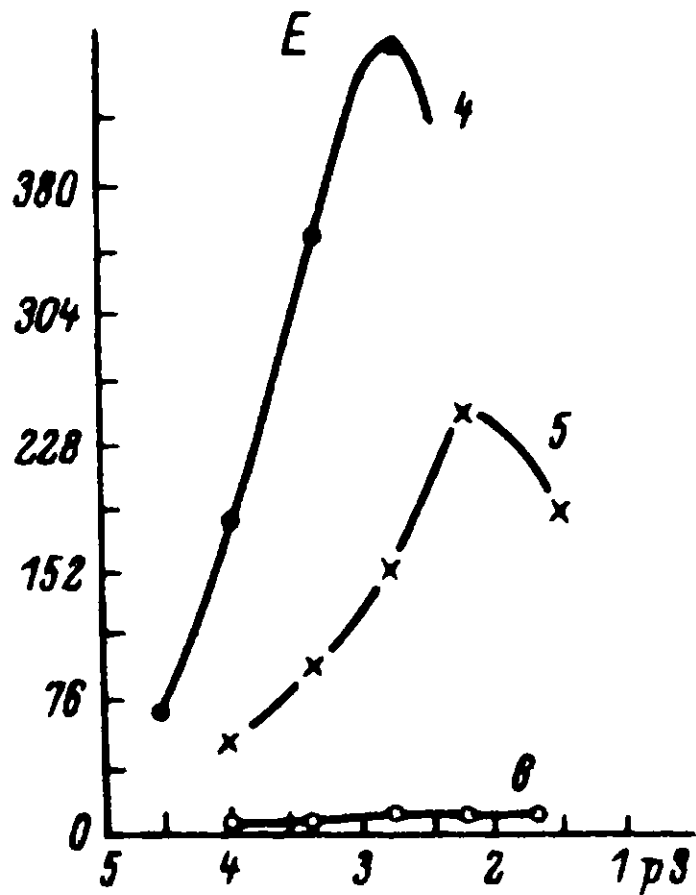
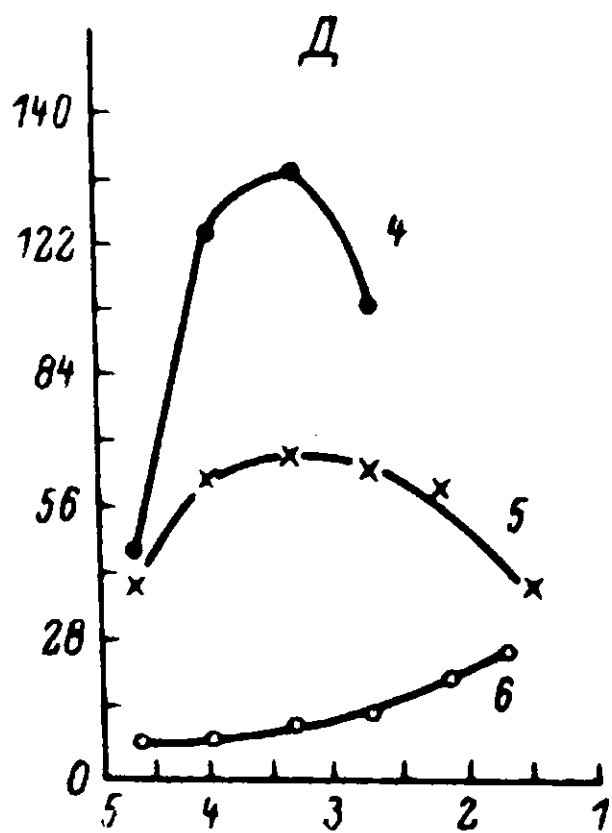
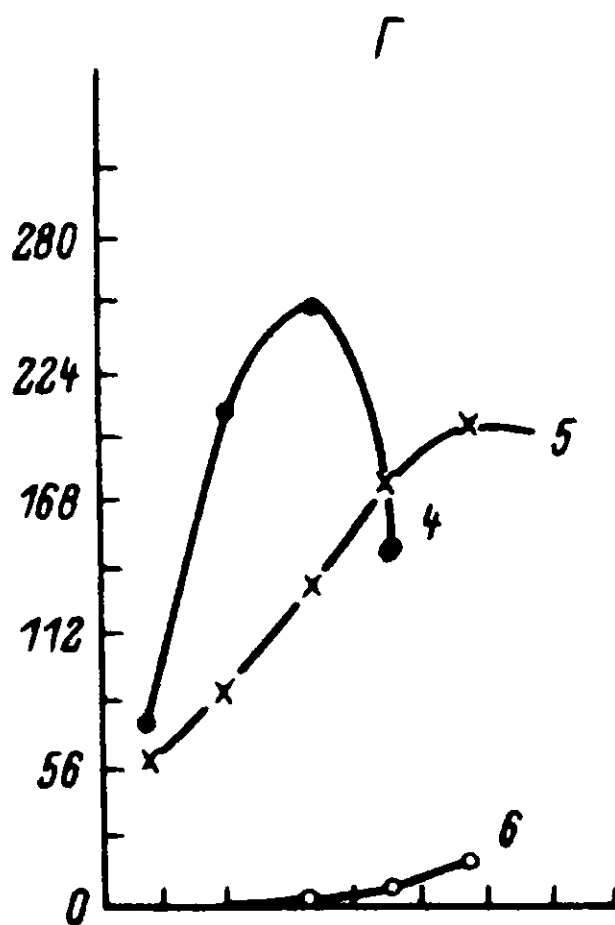
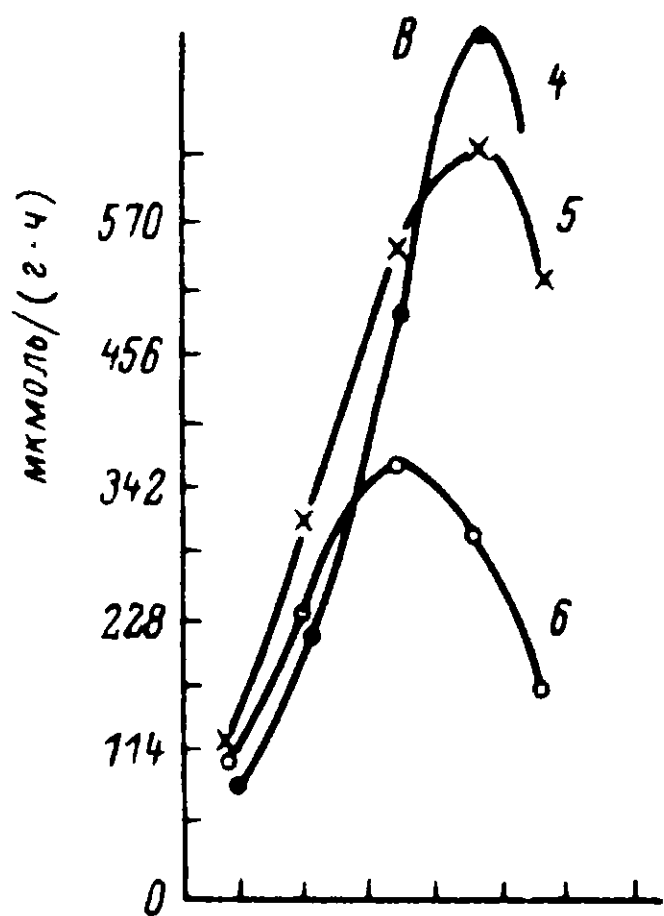
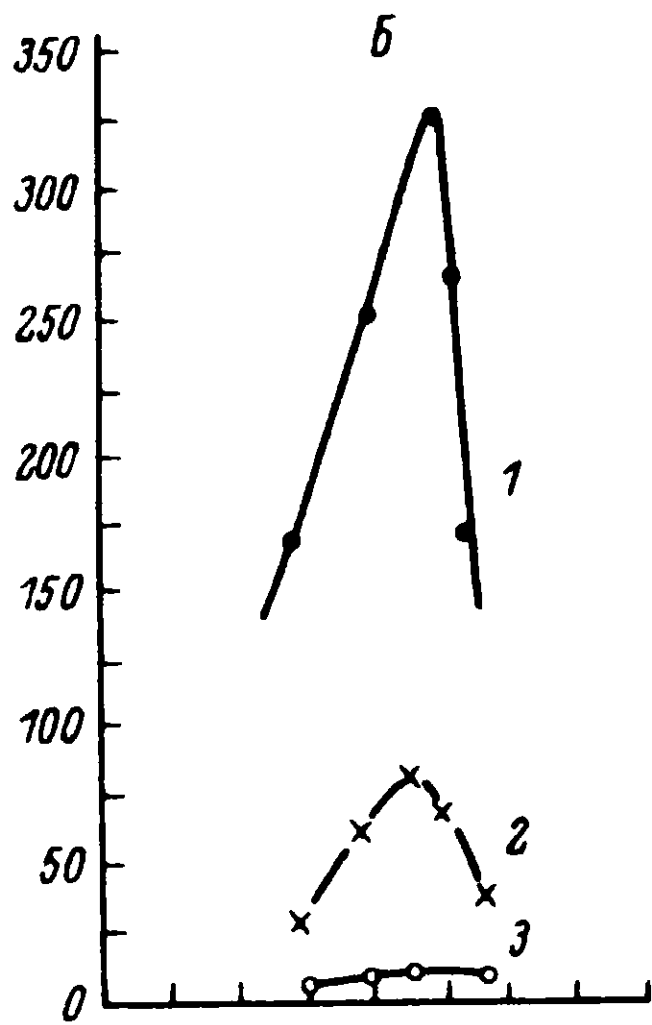
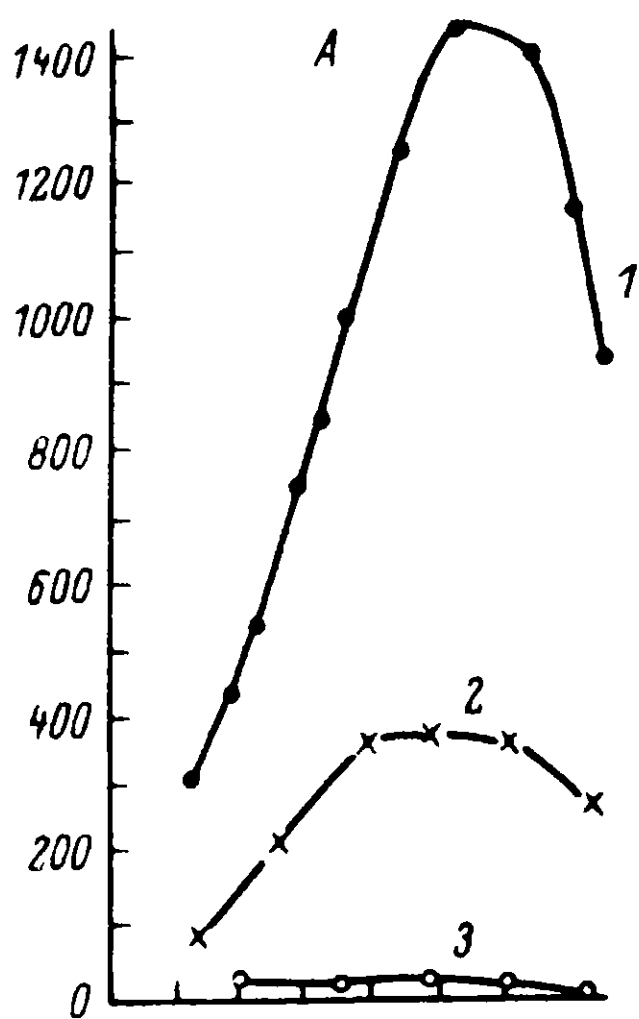
<sup>24</sup> 24-часовая  $LC_{50}$ .

<sup>24</sup> Хроническая  $LC_{50}$ .

выше, чем при действии хлорофоса, что свидетельствует о более выраженном ингибирующем действии этих токсикантов. У разных видов не выявлено различий в чувствительности фермента к ДПФ и карбофосу.

При сопоставлении чувствительности АХЭ водных беспозвоночных и рыб к хлорофосу установлено, что у большинства беспозвоночных фермент ингибируется в большей степени, чем у рыб. По чувствительности ферменты дафнии (наименее устойчивый вид среди беспозвоночных) и карпа (наиболее устойчивый вид среди рыб) различаются в 7000 раз. ДПФ по сравнению с хлорофосом сильнее действует на ХЭ как рыб, так и беспозвоночных. Карбофос ингибирует ХЭ в меньшей степени (табл. 6).

Корреляция между чувствительностью фермента и токсичностью препарата существует и у видов, близких в систематическом положении. Так, у 2 видов брюхоногих моллюсков — большого прудовика (*Limnaea stagnalis*) и катушки (*Planorbis corneus*), — различающихся по устойчивости к хлорофосу в 100 раз, в нервных ганглиях содержатся ферменты типа АХЭ, отличающиеся по относи-





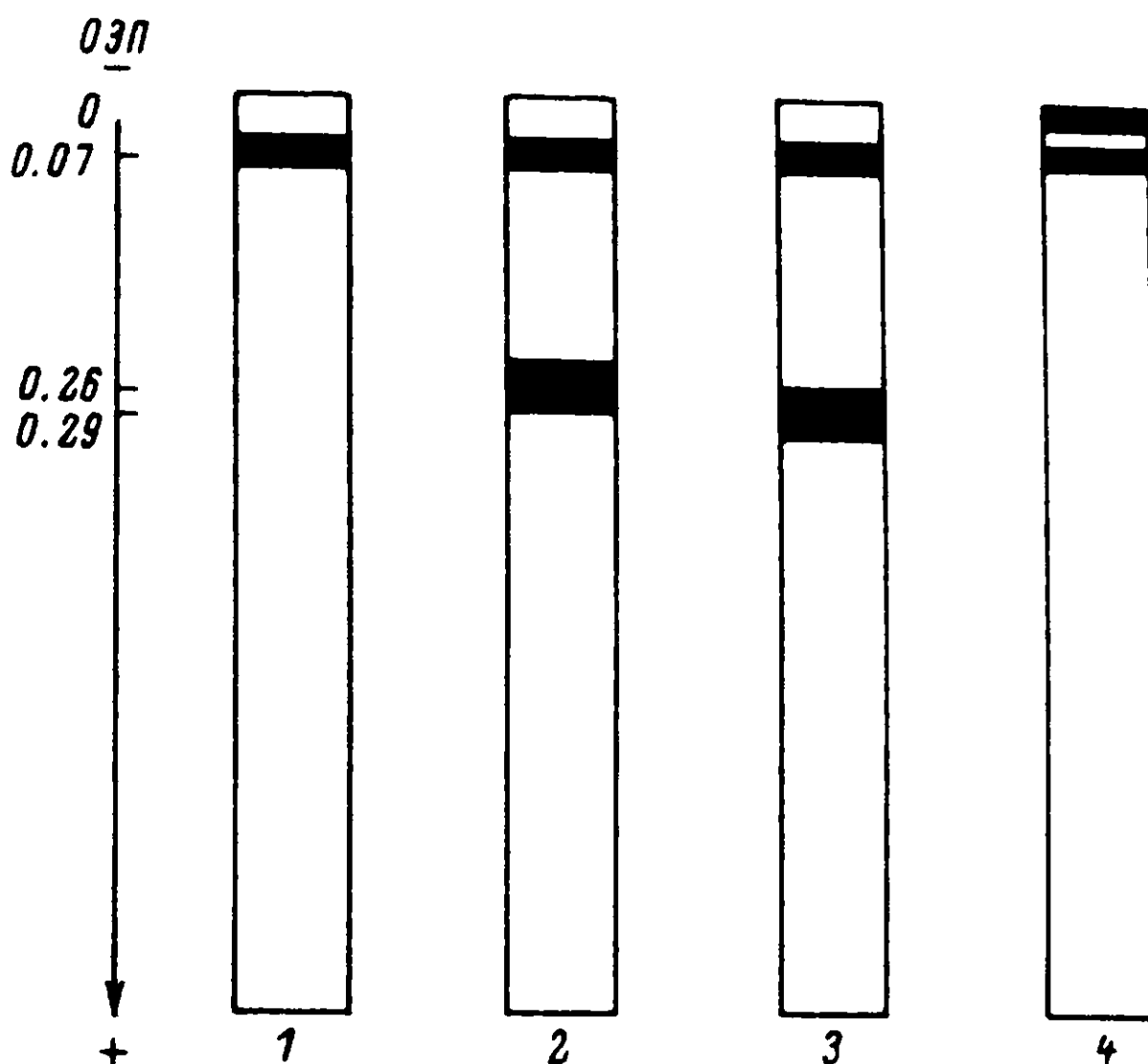


Рис. 2. Электрофореграммы холинэстераз сыворотки крови рыб. 1 - *Cyprinus carpio*; 2 - *Abramis ballerus*; 3 - *Rutilus rutilus*; 4 - *Perca fluviatilis*. ОЭП 0.07 - АХЭ, ОЭП 0.26-0.29 - ХЭ.

Т а б л и ц а 5

Значения  $pI_{50}$  и  $K_{11}$  для АХЭ мозга рыб при действии хлорофоса, ДДВФ и карбофоса *in vitro*

Вид	Хлоро- фос, $pI_{50}$	ДДВФ		Карбо- фос, $pI_{50}$
		$pI_{50}$	$K_{11}$	
<i>Rutilus rutilus</i>	3.6	-	-	-
<i>Abramis brama</i>	3.6	-	-	-
<i>Cyprinus carpio</i>	4.2	5.6	$(9.2 \pm 0.33) \cdot 10^3$	5.0
<i>Perca fluviatilis</i>	4.0	5.4	$(5.6 \pm 0.14) \cdot 10^3$	4.5
<i>Carassius carassius</i>	-	-	-	4.8

Рис. 1. Субстратная специфичность ХЭ водных животных при 30 °С, рН 7.5.

А - *Cyprinus carpio* (мозг); Б - *Perca fluviatilis* (мозг); В - *Tubifex tubifex* (организм в целом); Г - *Cyclops* sp. (организм в целом); Д - *Chironomus plumosus* (организм в целом); Е - *Aesellus aquaticus* (голова). 1 - ацетилтихолинниодид; 2 - пропионилтихолинниодид; 3 - оутирилтихолинниодид; 4 - ацетилтихолинбромид; 5 - пропионилтихолинбромид; 6 - бутирилтихолинбромид. По оси ординат - скорость гидролиза субстрата; по оси абсцисс - отрицательный логарифм молярной концентрации субстрата.

Т а б л и ц а 6

Ингибирование АХЭ некоторых видов водных беспозвоночных и рыб  
in vitro хлорофосом, карбофосом и ДДВФ,  $PI_{50}$  за 30 мин<sup>2</sup>

Вид	Источник фермента	Хлорофос, моль	ДДВФ, моль	Карбофос, моль
<i>Daphnia magna</i>	Организм в целом	$7.5 \cdot 10^{-8}$	—	—
<i>Tubifex tubifex</i>	"	$9 \cdot 10^{-7}$	—	$5 \cdot 10^{-6}$
<i>Limnaea stagnalis</i>	Нервные ганглии	$5 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-5}$
<i>Chironomus plumosus</i>	Организм в целом	$10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
<i>Planorbis corneus</i>	Нервные ганглии	$5 \cdot 10^{-5}$	—	$5 \cdot 10^{-5}$
<i>Asellus aquaticus</i>	Голова	$8 \cdot 10^{-5}$	—	—
<i>Cyclops</i> sp.	Организм в целом	$3 \cdot 10^{-4}$	—	$8 \cdot 10^{-4}$
<i>Perca fluviatilis</i>	Мозг	$10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
<i>Abramis brama</i>	"	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
<i>Cyprinus carpio</i>	"	$10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$
<i>Rutilus rutilus</i>	"	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
<i>Carassius carassius</i>	"	—	—	$1.68 \cdot 10^{-5}$

\*  $PI_{50}$  — концентрация ингибитора, вызывающая угнетение активности фермента на 50 %.

тельной электрофоретической подвижности (ОЭП) и чувствительности к токсиканту. У менее резистентного вида, большого прудовика, фермент ингибируется хлорофосом в большей степени (рис. 3).

У исследованных видов сем. Cyprinidae АХЭ мозга и сыворотки крови обладают одинаковой чувствительностью к хлорофосу.

Вместе с тем наблюдается корреляция между устойчивостью рыб к токсиканту и чувствительностью АХЭ сыворотки крови. Например, у менее устойчивого к хлорофосу вида рыб (синец, 48-часовая  $LC_{100}$  — 70 мг/л) в сыворотке крови содержится АХЭ, чувствительная к токсиканту; у более устойчивого (кари, 48-часовая  $LC_{100}$  — 500 мг/л) этот фермент отсутствует (рис. 4).

Зависимость между чувствительностью ферментов к фосфорорганическим пестицидам и устойчивостью организмов прослеживается у одного и того же вида к различным токсикантам. Так, *Tubifex tubifex* и *Limnaea stagnalis* менее устойчивы к хлорофосу, чем к карбофосу, и фермент у этих видов также более чувствителен к хлорофосу (табл. 7).

Независимо от степени чувствительности АХЭ к токсикантам in

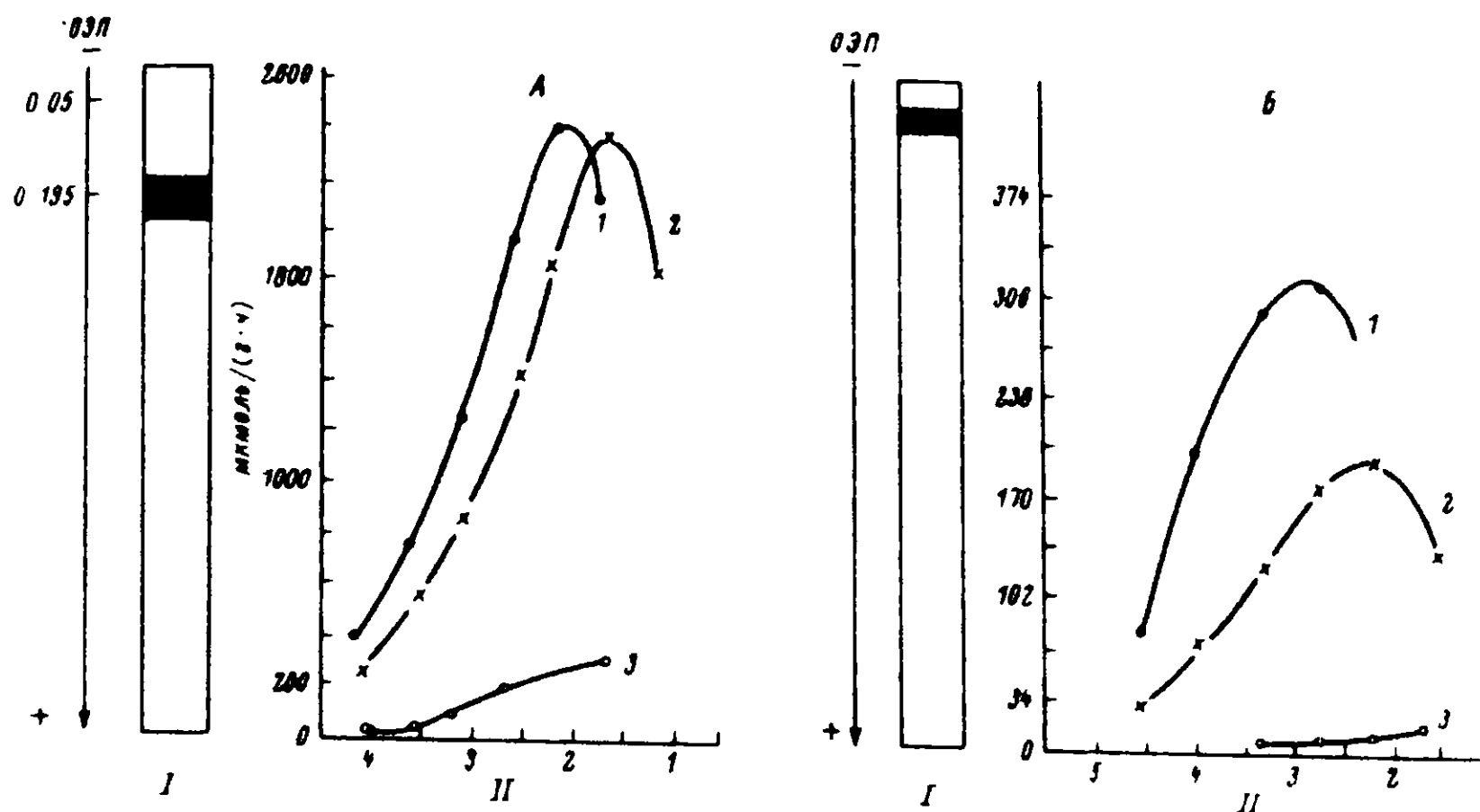


Рис. 3. АХЭ нервных ганглиев моллюсков.

А — *Limnaea stagnalis*; Б — *Planorbis corneus*. I — электрофореграмма ХЭ; II — субстратная специфичность ХЭ. По оси ординат — ОЭП фермента и скорость гидролиза субстрата. Остальные обозначения те же, что и на рис.1.

*in vitro* снижение активности фермента имеет место как при острой, так и при сублетальной интоксикациях и предшествует появлению внешних симптомов отравления. Так, у карпа в остролеальных концентрациях карбофоса (48-часовая  $IC_{50}$  — 50 мг/л) при состоянии повышенной возбудимости гидролизующая опоспособность АХЭ мозга уменьшалась на 54.7 %, при потере рефлекса равновесия на 73.5 %. Через 24 ч погибло 30 % рыб, остальные лежали на дне аквариума на боку. Активность фермента у них была очень низкой — 7.6 % (табл. 8).

В сублетальных концентрациях при проявлении первых признаков отравления также имелись достоверные различия в активности АХЭ в опыте и в контроле. Когда наблюдалась потеря рефлекса равновесия, активность фермента составляла лишь 15.5 %. В дальнейшем состояние рыб улучшалось. Через 2 сут восстанавливался рефлекс равновесия, несколько выше становилась и активность АХЭ, но в целом и через 2 сут, и через 5 сут уровень фермента был очень низким — 19.5 и 22.2 % соответственно. Активность фермента полностью не восстанавливалась и в более поздние сроки (10–20 сут),

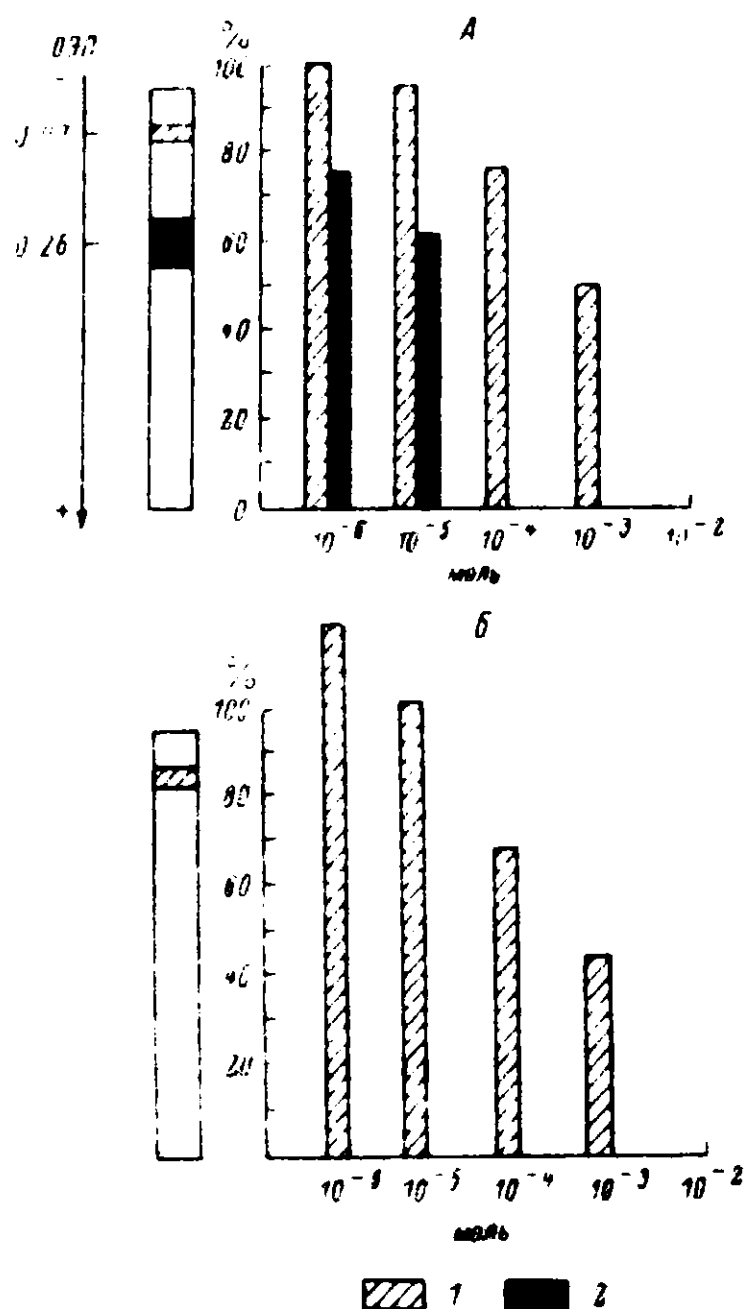


Рис. 4. Холинэстеразы сыворотки крови рыб и чувствительность их к хлорофосу.

А — *Abramis ballerus*; Б — *Cyprinus carpio*. 1 — АХЭ, ОЭП 0.07; 2 — ХЭ, ОЭП 0.26. По оси ординат — ОЭП и активность фермента; по оси абсцисс — концентрация хлорофоса.

хотя внешне состояние рыб не отличалось от контроля (табл. 9) 4.

У брюхоногих моллюсков (*Limnaea stagnalis* и *Planorbis corneus*) первым симптомом интоксикации хлорофосом является увеличение массы тела за счет чрезмерного накопления в организме воды. При сопоставлении изменений массы животных и активности АХЭ нервных ганглиев установлено, что увеличению массы предшествует снижение активности фермента (табл. 10) [3].

Особь водяного ослика (*Asellus aquaticus*), помещенные в стеклянный сосуд с гладкими дном и стенками, способны образовывать

Т а б л и ц а 7

Токсичность хлорофоса и карбофоса для *Tubifex tubifex* и *Limnaea stagnalis* и чувствительность ХЭ к токсикантам

Вид	IC <sub>50</sub> 48-часовая, мг/л		Ингибирование фермен- та, pI <sub>50</sub> за 30 мин, моль	
	хлорофос	карбофос	хлорофос	карбофос
<i>Tubifex tubifex</i>	0.029	11.75	$9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
<i>Limnaea stagnalis</i>	0.5	36.7	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$

Т а б л и ц а 8

Активность АХЭ мозга карпа при острой интоксикации карбофосом, 48-часовая IC<sub>50</sub> – 50 мг/л

Проявление симптомов интоксикации в зависимости от времени экспозиции	Число рыб, экз.	Активность АХЭ	
		мкмоль/(г·ч)	% к контролю
Состояние повышенной возбудимости, 35 мин	10	$168.9 \pm 39.5^*$	45.3
Потеря рефлекса равновесия, I ч 30 мин	10	$98.4 \pm 26.3^*$	26.5
Потеря чувствительности, 24 ч	10	$29.2 \pm 9.9^*$	7.8
Мертвые, 24 ч	10	$45.3 \pm 11.0^*$	12.2
Потеря чувствительности, 48 ч	10	$24.3 \pm 4.07^*$	6.5

\* Здесь и в табл. 9 различие между контролем и опытом достоверно при  $p < 0.001$ .

скопления. При интоксикации хлорофосом в зависимости от силы воздействия через определенный промежуток времени скопления распадаются вследствие возбуждения животных. Достоверное угнетение АХЭ (на 45–50 %) наступает через 4 ч при концентрации хлорофоса 0.01 мг/л, на порядок меньше той, при которой у осликов отчетливо проявляется дезагрегация.

Т а б л и ц а 9

Активность АХЭ мозга карпа в сублетальной концентрации карбофоса, 30 мг/л

Проявление симптомов отравления в зависимости от времени экспозиции	Число рыб, экз.	Активность АХЭ	
		мкмоль/(г·ч)	% к контролю
Состояние повышенной возбудимости, 1 ч	10	206.5±54.01 <sup>ж</sup>	55.4
Потеря рефлекса равновесия, 1 сут	10	57.8±15.02 <sup>ж</sup>	15.5
Рефлекс равновесия восстановлен, но при плавании туловище рыб дугообразно изгибается, 2 сут	10	72.7±17.39 <sup>ж</sup>	19.5
Поведение рыб нормальное, но покровы темные, 5 сут	10	82.6±22.9 <sup>ж</sup>	22.2
Состояние рыб не отличается от контроля, 10 сут	10	151.5±40.5 <sup>ж</sup>	40.6
Состояние рыб не отличается от контроля, 20 сут	10	210.0±69.96 <sup>ж</sup>	56.4

Все вышесказанное позволяет заключить, что устойчивость водных животных к фосфорорганическим пестицидам зависит от чувствительности их ХЭ. Однако вместе с тем нельзя не учитывать и другие факторы. Устойчивость может быть обусловлена скоростью проникновения токсиканта в организм и процессами его детоксикации, о чем свидетельствуют эксперименты по токсичности хлорофоса и ДДВФ для рыб при различных способах введения токсиканта в организм.

Карп и окунь значительно различаются по устойчивости к хлорофосу и ДДВФ (табл. II). Изучение чувствительности АХЭ мозга карпа и окуня к хлорофосу показало, что значения  $PI_{50}$  близки по величине: для карпа — 4, для окуня — 4.2. По чувствительности к ДДВФ ферменты мозга и сыворотки крови обоих видов также не различаются. Найденные для них величины  $K_m$  имеют один порядок и лежат в диапазоне от  $5.6 \cdot 10^3$  до  $9.2 \cdot 10^3$  моль/мин.

При интробрюшинном способе интоксикации карп по сравнению с окунем также более устойчив к действию ДДВФ. Однако в этом слу-

Т а б л и ц а 10

Изменение массы животных и активности ХЭ нервных ганглиев  
*Limnaea stagnalis* при интоксикации хлорофосом

Время опыта, ч	Число животных, экз.	Средняя масса животных, %	Активность ХЭ, % к контролю
0	15	100	100
3	15	100	62.3 <sup>§</sup>
6	15	108.4	45.7 <sup>§</sup>
24	15	126.3 <sup>§</sup>	28.9 <sup>§</sup>
48 <sup>§§</sup>	15	160.5 <sup>§</sup>	15.2 <sup>§</sup>
48 <sup>§§§</sup>	12	97.1	9.1

<sup>§</sup> Различие между контролем и опытом достоверно при  $p < 0.01$ .

<sup>§§</sup> Живые моллюски.

<sup>§§§</sup> Погибшие моллюски.

чае карп лишь в 10 раз устойчивее окуня (табл. 12).

Внутрибрюшинная инъекция токсиканта исключает пути его обычного проникновения в организм рыб. Поэтому большая величина отношения  $LC_{50}$  ДДВФ для карпа к  $LC_{50}$  ДДВФ для окуня при обычном способе интоксикации по сравнению с отношением  $LC_{50}$  при внутрибрюшинной инъекции свидетельствует о более высокой скорости проникновения токсиканта в организм окуня. Это позволяет предположить, что скорость проникновения ДДВФ определяет различную устойчивость рыб к токсиканту. У всех пресноводных рыб поступление воды и находящихся в ней веществ осуществляется главным образом через жабры. Кожа в данном процессе практически не участвует [16,17].

Отмеченные при внутрибрюшинном способе введения ДДВФ различия в устойчивости карпа и окуня могут, по-видимому, быть обусловлены неодинаковой скоростью его детоксикации в организме рыб, которая осуществляется ферментативным путем и происходит в основном в печени. Гомогенаты печени рыб активно разрушают фосфорорганические соединения и в том числе ДДВФ [12]. Причем у карпа по сравнению с другими видами рыб этот процесс идет с большей скоростью [11].

# Т а б л и ц а 11

Токсичность хлорофоса и ДДВФ для окуня (*Perca fluviatilis*) и карпа (*Cyprinus carpio*) при помещении рыб в токсическую среду

Вид	Число рыб, экз.	Длина рыб, мм ( $M \pm m$ )	48-часовая $LC_{50}$ , мг/л	Отношение $LC_{50}$ для карпа к $LC_{50}$ для окуня
Х л о р о ф о с				
Cyprinus car- pio	28	62 $\pm$ 2	340.0 (269.8+428.4)*	548
Perca fluvia- tilis	48	64 $\pm$ 1	0.62 (0.55+0.70)*	
Д Д В Ф				
Cyprinus car- pio	36	57 $\pm$ 1	21.9 (20.2+23.8)*	37
Perca fluvia- tilis	42	63 $\pm$ 1	0.59 (0.54+0.64)*	

\* Доверительный интервал  $LC_{50}$ .

Сведения о токсичности фосфорорганических пестицидов для водных животных позволяют в определенной мере судить об их отрицательном действии на фауну водоемов. Так, по результатам изучения острой токсичности следует ожидать, что присутствие пестицидов в водоемах губительно повлияет на пиявок сем. *Herpobdellidae* и *Ichtiobdellidae*, а из сем. *Hirudinidae* — на полезную для медицины *Hirudo medicinalis*, но не окажет повреждающего действия на хищную пиявку *Haemoris sanguisuga*. Из рыб в наибольшей степени будут подвержены действию фосфорорганических пестицидов представители сем. *Salmonidae* и *Percidae*. Менее устойчивыми к токсикантам будут рыбы на ранних стадиях онтогенеза. Из всех исследованных животных наиболее уязвимыми будут ракообразные.

При регламентации уровней загрязнения вод фосфорорганическими соединениями и при оценке токсичности сточных вод промышленных предприятий в качестве тест-объектов наиболее пригодны обла-



Т а б л и ц а 1 2

Токсичность ДДВФ для окуня (*Perca fluviatilis*) и карпа (*Cyprinus carpio*)  
при внутрибрюшинной инъекции

Вид	Число рыб	Длина рыб, мм ( $M \pm m$ )	LD <sub>50</sub> , мкг/г	Отношение LD <sub>50</sub> для карпа к LD <sub>50</sub> для окуня
<i>Cyprinus carpio</i>	20	109 $\pm$ 2	292.0 (254.0÷336.0)*	9.6
<i>Perca fluviatilis</i>	42	109 $\pm$ 2	30.4 (23.0÷40.1)*	

\* Доверительный интервал LD<sub>50</sub>.

дающие низкой резистентностью к фосфорорганическим соединениям ветвистоусые рачки, в частности *Daphnia pulex*. Однако при этом следует учитывать, что у планктонных ракообразных низкая резистентность наблюдается к целому ряду загрязняющих веществ. Поэтому для выявления в воде именно фосфорорганических соединений необходимо располагать адекватными методами их определения. В качестве такого метода может успешно применяться энзиматический, основанный на измерении активности ХЭ у животных, подвергающихся воздействию токоиканта или при непосредственном внесении фермента в токсическую среду. Источником фермента для этих целей могут служить промышленные препараты и гомогенаты органов и тканей водных животных, которые содержат ХЭ, обладающую по сравнению с АХЭ большей чувствительностью к фосфорорганическим соединениям.

Поскольку производство и применение фосфорорганических пестицидов в перспективе будут оставаться высокими, то вместе с регламентацией их применения важен поиск высокоизбирательных препаратов с учетом их потенциальной токсичности и для водных животных. Решение проблемы синтеза препаратов избирательного действия возможно лишь при знании механизмов устойчивости к фосфорорганическим соединениям животных различных систематических групп.

У водных животных устойчивость к фосфорорганическим соедине-

ниям во многом обусловлена чувствительность их ферментов=мишеней: АХЭ и ХЭ. У низкоустойчивых к фосфорорганическим соединениям водных беспозвоночных АХЭ более чувствительна к токсикантам, чем таковая у рыб. Устойчивость брюхоногих моллюсков также зависит от чувствительности АХЭ их нервных ганглиев. Резистентность рыб сем. Cyprinidae не зависит от чувствительности АХЭ мозга, но коррелирует с чувствительностью ХЭ сыворотки крови. Как показали результаты опытов на карпе и окуне, определять устойчивость рыб к фосфорорганическим соединениям по чувствительности ферментов=мишеней могут и другие механизмы, такие как скорость проникновения токсиканта в организм и процессы его детоксикации.

## Л и т е р а т у р а

1. Грищенко Л.И., Верховский А.П., Трондина Г.А. Токсичность бензофосфата (фозалона) для рыб и диагностика отравления // Бюл. Всесоюз. ин-та эксперим. ветеринарии. М., 1975. Вып. 20.
2. Гусева С.С. Влияние фосфорорганических соединений на эмбриональное и раннее постэмбриональное развитие карпа: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1980.
3. Козловская В.И., Волкова Т.В., Комов В.Т. Холинэстераза нервных ганглиев и водный обмен у *Limnaea stagnalis* при интоксикации хлорофосом // Биология внутренних вод: Информ. бюл. Л., 1982. № 55.
4. Козловская В.И., Степанова В.М., Чуйко Г.М. Обратимость интоксикации карпа карбофосом // Реакции гидробионтов на загрязнение. Л., 1983.
5. Лапкина Л.Н. Пиявки Рыбинского водохранилища и их устойчивость к токсическим веществам: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1983.
6. Лапкина Л.Н., Флеров Б.А. Исследование острого отравления пиявок некоторыми токсическими веществами // Физиология и паразитология пресноводных животных. Л., 1979.
7. Первозников М.А. Ихтиоцидные свойства карбофоса // Тр. Гос. НИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва. Л., 1979. № 146.
8. Проккопенко В.А., Сокольская Н.П., Никулина С.С., Косинова Н.Р. Сравнительная ихтиотоксикологическая характеристика метилнитрофоса и метатиона // Проблемы водной токсикологии. Петрозаводск. 1975. Т. 1.

9. Р о з е н г а р т В.И., Ш е с т о б и т о в О.Е. Избира-  
тельная токсичность фосфорорганических инсектоакарицидов. Л.,  
1978.
10. Ч у й к о Г.М., К о з л о в с к а я В.И., С т е п а н о -  
в а В.И. Эстеразы эфиров карбоновых кислот сыворотки крови  
синца (*Abramis ballerus*), плотвы (*Rutilus rutilus*), леща  
(*Abramis brama*), окуня (*Perca fluviatilis*) // Ин-т биологии  
внутр. вод АН СССР. Борок, 1983. 20 с. Деп. в ВИНИТИ  
22.02.83, № 6193-83.
11. F u j i i Y., A s a k a S. Metabolism of diazinon and  
diazoxon in fish liver preparations // Bull. Environ. Contam.  
Toxicol. 1982. Vol. 29, N 4.
12. H o g a n J.W., K n o w l e s C.O. Degradation of organo-  
phosphates by fish liver phosphatases // J. Fish. Res. Board  
Canada. 1968. Vol. 25, N 8.
13. J o h n s o n W.W., F i n l e y M.T. Handbook of acute  
'toxicity of chemicals to fish and aquatic invertebrates. Wa-  
shington, 1980. N 137.
14. (О ' В р а й н Р.) О ' Б р а й н Р. Токсические эфиры  
кислот фосфора. М., 1964.
15. P o s t G., S c h r o e d e r T.R. The toxicity of four  
insecticides to four salmonid species // Bull. Environ. Con-  
tam. Toxicol. 1971. Vol. 6, N 2.
16. (П р о с с е р Л.) П р о с с е р Л. Обмен воды: осмотиче-  
ский баланс, гормональная регуляция // Сравнительная физиоло-  
гия животных. М., 1977. Т. 1.
17. (С ш м и д т - Н и е л с е н К.) Ш м и д т - Н и е л ь -  
с е н К. Физиология животных. М., 1982. Т. 2.

Институт биологии  
внутренних вод АН СССР, СССР

ОСТРАЯ ТОКСИЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ЦИАНИДОВ  
И ТИОЦИАНАТА ДЛЯ ЛОСОСЕВЫХ РЫБ

## В в е д е н и е

Причина токсического действия цианидов заключается прежде всего в формировании комплексов  $\text{CN}^-$  с ионами металлов, присутствующими во многих белках, и в последующем подавлении функции белков [1]. У позвоночных наиболее чувствительным к  $\text{CN}^-$  протеином является цитохром С, и поэтому основное действие первого заключается в подавлении в митохондриях окислительного фосфорилирования. Главный путь детоксикации  $\text{CN}^-$  у большинства животных — превращение цианида в тиоцианат ( $\text{SCN}^-$ ), которое катализируется ферментом роданазой. Получившийся  $\text{SCN}^-$  выводится с мочой.

Острое и хроническое токсическое действие  $\text{CN}^-$  интенсивно исследовалось у многих животных, включая и рыб [10,33]. Однако информация о токсическом действии цианидов, тиоцианата и цианата на низших позвоночных в том числе и на рыб ограничена. Особенно это касается характеристик и кинетики поглощения и экскреции, распределения в тканях, а также метаболизма.

Ферроцианид  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и феррицианид  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  являются побочными продуктами при применении цианистых соединений для выделения из руды золота и серебра. Оба комплекса часто присутствуют в сточных водах горных выработок. Основная опасность для окружающей среды железосодержащих цианидных комплексов заключается в разрушении их под действием света до свободного цианида. Свет длиной волны менее 420 нм активно разрушает  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , а менее 460 нм разрушает  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  [5]. Таким образом, источник света и его интенсивность — определяющие факторы при любом исследовании токсичности этих двух анионов. Значительную роль играют также температура, рН и растворенный кислород. При интерпретации результатов исследования важны концентрации как свободного цианида, так и общего.

Тиоцианат воздействует на водные биоценозы непосредственно в виде  $\text{SCN}^-$  или опосредованным путем как продукт метаболизма цианида. Эндогенное превращение цианида в тиоцианат является главным путем детоксикации цианида у многих животных [34]. Это не означает, однако, что тиоцианат не токсичен. Он подавляет транс-

порт галогенидов, в частности в щитовидной железе [35], желудке [6,7], роговице глаза [36] и жабрах [11,12], а также подавляет различные ферменты — карбоангидразу [6], сукцинатдегидрогеназу [31] и часть АТФаз [22,31]. Тиоцианат использовали для лечения гипертонии у людей. В этих случаях он иногда действовал непредсказуемым образом и вызывал отрицательные последствия [13,16]. Интоксикация у людей вызывалась действием  $\text{SCN}^-$  на центральную нервную систему. Ее симптомы: раздражительность, беспокойство, галлюцинации, психозы, мании, бред и конвульсии [1]. У млекопитающих обнаружено превращение неорганических и органических тиоцианатов в цианид [3,4,14,27]. Предполагается, что в эти превращения вовлечены последовательно тиоцианатоксидаза эритроцитов [15] и глутатион-S-трансфераза [18]. Сведения по токсичности тиоцианата для водных организмов разрозненны и противоречивы [10,21,33]. П.Дудорофф [10], например, отметил, что проявление токсического действия тиоцианата в различных условиях наблюдается при концентрациях от 29 до 5000 мг  $\text{SCN}^-$ /л. Он заключил, что «тиоцианат несколько токсичен». Американская ассоциация здравоохранения и службы, связанные с эксплуатацией водных ресурсов [32], отклонили заключение о токсичности тиоцианата, считая ее очень незначительной, если только вода с тиоцианатом не подвергается хлорированию (из-за чего может образовываться циан). Агентство защиты окружающей среды США [29] не дает в своей публикации допустимой концентрации для тиоцианата в среде. В настоящее время следует продолжать изучение токсичности тиоцианата в воде, так как разрабатываемые сейчас методы по удалению цианидов из промышленных сточных вод основаны на избирательном окислении цианида и комплексов металлов с цианидами, но малоприменимы для удаления тиоцианата [9, 21].

В нашей работе мы обсудим результаты нового, еще не опубликованного исследования по острой токсичности цианидных комплексов и тиоцианата для рыб, проведенного в лаборатории по использованию рыб в качестве индикаторов загрязнения. Мы изучали ферроцианид калия, ферроцианат калия и тиоцианат калия. Опыты осуществляли на *Salmo gairdneri* и *Salvelinus fontinalis*, полученных из рыбопитомника. Химические анализы проводили согласно предписаниям, данным Американской ассоциацией здравоохранения и службами, связанными с эксплуатацией водных ресурсов [32], Американским обществом контроля токсичности и материалов [28] и Агентством охраны окружающей среды США [24]. При биотестировании использовали дилотеры системы Бенуа [2] или Маунта и Брунка [26]. Из каждого дилотера в один контрольный аквариум поступала вода,

а в пять опытных — различные концентрации токсиканта. За немногим исключением, в каждый аквариум помещали по 10 рыб. Летальные концентрации ( $LC_{50}$ ) определяли по методу Спримена-Кербера [19]. Более полные описания методики опубликованы ранее [26] или сданы в печать [20].

## Токсичность ферроцианида и феррицианида

### Методика

Для определения токсичности ферроцианида и феррицианида для *Salmo gairdneri* была проведена серия 96-часовых опытов в проточных условиях при следующих световых режимах: полной темноте и режиме чередования 18 ч освещения и 6 ч темноты. С каждым веществом, при каждом световом режиме проведено не менее двух опытов. Также проведены четыре дополнительных опыта: два с ферроцианидом и два с феррицианидом при повышенной температуре с режимом 16 ч освещения и 6 ч темноты. Использовали стеклянные аквариумы объемом около 14 л, покрытые стеклянными крышками. Скорость потока из деаэраторов составляла 30 мл/мин. При этой скорости вода в аквариумах сменялась примерно за 8 ч. Тестирование начиналось, когда в аквариумах устанавливалась необходимая концентрация. Для каждого теста рыб брали из одного и того же пруда и распределяли в контрольный и опытные аквариумы случайным образом. Комната, где проводились опыты, освещалась лампами, спектральная характеристика которых была близка к таковой дневного света. В опытах, проводившихся в полной темноте, при учете смертности и взятии проб воды использовали лампу красного света.

При планировании эксперимента предполагалось, что должны проявиться заметные различия в разрушении токсикантов в опытах, проводимых в темноте и при периодическом освещении. Далее предполагалось, что при относительно слабом освещении (по сравнению с ярким солнечным светом) умеренные различия в интенсивности освещения каждого аквариума не должны сказываться на результатах опытов. Вследствие этого не принималось мер для обеспечения равной интенсивности света на водной поверхности в различных аквариумах. Использовалось два набора опытных аквариумов. Интенсивность света на поверхности воды в одном из них составляла 230–400 лк (среднее 330 лк), в другом — 550–780 лк (среднее 680 лк). В дальнейшем выяснилось, что эти различия оказывают значительно

большее влияние на результат опытов, чем предполагалось. Возможно, они оказались достаточно велики для того, чтобы замаскировать возможные различия, вызванные изменением температуры в исследованном нами диапазоне (9–16 °C).

Трижды в течение каждого опыта для анализа на цианиды брали пробы воды, вытекающей из каждого аквариума. В каждую пробу добавляли гидрат окиси натрия, чтобы повысить pH до 12. Затем пробы помещали в холодильник и отправляли для анализа в лабораторию Хоумстейк Лайнинг Компани (г. Лид, Южная Дакота). Общий цианид ( $\text{CN}^-_{\text{общ}}$ ) определяли по методике, рекомендованной Американским обществом контроля токсичности и материалов [28], а «диссоциируемые в слабых кислотах цианиды» определяли методом-С [8]. В использованной нами воде содержались очень незначительные количества металлов, поэтому диссоциируемые в слабых кислотах цианиды были по существу свободным цианидом. Результаты всех опытов представлены в виде концентрации  $\text{CN}^-_{\text{общ}}$ . Результаты двух опытов в темноте и всех опытов на свету даны также в виде содержания  $\text{CN}^-$ , определенного методом-С. Все другие анализы: измерения концентрации растворенного кислорода, температуры, pH, щелочности и жесткости проводили в нашей лаборатории [25].

Следует отметить, что растворы с ионами феррицианида имеют хорошо различимый желтый цвет. Интенсивность окраски возрастает с увеличением концентрации, и при наивысших концентрациях, которые мы использовали, раствор становится почти оранжевым. Напротив, ионы ферроцианида придают раствору только бледно-желтый оттенок даже при очень больших концентрациях. Присутствие железа мешало определять щелочность и жесткость во всех аквариумах, кроме контрольного. Интенсивность света измеряли люксметром.

Величины  $\text{LC}_{50}$ , выраженные либо в виде количества  $\text{CN}^-_{\text{общ}}$  или  $\text{CN}^-$ , определенного методом-С, следует считать надежными только для условий, в которых мы проводили наши опыты, т.е. при полной темноте или 18-часовом световом дне, при определенных температурах и концентрациях растворенного кислорода. Значения  $\text{LC}_{50}$ , выраженные в виде концентрации  $\text{CN}^-$ , определенной методом-С, в дальнейшем уточняли, вычисляя среднюю величину концентраций, которые возрастали в течение некоторых опытов.

## Результаты

Сравнение результатов опытов, проведенных с ферроцианидом в полной темноте (опыты 1074, 1077, 1078), при чередующемся с темнотой освещении как 330 лк (опыты 1088, 1090), так и 680 лк (опыты 1080, 1083), показывает, что рыбы были более чувствительны к испытываемым растворам при освещении (табл. 1). В опытах,

# Т а б л и ц а 1

Токсичность ферроцианида для рыб ( $n = 10$ )

№ опыта	Световой режим, ч	Средняя освещенность, лк	Средний pH (в скобках - лимит)	Средняя температура, °C (в скобках - лимит)
1074	<u>0</u> 24	0	-	9.4 (9.4-9.5)
1077	<u>0</u> 24	0	-	-
1078	<u>0</u> 24	0	7.95 (7.89-8.01)	9.4 (9.4-9.5)
1088	<u>18</u> 6	330	7.77 (7.66-7.94)	15.7 (15.4-16.1)
1090	<u>18</u> 6	330	7.83 (7.75-7.95)	15.2 (15.2-15.4)
1080	<u>18</u> 6	680	7.33 (7.30-7.34)	9.6 (9.6-9.7)
1083	<u>18</u> 6	680	7.55 (7.50-7.57)	9.5 (9.5-9.6)

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2: над чертой - на свету,

\* Доверительный интервал не поддается вычислению использо-

проведенных при освещении, рыбы при освещенности 680 лк были более чувствительны, чем при 330 лк. В опытах, проведенных на свету, изменялся еще один фактор: при 330 лк температура была выше (15-16 °C), чем при 680 лк (9-10 °C).

Сравнение результатов опытов с ферроцианидом в полной темноте (опыты 1075, 1076, 1079) с опытами при световом режиме и освещении 680 лк (опыты 1085, 1087, 1089) показало заметно большую токсичность при освещении (табл. 2). В одном из трех опытов, проведенных при 680 лк, температура была 10 °C (опыт 1085), а в двух других - 16 °C (опыты 1087, 1089). В них выявилось некоторое возрастание токсичности при большей температуре, но перекрытие доверительных интервалов  $LC_{50}$ , полученных в этих опытах, показывает, что это возрастание статистически незначимо.



Средняя концентрация растворенного $O_2$ , мг/л (в скобках - лимит )	96-часовая $LC_{50}$ , мг/л, $CN^-$ (методом-С) (в скобках - 95%-й дове- рительный интервал)	96-часовая $LC_{50}$ мг/л, $CN^-_{общ}$ (в скобках - 95%-й доверительный интервал
8.44 (7.03-8.85)	-	752 (474-1190)
-	-	>867
8.83 (8.76-8.97)	1.10 (0.99-1.23)	939 (828-1064)
8.22 (8.01-8.49)	0.79 (0.63-1.0)	220 (184-261)
7.85 (7.64-8.11)	0.71 (0.51-0.98)	232 (178-302)
7.93 (7.77-8.17)	0.15 (0.13-0.17)	33.0 (28.7-37.9)
8.37 (8.16-8.58)	0.17 (-)*	37.4 (-)*

под чертой - в темноте.

ванным в работе методом.

Чтобы извлечь дополнительные сведения из результатов, мы све-  
ли данные всех опытов вместе, предположив, что возможные разли-  
чия в токсичности, вызванные разницей температур, перекрываются  
действием других факторов. Из каждого опыта мы выбрали аквариум  
с такой наибольшей концентрацией  $CN^-$ , определенной методом-С,  
при которой смертность не превышала 10 % (табл.3). В двух опы-  
тах с феррицианидом больше 10 % рыб погибло даже при самой низ-  
кой концентрации. В опыте 1087 в аквариуме № 2 погибло 40 % рыб,  
а в опыте 1089 также в аквариуме № 2 - 30 %. Чтобы включить ре-  
зультаты этих опытов в отобранные нами данные, необходимо было  
учитывать и те аквариумы, где смертность превышала 10 %. Предпо-  
ложительно 10%-ная или более низкая смертность наблюдалась бы  
при меньших концентрациях  $CN^-$ , определенных по методу-С. Затем

Т а б л и ц а 2

Токсичность феррицианида для рыб ( $n = 10$ )

№ опыта	Световой режим, ч	Средняя освещенность, лк	Средний pH (в скобках — лимит)	Средняя температура °C (в скобках — лимит)
1075	$\frac{0}{24}$	0	7.87 (7.46–8.23)	9.3 (9.1–9.4)
1076	$\frac{0}{24}$	0	7.96 (7.75–8.17)	9.3 (9.2–9.4)
1079	$\frac{0}{24}$	0	—	—
1081	$\frac{18}{6}$	330	7.33 (7.30–7.34)	9.6 (9.5–9.7)
1082	$\frac{18}{6}$	330	7.56 (7.53–7.58)	9.6 (9.5–9.7)
1084	$\frac{18}{6}$	330	—	—
1085	$\frac{18}{6}$	680	7.78 (7.76–7.80)	10.3 (10.1–10.7)
1087	$\frac{18}{6}$	680	7.96 (7.89–8.06)	16.0 (15.8–16.1)
1089	$\frac{18}{6}$	680	7.89 (7.79–8.10)	16.0 (15.5–16.4)

мы построили график зависимости концентрации  $CN^-$  (методом С) от интенсивности света. При этом мы использовали не среднюю величину концентраций, полученную по трем измерениям в каждом аквариуме, а наивысшую концентрацию, наблюдавшуюся в аквариуме. Выбор наибольшей концентрации обусловлен тем, что токсическое действие цианида проявляется довольно быстро и гибель рыб была вызвана, вероятно, именно действием наивысшей концентрации, а не 96-часовой экспозицией в меньших концентрациях.

Результаты оказались очень показательными (см. рисунок). Кривые, построенные для обеих серий опытов (с ферроцианидом и феррицианидом), оказались очень похожими. Можно предположить, что между ними нет значительного различия. Отсюда следует, что ток-

Средняя концентрация растворенного $O_2$ , мг/л (в скобках - лимит)	96-часовая $LC_{50}$ , мг/л, $CN^-$ (мето- дом-С) (в скобках - 95%-й доверитель- ный интервал)	96-часовая $LC_{50}$ , мг/л, $CN^-_{общ}$ (в скоб- ках - 95%-й довери- тельный интервал)
8.18 (7.03-8.85)	-	1210 (1060-1380)
8.88 (8.70-9.01)	-	869 (680-1110)
-	>1.14	>877
7.91 (7.61-8.11)	0.24 (0.23-0.26)	69.6 (54.7-88.5)
8.28 (8.09-8.43)	>0.50	>541
-	-	-
-	>0.61	>731
8.26 (8.13-8.34)	0.42 (0.36-0.50)	44.2 (38.2-51.0)
8.69 (8.58-8.83)	0.40 (0.36-0.43)	38.8 (25.0-60.2)
8.16 (8.05-8.37)	0.31 (0.30-0.32)	10.8 (8.96-13.1)

сичность  $CN^-$  зависит от освещения, т.е. существует корреляция между токсичностью вещества и силой света.

Поведенческие и другие симптомы у рыб в острых опытах с ферроцианидом и феррицианидом были схожи, хотя и менее выражены, чем в острых опытах с тиоцианатом. Они выражались в том, что рыбы раздвигали жабры, широко раскрывали рот, совершали хаотичные резкие движения и при гибели наступало немедленное окоченение. Эти симптомы были особенно заметными по завершении опытов, когда всех оставшихся рыб наркотизировали трикаинметансульфонатом для взвешивания и измерения. Степень выраженности этих симптомов была прямо связана с концентрацией токсиканта: в наименьших концентрациях и контроле симптомы не наблюдались.

Т а б л и ц а 3

Зависимость концентрации токсиканта от освещенности в аквариумах, где омертность рыб не превышала 10%

№ опыта	Наибольшая концентрация, определенная по методу-С, мг/л	Освещенность, лк
Ф е р р о ц и а н и д		
1074	1.15	0
1078	1.13	0
1080	0.13	780
1083	0.14	590
1088	0.35	250
1090	0.49	310
Ф е р р и ц и а н и д		
1079	1.30	0
1081	0.22	310
1082	0.64	400
1084	0.58	390
1085	0.46	780
1087	0.47 <sup>*</sup>	780
1089	0.33 <sup>**</sup>	780

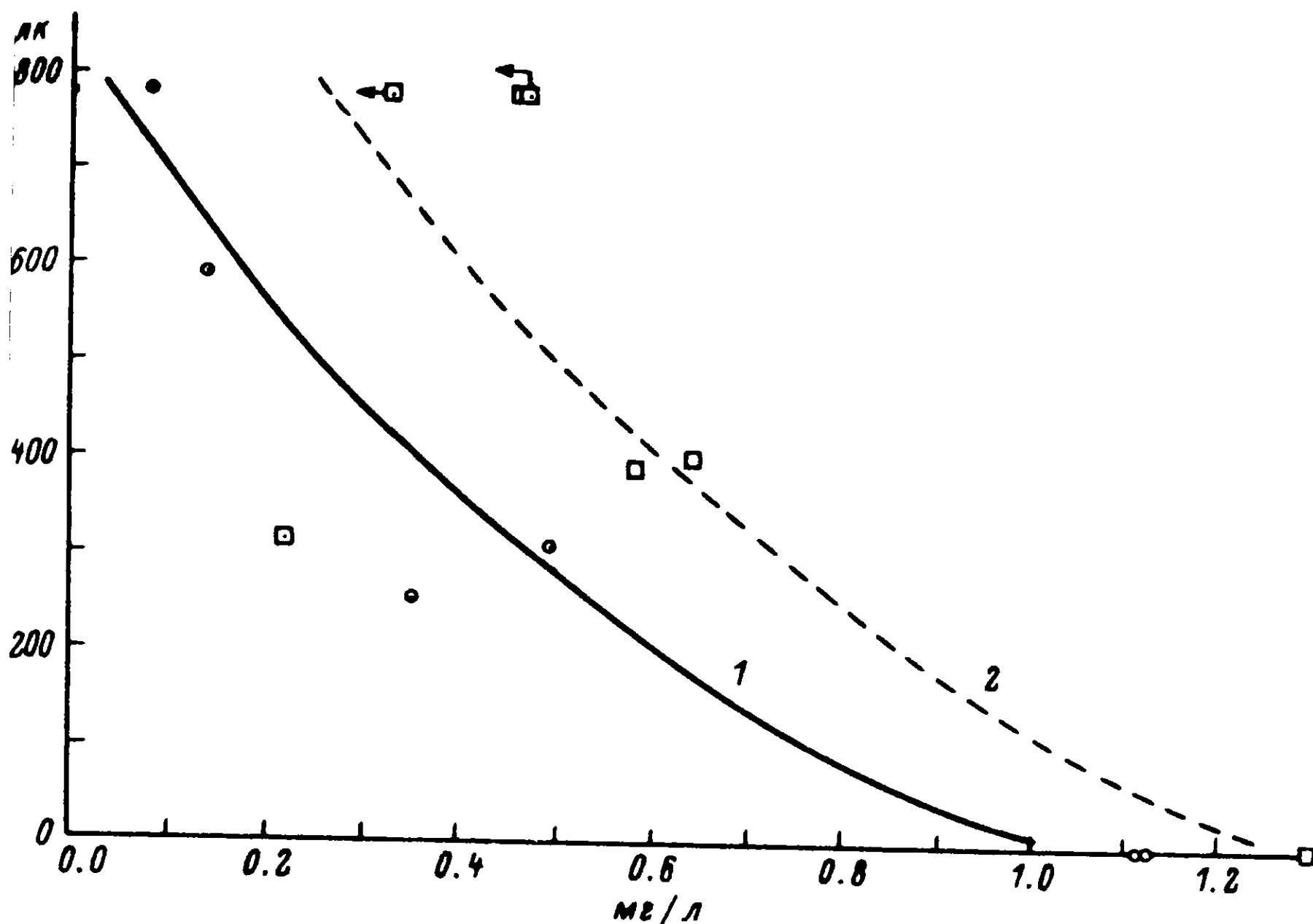
\* Смертность в аквариуме 40 %.

\*\* То же 30 %.

## Т о к с и ч н о с т ь т и о ц и а н а т а

### Методика

Острые 96-часовые опыты проведены на *Salvelinus fontinalis* и *Salmo gairdneri* в проточных условиях по описанной выше методике, за исключением того, что опыты начинались при нулевой концентрации токсиканта, а полная концентрация достигалась через 18 ч. Опыты проведены при двух типах светового режима: естественном световом режиме лаборатории, где движения сотрудников могли быть визуальными раздражителями для рыб, и при контролиру-



Зависимость концентрации  $\text{CN}^-$  от освещенности в аквариумах, где смертность рыб не превышала 10 %.

1 - ферроцианид; 2 - феррицианид. Стрелками указаны аквариумы с феррицианидом, в которых смертность рыб превышала 10 %. По оси ординат - интенсивность света; по оси абсцисс - концентрация  $\text{CN}^-$ , определенная методом-С.

емых световых режимах, где аквариумы занавешивали. Применяли следующие контролируемые режимы: 24-часовое освещение белым светом (223 лк); 12-часовое освещение, чередующееся с 12-часовым затемнением; 24-часовое освещение слабым красным светом (0.2 лк). Влияние внешнего раздражения на токсичность тиоцианата изучали следующим образом: в аквариум опускали сачок и, не задевая рыб, заставляли их двигаться по аквариуму в течение 30 с.

### Результаты

В предварительных острых опытах на *Salvelinus fontinalis* обнаружили, что при общей зависимости реакции рыб от концентрации токсиканта некоторые особи выживали в течение 96 ч при концентрациях на порядок больших, чем те, которые вызывали высокую смертность у других рыб (табл. 4). Выяснилось, что смерть может наступать неожиданно, т.е. у рыб, у которых во время очередного учета смертности симптомы отравления были слабыми или совсем отсутствовали, затем очень быстро начинали проявляться признаки от-

Т а б л и ц а 4

Смертность *Salvelinus fontinalis* в 96 часовых острых опытах с тиоцианатом

№ опыта (№ аквариума)	Концентрация SCN <sup>-</sup> , мг/л	Число рыб, экз.	Смертность за 96 ч
65I (6)	517	10	90
65I (5)	375	10	90
65I (4)	298	10	80
65I (3)	232	10	80
652 (6)	198	10	90
65I (2)	163	10	80
652 (5)	148	10	70
652 (4)	115	10	90
653 (6)	96.4	15	73
652 (3)	90.8	10	90
653 (5)	72.1	15	47
652 (2)	65.4	9	56
653 (4)	56.1	15	73
653 (3)	44.3	15	53
653 (2)	31.6	15	47
655 (6)	31.3	10	50
655 (5)	24.1	10	70
655 (4)	18.5	10	30
655 (3)	14.8	10	20
655 (2)	10.5	10	0
Контроль (1)	0	45	0

П р и м е ч а н и е. Соответственно средние масса и размер рыб и их лимиты: 6.7 (5.56–7.94) г, 8.2 (6.1–10.3) см. Средние значения показателей качества воды и их лимиты: температура 15.1 (12.9–17.3) °C, растворенный кислород 7.70 (6.38–8.31) мг/л, pH 7.88 (7.83–7.90), щелочность 176 (167–181) мт/л по CaCO<sub>3</sub>, жесткость 203 (195–208) мг/л по CaCO<sub>3</sub>.

равления или гибель. Рыбы, которые относительно спокойно вели себя при отборе проб воды или отлове их из аквариума (в конце опыта), начинали плавать гораздо активнее; некоторые внешне здоровые особи погибали в сачке во время отлова. Эта гибель в аквариуме и во время отлова предварялась резкими, быстрыми движе-

ниями, тоническими конвульсиями, потерей равновесия и плавучести, затруднением дыхания, раздвиганием в стороны жаберных крышек, потечением кожных покровов и, наконец, прекращением дыхательных движений и крайним оцепенением. Мы назвали это явление «синдромом внезапной смерти» (СВС).

Для проверки гипотезы о том, что СВС связан с внешними раздражениями, были проведены два 96-часовых острых опыта на *Salvelinus fontinalis* (опыт 658) и на *Salmo gairdneri* (опыт 723). При этом посторонние раздражения были по-возможности устранены. К концу обычного 96-часового срока рыб раздражали с помощью сачка, а спустя 15 мин учитывали смертность. При этом выявилась гораздо большая смертность по сравнению с гибелью рыб во время 96-часовой экспозиции (табл. 5). На *Salvelinus fontinalis* проведены также два дополнительных опыта (№ 657, 659), в которых рыб (10 особей на аквариум) раздражали сачком на 24, 48, 72 и 96-ом часу опыта. Размеры рыб и химические характеристики воды в этих опытах были почти такими же, как в опыте 658. В опыте 657 96-часовая  $LC_{50}$  составляла 13.8 мг  $SCN^-$ /л, а в опыте 659 — 13.3 мг  $SCN^-$ /л.

Для того чтобы определить, зависит ли токсичность тиоцианата от светового режима, на *Salmo gairdneri* проведены два 96-часовых опыта при трех разных режимах: постоянном освещении красным светом, чередовании 12 ч освещения белым светом с 12 ч темноты, а также постоянном освещении белым светом. Рыбы оказались наименее чувствительными к тиоцианату при красном свете, несколько более чувствительными при чередовании света и темноты. Наиболее токсичным тиоцианат был при постоянном освещении белым светом (табл. 6). Рыб, в течение 96-часовых опытов освещавшихся красным светом, в конце эксперимента ненадолго освещали белым светом, а рыб, которые в опыте освещались постоянным белым светом, на короткий срок оставляли в темноте. В обоих случаях повторно учитывали смертность через 45 мин после смены освещения. Резкое изменение освещения вызывало во всех опытах возрастание смертности (табл. 6), хотя и не такое сильное, как в опытах на *Salvelinus fontinalis*, подвергавшихся раздражению с помощью сачка (табл. 5).

Продолжительность СВС изучали, раздражая сачком отдельные группы *Salmo gairdneri* (10 рыб в каждой группе) через 0, 4, 12, 24 и 48 ч после 96-часовой экспозиции к тиоцианату в проточных условиях. Для контроля использовали группу особей, которых раздражали тем же самым способом и во все указанные моменты вре-

Т а б л и ц а 5

Смертность рыб в тиоцианате до и после стрессового воздействия,  
% (n = 10)

№ аквариума	Salvelinus fontinalis (опыт № 658)			Salmo gairdneri (опыт № 723)		
	Концентрация SCN <sup>-</sup> , мг/л	Смертность, %		Концент- рация SCN <sup>-</sup> , мг/л	Смертность, %	
		96 ч	96.25 ч		96 ч	96.25 ч
1	0.00	0	0	0.02	0	0
2	5.52	0	10	7.70	0	100
3	8.00	10	70	9.90	0	100
4	9.99	10	70	11.8	30	80
5	13.0	0	80	15.3	0	100
6	16.7	10	100	20.8	50	90

П р и м е ч а н и е. Средние значения показателей качества воды и их лимиты: опыт № 658 - температура 16.3(15.9-16.7) °C, растворенный кислород 7.54(7.20-7.93) мг/л, pH 7.86(7.83-7.95), щелочность 164 мг/л (все измерения идентичны) по CaCO<sub>3</sub>, жесткость 194(194-195) мг/л по CaCO<sub>3</sub>; опыт № 723 - температура 11.8(11.3-12.5) °C, растворенный кислород 9.35 (9.20-9.78) мг/л, pH 7.95 (7.92-8.00), щелочность 175(172-178) мг/л по CaCO<sub>3</sub>, жесткость 202(198-206) мг/л по CaCO<sub>3</sub>. Salvelinus fontinalis: средние размеры и их лимиты - 8.9 г, 9.1(7.8-10.7) см, 96-часовая LC<sub>50</sub> 16.7 мг/л SCN<sup>-</sup>, 96.25-часовая LC<sub>50</sub> 7.79 мг SCN<sup>-</sup>/л (95%-ный доверительный интервал 6.62-9.16 мг/л). Salmo gairdneri: средние размеры и их лимиты - 0.72(0.32-1.42) г, 4.16(3.15-5.25) см, 96-часовая LC<sub>50</sub> 20.8 мг SCN<sup>-</sup>/л (95%-й доверительный интервал не поддается вычислению использованным методом), 96.25-часовая LC<sub>50</sub> < 7.70 мг/л SCN<sup>-</sup>.

мени. Когда в конце 96-часовых опытов поступление тиоцианата в аквариумы прекращалось, концентрация его снижалась за 4 ч примерно до 4 мг/л, а за 12 ч составляла менее 1 мг/л. Из рыб, подвергавшихся раздражению через 4 ч, погибло 60 %, но ни одна рыба не погибла при раздражении через 48 ч (табл. 7).



Т а б л и ц а 6

Острая токсичность тиоцианата для *Salmo gairdneri*  
в опытах с разным световым режимом ( $n = 10$ )

№ опы- та	Световой режим	LC <sub>50</sub> , мг SCN <sup>-</sup> /л (в скобках - 95%-й доверительный интервал	
		96-часовая	96.75-часовая
721	Постоянный красный свет	159 (119-213)	76.3 (48.7-120)
725	То же	64.6 (13.2-316)	64.6 (13.2-316)
727	12 ч белого света/ 12 ч темноты	83.5(-)*	—
728	То же	55.7 (39.0-79.6)	—
720	Постоянный белый свет	48.3 (34.6-67.5)	38.7 (25.7-58.3)
724	То же	44.9 (30.0-67.2)	41.4 (27.4-62.5)

П р и м е ч а н и е. Средние размеры рыб и их лимиты: 0.83 (0.28-1.79) г, 4.42(3.10-5.55) см. Средние показатели качества воды и их лимиты: температура 13(12.2-13.5) °C, растворенный кислород 8.96(8.66-9.30) мг/л, pH 7.93(7.77-8.87), щелочность 174(168-206) мг/л по CaCO<sub>3</sub>, жесткость 202(200-206) мг/л по CaCO<sub>3</sub>.

\* Доверительный интервал не поддается вычислению использован-  
ным в работе методом.

### Обсуждение

Растворы ферроцианида и феррицианида для *Salmo gairdneri* в острых опытах оказались более токсичными на свету, чем в полной темноте. При большей силе света проявлялась тенденция к увеличению токсичности обоих веществ. Известно, что эти потенциаль-  
ные токсиканты разрушаются на свету с образованием свободного цианида. Хотя мы не могли измерять содержание свободного цианида, предполагалось, что оно аппроксимируется концентрацией CN<sup>-</sup>, определенной по методу-С.

Если бы свободный цианид сам по себе был токсичным и при уо-  
ловии, что концентрации CN<sup>-</sup> аппроксимируют концентрацию свобод-  
ного цианида, то вычисленные LC<sub>50</sub> для CN<sup>-</sup> должны быть сходны-

Т а б л и ц а 7

Проявление ондромы внезапной смерти у ювенильных особей *Salmo gairdneri*, находившихся в течение различного времени в чистой воде после окончания 96-часовой экспозиции к  $\text{SCN}^-$  (опыт 726)

№ групп- пы	Концент- рация $\text{SCN}^-$ , мг/л	Смерт- ность при 96- часовой экспози- ции	Время нахождения рыб в чистой во- де(ч) после экс- позиции к $\text{SCN}^-$ и до 30- секундного разд- ражения <sup>§</sup>	Дополнительная смертность в течение 45 мин после раздра- жения	Общая смерт- ность за все вре- мя опыта, экз.
1	0.0	0	0	0	0
2	6.7	2	0	6	8
3	7.3	0	4	6	6
4	6.9	1	12	2	3
5	8.0	1	24	3	4
6	7.7	1	48	0	1

П р и м е ч а н и е. В каждой группе 10 рыб. Средние размеры и их лимиты: 1.03(0.37-2.48) г, 4.57(3.25-6.00) см.

<sup>§</sup> Гибель рыб в это время не наблюдалась.

ми во всех опытах, независимо от светового режима. Однако этого не наблюдалось. Токсичность всех растворов зависела от освещенности, какую бы  $\text{LC}_{50}$  мы не рассматривали: для каждой серии опытов по отдельности или для обеих вместе, либо для тех аквариумов из обеих серий опытов, в которых смертность не превышала 10 %.

Из проведенных опытов мы заключили, что  $\text{SCN}^-$ , определяемый по методу С, не является истинной аппроксимирующей мерой свободного цианида в наших условиях. Возможно также, что свободный цианид был не единственным токсическим агентом. Для лучшей количественной оценки токсичности растворов халезосодержащих комплексов цианида и условий их разрушения на свету необходимы дальнейшие исследования. При проведении их требуется тщательней уравнивать освещение как в аквариумах при одном и том же опыте, так и в опытах по выяснению действия других факторов, таких как температура. Далее следует пересмотреть процедуры анализа воды на раз-

ные формы цианида, с тем чтобы качество взятых проб воды ко времени проведения анализа не изменялось существенно.

Результаты наших опытов с тиоцианатом показали, что он остро токсичен для лососей при меньших концентрациях, чем указывалось в предыдущих работах [10]. Однако токсичность тиоцианата в острых опытах для лососей может быть относительно непредсказуемой. В растворах тиоцианата у внешне здоровых рыб неожиданно и часто без видимой причины начинают проявляться конвульсии и быстро наступает гибель. Появление зрительного раздражителя вблизи от рыбы часто оказывалось достаточным для того, чтобы вызвать СВС. Признаки СВС у лосося (конвульсии, потеря равновесия и плавучести, сильное оцепенение и другие) по существу идентичны симптомам острого отравления тиоцианатом у млекопитающих, включая людей (конвульсии, головокружение, коматозное состояние, гиперреактивность, ригидность мышц-разгибателей) [13,30]. У млекопитающих эти симптомы, по всей вероятности, связаны скорее с самим ионом  $\text{SCN}^-$ , чем с продуктами его метаболизма ( $\text{HCN}$ ,  $\text{OCN}^-$  и  $\text{NH}_3$ ) [30]. Применение тиосульфата натрия, антидота для цианида, не влияло на токсичность тиоцианида у млекопитающих. Токсичность тиоцианата у млекопитающих, вероятно, зависит от уровня активности нервной системы, так как симпатомиметические стимуляторы (например амфетамины) увеличивают токсичность  $\text{SCN}^-$ , тогда как барбитуратные анестетики (например фенobarбитал) понижают ее [30]. СВС у рыб может быть вызван прямым действием аниона тиоцианата на функционирование нервно-мышечного соединения. Показано, что  $\text{SCN}^-$  усиливает сократительную способность и электрическое проведение в волокнах мышц лягушки [23], а также увеличивает возбудимость и облегчает электрическое проведение в нервных путях спинного мозга и мотонейронах [17]. Независимо от того, каков именно механизм запуска СВС, нормальные быстрые движения рыб в естественных условиях при питании и избегании хищника могут, по-видимому, быть достаточными, чтобы вызвать СВС вследствие действия тиоцианата.

Ценность стандартных опытов по изучению острой токсичности (определение 96-часовой  $\text{LC}_{50}$ ) для предоказания токсичности тиоцианата ограничена из-за непредсказуемости СВС. Основываясь на описываемых здесь опытах, мы сделали вывод, что более точную меру токсичности тиоцианата дает корреляция между его концентрацией в плазме крови и проявлением СВС [20]. Эти результаты показали, что у 50 % рыб может проявиться СВС, когда концентрация  $\text{SCN}^-$  в плазме достигает приблизительно 4 ммоль/л. Продолжительность экспозиции в растворе тиоцианата, необходимая для достиже-

ния такой его концентрация в плазме, зависит от концентрации раствора, размера рыбы, температуры воды и ее качества. Возможно, что в условиях, когда поглощение  $\text{SCN}^-$  происходит очень медленно, его экскреция будет идти со скоростью, равной скорости поглощения, и концентрация тиоцианата в плазме останется низкой. В этом случае не следует ожидать появления СВС. Ни один из наших экспериментов не был проведен при концентрации тиоцианата, достаточно низкой для проверки этой гипотезы; наименьшая испытанная нами концентрация токсиканта составляла 17 ммоль  $\text{KSCN}/\text{л}$ . При такой концентрации в плазме *Salmo gairdneri* (массой 6.7 г) накапливали тиоцианат со скоростью 15 ммоль/(л·сут·кг). При данной скорости накопления  $\text{SCN}^-$  можно ожидать, что у 50 % рыб в популяции, подвергавшейся действию тиоцианата, может проявиться СВС в течение 1–2 мес. За столь большие сроки экспозиции может проявиться и хроническое действие тиоцианата. У млекопитающих и, предположительно, у рыб  $\text{SCN}^-$  подавляет включение  $\text{J}^-$  в щитовидную железу, что в дальнейшем приводит к зобу [35].

## Б л а г о д а р н о с т ь

Проведением острых опытов мы обязаны Э.Л. Мейн, Д.Н. Скаарух и Р.К. Зайделю, а химических анализов – Э.Л. Мейн и Т.Л. Маддеру и Хоумстейк Майнинг Компани. Это исследование проведено на средства Агентства США по охране окружающей среды и Хоумстейк Май-Компани.

## Л и т е р а т у р а

1. Barnett H.J.M., Jackson M.V., Spraulding W.B. Thiocyanate psychosis // J. Amer. Med. Assoc. 1951. Vol. 147.
2. Benoit D.A., Mattson V.R., Olson D.L. A continuous-flow minidiluter system for toxicity testing // Water Res. 1982. Vol. 16.
3. Boxer G.E., Rickards J.C. Determination of traces of hydrogen cyanide in respiratory air // Arch. Biochem., Biophys. 1952. Vol. 39.
4. Boxer G.E., Rickards J.C. Determination of thiocyanate in body fluids // Arch. Biochem., Biophys. 1952. Vol. 39.

5. B r o d e r i u s S.J., S m i t h L.L. Final Report // U.S. Environ. Protect. Agency. Grant No. R 805291. Duluth, 1980.
6. D a v e n p o r t H.W. The inhibition of carbonic anhydrase and of gastric secretion by thiocyanate // Amer. J. Physiol. 1940. Vol. 129.
7. D a v i e s R.E. The mechanism of hydrochloric acid production by the stomach // Biol. Rev. 1951. Vol. 26.
8. D e s i g n a t i o n D-2036. Annual book of standards. Philadelphia, 1982.
9. D e v u y s t E.A., C o n a r d B.R., E t t e l V.A. Pilot plant operation of the Inco SO<sub>2</sub>/air cyanide removal process // Canad. Mining J. 1982. August issue.
10. D o u d o r o f f P. Toxicity to fish of cyanides and related compounds. A review // U.S. Environ. Protect. Agency. EPA-600/3-76-038. Duluth, 1976.
11. E p s t e i n F.H., M a e t z J., R e n z i s G. Active transport of chloride by the teleost gill: inhibition by thiocyanate // Amer. J. Physiol. 1973. Vol. 224.
12. E p s t e i n F.H., S i l v a P., F o r r e s t J.N., S o l o m o n R.J. Chloride transport and its inhibition by thiocyanate in gills of seawater teleosts // Comp. Biochem., Physiol. 1975. Vol. 52A.
13. G a r v i n C.F. The fatal toxic manifestations of the thiocyanates // J. Amer. Med. Assoc. 1939. Vol. 112.
14. G o l d s t e i n F., R e i d e r s F. Formation of cyanide in dog and man following administration of thiocyanate // Amer. J. Physiol. 1951. Vol. 167.
15. G o l d s t e i n F., R e i d e r s F. Conversion of thiocyanate to cyanide by an erythrocytic enzyme // Amer. J. Physiol. 1953. Vol. 173.
16. G o o d m a n L., G i l m a n A. The Pharmacological Basis of Therapeutics. London, 1970.
17. G o t o K., E s p l i n D.W. Excitatory effects of thiocyanate on spinal cord // J. Pharmacol. Exp. Ther. 1961. Vol. 133.
18. H a b i g W.H., K e e n J.H., J a k o b y W.B. Glutathion S-transferase in the formation of cyanide from organic thiocyanates and as an organic nitrate reductase // Biochem., Biophys. Res. Commun. 1975. Vol. 64.
19. H a m i l t o n M.A., R u s s o R.C., T h u r s t o n R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays // Environ. Sci. Technol.

- mol. 1977. Vol. 11. (Correction - Environ. Sci. Technol. 1978. Vol. 12).
20. H e m i n g T.A., M e y n E.L., Z a j d e l R.K., T h u r s t o n R.V. Acute toxicity of thiocyanate to fishes: some physiological implications // Trans. Amer. Fish. Soc. (Submitted).
  21. H u i a t t J.L., K e r r i g a n J.E., O l s o n F.A., P o t t e r G.L. Workshop - Cyanide from Mineral Processing. Salt Lake City. 1983.
  22. K a t z A.I., E p s t e i n F.H. Effect of anions on adenosine triphosphatase of kidney tissue // Enzymes. 1971. Vol. 12.
  23. L u b i n M. The effect of iodide and thiocyanate ions on the mechanical and electrical properties of frog muscle // J. Cell. Comp. Physiol. 1957. Vol. 49.
  24. M e t h o d s for Chemical Analysis of Water and Wastes // EPA-625/6-74-003. Washington, 1974.
  25. M e y n E.L., Z a j d e l R.K., T h u r s t o n R.V. Acute toxicity of ferrocyanide and ferricyanide to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) // Technical Report NO. 84-1. Fisheries Bioassay Laboratory. Bozeman. 1984.
  26. M o u n t D.I., B r u n g s W.A. A simplified dosing apparatus for fish toxicology studies // Water Res. 1967. Vol. 1.
  27. P i n e s K.L., C r y m b l e M.M. In vitro conversion of thiocyanate to cyanide in the presence of erythrocytes // Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1952. Vol. 81.
  28. P r o p o s e d revision of standard methods of test for cyanide in water. Standard D-2036-81. Philadelphia, 1981.
  29. Q u a l i t y criteria for water. Office of Water and Hazardous Materials // U.S. Environ. Protect. Agency. Washington, 1977.
  30. S m i t h R.P. Cyanate and thiocyanate: acute toxicity // Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1973. Vol. 142.
  31. S o l o m o n R.J., S i l v a P., E p s t e i n F.H. Thiocyanate inhibitable ATPase in the gill of *Anguilla rostrata* // Bull. Mt. Desert Island Biol. Lab. 1973. Vol. 13.
  32. S t a n d a r t Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, 1980. (15th ed.).
  33. T o w i l l L.E., D r u r y J.S., W h i t f i e l d B.L., L e w i s E.B., G a l y a n E.L., H a m m o n s A.S. Reviews of the Environmental Effects of Pollutants: V. Cyani-

- de // EPA - 600/1-78-027. Cincinnati, 1978.
34. V e n n e s l a n d B., C o n n E.E., K n o w l e s C.J.,  
W e s t l e y J., W i s s i n g F. Cyanides in Biology.  
London, 1981.
35. W o l f f J. Transport of iodide and other anions in the  
thyroid gland // Physiol. Rev. 1964. Vol. 44.
36. Z a d u n a i s k y J.A., L a n d e M.A., H a f n e r J.  
Further studies on chloride transport in the frog cornea //  
Amer. J. Physiol. 1971. Vol. 221.

Лаборатория по использованию рыб в качестве индикаторов  
загрязнения, Университет штата Монтана и медицинская школа  
Калифорнийского Университета, Лос Анжелес, США

## ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Водоем представляет собой сложную экологическую систему с разнообразными, нередко скрытыми связями между ее компонентами. Эти связи обуславливаются характером гидрологических, физико-химических и биологических процессов, обеспечивающих функционирование экосистемы, как единого целого.

Интегральными показателями функционирования водных экосистем являются продуктивность водоема и качество воды в нем. Если продуктивность водоема тесно связана с его трофностью, то качество воды — с процессами самоочищения. Последнее осуществляется в результате биотического круговорота веществ [ 2 ], включающего образование органических соединений, их трансформацию и деструкцию. Количественное выражение этих процессов и их соотношение определяют направленность самоочищения.

Образование органического вещества в водоеме (фотосинтез) сопряжено с утилизацией углекислоты, с использованием солнечной энергии и поглощением биогенных элементов. Связь между этими процессами свидетельствует о том, что, чем интенсивнее фотосинтез растений, тем активнее идет поглощение ими биогенных элементов, избыток или недостатка которых приводит к определенным нарушениям внутриводоемных процессов, связанных с самоочищением и формированием качества природных вод. В результате фотосинтеза только одними водными растениями за год выделяется свыше 400 млрд. т  $O_2$ , роль которого в процессах формирования качества воды трудно переоценить. Среди водных растений не последнее место занимают высшие растения. По нашим данным, рдест пронзеннолистный в процессе фотосинтеза на 100 г сырой массы выделяет около 50 мг  $O_2$ /ч. Выделенный  $O_2$  способствует реаэрации воды [ 2 ] и создает реофильные условия для гидробионтов. Нередко в зарослях макрофитов, особенно в полуденные часы, можно наблюдать перенасыщение воды  $O_2$ . В таких условиях проходит нормальная жизнедеятельность гидробионтов и обеспечиваются  $O_2$  процессы окисления органических веществ, особенно в летний период. С повышением температуры в зарослях макрофитов усиливаются микробиологические процессы, интенсифицируется жизнедеятельность перифитона, также способствующая улучшению кислородного режима. Если и бывают случаи дефицита  $O_2$  в зарослях макрофитов, то они носят локальный и временный характер. По нашим данным, дефицит  $O_2$  исчезает уже с первыми лучами солнца, а к 12-13 ч в зарослях макрофитов наблюдается перенасыщение



им воды. Превалирование процессов поглощения  $O_2$  высшими водными растениями над его продуцированием наблюдается только на протяжении 5-6 ч (рис.1).

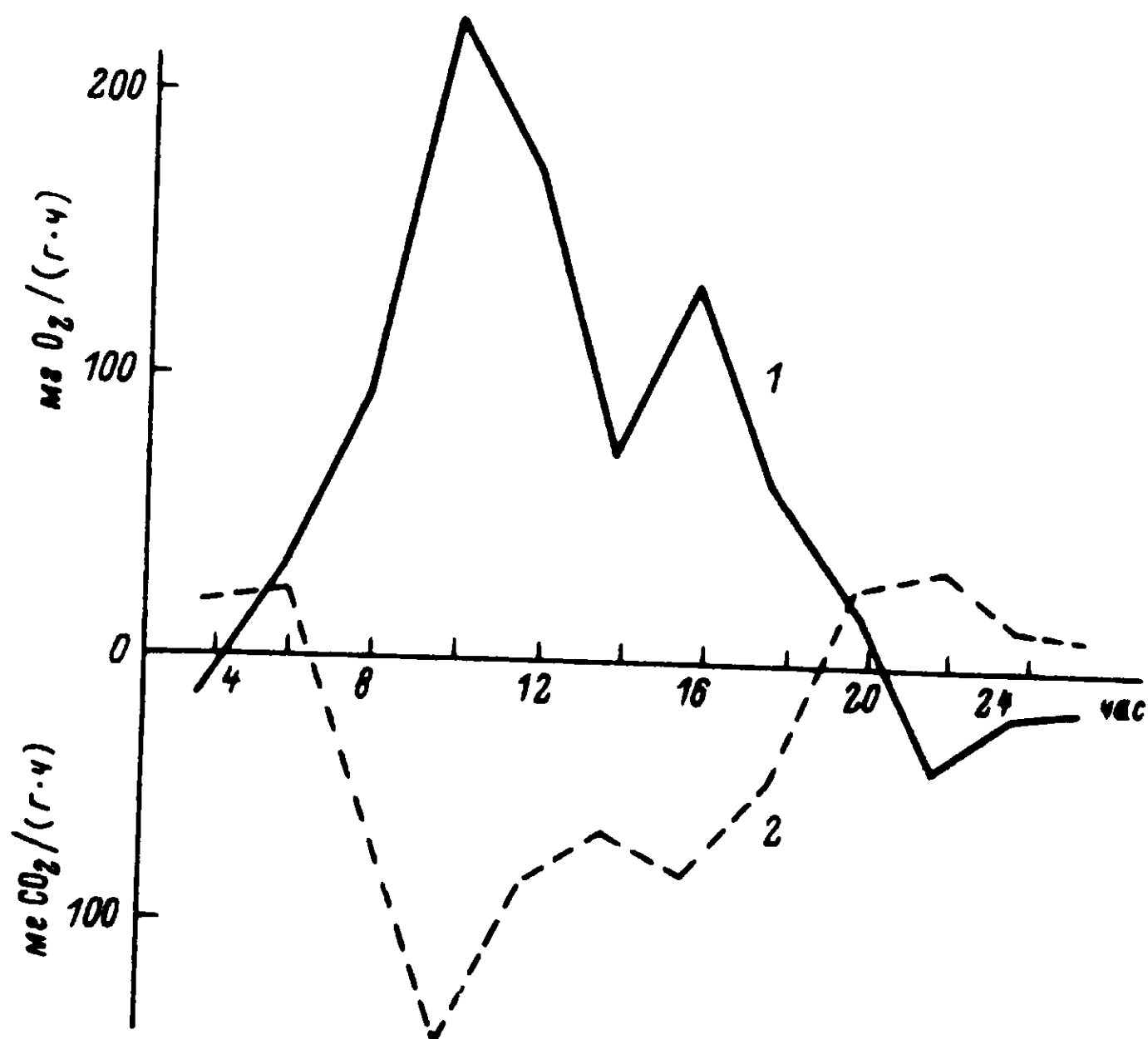


Рис.1. Суточный газообмен у роголистника погруженного.

По оси ординат — фотосинтез (1), дыхание (2); по оси абсцисс — время суток.

Анализ графических зависимостей выделения и поглощения  $O_2$  высшими водными растениями дает основание заключить, что у погруженных видов макрофитов количество выделенного  $O_2$  более чем в 16 раз превышает количество поглощенного. Это соотношение для рдеста пронзеннолистного и для роголистника погруженного соответственно составляет 3.1 и 16.6. Отсюда можно заключить, что  $O_2$ , выделенный в процессе фотосинтеза высших водных растений, расходуется в значительной мере не только на дыхание растений, но и на формирование кислородного режима водоема.

Наблюдается также определенная связь между фотосинтезом высших водных растений и формированием химического состава воды, которая выражается в изменении карбонатного равновесия и последова-

тельности усвоения различных форм  $\text{CO}_2$  ассимилирующими растениями. Бикарбонаты присутствуют в природных водах почти постоянно. При интенсивном потреблении  $\text{CO}_2$  растениями свободная углекислота очень быстро исчезает из воды и растения переходят на усвоение углекислоты бикарбонатов, что опять-таки приводит к образованию карбонатов. Концентрация  $\text{H}^+$  при этом изменяется в ту или иную сторону [ 5, 15 ], что в свою очередь отражается на направленности процессов формирования качества воды. Но этим биологическая сущность фотосинтеза в процессах формирования качества природных вод не исчерпывается.

Одной из особенностей всех фотосинтезирующих организмов является их способность в процессе жизнедеятельности поглощать и накапливать в тканях и органах значительное количество различных биогенных элементов. Роль этого процесса в круговороте биогенных элементов и в формировании качества воды несомненна. Величина, характеризующая накопление биогенов водными растениями, колеблется в довольно широких пределах и зависит от целого ряда биотических и абиотических факторов. Поэтому и участие высших водных растений в процессах формирования качества воды носит перманентный характер.

Направленность внутриводоемных процессов, определяющих формирование качества воды, во многом зависит от периода оборачиваемости биогенных элементов. Последнее в свою очередь обуславливается физиологической активностью биогенов, интенсивностью их поглощения и продолжительностью периода аккумуляции в растениях. Наиболее активно используются растениями N, P, K, Fe, Cl, Mn. Эти же элементы являются определяющими в процессах формирования качества воды [ 6 ].

Азот и фосфор аккумулируются почти всеми растениями в равных количествах (табл.1), все прочие биогены – в неодинаковых количествах. Особенно четко проявляются различия в поглощении и накоплении K, Mg, Ca, Mn и Fe. Наиболее интенсивно поглощают их рогоз узколистный, камыш озерный, сусак зонтичный, частуха подорожниковая и рдест пронзеннолистный, в меньшей степени – тростник обыкновенный.

Особо следует остановиться на поглощении растениями Cl. Почти все исследованные виды растений поглощают его и аккумулируют в достаточно большом количестве (от 1.0 до 1.8 %). Более всего этот элемент поглощается частухой подорожниковой.

Поглощенные биогены распределяются по растению неравномерно (табл.2). В августе максимальное содержание N, Fe и Mn обнаружено в листьях и генеративных органах тростника; в его стеблях

Т а б л и ц а I

Накопление некоторых биогенных элементов высшими водными растениями, % от сухого вещества

Вид	N	P	K	Ca	Mg	Na	Cl	Si	Fe		Mn
									mg%		
Тростник обыкновенный	2.17	0.35	1.70	0.38	0.10	0.14	1.36	1.13	0.005	0.02	0.02
	± 0.04	± 0.02	± 0.03	± 0.002	± 0.01	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.0009	± 0.001	± 0.001
Рогоз узколистый	2.52	0.41	1.19	1.07	0.15	0.51	1.20	0.12	0.01	0.06	0.06
	± 0.06	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 0.001	± 0.001	± 0.001
Камыш озерный	2.34	0.39	2.35	0.89	0.12	0.40	1.56	0.31	0.006	0.03	0.03
	± 0.06	± 0.01	± 0.07	± 0.02	± 0.01	± 0.03	± 0.04	± 0.01	± 0.0007	± 0.0001	± 0.0001
Сусак зонтичный	2.66	0.40	4.36	1.36	0.21	0.43	1.17	0.34	0.03	0.09	0.09
	± 0.07	± 0.01	± 0.09	± 0.06	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.03	± 0.002	± 0.002	± 0.002
Частуха подорожниковая	2.09	0.55	2.89	1.20	0.16	0.36	1.87	0.73	0.01	0.06	0.06
	± 0.08	± 0.02	± 0.08	± 0.4	± 0.01	± 0.02	± 0.03	± 0.04	± 0.0001	± 0.0001	± 0.0001
Рдест пронзеннолистный	2.02	0.53	2.01	0.95	0.33	0.33	1.55	0.42	0.01	0.03	0.03
	± 0.02	± 0.03	± 0.05	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 0.02	± 0.03	± 0.001	± 0.001	± 0.0001

Т а б л и ц а 2

Содержание химических веществ в органах тростника обыкновенного (август)

Орган растения	Зола	Г	Р	К	Са	Mg
	% от сухого вещества					
Листья	6.91	2.48	0.26	0.70	0.98	0.11
Стебли	3.89	0.85	0.13	0.48	0.26	0.05
Метелки	7.96	1.95	0.39	0.99	0.35	0.09
Корневища	6.17	1.46	0.19	2.28	0.15	0.03

Орган растения	Na	Cl	Si	Fe	Mn
	% от сухого вещества			мг% от сухого вещества	
Листья	0.06	0.57	1.24	14.04	48.84
Стебли	0.05	0.74	1.17	11.58	11.68
Метелки	0.03	0.73	2.32	21.75	25.58
Корневища	0.15	1.17	6.17	8.07	6.20

и корневищах указанных биогенов меньше. В конце вегетации наблюдается обратная картина: отток биогенов из листьев и стеблей направлен в корневую систему. Это имеет чрезвычайно важное значение для процессов формирования качества воды, так как избыток биогенных элементов в водоеме в определенной мере связывается корневыми системами растений и тем самым исключается из круговорота на довольно продолжительное время.

Аналогичную роль в процессах круговорота биогенов в водных экосистемах выполняют и другие автотрофные организмы в том числе и водоросли. Однако период генерации у водорослей и других автотрофных организмов очень короткий. После их отмирания поглощенные минеральные и органические вещества вновь возвращаются в воду, активно включаясь в круговорот вещества. Роль этой группы автотрофов в формировании качества воды, равно как и высших водных растений, проявляется еще и в участии их в процессах форми-

рования биологически полноценной воды. Вероятно, в этом процессе водорослям принадлежит первостепенное значение, что объясняется их прижизненными выделениями в окружающую среду биологически активных соединений, в том числе и ферментов, роль которых в формировании качества воды общеизвестна и доказана [9, 10]. Биологически полноценная вода может формироваться только под влиянием гидробионтов.

Параллельно с поглощением биогенных элементов автотрофы поглощают, аккумулируют и трансформируют токсические соединения. В этом процессе первостепенное значение отводится высшим водным растениям [8]. Поглощение этих соединений водными макрофитами осуществляется как пассивно, так и активно. Пассивное поглощение осуществляется в процессе транспирации. При этом не удается обнаружить трансформацию этих соединений в растениях. Следовательно, пассивное поглощение токсических соединений макрофитами обеспечивает в некоторой мере только миграцию токсикантов из одной среды в другую. В данном случае из водной в воздушную. Активное же поглощение токсических соединений макрофитами приводит к полной или частичной их детоксикации. Это обстоятельство имеет уже непосредственное отношение к процессам самоочищения и формирования качества воды.

Меченные  $^{14}\text{C}$  ДДТ и севин обнаруживаются в растениях уже через сутки после внесения их в среду. Наибольшие концентрации этих препаратов выявлены в корневой системе растений, несколько меньше – в листьях и стеблях (табл.3).

Т а б л и ц а 3

Поглощение и накопление меченных  $^{14}\text{C}$  ДДТ и севина тростником обыкновенным (активность образцов в тыс. имп/(мин·г))

Пес- ти- цид	Растение с водными корнями			Растение без водных корней	
	листья	стебли	корни водные	листья	стебли
ДДТ	$2.4 \pm 0.5$	$5.6 \pm 0.9$	$540.2 \pm 11.0$	$7.3 \pm 0.5$	$8.4 \pm 0.3$
Севин	$2.1 \pm 0.9$	$2.8 \pm 0.7$	$29.7 \pm 2.5$	$1.7 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.2$

Данные о наличии радиоактивной метки в органах тростника позволяют предположить, что ДДТ и севин поступают в растение скорее всего через корневую систему. Расположение корневой системы у тростника несколько отличается от такового у других растений. Часть его корней стелется по поверхности дна водоема (водные корни). Эти корни сильно разветвлены и наиболее активно поглощают как биогенные элементы, так и токсические соединения (рис.2; табл.4). Не менее активно аккумулируются токсические соединения и корневищами тростника, что имеет важное значение в процессах формирования качества воды. Можно предположить, что благодаря этому высшие водные растения в определенных условиях могут выступать детоксикаторами вредных веществ в водной среде [ 6 ] .

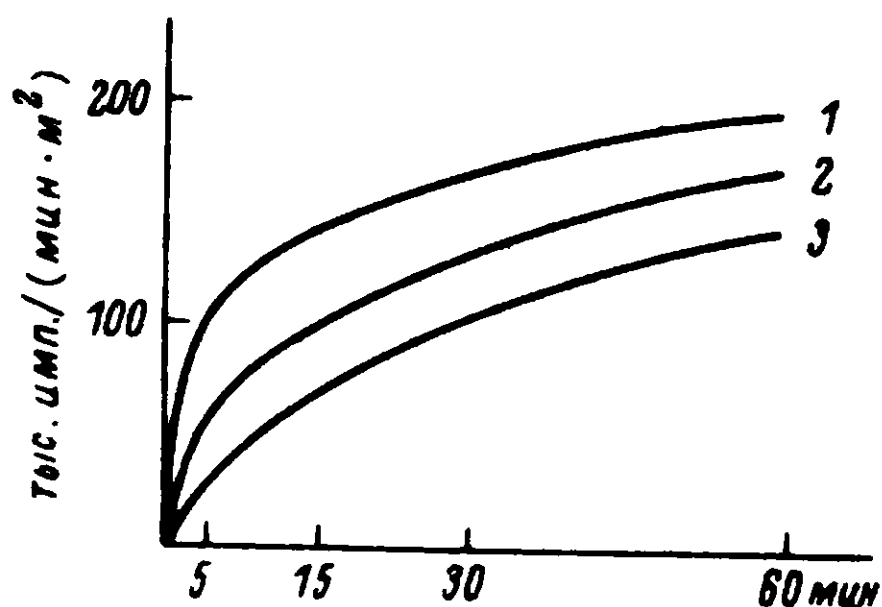


Рис.2. Интенсивность поглощения  $^{14}\text{C}$ -аланина-1- $^{14}\text{C}$  придаточными корнями тростника обыкновенного.

1 – стеблевидные водные; 2 – корневищные водные; 3 – корневищные почвенные. По оси ординат – интенсивность.

Подчеркивая роль высших водных растений, равно как и других автотрофных организмов в процессах формирования качества поверхностных вод, необходимо учитывать, что эта роль может быть положительной только при условии своевременной уборки растений из водоема [ 11, 12 ]. Так, по элементарным подсчетам при уборке растительной массы тростника из водоема с 1 га его площади изымается свыше 200 кг N, 80 кг P, свыше 130 кг Cl, 60 кг Ca и т.д.

Характеризуя процессы формирования качества природных вод во взаимосвязи с жизнедеятельностью гидробионтов, необходимо особое внимание в поглощении и аккумуляции биогенных элементов и орга-

Т а б л и ц а 4

Распределение  $^{14}\text{C}$  в корневой системе тростника обыкновенного (сухая масса)

Пестицид	Концентрация пестицида, мг/л	Корневые тыс. ИМП/(мин·г)	Радиоактивность листьев, %	Водные корни, тыс. ИМП/(мин·г)	Радиоактивность листьев, %	Почвенные корни, тыс. ИМП/(мин·г)	Радиоактивность листьев, %
ДТ	0.50	0.83±0.03	6.7	0.45±0.00	3.6	0.08±0.01	0.69
	1.00	0.81±0.02	6.8	0.53±0.0	4.4	0.12±0.0	1.0
	2.00	1.01±0.04	10.6	0.93±0.01	9.8	0.18±0.0	1.9
	0.50	1.20±0.03	16.9	1.02±0.01	14.3	0.09±0.0	1.2
	0.25	1.11±0.06	15.0	0.86±0.0	11.6	0.06±0.0	0.8
Контроль	1.00	1.53±0.07	24.3	1.45±0.05	23.0	0.12±0.0	1.9
	-	0.98±0.01	5.9	0.37±0.0	2.2	0.7±0.0	0.4

нических соединений уделить микроорганизмам и беспозвоночным [1, 4]. В этих процессах огромная роль принадлежит моллюскам как фильтраторам и седиментаторам взвешенных веществ.

Результаты многолетних исследований [14] с *Dreissena polymorpha* свидетельствуют о том, что этот моллюск представляет собой мощный фильтр для взвешенных частиц. Исходя из этого, некоторые авторы считают, что дрейссена играет важную роль в биологическом самоочищении [3, 14, 16]. С этим нельзя не согласиться, однако, не стоит забывать, что при отсутствии потребителя дрейссены ее роль как в процессах самоочищения, так и формирования качества воды практически может быть нивелирована, а в отдельных случаях (гиперпродукция) носит отрицательный характер. Тем не менее значение этого моллюска в процессах формирования качества воды в местах его массового развития вполне очевидно. По данным Л.В. Шевцовой и Т.А. Харченко [14], дрейссена, поселившаяся на 1 м<sup>2</sup> дна канала, за год профильтровывает 405.9 м<sup>3</sup> воды. При этом минерализуется до 0.747 кг и осаждается в виде агглютинатов 7.7 кг органических веществ. Роль беспозвоночных, как и растений, в процессах формирования качества воды определяется направленностью и интенсивностью процессов их метаболизма. В процессах осаждения взвешенного вещества доказана также роль высших водных растений (рис.3) [7].

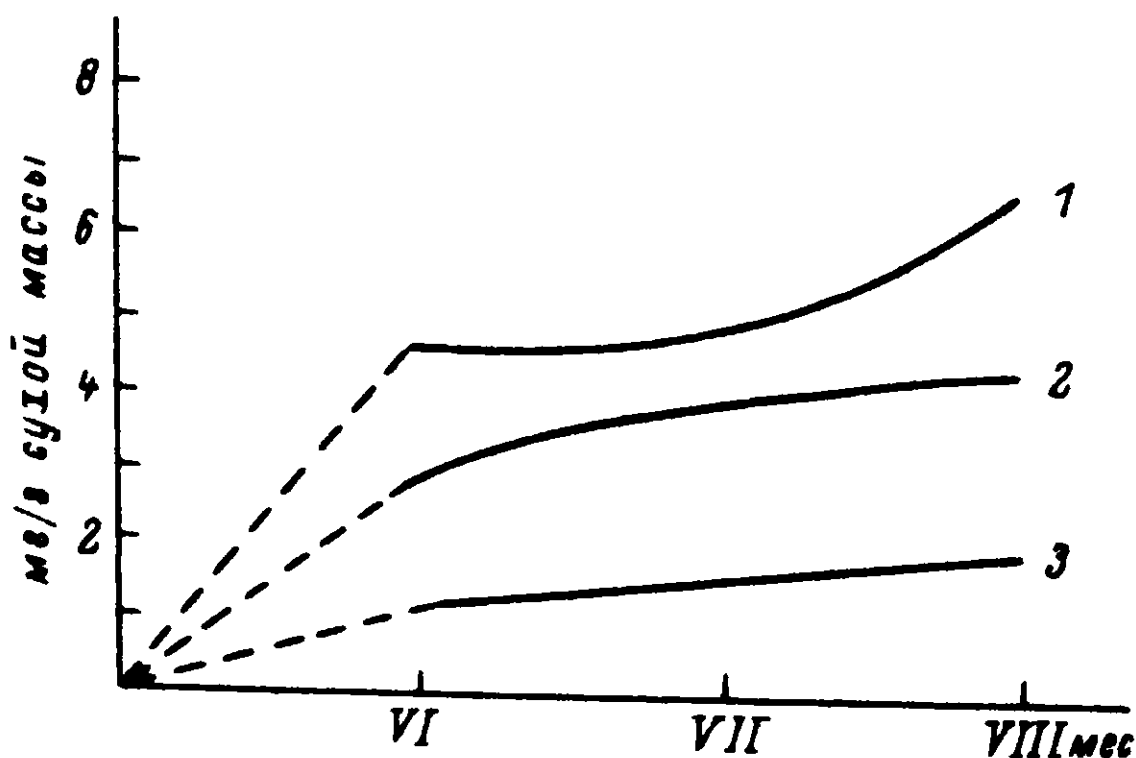


Рис.3. Осаждение взвешенного вещества на высших водных растениях в течение периода вегетации.

1 — тростник обыкновенный; 2 — рдест пронзеннолистный; 3 — рогоз узколистный. По оси ординат — количество осадка.



Не менее важное значение в формировании качества воды отводится процессам деструкции и минерализации органического вещества. Все же следует учитывать, что не все органические вещества автохтонного и аллохтонного происхождения подвергаются минерализации. Значительная часть их накапливается в виде трудноокисляемых фракций, которые зачастую имеют прямое отношение к процессам формирования качества воды [ 9 ] .

В деструкции и минерализации органического вещества основная роль принадлежит микрофлоре и химическому окислению. Относительное участие различных групп микроорганизмов в деструкции и минерализации органического вещества не равноценно и определяется типом водоема и количеством минерализуемого вещества [ 1 ] .

Таким образом, структурно-функциональная организация круговорота веществ в водных экосистемах осуществляется гидробионтами различных трофических уровней по принципу безотходной технологии.

В условиях интенсивной эксплуатации водных ресурсов для получения основного продукта водной экосистемы – биологически полноценной воды необходима регуляция количественного и качественного развития биогидроценозов. Учет специфики функционирования и управление развитием доминирующих представителей продуцентов и консументов во времени и пространстве открывают перспективы для выбора оптимальных методов формирования качества воды и повышения эффективности эксплуатации водных экосистем.

## Л и т е р а т у р а

1. В и н б е р г Г. Г. Значение гидробиологии в решении водохозяйственных проблем // Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. М., 1972.
2. В и н б е р г Г. Г. Биологические процессы самоочищения на загрязненном участке реки. Минск, 1976.
3. К о н д р а ть е в Г. П. Биофильтрация // Волгоградское водохранилище: население, биологическое прогнозирование и самоочищение. Саратов, 1977.
4. К р ю ч к о в а Н. М. Зоопланктон как агент самоочищения водоемов // Теория и практика биологического самоочищения природных вод. М., 1972.
5. М е р е ж к о А. И. Эколого-физиологические особенности сине-зеленых водорослей: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Киев, 1967.
6. М е р е ж к о А. И. Роль высших водных растений в формировании качества воды // Гидробиол. журн. 1973. Т. 9. № 4.

7. М е р е ж к о А. И. Эколого-физиологические особенности водных растений и их роль в формировании качества воды: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Киев, 1978.
8. М е р е ж к о А. И., Г и я н П. Н., Л я ш е н к о А. Н. О поглощении водными растениями ДДТ, севина и некоторых органических кислот из водоема // Формирование и контроль качества поверхностных вод. Киев, 1975. Вып.1.
9. Т е л и т ч е н к о М. М. О возможности управления процессами самоочищения биологическими методами // Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. М., 1972.
10. Т е л и т ч е н к о М. М., Т е л и т ч е н к о Л. А. Проблема качества воды и современные методические возможности для ее решения // Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. М., 1972.
11. Ф р а н ц е в А. В. Природе нужно помочь! // Химия и жизнь. 1969. № 4.
12. Ф р а н ц е в А. В. Некоторые вопросы управления качеством воды // Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. М., 1972.
13. Ф р о б и ш е р М. Основы микробиологии. М., 1965.
14. Ш е в ц о в а Л. В., Х а р ч е н к о Т. А. О роли дрейссены в переработке взвешенных органических веществ Северо-Крымского канала // Гидробиол. журн. 1981. Т.17, вып.5.
15. Г и я н П. Н., М е р е ж к о А. И. Влияние концентрации водородных ионов на фотосинтез и метаболизм радиоуглерода у водных растений // Гидробиол. журн. 1972. Т.8, № 2.
16. S t a n e z y k o w s k a A. Ecosystem of the Mikolajekie Lake. Regularities of the Dreissena polymorpha Poll. (Bivalvia) occurrence and its function in the lake // Pol. Arch. Hydrobiol. 1975. N 22.

Институт гидробиологии АН УССР, СССР

# ЭКСКРЕЦИЯ $\text{CO}_2$ И ТОКСИЧНОСТЬ АММИАКА ДЛЯ РЫБ: ЕСТЬ ЛИ СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ?

## В в е д е н и е

Относительная токсичность растворов аммиака ( $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ) для рыб увеличивается с возрастанием pH среды [15, 16]. Эта зависимость от pH связана с возрастанием отношения неионизированного аммиака к ионизированному ( $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$ ) при возрастании pH [8]. Такие биологические мембраны, как жаберы рыб, в большинстве случаев более проницаемы для неионизированных соединений, чем для ионизированных [12]. Если предположить, исходя из этого различия, что  $\text{NH}_3$  является единственным токсическим агентом в его растворах, то из этого следует, что  $\text{LC}_{50}$  для таких растворов, представленная в виде концентрации  $\text{NH}_3$ , должна быть не зависимой от pH. Исследования разных авторов [15, 21-23], однако, показали, что  $\text{LC}_{50}$   $\text{NH}_3$  положительно коррелирует с pH среды, что подтверждает более высокую токсичность  $\text{NH}_3$  для рыб при меньших значениях pH. Этому факту можно дать несколько объяснений. Во-первых, предположение, что  $\text{NH}_3$  является единственным токсическим агентом в своих растворах, может оказаться неверным.  $\text{NH}_4^+$  также может быть токсичным, что должно проявляться сильнее при низких pH, когда относительная доля этого иона в растворе возрастает. Во-вторых, подсчеты и измерения концентрации  $\text{NH}_3$  в толще воды могут давать неверную оценку его концентрации на поверхности жабр.

Отношение  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$  в растворе зависит от pH, температуры и ионной силы [8]. Из-за переноса тепла и массы воды через жаберы химические характеристики пограничного слоя воды на поверхности жабр должны отличаться от таковых в толще воды по термодинамическим причинам [3]. Различия в температуре воды и ионной силе, возможно, очень малы и оказывают незначительное действие на равновесие  $\text{NH}_3 : \text{NH}_4^+$ . Гораздо важнее, что, по мнению некоторых авторов [15, 20], вода у поверхности жабр значительно кислее, чем в толще, благодаря экскреции  $\text{CO}_2$  и результирующему градиенту  $\text{CO}_2$ , направленному перпендикулярно к поверхности жабр. Предполагаемые различия в pH достигают 0.51 [15].

Для того чтобы гидратация метаболического  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ) имела такое явное влияние на pH пограничного слоя, реакция гидратации должна происходить достаточно быстро, с тем

чтобы изменить концентрацию протонов за время прохождения воды через жаберные пластинки (0.1–0.15 с) [18]. Эта скорость выше, чем скорость гидратации  $\text{CO}_2$  при отсутствии катализа [13]. Д.С. Шумский с соавторами [20] выдвинули предположение, что реакция катализируется жаберной карбоангидразой. Авторы разработали модель для оценки концентрации  $\text{NH}_3$  на поверхности жабр, приняв во внимание биологическую экскрецию  $\text{CO}_2$  и состав воды на данном участке поверхности. В зависимости от состава воды модель Шумского с соавторами [20, fig. 6] предсказывает, что критерий Агентства защиты окружающей среды США по общему содержанию  $\text{NH}_3$  [16], принятый для охраны теплолюбивых рыб, окажется в 6–39 раз строже, чем следует. Вызванное  $\text{CO}_2$  закисление воды прилегающей к жабрам, однако, не объясняет полностью наблюдавшееся воздействие pH на токсичность  $\text{NH}_3$  [19] или других кислот и оснований [2]. Более того, нет литературных данных, которые позволили бы количественно оценить влияние экскреции  $\text{CO}_2$  на pH в воде между ламинарными пластинками.

Цель настоящего исследования – изучить влияние экскреции  $\text{CO}_2$  на pH воды у поверхности жабр лосося (*Salmo gairdneri*) путем изменений pH выходящей из жабр воды. С одной стороны, если гидратация  $\text{CO}_2$  у поверхности жабр происходит достаточно быстро, чтобы оказывать сколько-нибудь заметное воздействие на pH воды между жаберными пластинками, то pH выходящей из жабр воды ( $\text{pH}_{\text{вых}}$ ) будет ниже, чем pH воды, поступающей в жабры ( $\text{pH}_{\text{вх}}$ ), и в дальнейшем не будет изменяться. С другой стороны, если гидратация  $\text{CO}_2$  у поверхности жабр происходит медленно, то  $\text{pH}_{\text{вых}}$  сразу после выхода из жабр будет приблизительно равен  $\text{pH}_{\text{вх}}$ , а затем станет медленно понижаться по мере удаления этого объема воды от жабр благодаря продолжающейся гидратации  $\text{CO}_2$ . Изменения в  $\text{pH}_{\text{вых}}$  по мере удаления этой воды от жабр измеряли при помощи аппарата, обеспечивающего взятие отдельных проб воды от жабр. Изучали также влияние внешней карбоангидразы и ацетазоламида, специфического ингибитора карбоангидразы, на изменение  $\text{pH}_{\text{вых}}$  по мере удаления выходящей воды из жабр.

## М е т о д ы

Лососей (*Salmo gairdneri*) массой от 200 г до 400 г получали с завода по рыборазведению Сан-Вэлли (Британская Колумбия). Рыб содержали под открытым небом в емкостях с постоянным протоком хлорированной водопроводной воды г. Ванкувера (температура

6–10 °C) и до насыщения кормили искусственным кормом, предназначенным для лососевых рыб. Однако не менее чем за 48 ч до начала эксперимента и во время его рыб не кормили.

Рыб анестезировали в растворе 50–67 мг/л трикаина метансульфоната, pH которого поддерживали на уровне 7.5 путем добавления  $\text{NaHCO}_3$  при температуре 8 °C. Затем к рыбам прикрепляли катетеры для взятия проб выходящей из жабр воды. Катетеры изготавливали из полиэтиленовых трубок (внутренний диаметр 0.86 мм, длина 15–20 см), запаянных с одного конца. Вдоль запаянного конца на участке длиной 3–4 см были сделаны многочисленные маленькие отверстия. Катетеры вшивали в рыбу по одному на особь так, чтобы эти отверстия находились непосредственно позади левой оперкулярной крышки и захватывали всю длину жаберной щели, чтобы каждое отверстие было обращено в жаберную полость.

После операции рыб переносили в двухлитровые аквариумы, через которые подавали поток воды со скоростью 1.5–2 л/мин. Поток был замкнутым и проходил перед подачей в аквариум через термостатированную ( $8 \pm 0.5$  °C) 120-литровую емкость. Воду обновляли приблизительно на 25 % каждые 2 сут. Вода представляла собой сбалансированный солевой раствор, состоящий из 40 ммоль  $\text{NaCl}$ , 1.6  $\text{KCl}$ , 0.47  $\text{CaCl}_2$ , 0.62  $\text{MgSO}_4$ , 5.5  $\text{NaHCO}_3$  и 0.95 ммоль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в дехлорированной водопроводной воде г. Ванкувера. Буферная емкость раствора составляла около 0.508 ммоль  $\text{H}^+$  на единицу, pH 7.2–8.5. Эксперименты проводили именно в такой воде, а не в обычной пресной, так как присутствие растворенных солей значительно улучшает стабильность и воспроизводимость измерений pH и уменьшает время их измерений. Перед экспериментом рыб акклиматизировали в этой воде в течение 7–10 сут. Такой срок более чем достаточен для того, чтобы лососи достигли устойчивого ионного, осмотического и респираторного равновесия после перенесения их из пресной воды в сбалансированный солевой раствор [17].

pH воды измеряли с помощью комбинированного микроэлектрода (Canlab) и pH-метра Radiometric PHM 64 meter и одновременно записывали с помощью самописца. Электрод для измерения pH помещали в акриловую камеру (объем, в котором производилось измерение, равен 0.1 мл), которую опускали в поток воды перед рыбой (рис.1). Впускное отверстие этой камеры непосредственно сообщалось с водой, когда производились измерения  $\text{pH}_{\text{вх}}$ , но было соединено с оперкулярным катетером, когда измерялось  $\text{pH}_{\text{вых}}$ . В обоих случаях выпускное отверстие камеры было соединено с перистальтическим насосом, который отсасывал воду от электрода со скоростью 5 мл/мин. При такой скорости отсасывания требовалось менее 1.8 с,

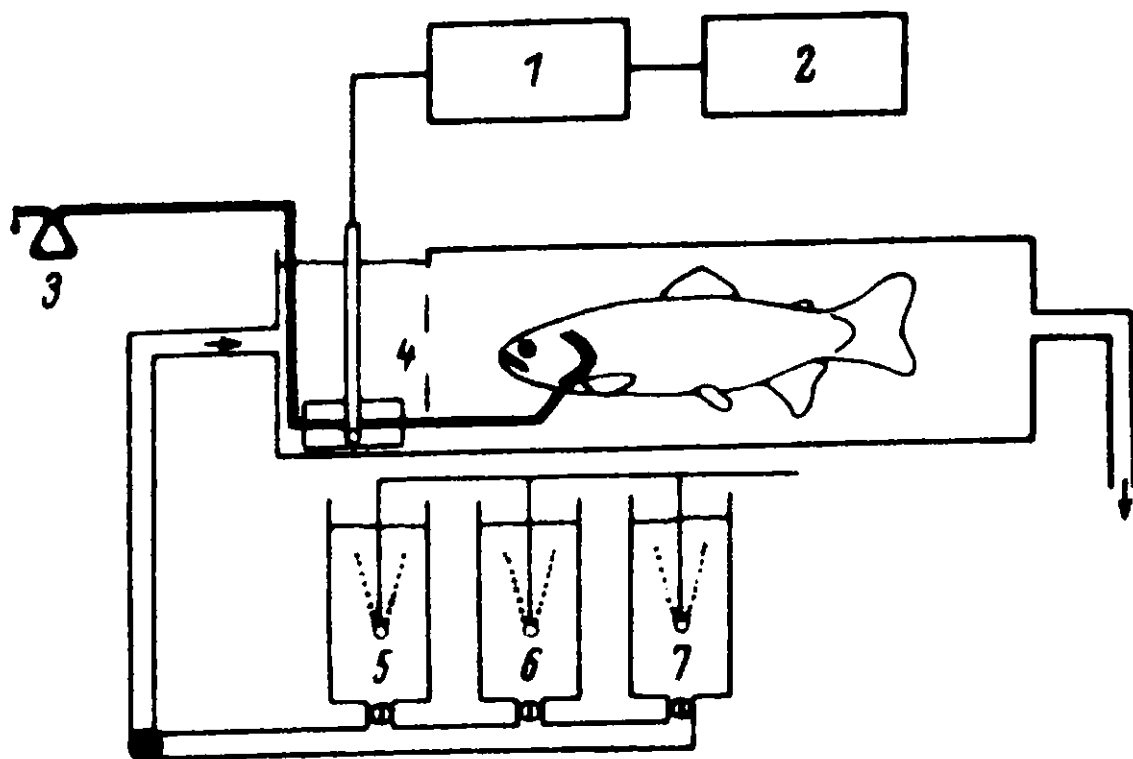


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения pH воды, выходящей из жабр лосося.

1 - pH-метр; 2 - самописец; 3 - перистальтический откачивающий насос; 4 - комбинированный электрод для измерения pH; 5-7 - резервуары с водой, раствором бычьей карбоангидразы (28 080 ед. Уилбура-Андерсона на литр) или раствором ацетазоламида (0.44 ммоль).

чтобы пробы воды прошли через оперкулярный катетер, и около 1.2 с, чтобы они заполнили измерительную камеру. Время измерения pH определяли быстрым переключением поступления в измерительную камеру фосфатного буфера (20 ммоль) с pH 4.05 на буфер с pH 7; полупериод результирующего показания прибора составлял 12.5 с. Это время было в 10-20 раз меньше, чем ожидаемый полупериод некатализируемой реакции  $\text{CO}_2 : \text{HCO}_3^-$ , и поэтому представлялся адекватным для наших целей.

Типичный эксперимент состоял из следующих измерений. В течение 20-30 мин при постоянном протоке измеряли pH поступающей в жабры воды. Затем отсасывающий насос отключали, резко останавливая ток воды у электрода, и измеряли  $\text{pH}_{\text{вх}}$  в непроточных условиях. Вслед за этим к оперкулярному катетеру присоединяли электроды и измеряли  $\text{pH}_{\text{вых}}$  в идентичных проточных и непроточных условиях. После этого поток воды через аквариум переключали на термостатированный 4-литровый резервуар  $(8 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , вода в котором содержала бычью карбоангидразу (28 080 ед. Уилбура-Андерсона на литр). Затем опять измеряли  $\text{pH}_{\text{вх}}$  и  $\text{pH}_{\text{вых}}$  в проточных и непроточных усло-

виях. Потом поток воды, идущий через аквариум, снова направляли в контрольный резервуар на 1-2 ч. Наконец, поток воды через аквариум подключали к термостатированному  $(8 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  4-литровому резервуару с водой такого же состава, но содержащей 0.44 ммоль ацетазоламида, снова измеряли  $\text{pH}_{\text{вх}}$  и  $\text{pH}_{\text{вых}}$  в проточных и непроточных условиях.

Наблюдаемые изменения  $\text{pH}$  представляли количественно двумя способами. Во-первых, вычисляли величину  $d\text{pH}/dt$  в момент, когда поток воды у электрода был впервые остановлен. Первоначальную скорость нарастания  $\text{H}^+$  вычисляли, исходя из этой величины и буферной емкости воды. Во-вторых, вычисляли количество  $\text{H}^+$ , появившихся в течение одномоментных интервалов после остановки потока у электрода, по формуле:  $v(\text{pH}_{\text{вых}}^t - \text{pH}_{\text{вых}}^0)$ , где  $\text{pH}_{\text{вых}}^0$  представляет собой  $\text{pH}_{\text{вых}}$  при постоянном потоке;  $\text{pH}_{\text{вых}}^t - \text{pH}_{\text{вых}}^0$  в известные интервалы времени после остановки потока;  $v$  - объем, в котором проводятся измерения;  $B$  - буферная емкость воды. Эти данные были преобразованы в обратные величины и с помощью метода наименьших квадратов представлены в виде линейной графической зависимости, что позволило вычислить полупериод реакции, в результате которой освобождается  $\text{H}^+$ .

Данные представляли в виде средних арифметических и их ошибок. Средние сравнивали статистически, используя  $t$ -критерий Стьюдента для сопряженных пар. Был принят 5%-ный уровень вероятности ( $P \leq 0.05$ ) для оценки различия средних.

## Результаты

С одной стороны,  $\text{pH}$  входящей в жабры воды не зависел от потока воды у электрода, измеряющего  $\text{pH}$ ; значения  $\text{pH}_{\text{вх}}$  в проточных и непроточных условиях были постоянны во времени и не отличались один от другого. С другой стороны,  $\text{pH}$  выходящей из жабр воды зависел от того, был поток или нет в контроле и опыте с ацетазоламидом (рис.2). Как в контроле, так и в опыте  $\text{pH}_{\text{вых}}$  снижался при остановке потока, и это снижение нелинейно зависело от времени. В опытах с карбоангидразой наличие или отсутствие потока не влияло на  $\text{pH}_{\text{вых}}$ .

Кинетика изменений  $\text{pH}_{\text{вых}}$  в непроточных условиях не различалась статистически значимо в опыте и контроле (табл.1), а  $\text{pH}_{\text{вых}}^{\text{C}}$  в этих опытах не отличался статистически значимо от  $\text{pH}_{\text{вх}}^{\text{C}}$ . Однако в контроле и опытах с ацетазоламидом как только поток у электрода останавливали  $\text{pH}_{\text{вых}}$  постепенно становился все более кислым,

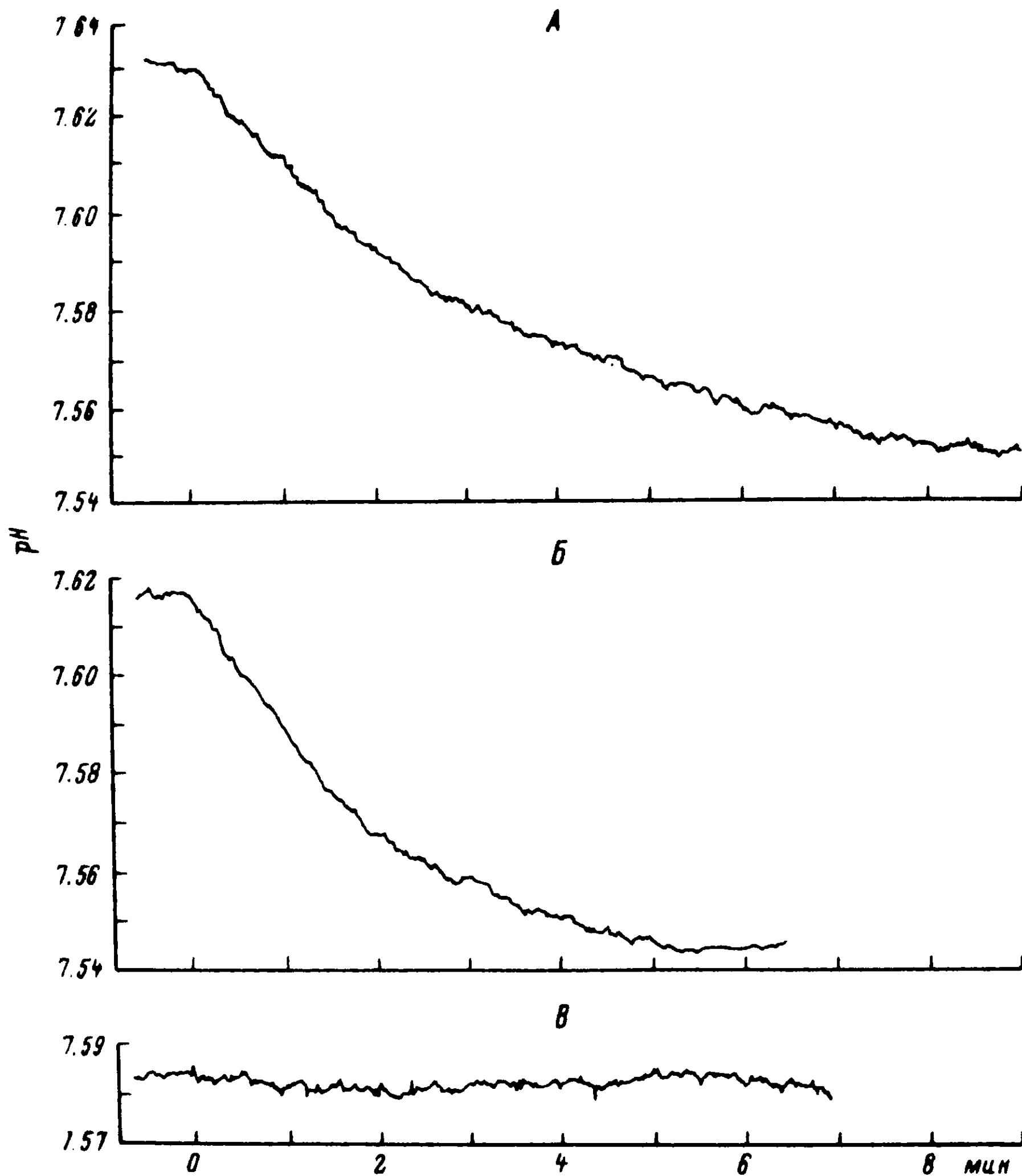


Рис. 2. Типичные изменения pH воды, выходящей из жабр, у отдельной особи лосося при 8 °C после остановки потока воды у электрода (отметка времени 0).

А - воздействие на лосося водой (контроль); Б - то же после отмывки водой в течение 90 мин раствором ацетазоламида (0.44 ммоль); В - то же раствором бычьей карбоангидразы 28 080 ед. Уилбура-Андерсона на 1 л.

чем  $pH_{\text{вж}}$ . Начальная скорость закисления в этих опытах составляла в среднем 0.943 нмоль  $H^+$ /мин, полупериод процесса закисления рав-



Т а б л и ц а 1

Кинетика изменений pH воды, выходящей из жабр лосося при 8 °C в непроточных условиях

Условие эксперимента	$pH_{вх}$	$pH_{вых}$	Конечное устойчивое значение pH	Начальная скорость нарастания $H^+$ , нмоль/мин	Полупериод нарастания $H^+$ , с
Вода (контроль)	$7.64 \pm 0.03$	$7.63 \pm 0.06$	$7.52 \pm 0.07$	$0.89 \pm 0.04$	$270 \pm 32$
Ацетазоламид	$7.67 \pm 0.04$	$7.66 \pm 0.01$	$7.56 \pm 0.02$	$1.00 \pm 0.07$	$210 \pm 13$
Карбоангидраза	$7.69 \pm 0.04$	$7.57 \pm 0.03$	$7.58 \pm 0.04$	$0.05 \pm 0.02$	-

П р и м е ч а н и е. Приводятся средние значения и ошибки средних для  $n = 4$ . Прочерк означает, что статистически значимых изменений pH нет.

нялся в среднем 240 с, а конечное устойчивое состояние  $pH_{вых}$  было в среднем на 0.12 ниже, чем  $pH_{вх}$ . В опытах с карбоангидразой подобных изменений  $pH_{вых}$  не наблюдалось. В этих опытах  $pH_{вых}^C$  были всегда ниже, чем  $pH_{вх}$ , примерно на 0.12, а  $pH_{вых}$  в непроточных условиях постоянно сохранял это значение.

### О б с у ж д е н и е

В воде, вышедшей из жаберной полости лосося, еще не установился устойчивый pH. Сразу после выхода из полости pH этой воды приблизительно равен таковому воды, входящей в жабры. Выходящая вода по мере удаления ее от жабр становится все более кислой по сравнению с входящей. Полупериод процесса закисления составлял приблизительно 240 с при 8 °C и среднем значении  $pH_{вх}$  7.66. Это время очень хорошо согласуется с полупериодом установления равновесия  $CO_2$  и  $HCO_3^-$  при отсутствии катализа (табл.2). Закисление выходящей воды по мере удаления ее от жабр свидетельствует, что равновесие  $CO_2 : HCO_3^-$  в основном определяется гидратацией выделенного  $CO_2$ . Это согласуется с моделью Дж. Н. Камерона и Дж.А. Полхемуса [ 5 ] для экскреции  $CO_2$  у рыб, которая предсказывает, что 95 % общей экскреции двуокиси углерода объясняется молекулярным  $CO_2$ , а оставшиеся 5 % - выходом  $HCO_3^-$ . Предположив, что кинетика процесса закисления описывается уравнением первого порядка и что количественное соотношение между  $CO_2$  и  $H^+$  в реакции

Т а б л и ц а 2

Полупериод (с) установления устойчивого соотношения  $\text{CO}_2 : \text{HCO}_3^-$  при отсутствии катализа в водных растворах при бесконечном разведении, определяемый путем линейной интерполяции данных Д.М. Керна [13].

pH	Температура, °C		
	0	8	25
4.00	1.3	0.94	0.18
5.00	10	7.2	1.3
6.00	74	53	9.1
7.00	240	172	26
7.64	-	198	-
8.00	300	212	25
9.00	200	139	8.7
10.00	47	32	1.1
11.00	5.4	3.7	0.12

гидратации  $\text{CO}_2$  составляет 1 : 1, исходя из начальной скорости нарастания  $\text{H}^+$ , полупериода процесса и коэффициента растворимости  $\text{CO}_2$  в воде [1], получим, что изменения парциального давления  $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}$ ) между входящей и выходящей из жабр лосося водой при 8 °C составляли около 0.7 торр<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Согласно кинетическому уравнению первого порядка скорость реакции ( $R$ , моль/(л·с)) соотносится с концентрацией субстрата ( $c$ , моль/л) в соответствии с формулой:  $R = kc$ , где  $k$  – константа скорости. Полупериод ( $t$ , с) такой реакции определяется соотношением:  $t = \ln 2/k$ . Если даны значения для  $R$  и  $t$ , эти уравнения можно преобразовать, чтобы вычислить начальную концентрацию субстрата:  $c = Rt/\ln 2$ . Исходя из вычисленной этим способом концентрации  $\text{CO}_2$ , было получено парциальное давление  $\text{CO}_2$  путем деления на соответствующий коэффициент растворимости. Так как  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  во входящей в жабры воде находятся в полном равновесии и следовательно не играют роли в наблюдаемых изменениях  $\text{pH}_{\text{вых}}$ , то для приведенных выше вычислений не нужно знать  $P_{\text{CO}_2}$  входящей воды. Скорее эти вычисления превышают значения  $P_{\text{CO}_2}$ , когда вода проходит через жабры.

Это разумная оценка, если принять во внимание различия  $P_{CO_2}$  в артериальной и венозной крови в жабрах лосося (0.5-1.0 торр) [11], выделение  $CO_2$  жаберной тканью и разбавление входящей водой, которая обтекает вторичные жаберные пластинки. Это подтверждает, что большая часть выделенного  $CO_2$  гидратировалась со скоростью некатализируемой реакции при удалении от жабр; можно было бы ожидать необоснованно малого различия  $P_{CO_2}$  во входящей и выходящей воде, если бы выделенный  $CO_2$  на поверхности жабр достигал равновесия со скоростью частично катализируемой реакции.

Тот факт, что добавляемый в раствор ацетазоламид не оказывает влияния на изменение  $pH_{вых}$  по мере оттока воды от жабр, показывает, что жаберной карбоангидразы было недостаточно для катализа взаимопревращений  $CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^-$  в пограничном слое у поверхности жабр. Это соответствует результатам гистохимических исследований карбоангидразы в жаберном и оперкулярном эпителии рыб [6,9,14]. Эти исследования показали, что фермент локализуется в цитоплазме и ядрах эпителиальных клеток; в то же время не было найдено свидетельств наличия карбоангидразы на апикальной поверхности брахиального и оперкулярного эпителия. Результаты наших опытов с карбоангидразой служат дальнейшим доказательством того, что наблюдавшиеся медленные изменения  $pH_{вых}$  происходили благодаря продолжающейся гидратации  $CO_2$  по мере удаления воды от жаберной полости.  $pH_{вых}$  достигал устойчивого значения до выхода воды из полости только тогда, когда добавляемая в раствор карбоангидраза могла катализировать взаимные превращения  $CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^-$  в интерламеллярном и оперкулярном пространствах. При отсутствии такого внешнего катализатора температура воды или  $pH$  должны выходить за пределы, смертельные для многих водных животных, чтобы некатализируемые реакции  $CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^-$  происходили достаточно быстро для оказания заметного влияния на  $pH$  воды за время прохождения интраламеллярного пространства (0.10-0.15 с) [18] (табл.2).

Чем определяется  $pH$  воды у поверхности жабр? Можно предсказать при данной медленной скорости некатализируемых превращений  $CO_2$ , что влияние, оказываемое экскрецией  $CO_2$  на  $pH$  пограничного слоя, будет слабым или вообще будет отсутствовать. Разумеется,  $CO_2$  и  $HCO_3^-$  - не единственные переносимые через жабры молекулы кислот и оснований. Перенос  $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$  и  $OH^-$  через жабры также должен влиять на  $pH$  пограничного слоя. Общее влияние этих процессов переноса на  $pH$  пограничного слоя должно зависеть от направления и величины потоков, времени прохождения через интраламеллярное пространство, скоростей некатализируемых взаимопревращений  $CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^-$  и  $NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$ , буферной емкости

окружающей воды и объема пограничного слоя. pH пограничного слоя должен определяться свойствами окружающей воды (температура, pH, ионная сила, ионный состав), скоростью, объемом, а также способом вентиляции (подача через рот или принудительная вентиляция).

Отношение масс  $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 : \text{H}^+ : \text{HCO}_3^-$  при жаберной экскреции у лосося, по крайней мере в пресной воде, составляет около  $19 : 3 : 3 : 1$ , если предположить, что: 1) соотношение  $\text{CO}_2 : \text{HCO}_3^-$  при экскреции равно  $19 : 1$  [5], 2) отношение общего количества  $\text{CO}_2$  к общему количеству  $\text{NH}_3$  равно  $8 : 1$  при дыхательном коэффициенте в равновесном состоянии, равном 0.8 [10], 3) существует эквивалентный обмен в жабрах между  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , а также между  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ , причем скорость притока  $\text{Na}^+$  в 3 раза выше, чем  $\text{Cl}^-$  [7], и 4) экскреция аммиака объясняется простой диффузией  $\text{NH}_3$  [4]. Образование положительного иона из выделенного  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ ) в пограничном слое усилит закисление, вызванное экскрецией  $\text{H}^+$  и гидратацией  $\text{CO}_2$ . Эта реакция образования положительных ионов происходит достаточно быстро для того, чтобы успеть завершиться за время прохождения воды через интраламеллярное пространство. Величина воздействия ионных потоков в жабрах на pH пограничного слоя будет чрезвычайно изменчивой, так как объем и даже направление этих потоков чувствительны ко многим биотическим и абиотическим факторам, включая двигательную активность, закисление при выдыхании  $\text{CO}_2$ , а также соленость и содержание в воде  $\text{NH}_3$  [4,7,10]. Более того, усиленная турбулентция в интраламеллярном пространстве во время периодов быстрого или очень мощного нагнетания воды в ротовую полость может разрушить пограничный слой у жабры, которая придет в прямой контакт с основной массой воды. Учитывая пределы чувствительности исследовательских pH-метров ( $\pm 0.001$ ) и точность калибровки буферных растворов ( $\pm 0.005$ ), можно заключить, что лучшим показателем pH воды у поверхности жабр будет измерение pH в общей массе воды. Модели, в которых влияние pH на токсичность в воде химических соединений, в том числе и  $\text{NH}_3$  [15,20], объясняются значительным закислением пограничного слоя у жабр, вызванным  $\text{CO}_2$ , следует рассматривать как чрезмерно упрощенные и даже ошибочные.

## Б л а г о д а р н о с т ь

Мы благодарим Дж. Рэндалла за ценные замечания и материальную поддержку нашего исследования. Финансирование работы осуществлялось университетом Британской Колумбии. Наша работа проводилась не на средства Агентства охраны окружающей среды США и поэтому

ее содержание не обязательно отражает точку зрения Агентства и не является основанием для принятия официальных решений.

## Л и т е р а т у р а

1. B o u t i l l i e r R.G., H e m i n g T.A., I w a m a G.K. Physiochemical parameters for use in fish respiratory physiology // Fish physiology. 1984. Vol.10.
2. B r o d e r i u s S.J., S m i t h L.L., L i n d D.T. Relative toxicity of free cyanide and dissolved sulfide forms to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) // J.Fish Res. Board Canada. 1977. Vol.34.
3. B u y s m a n J.R., K o i d e F.T. Ion concentration profile normal to cell membrane // J.Theor.Biol. 1971. Vol.32.
4. C a m e r o n J.N., H e i s l e r N. Studies of ammonia in rainbow trout: Physico-chemical parameters, acid-base behaviour and respiratory clearance // J.Exp.Biol. 1983. Vol.105.
5. C a m e r o n J.N., P o l h e m u s J.A. Theory of CO<sub>2</sub> exchange in trout gills // J.Exp.Biol. 1974. Vol.60.
6. D i m b e r g K., H o g l u n d L.B., K n u t s s o n P.G., R i d d e r s t r a l e Y. Histochemical localization of carbonic anhydrase in gill lamellae from young salmon (*Salmo salar* L.) adapted to fresh and saltwater // Acta.Physiol.Scand. 1981. Vol.112.
7. E d d y F.B. Osmotic and ionic regulation in captive fish with particular reference to salmonids // Comp.Biochem., Physiol. 1982. Vol.73B.
8. E m e r s o n K., R u s s o R.C., L u n d R.G., T h u r s t o n R.V. Aqueous ammonia equilibrium calculations: Effect of pH and temperature // J.Fish.Res.Board Canada. 1975. Vol.32.
9. H a s w e l l M.S., R a n d a l l D.J., P e r r y S.P. Fish gill carbonic anhydrase: Acid-base regulation or salt transport? // Amer.J.Physiol. 1980. Vol.238.
10. H e i s l e r N. Acid-base regulation in fishes // Fish physiology. 1984. Vol. 10.
11. H e m i n g T.A. The role of fish erythrocytes in transport and excretion of carbon dioxide: Ph.D.thesis, University of British Columbia. Vancouver, 1984.
12. J a c o b s M.H. Some aspects of cell permeability to weak

- electrolytes // Cold Spring Harbour Sym.Quant.Biol. 1940. Vol.8.
13. K e r n D.M. The hydration of carbon dioxide // J.Chem. Educ. 1960. Vol.37.
  14. L a c y E.R. Histochemical and biochemical studies of carbonic anhydrase in the opercular epithelium of the euryhaline teleost, *Fundulus heteroclitus* // Amer.J.Anatomy. 1983. Vol.166.
  15. L l o y d R., H e r b e r t D.W.M. The influence of carbon dioxide on the toxicity of un-ionized ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson) // Ann.Appl.Biol. 1960. Vol.48.
  16. Q u a l i t y criteria for water: Office of Water and Hazardous Materials // U.S.Environ.Protect.Agency. Washington, 1977.
  17. P e r r y S.P., H e m i n g T.A. Blood ionic and acid-base status in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) following rapid transfer from freshwater to seawater: Effect of pseudobranch denervation // Canad.J.Zool. 1981. Vol.59.
  18. R a n d a l l D.J., P e r r y S.P., H e m i n g T.A. Gas transfer and acid-base regulation in salmonids // Comp. Biochem., Physiol. 1982. Vol.73B.
  19. R o s e b o o m D.P. Discussion of: Evaluation of EPA un-ionized ammonia toxicity criteria // J.Water Poll.Control Fed. 1983. Vol.55.
  20. S z u m s k i D.S., B a r t o n D.A., P u t n a m H.D., P o l t a R.C. Evaluation of EPA un-ionized ammonia toxicity criteria // J.Water Poll.Control Fed. 1982. Vol.54.
  21. T a b a t a K. Toxicity of ammonia to aquatic animals with reference to the effect of pH and carbon dioxide // Bull. Tokai Reg.Fish Res.Lab. 1962. Vol.34.
  22. T h u r s t o n R.V., R u s s o R.C., V i n o g r a d o v G.A. Ammonia toxicity to fishes: Effect on pH on the toxicity of the un-ionized ammonia species // Environ.Sci.Technol. 1981. Vol.15.
  23. T o m a s s o J.B., G o u d i e C.A., S i m c o B.A., D a v i s K.B. Effects of environmental pH and calcium on ammonia toxicity in channel catfish // Trans.Amer.Fish.Soc. 1980. Vol.109.

Университет Британской Колумбии,  
отделение зоологии, Ванкувер, Канада

В. А. Брызгалов, Л. С. Федорова,  
Т. А. Хоружая, Л. С. Косменко,  
Л. П. Соколова

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ БИОТЫ В БИОИНДИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Биоиндикация поверхностных вод осуществляется в СССР гидробиологической сетью Общегосударственной службы наблюдений и контроля (ОГСНК) окружающей природной среды на трех уровнях: импактном, региональном и фоновом.

В настоящее время для этой цели используются методы, основанные на традиционных гидробиологических наблюдениях систематической принадлежности видов и на приемах сапробиологического анализа [ 5 ]. Исследуются общая численность организмов, биомасса, число видов, индикаторная значимость и т.д. Такой подход позволяет оценить всю экосистему водного объекта на основе данных о состоянии фито-, зоо- и бактериопланктона, перифитона, зообентоса, макрофитов. Для формализованной оценки состояния этих гидробиоценозов используются индексы сапробности, биотический индекс Вудивисса и ряд других приемов, позволяющих сравнивать между собой как отдельные участки водоемов, так и различные водные объекты.

Эти методы позволяют описать структуру экосистемы, хотя почти не дают информации о ее функции.

К числу функциональных методов, рекомендованных для использования в сети ОГСНК, следует отнести методы определения первичной продукции и деструкции органического вещества фито-, бактерио- и зоопланктона, а также метод определения пигментов фитопланктона, который применяется отдельными сетевыми гидробиологическими лабораториями. Одной из причин недостаточного использования функциональных показателей в биоиндикации поверхностных вод является высокая динамичность функционирования водных сообществ, а также неоднородность пространственно-временной характеристики, значительные сезонные колебания в развитии отдельных компонентов экосистемы. В то же время необходимость применения функционального подхода для биомониторинга поверхностных вод становится все более актуальной и диктуется рядом причин. Уже само определение понятия «нормы» как зоны оптимального функционирования системы требует использования прежде всего функциональных характеристик для оценки экологического состояния водных объектов. Функциональные показатели важны и с точки зрения основных задач водоохраны, поскольку они позволяют перейти к оценке процесса формирования качества

вод, способности гидробиоценозов поддерживать стабильность характеристик качества воды.

Одним из существенных достоинств функциональных методов по сравнению со структурными следует считать их экспрессность, которая определяет преимущества первых в оперативном мониторинге [4].

Успешное применение функциональных показателей может быть осуществлено только при условии установления четких взаимосвязей между их изменениями и изменениями соответствующих параметров среды обитания. Однако уже при такой постановке задачи возникает ряд трудностей. Так, вполне понятно, что прямые измерения результатов реакции («доза-эффект») непосредственно на водном объекте особенно при изучении планктонных сообществ в настоящее время невыполнимы. Что касается модельных экспериментов, то перенесение их результатов на природные водные экосистемы вряд ли правомерно из-за отсутствия более или менее четких экологических критериев подобия. И наконец вероятностно-статистический подход требует всестороннего и детального анализа водных экосистем.

Один из путей решения вопроса о применении функциональных показателей состоит в том, чтобы найти способы оценки результатов деятельности популяций (или даже сообществ) при условии существенного сокращения пространственной разрешимости информации. Это становится возможным при таком планировании исследований, когда водный объект рассматривается, с одной стороны, как единая экосистема, с другой стороны, как отдельные экосистемы в виде контрастных водных масс, характеризующихся специфическим физико-химическим режимом и населением при допущении относительно слабого взаимодействия друг с другом.

Реализация такого подхода становится возможной, если исходить из следующего. Различные физико-химические условия определяют образование разных экосистем. Это позволяет выбрать представительный для данного исследования участок, что сократит пространственную разрешимость исследования и даст возможность увеличить разрешимость временную. При этом, используя структурные и функциональные показатели, можно получить представление о величине и направленности основных процессов трансформации вещества и энергии в водных экосистемах и оценить информативность химико-биологических параметров в биоиндикации качества вод.

Из-за отсутствия единых и достаточно четких методических подходов, позволяющих количественно описать процессы, которые представляют интерес с точки зрения трофодинамики, невозможно получить достаточно обоснованные заключения об экологическом состоянии водных объектов.



К настоящему времени разработано достаточно много функциональных характеристик состояния водных экосистем. Значительное число разработок посвящено исследованию различных параметров функционирования фитопланктона.

Еще в начале века гидробиологи стали рассматривать фитопланктон как основной, а на обширных океанических просторах - единственный производитель органического вещества, на базе которого создается все многообразие водной жизни. Это определило повышенный интерес не только к видовому составу фитопланктона и его количественному распределению, но и к различным параметрам, характеризующим его функцию. Прежде всего речь идет о величине продукции, т.е. о скорости образования фитопланктоном органического вещества. Для ее определения пользуются обычно физиологическим методом, основанным на сопоставлении результатов определения интенсивности фотосинтеза (продукции) и дыхания (деструкции) сообщества по балансу кислорода [ 7 ]. Несмотря на определенные недостатки кислородного метода, используемого в большинстве случаев, стала возможной постановка таких задач, как определение продуктивности авто- и гетеротрофных организмов. Именно при попытке оценить их вклад в общую продукцию водной экосистемы были созданы более чувствительные радиоуглеродные методы определения продукции фитопланктона. Наибольшее развитие получили разработки функциональных методов, характеризующих состояние и активность фитопланктона, в частности различные показатели интенсивности фотосинтеза. Здесь следует назвать высокочувствительные флуоресцентные и люминесцентные методы, позволяющие использовать достаточно простую аппаратуру и приборы [ 6 ].

К функциональным также следует отнести методы, применяемые при изучении процессов трансформации и потребления органического вещества гидробионтами. Механизмы этих процессов и условия, обеспечивающие их эффективность, интенсивно изучаются, хотя ключевые вопросы проблемы все еще далеки от понимания [ 10 ]. Несомненный интерес представляют исследования гетеротрофной активности водных ценозов как с целью оценки их роли в формировании качественного состава природных вод, так и в качестве информативного интегрального показателя состояния и устойчивости водных экосистем.

Существенный вклад бактериопланктона в процессы потребления органического вещества определил интерес к изучению этого сообщества применительно к водным объектам различной трофности. Измеряя скорость потребления глюкозы и сравнивая ее с общим количеством бактерий, с содержанием АТФ, с концентрацией хлорофилла „а", с изменениями величины рН, содержания кислорода, углекисло-

го газа, азота и фосфора определили трофический статус 21 озера горной провинции Новой Зеландии [ 11 ]. По-видимому, по скорости потребления органических веществ можно определить пространственно-временные параметры распространения загрязняющих веществ. Так, Г.В.Пэйрл и Ч.Р.Голдмен [ 9 ] получили обнадеживающие результаты, используя скорость потребления ацетата в качестве индикатора состояния водных масс озера.

В последние годы все чаще обсуждается возможность использования кинетических параметров потребления органических веществ природными популяциями микроорганизмов для оценки самоочищающей способности водоемов [ 10 ].

Наиболее перспективно прямое измерение гетеротрофной активности в природных водах, основанное на исследовании динамики усвоения  $^{14}\text{C}$  из образцов воды, куда добавляли меченые органические соединения [ 12 ].

Применяя структурные и функциональные методы изучения водных сообществ, можно получить представление о величине и направленности основных процессов в водных экосистемах. Это становится возможным благодаря тому, что, исследуя на фоне изменения структуры сообществ динамику функциональных показателей, мы познаем процессы, в частности фотосинтез, фиксацию  $\text{CO}_2$ , потребление органического вещества и т.д. Целесообразно использовать различные коэффициенты, например, отношение деструкции к биомассе ( $D/V$ ), продукции к биомассе ( $P/V$ ). Такого рода расчеты позволяют подойти к характеристике термодинамической упорядоченности рассматриваемой экосистемы или гидробиоценоза [ 8 ]. Некоторые результаты при применении указанных коэффициентов с целью биоиндикации обобщены недавно в статье: А.А. Верниченко и Н.В. Старко [ 2 ]. Следует подчеркнуть, что более или менее четкий диапазон изменений величин этих коэффициентов пока не определен из-за недостаточной разработанности методов определения как первичной продукции и деструкции, так и биомассы. В сети ЮСНК при определении интенсивности продукционно-деструкционных процессов используется  $P/D$ -коэффициент. Диапазон изменений этого показателя более изучен; он используется, например, специалистами Института гидробиологии АН УССР в проекте системы комплексной оценки качества поверхностных вод [ 3 ].

Величины первичной продукции и деструкции, а также величины биомассы обладают высокой динамичностью, зависят от сезонных колебаний, гидрологического режима водоема и других факторов. Все это значительно осложняет их использование для биомониторинга. Справедливость этого положения хорошо иллюстрируется на примере

исследований, проводимых нами с помощью описанных подходов на водоемах различной трофности.

В задачу исследования входило выявление ведущих структурно-функциональных показателей состояния биоты, связанных с формированием качества природных вод в условиях различной антропогенной нагрузки, а также выделение основных критериев оценки направленности и интенсивности продукционно-деструкционных процессов.

Исследования проводились на водоемах «условно чистом» евтрофном, с преимущественно естественным евтрофированием, и на олиготрофном, находящемся под антропогенной нагрузкой в период естественного для водоема чередования доминирующих групп водорослей, начиная с диатомовых и кончая синезелеными и охватывая весь период развития последних (от 0 до 98 % и более в общей биомассе фитопланктона).

В исследуемый период в развитии фитопланктона отмечалось три пика общей биомассы, один из которых был обусловлен развитием диатомовых водорослей (7 июля), два других – биомассой синезеленых (25 июля и 15–17 августа). Естественная смена доминантов (диатомовые-зеленые-синезеленые водоросли) проходит в активной конкуренции между зелеными и синезелеными водорослями и характеризуется резкими колебаниями величины биомассы и фотосинтетической активности на единицу биомассы фитопланктона ( $P/V$ -коэффициент) (табл.1). Развитие синезеленых водорослей сопровождается относительно равномерным увеличением общей биомассы и продукции фитопланктона. Величина  $P/V$ -коэффициента растет, и в период сильного преобладания синезеленых изменяется не более чем в 4 раза.

Изменения первичной продукции характеризуются двумя максимумами: один соответствует периоду «цветения» диатомовых водорослей (7 июля); второй, более значительный, приходится на время сильного «цветения» синезеленых водорослей (15–19 августа).

В биологическом смысле продукция – наиболее важная функция сообщества и зависит от его структуры; при сохранении постоянства структуры показатели функции, в частности  $P/V$ -коэффициент, остается постоянным. Любое изменение структуры сообщества приводит к изменению скорости продуцирования. Оказалось, что на начальной стадии «цветения» увеличение биомассы фитопланктона происходит быстрее, чем увеличение продукции. В связи с этим отмечается снижение фотосинтетической активности единицы биомассы фитопланктона ( $P/V$ -коэффициент).

Если по отношению  $P/V$  мы можем судить о состоянии экосистемы в целом, то по отношению продукции фитопланктона ( $P_{\phi}$ ) к его общей численности ( $OЧ$ ) можно перейти к характеристике состояния

Т а б л и ц а 1

Характеристика активности фитопланктона  
по некоторым показателям

Дата отбо- ра проб	ОЧ, тыс. кл./мл	$V_{\phi}$ , мг С/л	$P_{\phi}$ , мг С/(л·сут)	$P_{\phi}/V_{\phi}$ , мг С/(мг·сут)	$P_{\phi}/OЧ$ , мкг С/(кл.·сут)	Гетеро- трофное потреб- ление пирува- та, мкг С/(л·сут)
7 VII	2.00	0.145	1.60	11.0	$0.80 \cdot 10^{-3}$	-
9 VII	1.96	0.047	0.30	6.0	$0.15 \cdot 10^{-3}$	0.16
11 VII	2.00	0.045	0.47	10.0	$0.24 \cdot 10^{-3}$	0
14 VII	18.70	0.470	0.49	1.0	$0.03 \cdot 10^{-3}$	-
25 VII	14.55	1.100	0.32	0.3	$0.02 \cdot 10^{-3}$	0.12
30 VII	50.60	0.790	1.25	1.6	$0.02 \cdot 10^{-3}$	4.74
10 VIII	82.60	0.760	2.38	3.0	$0.03 \cdot 10^{-3}$	0
12 VIII	95.00	1.140	2.88	2.5	$0.03 \cdot 10^{-3}$	5.30
15 VIII	493.00	3.600	29.30	8.0	$0.06 \cdot 10^{-3}$	14.50
19 VIII	706.00	5.060	13.10	2.6	$0.02 \cdot 10^{-3}$	0
22 VIII	8.50	0.160	1.16	7.0	$0.13 \cdot 10^{-3}$	0

отдельных особей, которое определяется в первую очередь наличием питательных веществ в среде обитания. Отношение ( $P_{\phi}/OЧ$ ), по-видимому, может косвенно показывать, на что направлена деятельность фитопланктона: на интенсивное деление и увеличение своей численности или накопление питательных веществ в клетке, т.е. на увеличение своей биомассы. Действительно, в период «цветения» диатомовых и зеленых водорослей величина  $P_{\phi}/OЧ$  максимальна -  $(0.2-0.8) \cdot 10^{-3}$ . Доминирующие синезеленые водоросли при благоприятных условиях среды обитания значительную часть новообразованного органического вещества тратят на деление клеток. Значение  $P_{\phi}/OЧ$  при этом на порядок ниже -  $(0.02-0.03) \cdot 10^{-3}$ .

Гидрохимические исследования показали, что во время доминирования синезеленых водорослей содержание минеральных форм азота и фосфора было благоприятным для их развития, а отношение  $C : N : P$  оптимальным. Однако результаты определения гетеротрофной активности водорослей (оценка потребления фитопланктоном меченого  $^{14}C$  пирувата показали, что даже при достаточном содержа-

нии минеральных питательных веществ синезеленые водоросли при максимальной фотосинтетической активности способны потреблять легкодоступные органические вещества. Скорость потребления пирувата синезелеными водорослями достигала 5-15 мкг С/(л·сут).

Как известно, интенсивность обмена, т.е. отношение деструкции к биомассе ( $D/V$ ), определяет меру термодинамической упорядоченности [12], которая может характеризовать реакцию экосистемы на внешнее воздействие. Чаще используется не отношение  $D/V$ , а  $P/V$ , которое выражает прирост продукции на единицу начального или среднего значения.  $P/V$ -коэффициент или обратная ему величина,  $V/P$ -коэффициент оборачиваемости биомассы, по мнению многих исследователей, - наиболее показательные величины, характеризующие продукционные возможности отдельного вида или целого сообщества.

В период интенсивного цветения фитопланктона бактериопланктон реагирует на состояние среды обитания увеличением функциональной активности (табл.2). Наибольших значений продукция бактериопланктона достигает в период максимального развития синезеленых водорослей (15-19 августа). Однако, если рассчитать усредненную активность одной клетки (отношение  $P/04$ ), то эта величина говорит о том, что бактериопланктон, несмотря на свою большую численность, находится в относительно угнетенном состоянии в период доминирования синезеленых водорослей. Активность его падает от  $6 \cdot 10^{-9}$  до  $0.78 \cdot 10^{-9}$  мкг С/сут.

Косвенным показателем состояния бактериопланктона может служить и отношение величины гетеротрофного потребления меченого  $^{14}\text{C}$  пирувата к величине продукции биомассы бактерий, определенной по темновой ассимиляции  $\text{CO}_2$ . Чем выше активность бактериальных клеток, тем ближе это отношение к единице.

Проведенные исследования позволили заключить, что ни общая численность, ни биомасса, ни даже такие функциональные показатели, как продукция фито- и бактериопланктона, не могут дать достаточных представлений о состоянии природной популяции. И только характеристика активности одной клетки приближает к действительной ответной реакции организма на изменение среды ее обитания. За кажущимся «благополучием» экосистемы, о котором можно судить по структурной организации ценоза, скрываются заметные изменения в состоянии организмов отдельных трофических цепей и в популяции в целом (удельная активность, скорость оборачиваемости биомассы, время удвоения, интенсивность дыхания, коэффициент энергетического обмена и т.д.). Описанные изменения состояния экосистемы могут быть заметны только в случае проведения исследований с достаточной пространственной и временной разрешимостью.

Т а б л и ц а 2

Характеристика активности бактериопланктона  
по некоторым функциональным показателям

Дата отбо- ра проб	ОЧ, млн. кл./мл	Продукция, мкг С/(л·сут), определенная по потребе- нию		Отношение меченых пирувата и карбоната	Удельная продукция, мкг С/(кл.·сут)
		карбоната, меченного $^{14}\text{C}$	пирувата, меченного $^{14}\text{C}$		
9 VII	0.54	2	1.31	0.65	$2.4 \cdot 10^{-9}$
11 VII	0.79	8	4.68	0.58	$6.0 \cdot 10^{-9}$
14 VII	2.01	8	8.17	1.02	$4.0 \cdot 10^{-9}$
25 VII	0.94	4	2.87	0.71	$3.0 \cdot 10^{-9}$
29 VII	13.20	40	17.30	0.43	$1.3 \cdot 10^{-9}$
30 VII	17.60	10	13.48	1.35	$0.76 \cdot 10^{-9}$
31 VII	4.60	17	4.37	0.26	$0.95 \cdot 10^{-9}$
10 VIII	-	6	1.50	0.26	-
12 VIII	-	35	8.42	0.24	-
15 VIII	-	44	32.80	0.75	-
19 VIII	-	89	22.46	0.25	-
21 VIII	1.05	5	0.82	0.16	$0.78 \cdot 10^{-9}$
22 VIII	2.90	12	3.80	0.32	$1.30 \cdot 10^{-9}$

К числу недостаточно разработанных, но перспективных методов, отражающих функциональное состояние водных экосистем, относятся подходы, основанные на оценке различных физиолого-биохимических показателей. Особого внимания, на наш взгляд, заслуживают методы биоиндикации с использованием показателей ферментативной активности как отдельных гидробионтов, так и популяций и даже водных сообществ. Исходя из ключевых положений биологии о том, что реакция на изменения окружающей среды проявляется прежде всего в изменениях скорости и характера ферментативных процессов, априори можно предположить, что активность ферментов может быть использована для оценки качества воды. Ответная реакция ферментативной системы характеризует состояние водных организмов при колебаниях физико-химических параметров среды, а состояние функциональных резервов - степень адаптации к ним.

Данный подход не лишен некоторых недостатков. Одни ферменты

в определенном смысле «универсальны» и обеспечивают ход основных метаболических процессов в весьма широком диапазоне колебаний условий водной среды. Другие – «специфичны», т.е. отражают ответную реакцию лишь на определенный вид загрязнения.

Таким образом, использование ферментативных показателей требует обоснованного выбора методов, адекватных задачам наблюдения, а также определения пределов изменений данной энзиматической функции у гидробионтов, не подвергшихся воздействию, т.е. определению «нормы» реакции. Сложность этой проблемы применительно к биоиндикации качества природных вод уже подчеркивалась [ 1 ] .

Нами был использован биоритмологический подход в исследованиях ферментативной активности у природных популяций моллюсков, подвергшихся хроническому воздействию сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. Установлено, что у брюхоногих моллюсков, взятых из различных биогидроценозов, кривые суточной активности ферментов (эстераза, щелочная фосфатаза, сукцинат-, малат- и лактатдегидрогеназа) были различными. В зависимости от исследуемых ферментных систем наблюдали преобладание «дневной» или «ночной» активности. Для сравнения данных у моллюсков, взятых из различных участков водоема, рассчитывали «показатель суточной адаптации» (ПСА) для каждого из ферментов. Оказалось, что у моллюсков, обитающих «в условно чистой зоне», ПСА имел положительное значение почти для всех ферментов. У моллюсков, взятых из зоны водоема, подвергающейся хроническому воздействию сточных вод, ПСА был отрицательным для всех ферментов. У моллюсков, обитающих в зонах с различной степенью загрязненности, различались не только характер биоритмов ферментативной активности, но и ответы на дополнительную нагрузку – кратковременное температурное воздействие. Так, у моллюсков «условно чистой зоны» при температурном воздействии несколько снижалась активность ферментов, а характер суточного ритма существенно не изменялся, тогда как у моллюсков из зоны, подвергающейся влиянию сточных вод, суточные ритмы всех исследованных ферментов существенно модифицировались, а активность ферментов резко снижалась. Кроме того, восстановление исходного ритма у моллюсков контрольной зоны наблюдалось намного быстрее, чем у моллюсков зоны, подвергающейся влиянию сточных вод.

Таким образом, суточный ритм активности ферментов у природных популяций моллюсков может быть использован как характеристика функционального состояния организма, его адаптационных возможностей при изменениях физико-химических условий среды. По-видимому, биоритмологический способ может быть рекомендован для исследова-



ний, проводимых на различных уровнях организации организмов: клеточном, тканевом, органном, организменном, популяционном и др.

На современном этапе развития научно-методических приемов оценки экологического состояния водной среды в природных условиях необходим комплексный подход к анализу пригодности физиолого-биохимических показателей для биомониторинга поверхностных вод. Следует отметить, что большая часть методов, основанных на физиолого-биохимических показателях, относится к биотестам и разработана главным образом для оценки токсичности сточных вод или химических соединений (при разработке ПДК). Апробация этих методов на природных водах требует одновременного исследования не только гидробиологических показателей, характеризующих структуру экосистемы водного объекта, но и гидролого-гидрохимических параметров. Последнее особенно необходимо при изучении физиолого-биохимических показателей на уровне популяций и водных сообществ вследствие сложности, многообразия и высокой динамичности связей как между отдельными трофическими уровнями, так и между биотой и окружающей средой.

Исходя из вышеизложенного, мы проанализировали информативность ферментативных показателей природных сообществ сестона на водоемах, с естественным евтрофированием и подверженных антропогенному воздействию.

Установлено, что в водной экосистеме, не подвергающейся каким-либо значительным антропогенным воздействиям, абсолютные величины активности ферментов невелики, а активность потенциальная ( $A_{\text{П}}$ ) в 3-5 раз выше наблюдаемой ( $A_{\text{Н}}$ ). При этом выделяется четкая сезонная динамика изменений активности ферментов. В ситуациях, связанных с резкими изменениями условий среды (загрязнение, «цветение» водорослей и т.д.), абсолютные величины активности ферментов увеличиваются, изменяется сезонный цикл активности ферментов, а также соотношение  $A_{\text{П}} : A_{\text{Н}}$ . Установлены пределы колебаний активности ферментов в период «цветения» синезеленых водорослей в условиях воздействия сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, а также при солевом загрязнении. Показано, что реакция сестона по ферментативной активности в процессе естественного евтрофирования водоема синхронизирована с фазами развития бактерий и водорослей и изменениями соотношения в среде содержания биогенных элементов. При снижении в воде содержания минерального фосфора увеличивается активность эстеразы и на порядок возрастает величина отношения активности ферментов (эстераза : щелочная фосфатаза). В условиях антропогенного воздействия ферментативная активность сестона резко возрастает, что дает возможность дифферен-



цировать зоны водной толщи в районе сбросов сточных вод по степени загрязненности.

В заключение хотелось бы подчеркнуть ряд наиболее актуальных задач в проблеме биоиндикация природных вод. В ходе гидробиологических наблюдений, проводимых в системе государственного контроля, накоплена многолетняя информация, которая в настоящее время систематизируется.

Анализ накопленной информации с привлечением данных научных исследований по биоиндикации природных вод, включая и функциональные показатели, позволит подойти к разработке методологии оценки экологического состояния водных объектов и созданию оптимального варианта режимного и оперативного биомониторинга.

Внедрение в практику контроля природных вод новых методов, позволяющих дать оценку функциональных изменений в экосистеме водоемов, откроет большие возможности как для оперативного мониторинга, так и для прогнозирования качества воды и состояния экосистемы. Необходимое условие для успешного применения этих методов – унификация и стандартизация как отдельных приемов и процедур, так и методов в целом.

## Л и т е р а т у р а

1. Б р а г и н с к и й Л.П. Теоретические аспекты проблемы «нормы и патологии» в водной экотоксикологии // Теоретические вопросы водной токсикологии. Л., 1981.
2. В е р н и ч е н к о А.А., С т а р к о Н.В. Перспективы использования функциональных показателей в системе контроля за состоянием водных экосистем // Контроль качества природных и сточных вод. Харьков, 1982.
3. Ж у к и н с к и й В.Н., О к с и ю к О.П., О л е й н и к Г.Н., К о ш е л е в а С.И. Проект системы комплексной оценки качества поверхностных пресных вод // Вод.ресурсы. 1978. № 3.
4. И з р а э л ь Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Л., 1979.
5. Р у к о в о д с т в о по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л., 1983.
6. С и р е н к о А.А. Кривая вертикального распределения хлорофилла в водоеме как показатель интегральной оценки соотношения процессов продукции и деструкции // Обобщенные показатели качества вод – 83: Практические вопросы биотестирования и биоиндикации: (Тез.докл.). Черногоровка, 1983.

7. Ф е д о р о в В.Д. О методах изучения фитопланктона и его активности. М., 1979.
8. (О д у м J.) О д у м D. Основы экологии. М., 1975.
9. P a e r l H.W., G o l d m a n Ch.R. Heterotrophic Assays in the Detection of Water Masses of Lake Tahoe California // Limnol., Oceanogr. 1972. Vol.17, N 1.
10. (P u r s o n T.R., T a c h a k a s h i M., C h a r - g r i v e B.) Парсонс Т.Р., Тахакаши М., Хоргрейв Б. Биологическая океанография. М., 1982.
11. S p e n s e r M.J. The trophic status of 21 Lakes of mountain province in New Zealand // N.Z.J.Mar., Freshwater Res. 1978. Vol.12, N 4.
12. W r i g h t R.T., H o b b i c J.E. Use glucose and acetate by bacteria and algae in aquatic ecosystems // Ecology. 1966. Vol.47, N 3.

Гидрохимический НИИ, СССР

В. Р. С в е й н, М. Д. М а л л и н

## ДАЛЬНИЙ ПЕРЕНОС ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ К ВЕЛИКИМ АМЕРИКАНСКИМ ОЗЕРАМ

### В в е д е н и е

В 1974 г. под эгидой группы при Объединенной международной комиссии по Верхним озерам началось изучение накопления остаточных количеств отдельных персистентных органических веществ в рыбах экосистемы оз. Верхнего. Эти исследования выявили существенное повышение уровня содержания галогенированных органических веществ в рыбах оз. Верхнего в районе о-ва Айл-Ройал, особенно в *Salvelinus namaycush* и *S. namaycush siscowet*.

Для наблюдения за уровнем содержания загрязняющих веществ в рыбах оз. Верхнего выделен контрольный участок - оз. Сискивит на о-ве Айл-Ройал. Это глубокое, холодное, олиготрофное озеро населено эндемичными видами рыб, сходными с видами оз. Верхнего, что позволяет проводить прямое сравнение. Остров и следовательно озеро достаточно удалены от населенных мест и находятся за пределами влияния промышленной и культурной деятельности человека. Удивительно, однако, что содержание нескольких органических веществ в рыбах оз. Сискивит оказалось значительно выше, чем в рыбах из оз. Верхнего. Так, содержание полихлорированных бифенилов (ПХБ) было почти вдвое выше, чем в рыбах оз. Верхнего, а р,р'-ДДТ - более чем в 10 раз. Эти факты послужили причиной предварительного исследования переноса ПХБ атмосферными осадками. Более полное описание этой работы приводится в статье В.Р. Свейна [6].

Настоящее исследование предпринято как продолжение этой предыдущей работы. Особое внимание уделяли изучению изменений в содержании остаточных количеств химических веществ в рыбах из этого изолированного и удаленного озера.

### Г е о г р а ф и ч е с к о е п о л о ж е н и е

О-в Айл-Ройал - это каменистый участок суши с прилегающими к нему рифами. Лежит в 27.4 км от ближайшей точки берега (у м. Тан-дер в провинции Онтарио), но в более чем 50 км от г. Тандер-Бей в той же провинции - ближайшего крупного населенного пункта (рис.1).

О-в Айл-Ройал (рис.2) в длину достигает 70.8 км, простираясь с юго-запада на северо-восток. Максимальная ширина 14.5 км. Са-

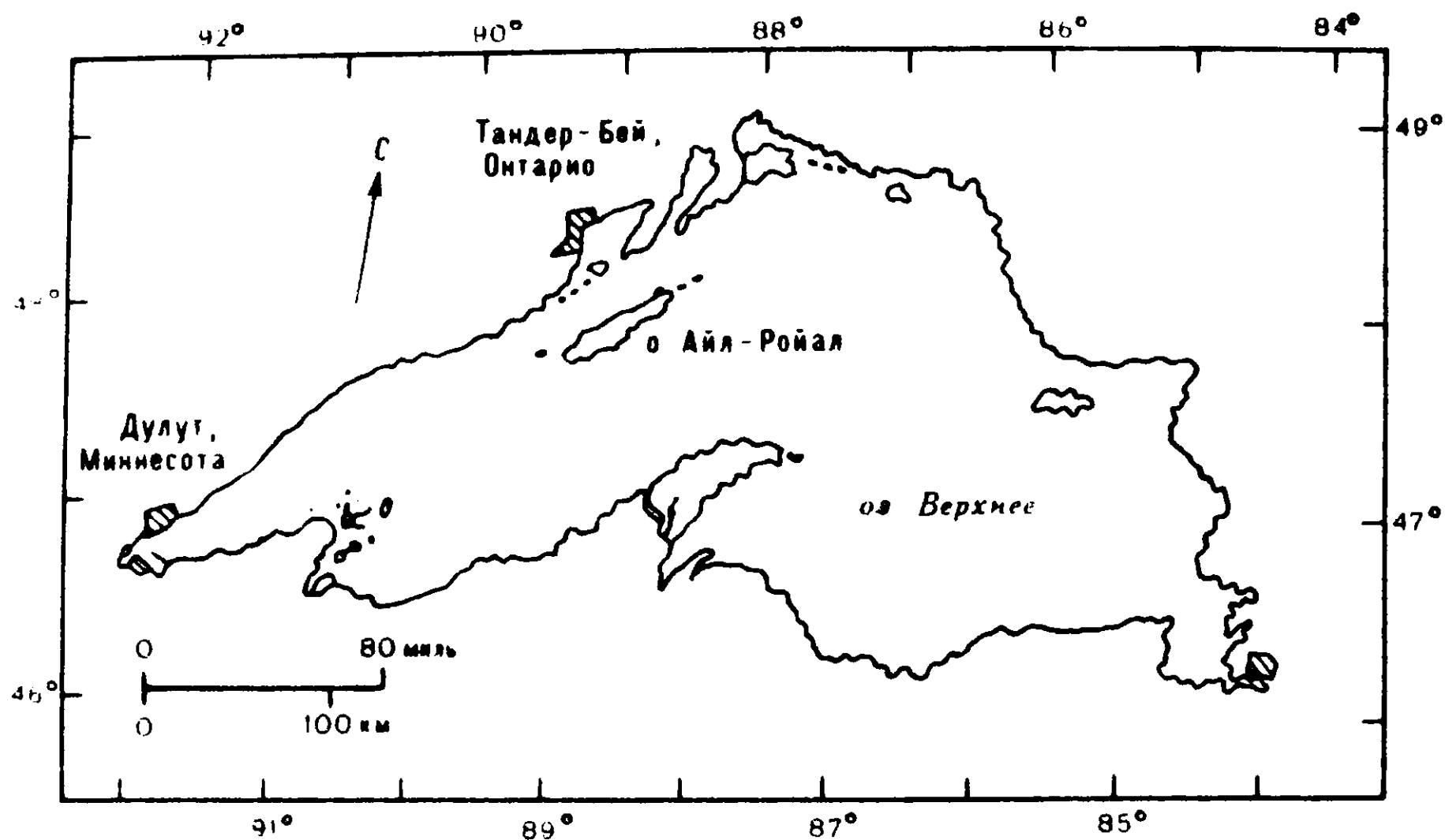


Рис.1. Район исследования на оз. Верхнем.

мая высокая точка острова – холм Маунт-Дезор возвышается над уровнем оз. Верхнего на 242 м. Вся островная система, включая прилегающие рифы и островки, является национальным парком, основанным в 1940 г. Начиная с этой даты, предпринимаются усилия для сохранения в неприкосновенности природы острова. По этой причине из одной части острова в другую можно попасть только по пешеходным тропам.

Оз. Сискивит, доступное только для пешеходов, представляет собой водную экосистему, относительно незатронутую человеческой деятельностью. Оно удалено от берега на 0.6 км и расположено в депрессии, образованной докембрийскими (средний кивино) породами и заполненной верхнедевонскими отложениями (свита портейдж). Весь бассейн озера находится на таком же скальном ложе. Оз. Сискивит вытянуто в том же направлении, что и весь остров.

Длина оз. Сискивит 11.1 км, ширина максимальная 2.25 км, средняя – 1.4 км [2]. Площадь озера составляет 15.6 км<sup>2</sup>, не считая площади имеющихся на нем островков. Коэффициент развития береговой линии типичен для озер эллипсоидной формы и равен 2.66. Сискивит поднято над уровнем оз. Верхнего на 17.37 м. Это свидетельствует об отсутствии прямого поступления воды из оз. Верхнего в оз. Сискивит. Из оз. Сискивит в оз. Верхнее вытекает единственный ручей – Сискивит-Ривер. Максимальная глубина озера – 36.58 м.

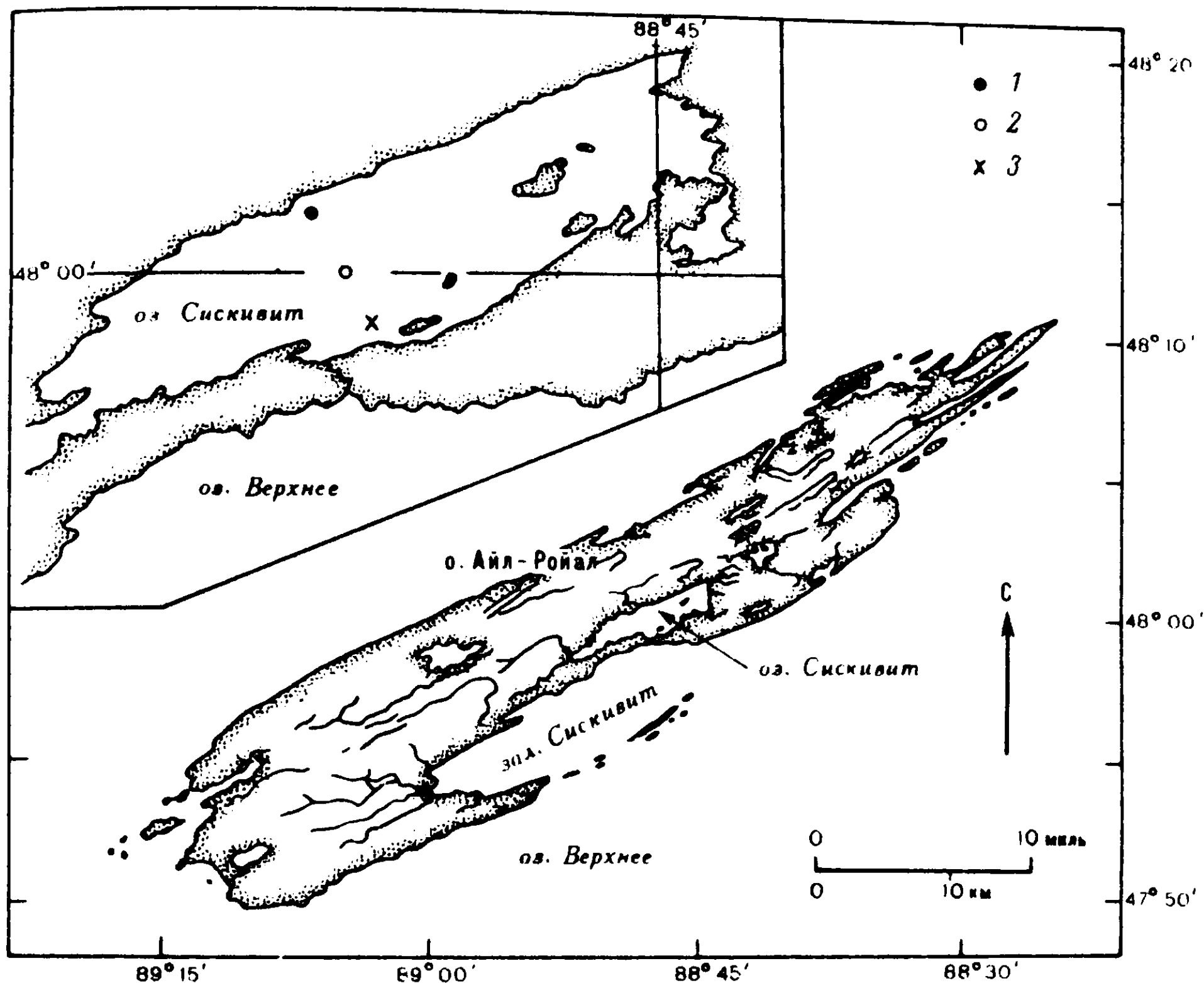


Рис.2. Места отбора проб воды, снега и отлова рыб на оз.Сискивит о-ва Айл-Ройал.

1 – отлов рыбы; 2 – отбор проб воды; 3 – то же снега.

## М е т о д ы

Пробы из удаленных уголков оз.Сискивит брали с канов, доставляемое волоком с оз.Верхнего. Рыб отлавливали сетью длиной 106.68 м с ячейей 5.72 см, которую забрасывали в озеро и оставляли на ночь на глубине от 24.4 до 46.5 м в точке, указанной на рис.2. Во всех сборах попадались только *Salvelinus namaycush*, *Coregonus culreiformis* и *Amea calvia*. Для анализа выбирали рыб 2 первых видов. Их транспортировали, предварительно выпотрошив и обложив льдом, до населенного пункта, где немедленно замораживали сухим льдом и отправляли в лабораторию.

Пробы снега брали с нетронутых участков поверхности озера и

отправляли в лабораторию в герметичных тефлоновых сосудах. Из-за низкой температуры воздуха охлаждать пробы снега было не нужно.

Пробы атмосферных осадков брали на берегу оз. Гурон, относящегося к штату Мичиган, используя тефлоновые емкости таким образом, чтобы свести к минимуму испарения влаги из них. Исключением была проба, взятая в августе на канадском берегу южнее п-ова Брус.

Для того чтобы свести к минимуму ошибки определения химического состава проб, рыб для анализа отправляли в три различные лаборатории: Колумбийскую национальную лабораторию по изучению рыб службы рыболовства и заповедников США (Колумбия, штат Миссури), Крэнбрукский научный институт (Блумфилд Хиллз, штат Мичиган) и станцию по исследованию больших озер Агентства охраны окружающей среды США (Гросс-Айл, штат Мичиган).

Первоначальный газохроматографический анализ с использованием насадочных колонок проводили по общепринятой методике. Ее подробное описание дано Свейном [6]. Однако, если оказывалось, что ПХБ-подобные вещества содержатся вместе с соединениями токсафена, в дальнейшем пробы анализировали при помощи высокоразрешающей хроматографии с применением капиллярных колонок. Процедура этого анализа заключалась в следующем. Высокоразрешающую газовую хроматографию на капиллярных колонках проводили на приборе ВАРИАН (модель 3700), оборудованном детектором электронного захвата с  $\text{Ni}^{63}$  в качестве источника электронов. Для разделения ПХБ-подобных и токсафеноподобных соединений использовали кварцевые капиллярные колонки длиной 50 м, с внутренним диаметром 0.2 мм и с жидкой неподвижной фазой SE-54 (Хьюлетт-Паккард).

Температура термостата была запрограммирована на нарастание от 100 до 240 °C со скоростью 1 °C в минуту. Температуры инжектора и детектора составляли соответственно 270 и 330 °C. Пробу объемом 6 мкл вводили с помощью автоматического отборника проб с разделением в инжекторе на 10 частей (время прохождения через выходное отверстие 0.75–1.75 мин). Давление носителя – водорода – поддерживали на постоянном уровне 2.25 кг/см<sup>2</sup>, для того чтобы создать оптимальную скорость 45 см/с при 100 °C.

Интерпретация хроматограмм затруднялась тем, что во всех пробах наряду с ПХБ-подобными веществами присутствовали хлорированные камфены (токсафеноподобные соединения). Использование высокоразрешающей хроматографии позволяло оценивать содержание обеих групп веществ одновременно без дополнительного их разделения.

Стандартный образец ПХБ давал более 110 пиков, а в стандарте токсафена для выявления этого вещества в пробах мы использовали 39 наиболее высоких пиков. Из этих почти 150 компонентов только

около 12 взаимно перекрывались, причем перекрытие было существенным в менее чем шести случаях. Когда обнаруживалось такое взаимное перекрытие, мы поступали следующим образом. Если на участке хроматограмм, где наблюдалось перекрытие, имелись пики ПХБ и отсутствовали пики токсафена, то сомнительный пик относили к ПХБ. Наоборот, если пиков ПХБ не было, а присутствовали пики токсафена, то сомнительный пик относили к токсафеноподобному соединению. Если одновременно присутствовали и те, и другие, то сомнительный пик не принимали во внимание.

Данные по ПХБ уточняли, сравнивая относительное время задержки (ОВЗ) отдельных пиков на хроматограмме с ОВЗ смеси Ароклора 1016, 1254 и 1260 (внутренним стандартом ОВЗ, равном 1, служило время задержки октохлорнафталена). Если ОВЗ попадало в узкий интервал, равный примерно 0.0004 ед. ОВЗ, а высота пика была соразмерна высоте других пиков ПХБ на том же участке хроматограммы, то делали вывод о наличии ПХБ. Количество ПХБ вычисляли, сравнивая высоту пика стандартного образца (с известной концентрацией ПХБ) с высотой пика в пробе.

Количества токсафеноподобных соединений вычисляли другим способом, ввиду отсутствия стандартных образцов отдельных веществ, с которыми можно было бы сравнивать пробы. В стандарте токсафена каждому из 39 пиков придавали одинаковое значение. Они рассматривались как показатели общей концентрации токсафена в стандарте, и для каждого из них рассчитывали коэффициент относительной концентрации. Сумма этих концентраций, деленная на сумму числа пиков, соответствовала концентрации раствора. Токсафеноподобные соединения в пробах определяли подобным же образом. Количественную оценку проводили на основе такого же интервала  $\pm 0.0004$  ед. ОВЗ, какой использовался при определении ПХБ. Далее сравнивали высоту пика с другими пиками токсафеноподобных соединений на том же участке хроматограмм, чтобы убедиться в их соразмерности с соответствующими пиками стандартного образца. Затем вычисляли концентрацию для каждого пика путем сравнения его высоты с высотой соответствующего пика стандарта. Эти концентрации суммировали, а сумму делили на число идентифицированных в пробе пиков токсафеноподобных соединений. Если удавалось идентифицировать менее 20 пиков, то качественное определение пика, как относящегося к токсафеноподобным соединениям, оставалось под вопросом.

Ко времени подготовки этого сообщения точная идентификация токсафена в биологических тканях все еще является предметом дискуссии. В то время как сотрудники двух лабораторий, выполнявшие аналитическую часть этой работы, без всяких сомнений называли об-

нарушенное вещество „токсафеном“, то их коллеги из третьей лаборатории были озабочены тем, что не все наблюдавшиеся пики полностью совпадали с пиками химически чистого стандарта токсафена. Последние считают, что пробы, очевидно, подвергались „влиянию внешней среды в результате их прохождения через биологические системы“. Такой более осторожный подход принят и в настоящем сообщении.

## Р е з у л ь т а т ы и и х о б с у ж д е н и е

В 1976 г. на о-ве Айл-Ройал (рис.2) были собраны, растоплены, экстрагированы и проанализированы четыре пробы свежеснежавшего снега. Содержание ПХБ выражали относительно Ароклора 1254 – модельной смеси, которая, по данным Г.Д. Вейта с соавторами [8], ближе всего к смесям, присутствующим в оз.Верхнем. Эту смесь Ароклора использовали как показатель переноса по воздуху персистентных органических соединений. Концентрации, выявленные в оз.Сискивит, сравнивали с величинами, характерными для г.Дулут (штат Миннесота). Осадки в окрестностях г.Дулут содержали в среднем 50 нг/л соединений ПХБ, тогда как в пробах оз.Сискивит – почти в 5 раз больше (230 нг/л) [6]. Сходные результаты получены для района оз.Мичиган [3, 4] при сравнении осадков в г.Чикаго (штат Иллинойс) с осадками на о-ве Бивер оз.Мичиган (штат Мичиган).

В провинции Онтарио, прилегающей к Великим озерам, обнаружено, что 85 % из 50 проб дождя содержали в среднем 21 нг/л ПХБ при максимуме 120 нг/л [5]. В 14 образцах дождя, взятых возле оз.Верхнего, содержалось в среднем 26 нг/л, а в 4 образцах снега из того же района – 38 нг/л ПХБ [5]. В своей последней сводке по внесению загрязняющих веществ атмосферными осадками в экосистему Великих озер С.Дж. Эйзенрейх с соавторами [1] обнаружили от 10 до 100 нг/л (в среднем 30 нг/л) ПХБ в осадках на Великих озерах. Эти авторы вычислили, что общее ежегодное накопление ПХБ среди остаточных количеств органических веществ, попадающих из атмосферы в оз.Верхнее, составляет 9.8 т, в оз.Мичиган – 6.9, в оз.Гурон – 7.2, в оз. Эри – 3.1 и в оз. Онтарио – 2.3 т.

Все эти исследования подтверждают, что поступление ПХБ в экосистему Великих озер из атмосферы продолжается, хотя использование этих соединений в Северной Америке было резко ограничено еще с начала 70-х гг. По этой причине было решено, что взятие проб с удаленной станции на оз.Сискивит следует продолжить, так как единственным источником поступления загрязняющих веществ в эту систему является, по всей вероятности, атмосфера. *Salvelinus namaycush*



из оз.Сискивит выбраны для этого исследования из-за их хорошо известной способности накапливать загрязняющие вещества, а также потому, что эти рыбы встречаются как в оз.Сискивит, так и в северной части Великих озер. Все это позволяет проводить прямые сопоставления. Кроме того, продолжение исследований на этом виде рыб дало бы возможность использовать полученные ранее на этом озере данные и отразить изменения в уровне загрязнения с течением времени.

Данные 1976 г. касаются единственного образца гомогената, приготовленного из 2 особей *S. namaycush* [ 6 ]. Средняя длина тела этих рыб составляла 54.5 см, средняя масса 1.6 кг, содержание липидов 3.5 %. Два дополнительных гомогената из 2 рыб каждый, о которых ранее не сообщалось, содержали ПХБ соответственно 0.9 и 1.3 мг/кг сырой массы (средняя масса рыб в гомогенатах составляла 1.5 и 1.7 кг, а содержание липидов - 3.2 и 3.8 %).

Для сравнения с этими данными в 1980 г. были отловлены 18 новых особей *S. namaycush*, из которых приготовлено пять гомогенатов (табл.1). Эти гомогенаты были отправлены в три указанных выше лаборатории для проведения газохроматографического анализа на ПХБ и использования насадочных колонок по методикам, аналогичным и сравнимым с теми, которые употреблялись в исследованиях 1976 г. Первая лаборатория сообщила данные для каждого из пяти гомогенатов. Соответствующие величины ПХБ составляли 3.26, 3.27, 1.57, 1.22 и 2.17 мг/кг сырой массы для первого-пятого гомогенатов соответственно (табл.1). Средняя величина ПХБ была равна

Т а б л и ц а 1

Характеристика *Salvelinus namaycush* из оз.Сискивит, 1980 г.

№ гомогената	Количество рыб в гомогенате	Длина рыб, см			Средняя масса рыб, кг	Липиды, %
		максимальная	минимальная	средняя		
1	1	71.0	71.0	71.00	4.682	10.410
2	4	58.0	54.0	55.80	1.784	9.820
3	4	58.0	54.0	55.00	1.598	5.850
4	5	53.0	35.0	46.20	1.045	9.060
5	4	57.0	52.0	53.20	1.412	7.200
Среднее	3.6	59.4	53.2	56.24	2.104	8.486

2.1 мг/кг. Вторая и третья лаборатории составили смесь из пяти полученных гомогенатов и провели анализ объединенного гомогената из 18 рыб. По данным второй лаборатории, содержание ПХБ составляло 3.85 мг/кг, а по данным третьей, – 4.3 мг/кг. Средняя величина содержания ПХБ, по данным всех трех лабораторий, составляла 3.42 мг/кг. Хотя имеется большой разброс в результатах анализа трех лабораторий, как их отдельные оценки, так и усредненная величина оказались значительно выше средней – 1.13 мг/кг за 1976 г.

Из-за различий в результатах разных лабораторий и из-за имеющейся возможности использования новых, более чувствительных методик, в каждую из трех лабораторий был послан зашифрованный идентичный материал с просьбой провести высокоразрешающий газохроматографический анализ на капиллярных колонках. Результаты оказались поразительными (табл.2). Не только все результаты были почти идентичными, но полученная средняя величина оказалась значительно ниже, чем в 1976 г., и примерно в 5 раз меньше, чем при анализе с использованием насадочных колонок.

Т а б л и ц а 2

Анализ содержания ПХБ в гомогенатах *Salvelinus namaycush* из оз.Сискивит методом газовой хроматографии

№ лаборатории	Среднее содержание ПХБ в гомогенатах рыб, мг/кг	
	насадочные колонки	капиллярные колонки
1	2.10	0.70
2	3.85	0.72
3	4.20	0.70

Для проверки этих результатов 5 рыб из оз.Сискивит были вновь проанализированы по отдельности. Кроме того, в анализ были включены две вырезки из мышц *S.namaycush*, выловленных в оз.Гурон (зал.Сагино). Одну вырезку массой 1.16 кг, содержащую 13.7 % липидов, взяли от самца длиной 62 см, а вторую – массой 1.9 кг, содержащую 12.5 % липидов, взяли от самки длиной 75 см. Результаты сравнительного анализа показаны в табл.3. Во всех случаях величины, определенные с помощью насадочных колонок, были значительно выше, чем при анализе с использованием капиллярных колонок.

Чтобы ответить на естественный вопрос о причине обнаруженных различий, было проведено тщательное изучение отдельных хромато-

Т а б л и ц а 3

## Анализ содержания ПХБ методом газовой хроматографии

Проба (место взятия пробы)	Среднее содержание ПХБ, мг/кг	
	насадочные колонки	капиллярные колонки
Вырезка из мышц самца (оз.Гурон)	11.08	5.70
Вырезка из мышц самки (оз.Гурон)	5.16	2.30
Гомогенат рыбы (оз.Сискивит):		
№ 1	3.26	1.35
№ 2	2.27	0.91
№ 3	1.57	0.57
№ 4	1.22	0.35
№ 5	2.17	0.41*
		0.39*
С р е д н е е	3.82	1.50

\*Здесь и в табл.4 анализ повторен дважды.

грамм. Сразу же стало ясно, что на одних и тех же участках спектра хроматограмм, где обнаруживаются ПХБ-подобные вещества, присутствует множество пиков, не имеющих отношения к ПХБ. Тщательное разделение их с помощью хроматографии на капиллярных колонках и сравнение с известными стандартами показало, что эти дополнительные пики относятся к хлорированным терпенам и калфенам, присутствующим в техническом токсафене. Хотя, как было отмечено выше, оказалось невозможным сопоставить все пики с пиками стандартного чистого образца токсафена из-за «влияния внешней среды на токсафен из пробы в результате его прохождения через биологическую систему», все же удавалось сопоставить более 20 пиков.

Те же самые пробы, данные по которым представлены в табл.3, были проанализированы и на наличие токсафена с использованием его стандартного образца (табл.4). Во всех случаях абсолютное количество токсафеноподобных соединений превосходило таковое ПХБ-подобных соединений, выявлявшихся с большим трудом. В среднем наблюдалось более чем пятикратное различие в содержании этих веществ. Соотношение количеств токсафеноподобных и ПХБ-подобных соединений было относительно постоянным. Только у пробы № 4 это

# Т а б л и ц а 4

Содержание ПХБ и токсафеноподобных соединений у *Salvelinus namaycush*

Проба (место взятия пробы)	Общее содер- жание ПХБ, мг/кг	Число пиков, харак- тери- зующих ПХБ	Общее содер- жание токса- фена, мг/кг	Число пиков, харак- тери- зующих токса- фен	Соотно- шение токса- фена и ПХБ
Вырезка из мышц самца (оз.Гурон)	5.70	26	25.84	28	4.53
Вырезка из мышц самки (оз.Гурон)	2.30	26	12.05	29	5.24
Гомогенат рыбы (оз.Сис- кивит): № 1	1.35	25	6.37	31	4.72
№ 2	0.91	25	5.14	28	5.65
№ 3	0.57	25	3.01	39	5.28
№ 4	0.35	25	3.71	27	10.60
№ 5	0.41 <sup>ж</sup>	25	2.57	30	6.27
	0,39 <sup>ж</sup>	25	2.45	30	6.28
С р е д н е е	1.49	25.25	7.64	29	6.07

соотношение оказалось необычно большим (10.6 по сравнению с 5.42).

На станции оз.Сискивит две пробы воды были взяты с глубины 1 м (рис.2) для сравнения с данными, полученными при анализе проб рыбы. Две дополнительные пробы также взяты в оз.Вернем из пятидесятиметрового слоя воды примерно в 5 км к юго-западу от маяка Менажери в зал.Сискивит о-ва Айл-Ройал. Средние величины по каждой из пар проб сравнивали со средними величинами, полученными при анализе проб, собранных в оз.Гурон сотрудниками Крэнбрукского научного института (табл.5). Анализы были проведены сотрудниками указанного учреждения и вторым автором настоящей статьи. Во всех случаях, кроме образцов из оз.Сискивит, наблюдали постоянное соотношение токсафеноподобных и родственных ПХБ веществ. Соотношение в этом озере составляло только 1.72, тогда как среднее значение по всем остальным пробам было 3.45. Очевидно, это связано с относительными размерами озера, его олиготрофностью и относительно высоким поступлением в него ПХБ-подобных веществ.

Средние величины содержания ПХБ- и токсафеноподобных соединений в некоторых пробах воды

Место отбора проб	Общее содержание ПХБ, нг/л	Общее содержание токсафена, нг/л	Число пиков, характеризующих токсафен	Соотношение токсафена и ПХБ
Оз.Гурон:				
южная часть	0.39	1.50	42	3.85
средняя часть	0.46	2.14	39	4.65
северная часть	0.28	1.23	35	4.39
пр.Норт-Чаннел	0.77	1.60	25	2.08
зал.Джорджиан-Бей	0.57	1.48	36	2.60
Оз.Верхнее:				
у о-ва Айл-Ройал	0.31	0.98	38	3.16
оз.Сискивит	1.28	2.2	37	1.72

Для того чтобы оценить количество этих веществ в атмосферных осадках, вдоль берега оз.Гурон (Парк-Хефт, Старджон-Пойнт и Парк-Тавас в штате Мичиган) разместили серию накопительных емкостей, а также устройств для периодического отбора осадков. Кроме того, установили одну проверочную станцию на канадском берегу оз.Гурон, южнее п-ова Брус, и еще одну - южнее оз.Гурон, в г.Гросс-Айл (штат Мичиган). После получения результатов анализа озерной воды и рыб проанализированы также пробы осадков на наличие ПХБ- и токсафеноподобных соединений.

Результаты этих анализов представлены в табл.6. Как и раньше содержание токсафеноподобных соединений превосходило таковое ПХБ. Средняя величина соотношения токсафен/ПХБ по всем пробам, собранным в накопительные емкости (что составляет большую часть данных), равна 3.24 и довольно хорошо соответствует среднему соотношению в пробах воды оз.Гурон (3.51) и оз.Верхнего (3.16). Как отмечалось ранее, к данным по токсафеноподобным веществам, полученным на основании идентификации менее чем 20 пиков на хроматограмме, следует относиться осторожно. Все же эти данные были включены для полноты картины: четыре такие пробы присутствуют среди данных, а именно, одна из Парк-Хефт, две из Старджон-Пойнт и одна из Парк-Тавас. В лучшем случае результаты анализа этих проб следует рас-

Т а б л и ц а 6

ПХБ- и токсафеноподобные соединения в осадках из накопительных емкостей и приборов для периодического отбора проб (оз.Гурон)

Место отбора проб	Время отбора пробы (мес)	Объем пробы, л	Общее содержание ПХБ, нг/л	Число пиков, характеризующих ПХБ	Общее содержание токсафена, нг/л	Число пиков, характеризующих токсафен	Соотношение токсафена и ПХБ
Парк-Хефт	I	12.65	7.7	28	36.3	15	4.73
	II	5.86	11.1	60	21.0	31	1.88
	VI	11.76	19.9	40	55.9	26	2.80
	VIII	15.25	1.8	40	14.5	38	8.13
	IX	36.05	2.7	60	5.0	31	1.89
	X	9.85	22.9	49	51.4	32	2.24
	XII	12.10	108.0	71	112.0	26	1.03
Старджон-Пойнт	I	5.53	87.0	65	99.0	22	1.14
	II	7.83	6.9	54	16.7	25	2.42
	V	31.05	4.3	40	17.7	23	4.11
	VI	30.20	7.3	47	13.1	19	1.79
	VI*	5.65	8.6	59	17.8	38	2.07
	VII	30.44	1.4	36	5.58	33	3.96
	VIII	30.91	2.2	37	14.6	34	6.59
	VIII*	5.79	21.0	42	37.0	41	1.75
	IX	36.75	7.6	40	16.3	34	2.15
	X	9.00	19.9	54	51.5	15	2.59
	X*	1.65	31.6	65	40.4	29	1.28
	XI	18.30	9.2	41	21.3	28	2.32
	XIII	45.72	2.6	35	26.7	22	10.38
Гросс-Айл	VI	26.36	5.0	43	16.2	39	3.26
	VIII	83.73	8.1	56	18.9	39	2.35
	X	10.44	22.9	46	74.2	32	3.24
Парк-Тавас	VI	24.72	8.5	42	15.6	37	1.84
	VIII	24.29	3.5	42	19.9	49	5.73
	IX	42.15	5.3	47	11.7	36	2.21
	X	12.26	30.0	51	52.1	17	1.74

Т а б л и ц а 6 (продолжение)

Место отбора проб	Время отбора пробы (мес)	Объем пробы, л	Общее содержание ПХБ, нг/л	Число пиков, характеризующих ПХБ	Общее содержание токсафена, нг/л	Число пиков, характеризующих токсафен	Соотношение токсафена к ПХБ
	XI	24.24	4.9	38	9.7	30	1.99
	XII	7.40	46.0	62	80.0	21	1.74
Среднее по всем пробам		21.39	17.9	47.9	33.5	29.7	3.08
Среднее по накопительной емкости		23.36	17.5	47.1	33.7	29.0	3.24
Среднее по пробам из приборов для периодического отбора		4.36	20.4	55.3	31.73	36.0	1.7

\* Пробы из приборов для периодического отбора

считать как качественную оценку наличия токсафеноподобных веществ.

Хотя сейчас проводится более полный анализ полученных данных, уже ясно, что токсафеноподобные соединения в настоящее время составляют значительную долю загрязняющих веществ в воде северной части Великих озер, в рыбе и осадках. В свете представляемой здесь информации возможно понадобится пересмотреть некоторые прежние данные о содержании ПХБ-подобных веществ в Великих озерах.

Преследуя первоначальную цель данной серии исследований, мы сравнили другие данные по содержанию пестицидов 1980 г. в *Salvelinus namaycush* из оз.Сискивит с более ранними данными. Результаты соответствующих анализов приведены в табл.7. Во всех случаях, когда имелись сравнительные данные, наблюдали значительное снижение содержания пестицидов. Снижение касалось альфа-изомера гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гептахлорэпоксида, р,р'-ДДТ и р,

Т а б л и ц а 7

Сравнение остаточных количеств пестицидов, обнаруженных у *Salvelinus namaycush* (выпотрошенная рыба) из оз.Сискивит

Соединение	Концентрация, нг/г	
	1974-1976 гг.	1980 г.
Альфа-ГХЦГ	11.0	3.5
Гамма-ГХЦГ	-	1.5
Гексахлорбензол	5.0	-
Гептахлорэпоксид	8.0	5.2
Оксихлордан	-	5.3
Транс-хлордан	-	8.8
Цис-хлордан	-	24.4
p,p'-ДДД	2370.0	318.0
p,p'-ДДД	36.0	25.0
Цис-нонахлор	-	25.0
Токсафеноподобные	-	3200.0

p'-ДДД. Рассматривалась также группа новых веществ, среди которых были гамма-изомер ГХЦГ (линдан), токсафеноподобные вещества и группа веществ, родственных хлордану, включая оксихлордан, транс-хлордан, цис-хлордан, цис-нонахлор.

Наконец, используя приготовленный из 18 рыб гомогенат массой 1 кг (табл.1-4), провели масс-спектрометрический анализ на полихлорированные дибензо-p-диоксины (ПХБД) и полихлорированные дибензофураны (ПХБФ). Результаты представлены в табл.8. Были обнаружены следы ПХБД с 7 и 8 молекулами хлора, но не найдены более токсичные изомеры с 4 замещениями, а также изомеры с 5 и 6 замещениями ПХБФ составляли 2/3 от общего ПХБФ, а оставшаяся 1/3 состояла из соединений с 5 замещениями. Соотношение концентраций  $(\text{ПХБФ}/\text{ПХБ}) \cdot 10^6$  составляло 21.4 в том случае, когда содержание ПХБ определяли при помощи высокоразрешающей хроматографии на капиллярных колонках. Это соотношение может быть особенно важным при рассмотрении потенциального влияния ПХБ-подобных веществ на здоровье людей.

### З а к л ю ч е н и е

В экосистемах озер Сискивит, Верхнее и Гурон изучено наличие и распределение некоторых персистентных хлорорганических соединений. Хотя происхождение повсеместно распространенных ПХБ-по-



Т а б л и ц а 8

Масс-спектроскопический анализ выпотрошенных особей *Salvelinus namaycush* из оз. Сискивит (гомогенат массой 1 кг приготовлен из 18 рыб, выловленных в 1980 г.)

Соединение	Концентрация (нг/кг) при различном числе замещений хлором					
	4	5	6	7	8	общая
Хлорированные ди-бензо-р-диоксинны (предел обнаружения)	Нет (1.0)	Нет (1.0)	Нет (2.0)	Следы (2)	Следы (3)	Следы
Хлорированные ди-бензофураны (пределы обнаружения)	10 (0.5)	5 (0.5)	Нет (0.5)	Нет (1)	Следы (1)	15

П р и м е ч а н и е. Отношение концентраций ПДБФ с 4 замещениями к общей концентрации ПДБФ -  $10 : 15 = 0.67$ . Соотношение концентраций  $(\text{ПДБФ}/\text{ПХБ}) \cdot 10^6$ ; хроматография на насадочных колонках -  $(15/4.3) \cdot 10^6 = 3.5$ ; на капиллярных колонках -  $(15/0.7) \cdot 10^6 = 21.4$ .

добных соединений неясно, традиционные способы использования токсафена подсказывают главный механизм дальнего переноса производных этого пестицида в Великие озера. Подавляющее большинство соединений токсафена используется в дальних южных районах США в качестве инсектицидов против вредителей хлопчатника, в частности против хлопкового долгоносика *Anthonomus grandis* (Coleoptera, Curculionidae). Рассмотрение способов использования токсафена в более близких к Великим озерам областях показало, что только в последние годы это вещество стало применяться как гербицид или инсектицид в связи с разведением подсолнечника в штатах среднего запада. В Канаде токсафен никогда не был официально зарегистрирован в качестве пестицида или разрешен для использования. Поскольку существующие данные указывают на присутствие в рыбах верхней части Великих озер токсафеноподобных соединений еще в 1974 г. [7], а также потому, что для обнаружения их в этих озерах требуется скорость накопления более 1 т в год, весьма вероятно, что большинство этих соединений попадает сюда в результате чрезвычайно дальнего тысячекилометрового переноса через атмосферу из главных районов их использования на юге США. В настоящее время эта проблема продолжает исследоваться.

## Б л а г о д а р н о с т ь

Авторы выражают свою признательность сотрудникам отделения Службы национальных парков на о-ве Айл-Ройал за их постоянное сотрудничество и помощь на протяжении многих лет по выполнению этой программы. Мы с благодарностью отмечаем помощь в проведении химических анализов, оказанную Дж. Петти, Д. Столлингсом, Э. Рибником и Р. Шоттгером из Колумбийской национальной лаборатории по изучению рыб и Э. Смиттом и Дж. Филкинсом из Крэнбрукского научного института.

Мы с признательностью вспоминаем участие А.Дж. Дэвиса в сборе проб и помощь К. Шамхардт в подготовке рукописи.

## Л и т е р а т у р а

1. E i s e n r e i c h S. J., L o o n e y B. B., T h o r n - t o n J. D. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem // Environ. Sci., Technol. 1981. Vol. 15.
2. H u b e r T. J. The geologic story of Isle Royale National Park // Geol. Surv. Bull. 1975. Vol. 1309.
3. M u r p h y T. J. Polychlorobiphenyls in the Atmosphere and in Precipitation in the Lake Michigan Basin: Interim Report to the U.S. Environmental Protection Agency, March 17, 1976. Gross-Ile, Michigan. 1976. (Typescript).
4. M u r p h y T. J., R z e s z u t k o C. P. Precipitation inputs of PCBs to Lake Michigan // J. Great Lakes Res. 1977. Vol. 3.
5. S t r a c h a n W. M. J., H u n e a u l t H. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation // J. Great Lakes Res. 1979. Vol. 5.
6. S w a i n W. R. Chlorinated organic residues in fish, water, and precipitation from the vicinity of Isle Royale, Lake Superior // J. Great Lakes Res. 1978. Vol. 4.
7. S w a i n W. R., G l a s s G. E. Potential for Pollutant Alteration of the Hydrocycle // Abstracts of the 27th Conference on Great Lakes Res., 1984. (Intern. Ass. for Great Lakes Res).
8. V e i t h G. D., K h e h l D. W., P u g l i s i P. A., G l a s s G. E., E a t o n J. G. Residues of PCBs and DDT in the western Lake Superior ecosystem // Arch. Environ. Contam., Toxicol. 1977. Vol. 5.

Исследовательская группа по водной экологии  
Университета Амстердама, Амстердам, Нидерланды  
и Станция по исследованию больших озер Агентства  
охраны окружающей среды США, Гросс-Айл, Мичиган, США

## БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Планово-организационные мероприятия по охране природы, осуществляемые в Советском Союзе, существенно сдерживают загрязнение внутренних и континентальных водоемов [17]. Однако развитие промышленности, возрастающая индустриализация и химизация сельского хозяйства, несмотря на интенсивные меры по охране природы, все-таки приводят к попаданию в окружающую среду определенного количества химических веществ, в том числе ксенобиотиков.

Водоемким производством остается целлюлозно-бумажная промышленность. В начале 50-х гг. во всех странах наметился, а к настоящему времени осуществляется переход от сульфитного метода к более прогрессивному и экологическому сульфатному способу получения целлюлозы.

Применение новых технологических приемов позволяет максимально утилизировать полезные продукты древесины и использовать их в народном хозяйстве. На современных предприятиях кроме целлюлозы получают скипидар и другие терпены, талловое масло, метанол, одорант-сульфан, фурфурол, кормовые дрожжи и другие продукты. Такой подход в хозяйстве снижает поступление в сточные воды избыточных количеств углеводов (пентозы и гексозы), терпеновых углеводородов, смоляных и жирных кислот, спиртов, серосодержащих веществ метилмеркаптанового ряда и других химических соединений.

Барьером для сточных вод служат очистные сооружения. За короткий срок 85 % предприятий в целлюлозно-бумажной промышленности СССР были оснащены биологическими очистными сооружениями. На двух комбинатах, Байкальском целлюлозно-бумажном комбинате (БЦБК) и Селенгинском целлюлозно-картонном комбинате, имеется комплексная очистка, состоящая из трех ступеней: биологической, химической и механической. Остальные предприятия снабжены механическими способами очистки и системами прудов-аэраторов. Вводимые в последнее время очистные сооружения проектируются в расчете на прогрессивные нормы водопотребления и наличие эффективной внутрицеховой очистки сточных вод.

Работа по охране природы и рациональному использованию природных ресурсов приобретает с каждым годом все более важное значение. В СССР систематически становятся все строже санитарно-гигиенические, водохозяйственные и другие природоохранные требования

к строительству и эксплуатации промышленных предприятий. Это требует более глубокой проработки вопросов охраны природы на всех организационных стадиях: при проведении научных исследований, проектировании и строительстве предприятий, в повседневной производственной работе [16].

Сточные воды различных видов производств содержат в своем составе разнообразные химические соединения, число которых может превышать несколько десятков или сотен. Расшифровать химический состав этих многокомпонентных потоков возможно, но осуществить тщательный регулярный контроль за этими веществами нереально. По этой причине у нас в стране и за рубежом контроль за качеством промышленных сточных вод в основном осуществляется путем проведения гидрохимических анализов основных суммарных показателей и так называемых приоритетных загрязнителей. Так, например, для очищенных сточных вод Байкальского и Селенгинского комбинатов для гидрохимического контроля определены следующие обязательные параметры: активная реакция среды (рН), температура, цветность, окисляемость, биологическое потребление кислорода (БПК<sub>5</sub> и БПК<sub>полное</sub>), химическое потребление кислорода (ХПК), общая минерализация, летучие фенолы, сумма органических сульфидов. В ряде случаев при выпуске очищенных сточных вод в водоемы особой категории, имеющих рыбохозяйственное назначение и рекреационную ценность, для контроля вводятся дополнительные параметры: содержание железа, алюминия, скипидара, метанола, летучих жирных кислот, углеводов и других. Однако, несмотря на расширение перечня контролируемых параметров, не представляется возможным оперативно выяснить количественное содержание всей гаммы химических соединений, что затрудняет проведение биологической оценки качества сбрасываемых сточных вод в водоем.

## Биотестирование производственных сточных вод. Принципы и конкретные методы

В последнее время все большее значение приобретают методы прямой оценки токсичности водной среды, т.е. биотестирование качества воды с помощью чувствительных гидробионтов. Задачи биотестирования в первую очередь сводятся к контролю токсичности производственных сточных вод. Наряду с этим не меньшее значение имеет применение биотестов для выявления степени токсичности загрязненных природных вод, что фактически является уже биоиндикацией их

качества. Именно это обуславливает возможность использования биотестирования в системе мониторинга качества природных вод [ 2,7 ].

Биотестирование открывает широкие возможности для индикации качества воды на количественной основе, так как оно дает возможность получать конкретные цифры, характеризующие степень токсичности водной среды для гидробиснтов. Результаты биотестирования представляют значительный интерес не только в экологическом, но и в гигиеническом плане. С одной стороны, в гигиенических исследованиях биотестирование применяется как экспресс-метод оценки токсичности водной среды и выявления характера ее изменения под действием тех или иных факторов [ 14 ]. С другой стороны, гидробиснты активно участвуют в процессах естественного самоочищения водоемов от загрязнения. Следовательно, токсическое действие на них химических веществ может приводить к снижению самоочищающей способности водоема и к ухудшению его санитарного режима, что представляет интерес уже с чисто санитарно-гигиенической точки зрения [ 1 ].

## Воднотоксикологические критерии оценки качества очищенных сточных вод

В комплексе государственных мероприятий по охране флоры и фауны оз. Байкал важное место уделяется исследованиям по биотестированию сточных вод, в частности промышленных стоков Байкальского ЦБК [ 6 ]. Созданию принципиальной производственной схемы по комплексной очистке промышленных стоков на БЦБК предшествовали биологические исследования сточных вод. Водные токсикологи на основе модельных и полупроизводственных опытов показали, что внедрение методов биологической и химической очистки сточных вод приведет к значительному снижению загрязнения водоемов.

С первых дней работы Байкальского ЦБК (1967 г.) была организована биологическая служба контроля за качеством сточных вод. В задачу исследований входило:

1) многоплановое изучение степени токсичности неочищенных и очищенных сточных вод сульфат-целлюлозного производства для водных организмов;

2) биологическая оценка качественного состава сточных вод;

3) выяснение витальных (недействующих) концентраций для ряда органических и неорганических веществ, содержащихся в стоках.

Объектами воднотоксикологических исследований служили типичные представители планктона и бентоса (водоросли, простейшие, черви, моллюски, ракообразные) и рыбы на разных стадиях развития (икра, личинки, мальки, половозрелые особи). Особенностью токсикологических работ на Байкале является сложность выбора тест-объектов, так как экосистема озера уникальна по содержанию эндемичных видов, выполняющих основную роль в процессах трансформации вещества и энергии.

Показателями реакции тест-организмов на присутствие в воде токсических примесей служили выживаемость, симптомы отравления, изменения размножения и плодовитости, комплекс патофизиологических и патобиохимических изменений и др. Витальные свойства сточных вод оценивались в острых (24, 48, 96 ч), подострых (30 сут) и хронических (6-9 мес) экспериментах. Результаты более чем пятнадцатилетних научно-исследовательских работ показали, что сточная вода после комплексной очистки обладает слабой степенью токсичности (даже без разбавления) для большинства эндемичных и палеарктических водных организмов. Степень токсичности промышленных стоков для гидробионтов существенно уменьшается при их разбавлении природной водой (постепенно достигая нулевой токсичности) (табл.1).

Т а б л и ц а 1

Результаты биотестирования очищенных сточных вод  
Байкальского ЦБК (1967-1984 гг.)

Тест-объект	Витальная степень разбавления
Algae	1 : 1-1 : 10
Chlorella pyrenoidosa	
Chara sp.	
Scenedesmus quadricauda	
Protozoa	1 : 1
Paramecium caudatum	
Turbellaria	1 : 4-1 : 10
Baicalobia guttata	
Annelides	1 : 1-1 : 4
Oligochaeta	
Tubifex tubifex	
Lumbriculus variegatus	
Lamprodrilus nigrescens	

Т а б л и ц а I (продолжение)

Тест-объект	Витальная степень разбавления
Mollusca	
Benedictia baicalensis	1 : 2-1 : 5
Crustacea	
Cladocera	1 : 1-1 : 10
Daphnia magna	
D. pulex	
D. longispina	
Chydorus sphaericus	
Symocephalus vetulus	
Copepoda	
Cyclops kolensis	
Epischura baicalensis	1 : 50
Amphipoda	1 : 1-1 : 8
Gammarus lacustris	
Eulimnogammarus verrucosus	
Eulimnogammarus cyaneus	
Acanthogammarus victorii	
Pisces	1 : 6-1 : 20
Coregonus autumnalis migratorius	
Thymallus arcticus baicalensis	
Paracottus kessleri	
P. kneri	
Cottocomphorus grewinki	
Rutilus rutilus lacustris	
Lenciscus lenciscus	
Phoxinus phoxinus	

В ходе специальных трассерных исследований с применением изотопа золота ( $^{198}\text{Au}$ ) было показано, что очищенные сточные воды в месте выпуска благодаря глубинному рассеивающему устройству разводятся в 20 и более раз, а на расстоянии 500 м более чем в 100 раз [4]. Эти данные свидетельствуют о том, что разведенные сточные воды в акватории смешения не обладают губительным действием на представителей водного биоценоза, включая особо чувствительные виды, каким является эндемичный рачок *Epischura baicalensis* Sars.

## Полевые исследования и наблюдения : ихтиологическое картирование

На протяжении всех периодов наблюдения были поставлены садковые эксперименты с представителями ихтиофауны (омуль - *Coregonus autumnalis migratorius* Georgi, хариус - *Thymallus arcticus baicalensis* Dybowski, бычки - *Cottus Kneri* Dybowski, *Cottus Kessleri* Dybowski, гольян - *Phoxinus Phoxinus Phoxinus* Linne) непосредственно в зонах разбавления промышленных стоков и по факелу их распространения в северо-восточном направлении по линии берегового излома. В этих зонах рыбы в находящихся на разных глубинах садках без кормления выживали при продолжительности опытов 48 сут и более. Контрольные отловы рыб в этом районе специальными орудиями лова продемонстрировали наличие разнообразных представителей ихтиофауны Байкала. Органолептические исследования показали отсутствие какого-либо запаха у рыб. Цитологами, генетиками и физиологами параллельно проводились работы по изучению цитогенетических изменений в клетках некоторых тканей у рыб, а также поведенческих реакций рыб и гаммарид в условиях действия малых доз сточных вод. При этом применяли методы электро-физиологического контроля за изменением хеморецепторного аппарата рыб и ракообразных, биохимические критерии оценки стрессорных реакций у рыб и основных показателей углеводного, жирового и белкового обменов.

## Биохимическая диагностика функционального состояния рыб при биотестировании производственных сточных вод

Одним из наиболее важных моментов, определяющих устойчивость живых объектов к действию неблагоприятных (токсических) факторов, является их реактивность.

Особо следует подчеркнуть, что оптимальные формы приспособления к действию неблагоприятных факторов не всегда предусматривают сохранение постоянства внутренней среды организма в целом. Под оптимальным уровнем реактивности понимают способность высших ин-



тегративных регуляторных звеньев организма к выбору определенных (и разных при действии отличных по своей сути факторов) систем, деятельность которых должна быть гомеостазирована. При этом отклонения в их функционировании не должны выходить за допустимые границы значения. В то же время функциональная активность других систем может изменяться в самых широких пределах без ущерба для организма в целом.

В аспекте данных представлений при проведении воднотоксикологических исследований необходимо с большей четкостью дифференцировать результаты наблюдений за состоянием так называемых целевых систем, т.е. тех, на которые непосредственно направлено действие того или иного токсиканта, и чисто регуляторных изменений, которые необходимы для нивелирования отклонений в функционировании органов или систем-мишеней.

При проведении биотестирования на рыбах нами была предпринята попытка биохимической диагностики функционального состояния систем, непосредственно связанных с детоксикацией соединений, содержащихся в стоках БДК, и реакций организма, способствующих сохранению оптимальных уровней реактивности.

Особый интерес в данном аспекте представляет изучение локализованной в мембранах эндоплазматического ретикулула печени системы ферментов, катализирующих окисление гидрофобных соединений [11,12]. Данная система состоит из двух мембранных белков НАДФ-Н-цитохрома Р-450 редуктазы и цитохрома Р-450. Эти оксигеназы участвуют в метаболизме стероидных гормонов и жирных кислот. Интересной особенностью этой системы оксигеназ является то, что целый ряд органических соединений (барбитураты, полициклические углеводороды и т.д.) способны индуцировать в микросомах печени образование новых молекул цитохрома Р-450.

В результате проведенных экспериментов получены следующие результаты значений концентраций и активностей микросомальных оксигеназ (табл.2). Оз.Байкал - один из наиболее чистых водоемов, поэтому обнаруженное содержание низких концентраций цитохрома Р-450 в печени местных рыб, с одной стороны, является следствием исключительно малого содержания в озере индукторов НАДФ-Н-зависимой системы детоксикации ферментов, а с другой, позволяет считать выявленный уровень развития систем оксигеназ со смешанной функцией конститутивным, используемым главным образом для метаболизма эндогенных субстратов с образованием стероидных гормонов и желчных кислот.

Подтверждением этого предположения является и обнаруженная нами исключительно низкая активность бенз-альфа-пиренгидроксилазы,

# Т а б л и ц а 2

Содержание и активность цитохрома Р-450  
в печени рыб оз. Байкал

Вид и подви́д	Цитохром Р-450, нмоль/мг белка микросом	Активность НАДФ · Н-цитохром С ре- дуктазы, нмоль ци- тохрома С мг/мин
<i>Phoxinus phoxinus phoxinus</i> (Linne)	$0.8 \pm 0.13$	$2.49 \pm 0.99$
<i>Perca fluviatilis</i> (Linne)	$0.11 \pm 0.06$	$0.60 \pm 0.20$
<i>Rutilus rutilus</i> (Linne)	$0.31 \pm 0.12$	$1.17 \pm 0.31$
<i>Thymallus arcticus baicalensis</i> (Dybowski)	$0.04 \pm 0.02$	$0.61 \pm 0.01$
<i>Coregonus autumnalis migratorius</i> (Georgi)	$0.04 \pm 0.01$	$0.58 \pm 0.07$
<i>Procottus jeitelesi</i>	$0.21 \pm 0.05$	-

не превышающая 0.5 пмоль фенольных продуктов метаболизма бенз-альфа-пирена на 1 мг белка в минуту, что в 50 раз ниже соответствующей активности, характерной для теплокровных животных, и в 10 раз ниже для печени некоторых морских рыб.

Особый интерес представляло исследование влияния стоков сульфат-целлюлозного производства на систему микросомальных оксигеназ байкальских рыб. Для проведения экспериментов рыбу (окунь, хариус, омуль), отловленную в непосредственной близости от сброса сточных вод БЦБК и в других акваториях Байкала, содержали в ваннах с байкальской водой в течение 5-7 сут. После этого проводили затравку адаптированной рыбы очищенными стоками в разбавлении 1 : 20. В выделенных из печени этих рыб микросомальных фракциях исследовали содержание цитохрома Р-450, активность НАДФ · Н-цитохром Р-450 редуктазы, а также кинетику ферментативного индуцируемого НАДФ · Н-цитохром Р-450 редуктазой и цитохромом Р-450 перекисного окисления липидов. Содержание цитохрома Р-450 в микросомальной фракции печени рыб, подвергнутых воздействию очищенными стоками, и в печени контрольных рыб было одинаковым. Это свидетельствует о том, что в сточных водах при данной постановке эксперимента, по-видимому, не содержалось полициклических углеводородов в концентрациях, достаточных для индукции микросомальных

оксидоредуктаз. Это подтверждается и тем, что ни кинетика восстановления цитохрома С, ни скорость перекисного окисления липидов в микросомальных фракциях печени рыб, содержащихся в сточных водах БЦБК в разведении 1 : 20, не отличались от контрольных [13].

Известно также, что механизмы неспецифической адаптации хорошо развиты в организме холоднокровных животных. Наиболее лабильно на изменение условий внешней среды реагируют система гормональной регуляции физиологических функций и система гемоглобина. Характер физиологических изменений в организме рыб в ответ на химический стресс свидетельствует о развитии общего адаптационного синдрома [15]. Однако нет четких обоснованных объяснений механизмов этого явления из-за отсутствия исследований аспектов гормональной физиологии рыб. Это обстоятельство затрудняет проведение биохимической диагностики функционального состояния рыб при стрессе в воднотоксикологических исследованиях. Известна роль гормонов коры надпочечников в регуляции общих адаптивных реакций. Данные о содержании глюкокортикоидов в крови рыб противоречивы, что объясняется несовершенством аналитических методов [3].

Используемый нами радиоиммунологический метод позволяет с большой точностью оценить состояние системы, обеспечивающей неспецифическую резистентность и выбор оптимальных форм и уровней реагирования у костистых рыб в норме и при химических воздействиях антропогенной природы. В контрольных экспериментах кортикостерон обнаружен в плазме крови обследованных рыб в следующих концентрациях, нг/мл: хариус -  $3.3 \pm 0.4$  (n=16), омуль -  $6.2 \pm 0.5$  (n=37), окунь -  $5.5 \pm 0.8$  (n=4), налим -  $2.1 \pm 0.3$  (n=3). В предварительной серии исследований не выявлено различий в содержании гормона у самцов и самок. Состояние системы, обеспечивающей неспецифическую резистентность организма, было изучено в условиях воздействия комплекса химических факторов, содержащихся в очищенной сточной воде сульфат-целлюлозного производства (БЦБК). Уровень кортикостерона у подопытных хариусов составил  $2.4 \pm 0.3$  нг/мл (n=14) и статистически достоверно не отличался от нормофизиологических показателей.

В настоящее время появилась возможность создания специальных систем для избирательной детекции стероидных соединений у рыб, обладающих минералкортикоидной и глюкокортикоидной активностями. В образцах крови интактных рыб, хариуса и омуля, были определены концентрации альдостерона, 11-дозоксикортикостерона и кортизола. Принципиально показано, что различные по характеру и длительности воздействия (нарушения абиотических факторов среды) вызывают изменения в соотношениях концентраций глюкокортикоидных и мине-

ракортикоидных гормонов, обладающих адаптивным эффектом. Таким образом, радиоиммунологический метод определения гормонов коры надпочечников позволяет с большой точностью оценить состояние системы неспецифической резистентности у костистых рыб в норме и при патологии, вызванной антропогенными факторами, и может быть с успехом применен при биотестировании производственных сточных вод.

Исследование различных фракций гемоглобина (Hb) проводили у омуля, отловленного неводом в юго-восточной части оз. Байкал. В период адаптации рыб содержали в бассейнах с проточной байкальской водой при температуре 8-10 °C. В ходе эксперимента было выяснено, что содержание щелочнорезистентного Hb в значительной степени различается у различных видов рыб (от 11.9 % у хариуса до 25.5 % у омуля). Так же варьируют концентрации карбоксигемоглобина (от 0.86 % у хариуса до 1.38 % у налима) и метгемоглобина (MetHb) (от 3.6 % у омуля до 6.7 % у окуня и налима). Количество метгемоглобина зависит от содержания в крови окислителей, переводящих железо Hb в трехвалентное состояние. В процессе окисления Hb в MetHb образуется супероксидный анион кислорода, обладающий высокой реакционной способностью.

Одним из важнейших ферментов антиокислительной защиты организма является супероксиддисмутаза (СОД), вызывающая дисмутацию супероксидного аниона. В крови исследованных рыб обнаруживается высокая активность СОД: от 1.18 до 10.93 усл.ед. на 1 мг Hb. В целом анализ показал, что активность супероксиддисмутазы у холодно-кровных животных выше, чем у теплокровных.

При изучении влияния сточных вод на показатели состава Hb у окуней и хариусов обнаруживается одинаковая направленность изменений в содержании метгемоглобина и карбоксигемоглобина: повышается концентрация окисленного Hb (метгемоглобина), а количество Hb, связанного с карбоксигемоглобином, понижается. По-видимому, в сточных водах содержатся вещества, способствующие превращению гемоглобина в необратимо окисленную форму (MetHb).

При действии неблагоприятных факторов внешней среды количество щелочноустойчивого Hb, как правило, увеличивается. В физиологических условиях более высокая устойчивость к денатурирующим воздействиям щелочи свойственна Hb ранних стадий развития организма - эмбриональной и фетальной. Одновременно выяснилось, что разбавленные сточные воды из пруда-аэратора БИБК не способны значимо изменить как изучаемые фракции Hb, так и активность одного из ферментов антиокислительной системы эритроцитов - супероксиддисмутазы.

Таким образом, развитие современных методов биотестирования требует привлечения данных фундаментальных исследований в различных областях биологии, в том числе биохимических на мембранном и молекулярном уровнях. Действительно, выяснение механизмов, защищающих функциональные системы клетки от токсического действия ядов, загрязнителей и их природных метаболитов, позволяет не только выработать высокочувствительные и специфические тесты для проведения биологического контроля за состоянием окружающей среды, но и предсказать механизмы последующего действия ксенобиотиков и продуктов их обмена на организм водных животных.

## Токсикогенетические исследования

Для изучения генотоксического действия компонентов промышленных стоков целлюлозно-бумажного производства разработана модификация полукOLIчественного теста Эймса - сальмонелла/микросомы с использованием системы метаболической активации из печени байкальского омуля, индуцированного метилхолантреном. Препараты микросомальных фракций из печени омулей высоко активны, как и фракция из печени индуцированных крыс.

Исследование серий образцов из стоков Байкальского целлюлозно-бумажного комбината, отобранных в разные сроки с различных стадий производства и очистки, в тесте Эймса с системой метаболической активации из печени рыб и крыс выявило гетерогенность состава стоков, проявляющуюся в наличии прямой мутагенной активности у некоторой части образцов, отобранных с начальной и промежуточных стадий производства и очистки. Отмечено отсутствие какой-либо мутагенной активности практически у всех образцов с конечной стадией очистки стоков [ 5 ] .

## Биотестирование компонентов сточных вод

Для сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий характерны специфические органические вещества. Поэтому важное значение приобретают исследования по определению научно обоснованных предельно допустимых концентраций (ПДК) веществ, потенциально опасных для водных организмов.

Основным методом установления порога токсичности химических соединений является экспериментальный. ПДК устанавливается для

наиболее слабого биологического звена. Кроме известного метода рыбной пробы и выживаемости других водных организмов в качестве критерия токсичности применяется широкий набор физиологических, биохимических и биологических тестов, которые в комплексе позволили выявить те концентрации реагентов, при которых изменения в нормальной жизнедеятельности гидробионтов еще не являются патологическими. Особое внимание было уделено длительным опытам, определяющим хроническое отрицательное воздействие малых доз токсикантов, и опытам на организмах с коротким жизненным циклом развития для оценки генетических последствий интоксикации.

В результате многолетних токсикологических исследований были установлены витальные допустимые концентрации для ряда вредных компонентов сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. Эти вещества относятся к разным классам химических соединений: алифатические и терпеновые углеводороды, органические сульфиды, ароматические углеводороды фенольного ряда и др. При учете токсикологического показателя вредности разработаны биологически обоснованные ПДК для 30 компонентов, включая такие, как карболовая кислота (фенол), орто-крезол, мета- и пара-крезол, гваякол и др.

Впервые в биологической практике проведены исследования по степени вредности для гидробионтов взвешенных веществ (остатков целлюлозных волокон и лигнина). Содержание всех этих веществ в сточных водах строго лимитируется и контролируется на основе химических анализов лабораторий Госкомгидромета.

Токсикометрическому анализу подвергаются не только отдельные вещества, но и их различные сочетания (сумма одноатомных фенолов, сумма многоатомных фенолов, их сочетания в смеси с серосодержащими соединениями метилмеркаптанового ряда и др. Установленные ПДК используются для оценки степени вредности производственных сточных вод.

## **Биомониторинг как составная и интегральная части биотестирования производственных сточных вод**

Для успешного решения задач по биотестированию важен выбор и создание «ключевых» или модельных территорий, которые подвергаются влиянию производственных вод. Одним из таких полигонов постоянно действующего контроля на Южном Байкале является акватория рассеяния очищенных сточных вод Байкальского ЦБК [8,10].

Биомониторинг осуществляется особенно тщательно на участке, непосредственно прилегающем к месту поступления сточных вод. Сбор материала производится на расположенных в районе сброса разрезах через 0.05, 0.1, 0.5 и 1 км. Каждый разрез состоит из ряда станций в разных глубинных зонах, т.е. на различных биотопах.

Вне зоны влияния сточных вод расположен контрольный полигон. Вместе с химическим составом воды исследуются планктонные и бентосные сообщества, включая бактерии воды и грунта. В планктонных сообществах определяются состав и количество фитопланктона, первичная продукция кислородным и радиоуглеродным методами, общая численность бактериопланктона методом ультрамембранной фильтрации, основные физиологические группы бактерий, популяция бактериопланктона методом изолированных проб по общей численности и по темновой ассимиляции  $^{14}\text{C}$ , состав, численность, биомасса и продукция зоопланктона, определяемые по показателям роста и размножения. Бентос исследуется с учетом вертикальной зональности сообществ и состава грунтов в разных глубинных зонах. Сборы производятся во всем столбе воды со стандартных гидрологических горизонтов сетью Джеди и батометром, а также с помощью аквалангистов, которые определяют проективное покрытие дна и собирают организмы, плохо учитываемые обычными орудиями сбора [ 9 ].

Сравнение всех исследованных сообществ показывает, что антропогенное влияние проявляется в зоне небольшого пятна загрязненного грунта ( $0.1 \text{ км}^2$ ) в бентали озера (за пределами литоральной зоны), там, где происходит накопление антропогенного осадка. Здесь существенно изменяются микробиологические показатели, общая биомасса зообентоса и соотношение в биомассе доминантных животных – гаммарид, моллюсков, олигохет. Так, на глубине 5–20 м сообщество на таких грунтах из моллюсково-олигохетного превращается в гаммаридное. В зоне глубиной 20–50 м олигохетное сообщество превращается в гаммаридное. Это же происходит в зоне глубиной 50–100 м. Наименьшее изменение испытывает биомасса гаммарид. Но и у них обедняется видовой состав.

Перестройка сообществ происходит и на менее загрязненных грунтах. Интересно, однако, что в некоторых глубинных зонах биомасса макрозообентоса на таких грунтах становится даже выше, чем на контрольных участках. На глубине 5–20 м это происходит за счет увеличения обилия моллюсков, а на глубине 20–50 м – за счет олигохет. Но на глубине 50–100 м биомасса зообентоса уменьшается и на менее загрязненных грунтах. Особенно это заметно по биомассе олигохет.

Использованные в оценке качества воды Байкала при экологиче-



ском картировании показатели по убыванию значимости можно расположить в следующем порядке: бактерии дна и зообентос > бактериопланктон > первичная продукция > зоопланктон > фитопланктон > литоральный фитобентос.

Отметим, что за десятилетний период наблюдений зона влияния Байкальского целлюлозно-бумажного комбината практически остается на одном уровне [ 6 ] .

Таким образом, биотестирование производственных сточных вод в отличие от традиционных аналитических способов контроля или в дополнение к этим методам дает возможность индикации качества воды на количественной основе и характеризует степень токсичности водной среды для гидробионтов. С помощью лабораторных биотестов было продемонстрировано, что суточная вода сульфат-целлюлозного производства после комплексной трехступенчатой очистки (биологической, химической, механической) практически не обладает острой токсичностью для большинства обследуемых эндемичных и палеарктических видов гидробионтов. Данные хронических опытов показывают, что степень токсичности сточных вод для водных организмов уменьшается при их разбавлении природной водой (от 2 до 50 раз). Витальные разбавления промышленного стока в озере достигаются в радиусе 100 м от огловков глубинного рассеивающего выпуска.

При проведении биотестирования важное место в диагностике патологического состояния биотестов занимают современные методы физико-химической и молекулярной биологии. Осуществлены исследования системы моноксигеназ со смешанной функцией печени байкальских рыб, осуществляющих окислительный метаболизм ксенобиотиков. Показано, что содержание цитохрома Р-450 микросомальной фракции рыб, а также уровень индукции в мембранах эндоплазматического ретикулума печени перекисного окисления фосфолипидов могут служить тестом для определения загрязнений водной среды. Спектрофотометрически и с помощью диск-электрофореза установлено, что стоки БЦК в соотношении 1 : 20 не влияют на уровень содержания цитохрома Р-450 и в отличие от испытанных экзогенных ксенобиотиков (3-метилхолантрен) не вызывают синтеза изоформ цитохрома Р-450.

Все результаты комплексных исследований используются в повседневной практике при экспериментальной оценке степени токсичности очищенных сточных вод Байкальского БЦК и служат основанием для определения условий сброса сточных вод, исключаях возможных ущерб для биоценоза озера.

Проблемы биотестирования многогранны, но еще далеки от разрешения. Одной из задач последующих лет является разработка автоматизированных систем биотестирования. Было бы полезно и рациональ-



но специально рассмотреть эти аспекты биотестирования в рамках советско-американского сотрудничества.

## Л и т е р а т у р а

1. Бейм А.М., Красовский Г.Н., Сутокская И.В., Васюкович Л.Я. Эколого-гигиенические подходы к биоиндикации качества воды // Самоочищение воды и миграция загрязнений по трофической цепи. М., 1984.
2. Брагинский Л.П. Новая система биомониторинга водной среды в США // Гидробиол. журн. 1978. Т. 14, № 1.
3. Ведемейер Г.А., Мейер Ф.П., Смит Л. Стресс и болезни рыб. М., 1981.
4. Ветров В.А., Декин С.А. Изучение распространения примеси с помощью радиоактивного индикатора // Течения в Байкале. Новосибирск, 1977.
5. Глазер В.М., Савов В.М., Абилев С.К. и др. Тест-системы для биомониторинга на основе мембранно-связанных ферментных комплексов: IV. Оценка генотоксических эффектов в тест-системе Эймса с метаболической активацией микросомальными монооксигеназами из печени рыб // Биол. науки. 1984. № 5.
6. Израэль Д.А., Анохин Д.А., Чебаненко Б.Б. и др. Комплексный анализ окружающей природной среды и обоснование мониторинга в регионе оз. Байкал // Всесторонний анализ окружающей природной среды (тр. IV Советско-америк. симпоз., Джексон, Вайоминг, 22-27 октября 1979 г.). Л., 1981.
7. Израэль Д.А., Гасилина Н.К., Ровинский Ф.Я., Филиппова Л.М. Осуществление в СССР системы мониторинга загрязнения природной среды. Л., 1978.
8. Кожова О.М. О современном состоянии фауны и флоры Байкала в районе сброса промышленных стоков Байкальским заводом // Исследования гидробиологического режима водоемов Восточной Сибири. Иркутск, 1971.
9. Кожова О.М. Межгодовые изменения в биоценозах района Утулик-Мурина Южного Байкала // Продуктивность Байкала и антропогенные изменения его природы. Иркутск, 1974.
10. Кожова О.М., Ижболдина Л.А., Каплина Г.С. Бентос литорали и сублиторали оз. Байкал вдоль его восточных берегов // Гидробиол. журн. 1965. Т. 1, вып. 4.

11. К о з л о в Д.П., К а г а н В.Е., Б е й м А.М. и др. Тест-системы для биомониторинга на основе мембранно-связанных ферментных комплексов: I. Исследование оксигеназ со смешанной функцией в микросомах печени рыб - эндемиков озера Байкал // Биол.науки. 1983. № 1.
12. К о з л о в Д.П., К а г а н В.Е., Б е й м А.М. и др. Тест-системы для биомониторинга на основе мембранно-связанных ферментных комплексов: II. Изучение ферментных и неферментных систем перекисного окисления липидов в микросомах печени рыб - эндемиков озера Байкал // Биол.науки. 1983. № 5.
13. К о т е л е в ц е в С.В., Г л а з е р В.М., Р и т о в В.Б. и др. Методы физико-химической биологии при эколого-токсикологической оценке промвыбросов предприятий целлюлозно-бумажной промышленности // Проблемы охраны природы: Тез. докл. Байкальск, 1984.
14. К р а с о в с к и й Г.Н., П л е т н и к о в а И.П., С у т о к с к а я И.В. Критерий вредности в оценке токсического действия химического загрязнения воды // Теоретические проблемы водной токсикологии. М., 1983.
15. Л у к ь я н е н к о В.И. Токсикология рыб. М., 1967.
16. Т и п и с е в А.Я. Охрана природы - первостепенная задача // Бумаж.пром-сть. 1984. № 5.
17. Ф е д о р о в Е.К. Экологический кризис и социальный прогресс. Л., 1977.

Институт экологической токсикологии, СССР

## ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ПО ТОКСИЧНОСТИ СТОКОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

### В в е д е н и е

Данные по токсичности, полученные в биотестах с организмами из пресных и соленых вод, используются для оценки влияния стоков сложного состава на водную среду. Эта информация может оказаться полезной для установления предельных количеств выброса сточных вод в естественные водные системы промышленными предприятиями и населенными пунктами при определении ситуаций, требующих тестирования, а также для интерпретации результатов тестирования.

Значительная часть данных о токсичности стоков сложного состава не опубликована, хотя некоторая информация включена в доклады и журнальные статьи, касающиеся биомониторинга или влияния сточных вод отдельных промышленных производств на водоемы. Методы биотестирования, используемые для оценки токсичности сточных вод сложного состава, описаны в литературе [1, 4-8].

Чтобы сделать эти данные доступными широкому кругу исследователей и тем, кто устанавливает стандарты качества воды, все известные опубликованные и неопубликованные сведения были введены в информационную систему по токсичности стоков сложного состава (ИСТС).

База данных ИСТС представляет собой систему поиска и хранения данных с использованием ЭВМ, разработанную для сбора результатов тестов по токсичности, с тем чтобы можно было определить токсические характеристики стоков сложного состава. Информацию эту можно получить через Лабораторию исследования внешней среды (Дулут, штат Миннесота) при АОС или через Национальный вычислительный центр в г. Роли, штат Северная Каролина.

### М е т о д ы

Информацию, предназначенную для базы данных ИСТС, получают из двух главных источников. Во-первых, машинная программа поиска библиографических данных идентифицирует в литературе тесты по определению токсичности стоков сложного состава. Опубликованные отчеты проверяются на пригодность к использованию в ИСТС и те из них, которые содержат полезную информацию, вводятся в систему. Во-вторых, в работу вовлечены разные заинтересованные лица на всей территории США, которые координированно собирают информацию

в разных регионах страны. Они участвуют в осуществлении программ биомониторинга на уровне отдельных штатов и регионов и снабжают ИСТС неопубликованными данными биотестов.

Опубликованные отчеты и неопубликованные данные оцениваются специалистами в области биотестирования, обученными методам работы ИСТС. Информация о биотестах из опубликованных и неопубликованных источников тщательно исследуется, чтобы найти, извлечь и записать то, что пригодно для ввода в базу данных. Отобранная информация переводится в соответствующую форму представления данных и записывается в файл данных ЭВМ RDP 11/70.

Информация, извлеченная из опубликованных и неопубликованных источников, разделяется по 12 главным категориям: 1) предприятия, загрязняющие среду; 2) стоки и те водоемы, в которые они попадают; 3) имя специалиста и код данных; 4) пробы; 5) токсикологические тесты; 6) тестируемая вода; 7) дополнительные сведения о тестируемой воде; 8) тест-организмы; 9) вода, используемая для разбавления проб; 10) методика тестирования; 11) результаты тестирования; 12) примечания. Кодированные данные состоят из специфических для ИСТС элементов, а также элементов, полученных путем опроса других систем хранения и обработки данных Национального вычислительного центра.

Информация, включенная в категорию «предприятия, загрязняющие среду», содержит название предприятия (прямого или непрямого загрязнителя), номер сброса, номер трубы, тип производства, адрес предприятия, название загрязняемого водоема и бассейна.

Информация из категории «стоки ...», включенная в базу данных, организована в соответствии с общей классификацией типов промышленности: рудники, угольные разработки, текстильная промышленность, переработка древесины, целлюлозно-бумажная промышленность и вторичная переработка бумаги, производство красителей и полиграфия, производство неорганических химических веществ, изготовление пластмасс и синтетических материалов, смешанное химическое производство, производство химических органических веществ, изготовление мыла и стиральных средств, нефтеперегонная промышленность, производство материалов для покрытий в строительстве, резиновая промышленность, кожевенная промышленность, сталелитейная промышленность, производство нержавеющей металлов, машиностроение, гальванотехника, электроснабжение, прачечные службы и канализация.

Сбросы подразделяются в соответствии с их происхождением: сточная вода из системы охлаждения; вода, содержащая продукты или отходы производства, то и другое вместе. Кроме того, сброс может относиться к другому типу, например к ливневому стоку. Вода, в

которую попадают сбросы, классифицируется по названию водоема, названию главного бассейна и входящих в него отдельных бассейнов, и по участку реки. В систему включена также другая имеющаяся информация, касающаяся водоемов, например, среднегодовой расход воды в реке. Методы обработки воды перед тестированием также кодируются и вводятся в систему. Эти методы делятся на 5 категорий: физические (например, удаление аммония, флотация, фильтрация через ряд фильтров), химические (адсорбция на угле, дезинфекция хлором, обработка на ионообменниках), биологические (обработка активным илом, нитрификация-денитрификация), обработка и удаление ила (аэробное или анаэробное поглощение), а также другие методы (например, повторное использование или рециркуляция обработанного стока).

Записывается информация об образцах воды, использовавшихся в биологических тестах, — дата и время сбора, способ получения образца (непрерывный отбор воды, дискретный или смешанный), была ли проба взята в полевых условиях или приготовлена искусственно. Если возможно, вводятся количественные характеристики потока из сточной трубы в момент взятия пробы.

О биотесте дается следующая информация: дата и время проведения теста, порядок и длительность проведения теста, тестируемые концентрации стока, характер экспозиции, анализ остатков и тип биотеста. Под характером экспозиции подразумеваются опыты в постоянной, возобновляемой и проточной воде, а также опыты, в которых животных содержали на разной диете. Типы биотестов включают скрининг, острые (краткосрочные) опыты и опыты, длящиеся в течение всего жизненного цикла или его части. Тестируемые концентрации стоков могут выражаться в граммах, миллиграммах или микрограммах на литр или в виде процента разбавления стока в тестируемом растворе.

Затем вводятся характеристики тестируемой воды. Они включают в себя данные о диапазоне концентраций тестируемой воды, растворенном кислороде, pH, температуре, щелочности и жесткости, причем если имеется, то записывается и среднее значение каждого из этих параметров. Включаются также данные о повторном использовании одной и той же концентрации при разных разведениях тестируемой воды. Химические показатели тестируемой воды при скрининге указываются для концентраций стока 0 и 100 %. Если данные о тестируемой воде отсутствуют, то могут быть использованы соответствующие значения для стока и разбавителя.

Если исполнители биотестов качества воды сообщают об измерениях дополнительных параметров тестируемой воды, стока или разбави-

теля (например, содержание анионов, металлов, катионов неметаллов, органики), то дается краткая ссылка о наличии этих данных в оригинальных сообщениях.

Тест-объектами, данные о которых включены в ИСТС, являются водные растения, рыбы, крупные беспозвоночные и амфибии. Список объектов, токсикологические данные для которых уже имеются в ИСТС, приведен ниже: *Pimephales promelas*, *Lepomis macrochirus*, *Salvelinus fontinalis*, *Salmo gairdneri*, *Daphnia magna*, *Gammarus lacustris*, *G. fasciatus*, *Daphnia pulex*, *Carcinus maenas*, *Crangon crangon*, *Gambusia affinis*, *Semotilus atromaculatus*, *Lagodon rhomboides*, *Ictalurus punctatus*, *Cyprinus carpio*, *Oncorhynchus tshawytscha*, *O. kisutch*, *Carassius auratus*, *Gammarus pseudolimnaeus*, *Poecilia reticulata*, *Lepomis cyanellus*, „рыба“, *Perca flavescens*, *Palaemonetes kadiakensis*, *Salmo trutta*, *Hyaella azteca*, *Simocephalus serrulatus*, *Asterias rubens*, *Crassostrea virginica*, *Salmo salar*, *Labidesthes sicculus*, *Daphnia* sp., *Penaeus aztecus*, *P. duorarum*, *P. setiferus*, *Salvelinus namaycush*, *Stizostedion vitreum vitreum*, *Chironomus tentans*, *Cyprinodon variegatus*, *Micropterus salmoides*, *Oncorhynchus nerca*, *Barbus ticto*, *Lepomis microlophus*, *Procambarus clarkii*, *Umbra pygmaea*, *Micropterus dolomieu*, *Leiostomus xanthurus*, *Notemigonus crysoleucas*, *Clarias batrachus*, *Ictalurus melas*, *Cymatogaster aggregata*, *Mysidopsis bahia*, *Labeo rohita*, *Oscillatoria limnetica*, *Mytilus edulis*, *Alburnus alburnus*, *Oncorhynchus gorbuscha*, *Nereis arenaceodentata*, *Campeloma decium*, *Physa integra*, *Coregonus clupeaformis*, *Catostomus commersoni*, *Ictalurus nebulosus*, *Culaea inconstans*, *Lepomis megalotis*, *Etheostoma spectabile*, *Palaemonetes pugio*, *Mystus vittatus*, *Skeletonema costatus*, *Homarus americanus*, *Heteropneustes fossilus*, *Orconectes virilis*, *Artemia salina*, *Cyprinodontidae*, *Menidia menidia*, *Acartia tonsa*, *Notopterus notopterus*, *Channa punctatus*, *Cirrhinus mrigala*, *Brevoortia tyrannus*, *Bowmaniella dissimilis*, *Notropis cornutus*, *Algae*, *Chaoborus punctipennis*, *Selenastrea capricornutum*, *Invertebrates*, *Ceratophyllum demersum*, *Rangia cuneata*, *Hydropsyche* sp., *Hippolyte* sp., *Catla catla*, *Anguilla anguilla*, *Crassostrea gigas*, *Alosa aestivalis*, *Orconectes propinquus*, *Ophiocephalus punctatus*, *Pteronarcys* sp., *Mystus seenghala*, *Oncorhynchus keta*, *Ictalurus natalis*, *Clupea harengus pallasii*, *Chironomus riparius*, *Ambystoma opacum*, *Buccinus undatum*, *Ctenodrilus serratus*, *Notropis heterolepis*, *N. anogenus*, *N. emiliae*, *Tubifex* sp., *Centrarchidae*, *Parophrys vetulus*, *Branchiura sowerbyi*, *Mysidopsis almyra*, *Daphnia schodleri*, *Hemigrapsus* sp., *Balanus glandula*, *Lemna* sp., *Heterandria formosa*, *Ophryotrocha labronica*,

*Barbus siphon*, *Channa marulius*, *Anisogammarus pugettensis*, *Lepomis* sp., *Lemna perpusilla*, *Pomoxis* sp., *Heliodiaptomus viduus*, *Notropis percobromus*, *N. zonatus*, *Macrobrachium kistnensis*, *Mysidacea*, *Hybognathus placitus*, *Glyptotendipes* sp., *Mercenaria campechiensis*, *Donax variabilis texasiana*, *Dinophilus* sp., *Phoxinus* sp., *Pagurus bernhardus*, *Gammarus daiberi*, *Neomysis americana*, *Onchidoris fusca*, *Cancer pagurus*, *Menidia peninsulae*, Mudfish, *Salvelinus alpinus*, *Psammochinus miliaris*.

Стадии жизненного цикла организмов указываются следующим образом: малек с желточным мешком, взрослая особь, икра, икринка на стадии глазка, оплодотворенная икринка, сеголеток, активно питающийся малек, возрастные стадии членистоногих (ивенильная, личиночная, новорожденная особь, нимфа), особь в возрасте до года, молодая особь, годовик и зоеа. Записываются возраст, масса и длина тела тест-организмов, а также указывается источник их происхождения (культура, полевой сбор, рыбопитомник и т.д.). Записывается также информация об акклимации организмов к воде, используемой для разбавления, об источнике и первичной обработке этой воды. Включаются данные о контрольных животных при проведении биотестирования и статистической обработке полученных результатов.

Специалистами оценивается качество экспериментальных данных, включенных в ИСТС, после чего этим данным приписывается код качества, основанный на авторском описании методики биотеста и на тщательности документации экспериментальной процедуры, и результатов эксперимента.

На первом месте стоят опубликованные результаты, удовлетворяющие следующим критериям:

- а) сточная вода собрана не ранее, чем за 24 ч до тестирования; сообщается способ сбора; экспериментальные процедуры соответствуют уже опубликованным методикам;
- б) сообщаются стандартные химические параметры тестируемой воды (растворенный кислород, pH, температура, щелочность, жесткость);
- в) смертность в контроле (или другой отрицательный эффект) не превышает 10 %;
- г) изложен метод статистической обработки, служивший для определения конечных показателей тестирования.

На втором месте по качеству данных стоят опубликованные сообщения, в которых содержится удовлетворительное описание методов сбора сточной воды и экспериментальных процедур, однако имеются следующие недостатки:

- а) стандартные химические характеристики качества воды (растворенный кислород, pH, температура, щелочность и жесткость) приво-



дятся либо частично, либо вообще отсутствуют.

б) смертность у контрольных животных и другие отрицательные эффекты не сообщаются или высоки (больше 10 %), но оправдываются статистически;

в) методы статистической обработки не излагаются.

На третьем месте по качеству данных стоят неопубликованные данные (исследования федеральных и местных учреждений), в которых документированы экспериментальные процедуры и результаты.

Последнее место занимают неопубликованные протоколы, содержащие первичные экспериментальные данные и минимальную информацию об экспериментальных процедурах.

Результаты биотестов могут быть выражены в виде разных конечных показателей, и все они включаются в ИСТС. Например, результаты могут быть выражены через медианную летальную концентрацию ( $LC_{50}$ ), медианное время гибели ( $LT_{50}$ ) или медианную эффективную концентрацию ( $EC_{50}$ ). Последний показатель может основываться на таких эффектах, как появление аномалий, изменение скорости роста, иммобилизация или изменение репродукции.

Показатели, используемые в биотестах стоков сложного состава, были следующими:

численность – количество особей данного вида изменяется внутри исследуемой выборки;

аномалии – физические отклонения от признаков, наблюдаемых у нормальных контрольных организмов;

избегание – особи избегают или привлекаются определенными концентрациями сточной воды;

поведение – поддающиеся количественному учету изменения активности, возникающие при действии внутренних или внешних стимулов;

действие на биохимическом уровне – изменение биохимических реакций (например, изменение в содержании гликогена) в организме на клеточном уровне;

действие на цитогенетические процессы – генетические мутации на клеточном уровне;

заболевания – нарушение жизненно важных функций в результате действия сточной воды, специфических возбудителей заболевания, врожденных дефектов организма или комбинации этих факторов;

действие на ферменты – отклонения в активности ферментов;

уровень потребления пищи – поддающиеся количественному учету изменения количества пищи, потребляемой тестируемым животным;

рост – изменение прироста длины или массы животного;

процент выжившихся животных;

гематологическое действие – изменение наблюдаемых характеристик крови;



действие на ткани – проявляется в повреждениях тканей;  
смертность – процент погибших организмов;  
подвижность – изменение локомоторного поведения;  
потребление кислорода – изменение в поглощении  $O_2$  животными;  
рост популяции – увеличение или снижение роста популяции водорослей (например, изменение числа клеток);  
популяция – изменение состава и разнообразия популяции данного вида;  
действие на фотосинтез – изменение в продуктивности растений;  
интенсивность дыхания – изменение интенсивности дыхания позвоночных и беспозвоночных;  
остаточные количества – поглощение токсиканта тканями тестируемого организма;  
скорость плавания – изменение скорости плавания;  
стресс – наблюдаемое физиологическое напряжение у животных и растений;  
появление опухолей – наличие участков аномальной ткани.

Любая другая полезная информация, сообщаемая экспериментатором, может включаться в базу данных как дополнительная. Она часто касается использования растворителей или носителей загрязняющих веществ, сведений о кормлении тестируемых животных или каких-либо наблюдений необычного поведения или признаков стресса.

## Р е з у л ь т а т ы

К июню 1984 г. в базу данных ИСТС введено 500 отдельных ссылок по 1500 биотестам. Сюда относятся сведения из 140 опубликованных статей (2050 тестов) и из 900 протоколов работ, выполненных в отдельных штатах (2600 тестов). Они в настоящее время получены из 16 штатов США и из Канады.

Введенные в ИСТС данные передаются также в более крупную компьютерную систему Национального вычислительного центра в Роли (штат Северная Каролина). Они обмениваются на соответствующую информацию из других баз данных в Национальном вычислительном центре. К ним относится файл данных по стокам промышленных предприятий, который связан с файлом гидрографических данных Геологической службы США через файл гидрологической сети. Посредством таких связей информация из этих файлов включается в базу данных ИСТС. Схематические диаграммы всей системы хранения и извлечения данных, включая лабораторию в Дулуте и Национальный вычислительный центр, даны на схемах 1, 2.

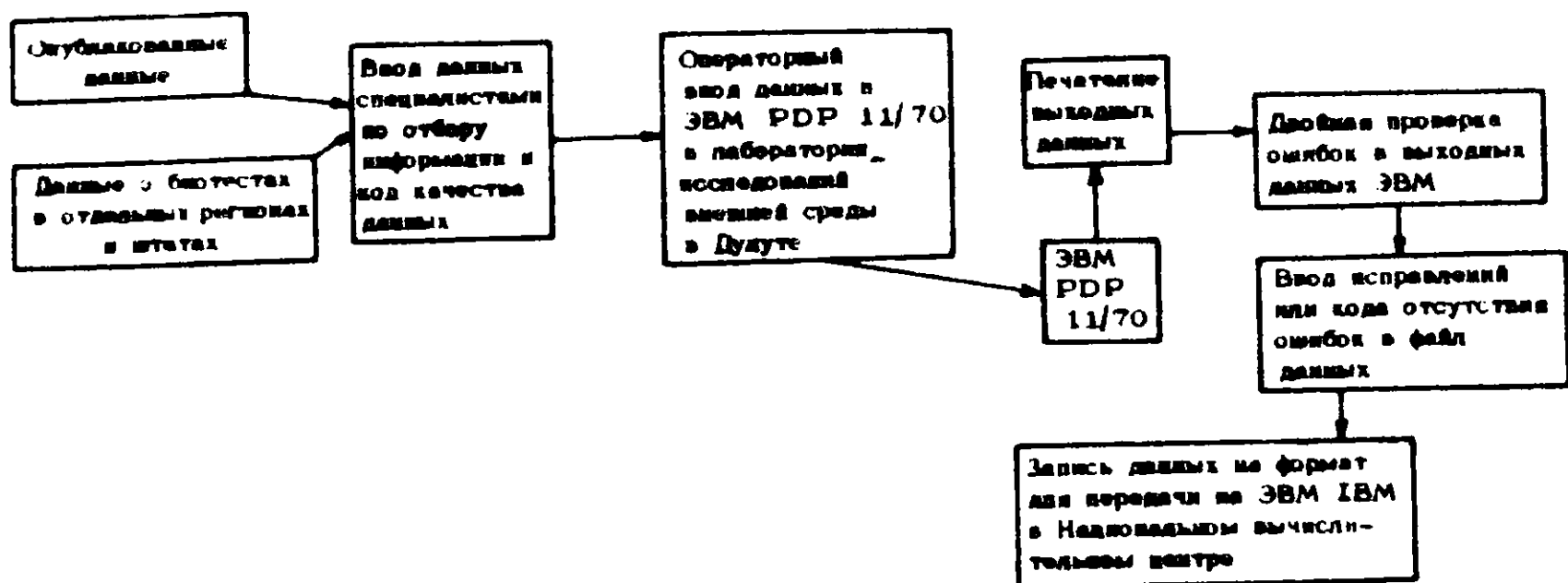


Схема 1. Структура ИСТС в лаборатории исследований внешней среды в Дулуте.

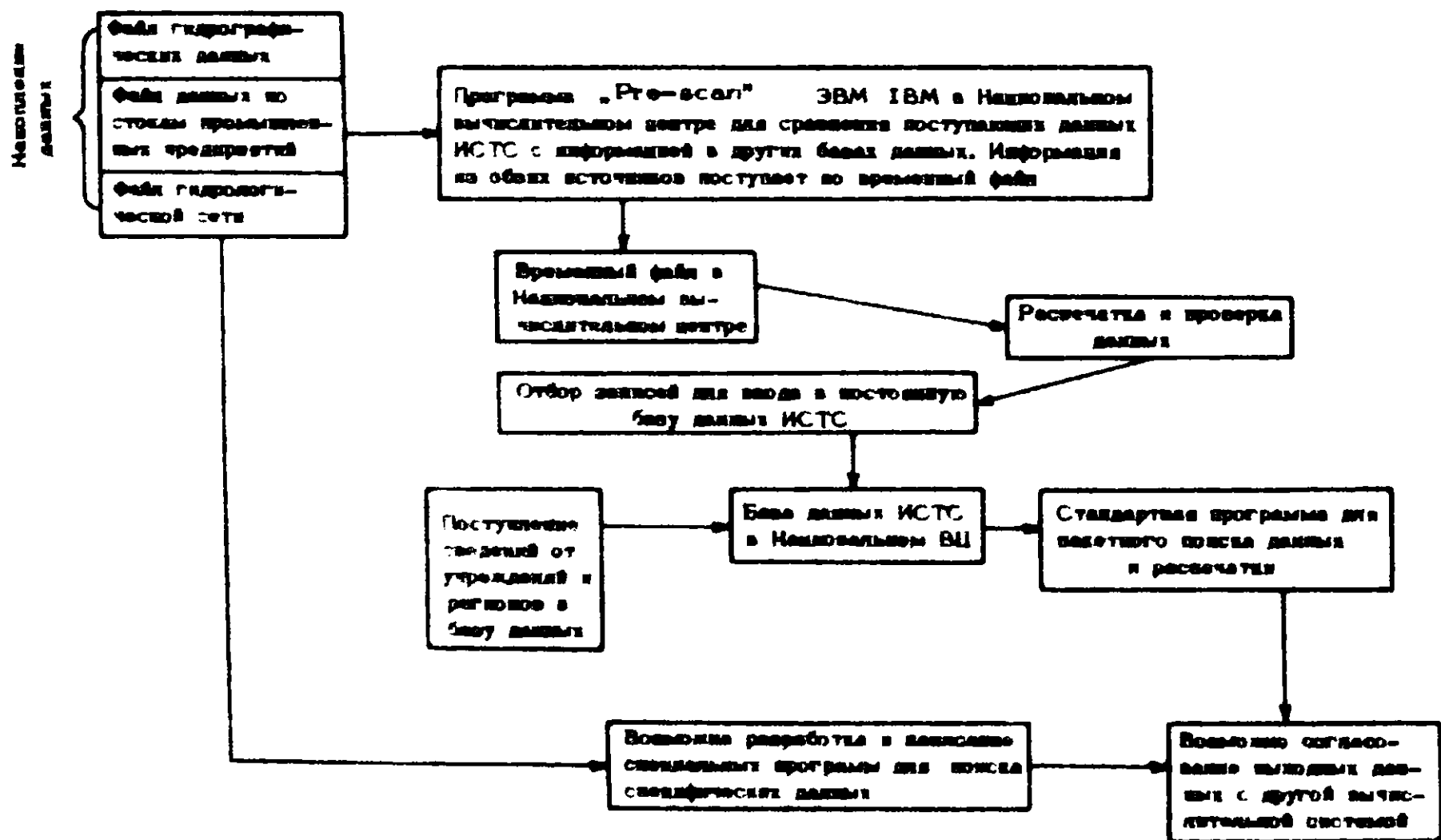


Схема 2. Структура ИСТС в Национальном вычислительном центре.

# Выборка данных, получаемых из ИСТС

Категория запрашиваемых данных	Выбор данных по требуемой категории	Выбор данных по смежным категориям	Выбор формы записи данных
Отрасль промышленности	Коды СКО	Коды СКО и штат Штат и коды СКО	Укороченный формат Расширенный формат Запись на диске файл
Географический район или загрязняемый водоем	Восьмизначный номер по каталогу Номер по каталогу и трехзначный номер сектора Код бассейна Штат	Номер по каталогу и номер сектора Номер сброса в НСБСЗВ	Укороченный формат Расширенный формат Запись на диске
Характер биотеста	Тип биотеста 1 Тип биотеста 2 Характер экспозиции Продолжительность теста	Номер сброса в НСБСЗВ Код СКО	Укороченный формат Расширенный формат Запись на диске файл
Вид гидробионта	Вид и стадия жизненного цикла	Номер сброса в НСБСЗВ Код СКО	Укороченный формат Расширенный формат Запись на диске файл
Обработка сточной воды	Номер сброса в НСБСЗВ Код СКО Сток Обработка	Номер сброса в НСБСЗВ Код СКО Фоновый сток Сток при сбросе	Укороченный формат Расширенный формат Запись на диске файл
Общий список данных	Номера ссылок	Не прилагается	формат с полным перечнем данных

Примечание. СКО - стандартная классификация отраслей;  
НСБСЗВ - Национальная система борьбы со сбросами загрязняющих веществ.

Удешкыт распечаткы вхыднык даннык ИСТС по катэгорыи "характер теста" (расширенный формат)

REFERENCE TEST DATE	SIC TEST	EXP. TYPE	BIO. TYP-1	BIO. CUT-	TEST DOSE	SPECIES	CONC.	CONC. RANGE	EFFECT				
									PH	TEMP	ALK	HARD	
ERLD07035000 / / / / / / / /	4952 1	P	A	C	84 84 112 112	23	1.1 3.6 1.1 3.6						
GAFD000009000 80/06/25  80/06/25	4952 1 2	S S	A A	C C	1 1	1 8	36 47	.7	LC50 6.4 LC50 6.4	13.7	106.7	125	100 100
MIED000011000 74/11/18 OHED000017000 75/05/30	4952 1 4952 1	F	A A	C C	4 4	1 1	1.7 45		LC50 7	22			260
75/08/21 75/11/21 / /	2 3 4	S S	A A A	C C C	4 2	1 1 8	100 100 100			21		315	262 262
OHED000018000 76/03/03	4952 1		A	C	4	1	100		7 7	21 21		315	

OHED000054000	4952	S	A	C	4	1	13	7.6	21	
73/11/12	1							LC50		
73/11/12	2	S	A	C	2	7	26	7.5	21	242
OHED000056000	4952							LC50		
73/10/18	1	S	A	C	4	1	100	7.5	21	242
73/10/18	2	S	A	C	2	1	85	7.2	21	82
OHED000057000	4952							LC50		
73/10/23	1	S	A	C	4	1	100	7.2	21	82
73/11/01	2	S	A	C	2	8	83	7.2	21	238
OHED000058000	4952							LC50		
73/10/24	1	S	A	C	4	1	100	7.2	21	238
73/11/01	2	S	A	C	2	8	100	7.3	21	200
OHED000059000	4952							7.3	21	200
73/10/30	1	S	A	C	4	1	42	LC50		
								7.6	21	384
73/10/30	2	S	A	C	2	7	32	LC50		
								7.6	21	384

Для извлечения накопленной информации разработаны специальные машинные программы. Стандартные программы поиска позволяют получить из системы данные, отобранные по отраслям промышленности, географическим районам или загрязняемым водоемам, характеру тестов, видам тест-объектов и способам обработки стоков. Можно также получить общий список сведений по отдельному вопросу объемом до восьми ссылок. Выборки данных, которые можно получить из системы, приведены в таблице. Распечатка, полученная по стандартной программе поиска данных, воспроизведена на схеме 3. Пользователь может также разрабатывать и применять специальные программы поиска для своих собственных нужд. Эти программы детально описываются в руководстве по составлению программ и в справочнике для пользователей [2, 3]. В настоящее время разрабатываются программы анализа данных по токсичности стоков, позволяющие сравнивать тесты, проведенные на разных организмах, с разными стоками и с разными конечными показателями.

## Б л а г о д а р н о с т ь

Всем участникам разработки ИСТС выражаем глубокую благодарность.

## Л и т е р а т у р а

1. A l g a l assay procedure bottle test // Nat. Eutrophication Res. 1971.
2. G u e l d n e r D. R., P i l l i A., C r a n e J. L., S i v e r t s o n D. J. CETIS: Complex Effluents Toxicity Information System. CETIS retrieval system user's manual. Duluth, 1984. (In press).
3. G u e l d n e r D. R., S i v e r t s o n D. J., P i l l i A. CETIS: Complex Effluents Toxicity Information System. Programmer's manual. Duluth, 1984. (Unpublished report).
4. P e l t i e r W. Methods for measuring the acute toxicity of effluents to aquatic organisms. Cincinnati, 1978. (EPA - 600/4-78-012).
5. P e l t i e r W., W e b e r C. I. Methods for measuring the acute toxicity of effluents to aquatic organisms. Cincinnati, 1984. (In press.).
6. S t a n d a r d methods for the examination of water and wastewater. New York, 1961.

7. S t a n d a r d practice for conducting acute toxicity tests with fishes, macroinvertebrates, and amphibians // Ann. Book of ASTM Standards. 1980.
8. W e b e r C. I., P e l t i e r W. Effluent toxicity screening test using daphnia and mysid shrimp. Cincinnati, 1981. (Unpublished report.).

Лаборатория исследований  
внешней среды АОС,  
Дулут, Мичиган, США

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОГРАММ РАЗВИТИЯ ВОДООХРАНЫ  
В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ВОД  
С УЧЕТОМ ТОЧЕЧНЫХ И НЕТОЧЕЧНЫХ  
ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

Для управления качеством вод важно прогнозирование и планирование комплекса водоохраных мероприятий. В задачах оперативного управления такие параметры, как мощности производственных и водоохраных комплексов, а также параметры водных объектов, считаются относительно стабильными. Задачи долгосрочного, перспективного и текущего планирования включают эти параметры в качестве главных управляемых переменных. Таким образом, задачи долгосрочного, перспективного и текущего планирования в совокупности определяют общую задачу управления развитием водоохраных мероприятий.

Из-за сложности управления развитием водоохраных мероприятий необходима разработка математических моделей оптимизации развития производственных и водоохраных комплексов и широкого применения ЭВМ.

Анализ обзорной литературы [1] и других источников показывает, что постановка задачи оптимального развития водоохраны базировалась на оптимизации параметров очистных сооружений, как основного водоохранного мероприятия. В ряде случаев в эту задачу включали оптимизацию водного режима (попусков). Как правило, модели носили статический (одношаговый) характер и не включали блоки оптимизации технологии производства, которая является главным фактором, влияющим на количество и состав стводимых вод до очистки.

Актуальность проблемы взаимосвязанного развития технологии производства, технологии очистки и использования стводимых вод неоднократно обсуждалась в литературе. Ряд балансовых и оптимизационных моделей высокого уровня агрегации, определяющих взаимосвязь развития производства и охраны окружающей среды, предложен в книге «Охрана окружающей среды: модели социально-экономического прогноза» [4]. Вместе с тем актуальной остается проблема разработки математических моделей и методов оптимизации взаимосвязанного развития технологии производства, обработки и утилизации стводимых вод и технологии водопользования на уровне отдельного предприятия, либо совокупности предприятий, объединенных межотраслевыми водохозяйственными системами. Именно на этом уровне для предприятий устанавливаются ключевые параметры: пре-



дельно допустимые сбросы примесей в воду, планы развития производства и водоохраных мероприятий, соответствующие проектам решения строительства сооружений. Исходя из вышесказанного, модели оптимизации комплекса водоохраных мероприятий рассматриваются нами как совокупность моделей оптимизации производства и его развития (блок «Производство»), моделей оптимизации обработки и утилизации отводимых вод (блок «Обработка и утилизация») и моделей внутриводоемных процессов (блок «Водный объект»).

Динамический и многоэтапный характер развития производства и водоохраны, характер планирования такого развития (по пятилеткам) определяют необходимость разработки многошаговых динамических моделей оптимизации программ взаимосвязанного развития производственных и водоохраных комплексов. Характерной особенностью таких моделей является наличие промежуточных и конечных целей развития и выработка критериев оптимальности для эффективного поэтапного достижения таких целей.

Учитывая перечисленные выше особенности оптимизации комплекса водоохраных мероприятий, мы разработали систему моделей оптимизации взаимосвязанного развития производства и охраны вод. В основе этой системы лежит способ построения динамических моделей развивающихся систем [7].

Такие модели ориентированы на использование при разработках текущих и перспективных планов и прогнозов. При таких разработках существенное значение имеет выбор способа учета неточечных источников загрязнения - поверхностного стока городов и сельскохозяйственных угодий. Это также должно найти отражение в моделях по оптимизации программ развития водоохраны. При этом возникает проблема учета случайного характера процессов выноса поверхностного стока.

## **М о д е л и о п т и м и з а ц и и п р о г р а м м ы р а з в и т и я в о д о о х р а н ы**

Рассмотрим модели по оптимизации развивающихся систем технологических комплексов. Под технологическим комплексом будем подразумевать взаимосвязанную совокупность агрегатов (элементов комплекса), осуществляющих материальное, энергетическое и информационное преобразование с целью получения заданного конечного результата производства.

Развивающуюся систему будем считать заданной, если определено следующее:

1) Индексное конечное множество моментов времени или шагов  $T = \{t\}$ , ограниченное интервалом развития  $[0, T]$ ; совокупность множеств, элементами которых являются следующие фазовые неотрицательные переменные (векторы):  $y(t)$  - конечные результаты развития,  $y(t=0) = y(0)$  - начальное состояние  $y(t)$ ;  $v(t)$  - текущее управление;  $z(t)$  - состояние системы, определяющее предельные производственные мощности и их начальное состояние ( $z(t=0) = z(0)$ );  $u(t)$  - управление развитием системы, т.е. управление развитием производственных мощностей;  $\beta_t$  - внешние ресурсы;  $\omega_t$  - задание извне цели развития.

2) Модель объекта управления, определяющая его «физические» свойства, как совокупность уравнений вида

$$S(y, v, z, u, \beta, t) = 0. \quad (1)$$

Критерий оптимальности развития

$$f(y, v, z, u, \beta, t) \rightarrow \text{extr}. \quad (2)$$

Совокупность ограничений на фазовые переменные

$$u(t) \in U; \quad v(t) \in V; \quad z(t) \in Z, \quad (3)$$

ресурсы

$$\beta_t \in \mathcal{B}, \quad (4)$$

цели развития

$$g(t) \in \Omega. \quad (5)$$

В этих обозначениях под программой развития будем понимать совокупность векторов фазовых переменных

$$x(t) = (y(t), v(t), z(t), u(t)).$$

Существо задачи оптимизации программы развития заключается в выборе совокупности  $\dot{x}(t)$  на  $t \in T$  при которой объект переводится из начального состояния  $z(0)$  в состояния  $z(1) \dots z(t) \dots z(T)$  за счет управления развитием  $u(1) \dots u(t) \dots u(T)$  так, чтобы за счет текущих управлений  $v(1) \dots v(t) \dots v(T)$  достигались величины конечных результатов функционирования  $y(1) \dots y(t) \dots y(T)$ , удовлетворяющие заданным извне целям развития (5), при условиях достижения экстремума заданного критерия оптимальности развития (2). Существенным для выбора оптимальной программы является также и совокупность ограничений (1, 3, 4), определяющих взаимосвязь между фазовыми пере-

менными и ограничения на каждую из них (3), а также ограничения на ресурсы (4), выделяемые на развитие (капиталовложения и т.д.)  $\beta_1 \dots \beta_t \dots \beta_T$ , которые считаются заданными.

Исходя из общей модели оптимизации развития (1-5) и моделей программно-целевого планирования, сформулируем типовую задачу оптимизации программы развития технологии комплекса в следующем, достаточно простом виде:

$$\left\{ f(v, u) = \sum_t (v(t) + \sum_t f_u(u(t))) \right\} \min, \quad (6)$$

$$B v(t) = y(t), \quad (7)$$

$$D v(t) \leq z(t), \quad (8)$$

$$z(t) = z(t-1) + u(t), \quad (9)$$

$$y(t) \in \Omega; v(t) \in V; u(t) \in U; z(t=0) = z(0), \quad (10)$$

где  $f_v, f_u$  - эксплуатационные и капитальные затраты с учетом приведения;  $B$  - матрица прямых затрат;  $D$  - матрица затрат производственной мощности;  $y$  - вектор конечного выпуска;  $v$  - вектор полного выпуска (текущее управление производством);  $z$  - вектор производственных мощностей;  $u$  - вектор управления развитием производственных мощностей;  $\Omega$  - множество заданных конечных целей;  $V, U$  - множества, определяющие ограничения на  $v(t)$ ,  $u(t)$ ,  $t \in T$ ;  $z(0)$  - начальное состояние производственных мощностей с учетом их выбытия.

Решение задачи (6-10) определяет оптимальную программу текущего управления  $\dot{v}(t)$  и развития  $\dot{u}(t)$  технологического комплекса с учетом его начального состояния  $z(0)$  и необходимости достижения промежуточных и конечных целей  $\omega t$  на интервале времени  $[1, T]$ .

Перейдем к построению модели оптимизации развития комплекса водоохранных мероприятий для бассейна (региона). Будем исходить из следующих предпосылок:

I. Модель определяет комплекс мероприятий, направленных на совершенствование и развитие технологии производства, технологии обработки и утилизации отводимых вод с учетом развития межатраслевых водохозяйственных систем, технологии водопользования, связанной с увеличением ассимилирующей способности водного объекта

(за счет попусков из водохранилищ, переброски стока и т.п.). В соответствии с этим в модели выделяются три блока: „Производства“, „Обработка и утилизация“ и „Водный объект“.

2. Задания по выпуску конечной продукции и размещению производства считаются заданными по интервалам планирования, так как их расчет производится на более высоком уровне иерархии народно-хозяйственного планирования.

3. Заданными полагаются нормы качества вод в привязке к заданным контрольным створам, что определяется видом водопользования на участке реки.

4. Элементарной подсистемой модели является предприятие=водопользователь, характеризуемое следующими элементами: сбросом сточных вод, агрегатом с заданной технологией производства или обработкой отводимых вод.

5. Общая задача оптимизации развития разбивается на две:  
а) оптимизацию развития комплекса водоохраных мероприятий для всего периода планирования  $[0, T]$ , в котором содержится более одного пятилетнего интервала по критерию минимума приведенных затрат при отсутствии ограничений на внешние ресурсы; б) оптимизацию развития комплекса водоохраных мероприятий для первого и последующих пятилетних интервалов при наличии ограничений на суммарные капитальные затраты по критерию минимума  $\Delta$  между заданными значениями предельно допустимых сбросов (ПДС) нормируемых веществ (по каждому предприятию) и величиной достигаемых сбросов веществ; значения ПДС определяются из решения первой задачи.

Решение такой пары задач осуществляется каждое пятилетие с поправкой так, что в каждом пятилетнем интервале осуществляется пересчет ПДС.

Рассмотрим задачу оптимизации развития комплекса водоохраных мероприятий на периоде  $[0, T]$  для совокупности  $k \in K$  предприятий, которая включает следующие компоненты.

Критерий оптимальности - суммарные приведенные затраты

$$\left\{ \sum_k \left( f_k^{(1)}(u_k^{(1)}, v_k^{(1)}) + f_k^{(2)}(u_k^{(2)}, v_k^{(2)}) \right) + \sum_{l \in K^{(3)}} f_l^{(3)}(u_l^{(3)}, v_l^{(3)}) \right\} \rightarrow \min_{u, v} \quad (11)$$

1. Блок „Производство“, k-ое предприятие.  $k \in K$ .

$$B_k^{(1)} v_k^{(1)} = \omega_k^{(1)}(T), \quad (12)$$

$$D_k^{(1)} v_k^{(1)} - u_k^{(1)} \leq z_k^{(1)}(0, T), \quad (13)$$

$$u_k^{(1)} \in U_k^{(1)}, \quad (14)$$

где  $B^{(1)}$  - технологическая матрица баланса производства продукции;  $D^{(1)}$  - матрица коэффициентов удельных затрат производственной мощности агрегатов;  $v^{(1)} = (v_i^{(1)} \theta_i)$  - полный выпуск  $i$ -го вида продукции на  $\theta_i$ -ом агрегате или по  $\theta_i$ -ой технологии;  $u^{(1)} = (u^{(1)} \theta_i)$  - вектор приращения производственной мощности  $\theta_i$ -го агрегата;  $z_k^{(1)}(0, T) = (z_{\theta_i}^{(1)})$  - вектор начального состояния производственной мощности  $\theta_i$ -го агрегата с учетом выбытия мощностей,  $U_k^{(1)}$  - множество, определяющее специфические ограничения на управление  $u_k^{(1)}$ .

## II. Блок „Обработка и утилизация“, $k$ -ое предприятие. $k \in K$ .

Уравнения баланса потребления свежей, оборотной и повторно используемой воды, баланс водоотведения

$$M_k v_k^{(1)} - \mathcal{E}_k^I v_k^{(2)} - \mathcal{E}_k^{II} p_k = 0, \quad (p_k \leq \bar{p}_k); \quad (15)$$

$$G_k^{(1,2)} v_k^{(1)} - \mathcal{E}_k^{III} v_k^{(2)} + \mathcal{E}_k^{IV} m_k = 0, \quad (16)$$

где  $M_k$  - матрица норм водопотребления по категориям (свежая вода, техническая),  $G_k^{(1,2)}$  - матрица норм водоотведения (по категориям сточных вод);  $\mathcal{E}_k^I, \mathcal{E}_k^{II}, \mathcal{E}_k^{III}, \mathcal{E}_k^{IV}$  - ноль-единичные структурные матрицы;  $v_k^{(2)}$  - вектор величин расходов отводимых вод, обрабатываемых по различным технологическим маршрутам  $s \in S_k$ . Множество  $S_k$  разбито на следующие непересекающиеся подмножества:  $S_1^k$  - обработка и сброс в водный объект;  $S_2^k$  - оборотное и повторное использование для собственных нужд;  $S_3^k$  - обработка и передача на другие предприятия,  $p_k(p_1^k, p_2^k)$  - расход потребляемой свежей воды в том числе  $p_1^k$  - из поверхностных источников и  $p_2^k$  - из подземных источников;  $\bar{p}_k$  - лимит на водопотребление;  $m_k$  - расход воды, поступающей от других предприятий.

$$m_k = \sum_{\gamma \neq k} \sum_{s \in S_\gamma} v_{\gamma, s}^{(2)}, \quad \gamma \in K_n, \quad (17)$$

где  $K_n$  - множество предприятий, расположенных в одном промышлен-

ном районе или городе, где возможна организация межатраслевой водохозяйственной системы.

Система неравенств, учитывающих развитие производственных мощностей блока „Обработка и утилизация“,

$$D_k^{(2)} v_k^{(2)} - u_k^{(2)} \leq z_k^{(2)}(0, T), \quad (18)$$

$$u_k^{(2)} \in U_k^{(2)}, \quad (19)$$

где  $D$  - матрица коэффициентов удельных затрат производственной мощности агрегатов;  $u_k^{(2)} = (u_{\theta_2}^{(2)})$  - вектор приращения производственной мощности;  $z_k^{(2)}(0, T) = (z_{\theta_2}^{(2)})$  - вектор начального состояния производственной мощности  $\theta_2$ -го агрегата с учетом выбытия мощностей.

### III. Блок „Водный объект“.

Система рекуррентных уравнений переноса и трансформации примесей

$$y_{k+1} = A_{k+1,k}^y y_k + A_{k+1,k}^v [G_k^{(2)} v_k^{(2)} + b_k], \quad k \in K^\Sigma \supset K, \quad (20)$$

где  $k+1, k$  - номера расчетных створов на водотоке;  $A^y, A^v$  - матрицы коэффициентов, учитывающих разбавление, самоочищение и трансформацию примесей, зависящие также от приращения расходов на участке  $(k+1, k)$ ;  $y_{k+1}$  - вектор концентраций нормируемых примесей в водном объекте;  $G_k^{(2)}$  - матрица концентраций примесей в сточных водах после обработки;  $b_k$  - вектор неуправляемых сбросов примесей;

$$A_{k+1,k}^y = \mathcal{A}_{k+1}^y(y_{0,k+1}); \quad A_{k+1,k}^v = \mathcal{A}_{k+1}^v(y_{0,k+1}).$$

Система ограничений на состав примесей в воде в контрольных створах

$$Z y_k^* \leq \omega_k^{(3)*}; \quad k^* \in K^* \subset K^\Sigma, \quad (21)$$

где  $Z$  - целевая матрица;  $\omega_k^{(3)*}$  - вектор норм качества вод.

Система рекуррентных уравнений водобаланса

$$y_{0,k+1} = y_{0,k} + \bar{g}_k \bar{v}_k^{(2)} - p_k^* + \lambda_k + \delta y_{0,k} \leq \bar{y}_{0,k+1}, \quad (22)$$

где  $y_{0,k+1}, y_{0,k}$  - расчетный расход воды в створах  $k+1, k$ ;  $\lambda_k$  - проточность на участке  $(k+1, k)$  с учетом водохозяйственного баланса;  $\delta y_{0,k}$  - приращение расходов за счет пусков из во-

дохранения, переброски стока и т.п.;  $\bar{y}_{0,k+1}$  - минимальный природоохранный расход;  $G_k^{\Sigma}$  - ноль-единичная структурная матрица;  $P_k^{\Sigma}$  - система уравнений, определяющих возможность увеличения разбавляющей способности водного объекта

$$\sum_{l \in K^{(3)}} \alpha_{k,l}^{(3)} v_l^{(3)} = \delta y_{0,k}, \quad k \in K^{\Sigma}, \quad (23)$$

$$d_l^{(3)} v_l^{(3)} - u_l^{(3)} \leq z_l^{(3)}(0, T), \quad l \in K^{(3)}; \quad (24)$$

$$v_l^{(3)} \in V^{(3)}, \quad u_l^{(3)} \in U_l^{(3)} \quad l \in K^{(3)}, \quad (25)$$

где  $v_l^{(3)}$  - дополнительный расход из  $l$ -ой водохозяйственной системы (водохранилища, канала) в  $l$ -ом створе;  $\alpha_{k,l}^{(3)}$  - коэффициент влияния ( $0 \leq \alpha^{(3)} \leq 1$ );  $u_l^{(3)}$  - приращение показателей производственной мощности  $l$ -ой водохозяйственной системы;  $d_l^{(3)}$  - коэффициент удельных затрат производственной мощности  $l$ -ой системы;  $V^{(3)}, U^{(3)}$  - множества, определяющие специфические ограничения.

В результате решения задачи (11-25) вычисляются оптимальные величины  $\bar{v}^0(T), \bar{u}^0(T)$ , определяющие все необходимые водохозяйственные характеристики:

ввод мощностей в блоки "Производство", "Обработка и утилизация" и "Водный объект";

объемы (расходы) свежей, оборотной, повторно используемой воды, объемы сбрасываемых вод по видам обработки (очистки);

капитальные и эксплуатационные затраты на реализацию комплекса мероприятий;

предельно допустимые сбросы загрязняющих веществ в водные объекты по предприятиям

$$\bar{\omega}_{\xi k}^{(2)} = \sum_s g_{k\xi s}^{(2)} \bar{v}_{ks}^{(2)}, \quad s \in S_k^{\Sigma}, \quad \xi \in \Xi, \quad (26)$$

где  $\xi$  - вид нормируемого вещества;  $g_{\xi s}^{(2)}$  - концентрация вещества в сточных водах после обработки по  $s$ -ому маршруту (элемент матрицы  $G^{(2)}$ ).

Расчет величин  $\bar{\omega}_{\xi k}^{(2)}$  является, пожалуй, одним из главных результатов, позволяющих на следующем шаге решить совокупность локальных задач для первого пятилетнего интервала планирования с целью определения первоочередных водоохранных мероприятий. Для описания постановки таких задач рассмотрим иерархически организованную систему, элементами которой являются: а) ограничения на

суммарные капитальные затраты в бассейне (регионе) и глобальный критерий оптимальности; б) совокупность локальных систем для отдельных предприятий, либо совокупности нескольких предприятий (промузлов, городов) -  $n \in N$ .

Для формирования задачи оптимизации используем введенные ранее определения и обозначения.

Глобальный критерий оптимальности - минимум суммы квадратов невязок, определяющих рассогласование между заданными значениями и ПДС -  $\dot{\omega}_k^{(2)}$ , и реально существующими значениями в сбросах нормируемых примесей.

$$\left\{ \Phi(\rho) = \sum_{n \in N} \varphi_n(\rho_n) = \sum_{n \in N} \sum_{k \in K} \rho_k' R_k \rho_k \right\} \rightarrow \min_{\rho}, \quad (27)$$

где  $\rho_k$  - вектор невязок,  $R$  - положительно определенная матрица (в частности  $R = E$ ).

Глобальные ограничения на суммарные капитальные затраты для бассейна (региона)

$$\sum_{n \in N} \mu_n(1) \leq \beta(1), \quad (28)$$

где  $\mu_n$  - скалярный координирующий параметр.

Ограничения на суммарные капитальные затраты, выделенные на развитие производства и водоохранных мероприятий  $n$ -ой подсистемы

$$\sum_{k \in K_n} (f_{uk}^{(1)}(u_k^{(1)}(1)) + f_{uk}^{(2)}(u_k^{(2)}(1))) \leq \mu_n(1). \quad (29)$$

Блок "Производство"  $k$ -ой подсистемы,  $k \in K$

$$B_k^{(1)} v_k^{(1)}(1) = \omega_k^{(1)}(1), \quad (30)$$

$$D_k^{(1)} v_k^{(1)}(1) - u_k^{(1)}(1) \leq z_k^{(1)}(0, 1), \quad (31)$$

$$u_k^{(1)} \in U_k^{(1)}(1), \quad (32)$$

где  $U_k^{(1)}(1)$  - множество управлений развитием, элементы которого определены из решения предыдущей задачи на период  $[0, T]$ .

Блок "Обработка и утилизация"

$$M_k v_k^{(1)}(1) - \mathcal{E}_k^T v_k^{(2)} - \mathcal{E}^T p_k = 0 \quad (p_k \leq P_k), \quad (33)$$

$$\mathcal{G}_k^{(1,2)} v_k^{(1)}(1) - \mathcal{E}_k^E v_{k(1)}^{(2)} + \mathcal{E}^E m_k = 0, \quad (34)$$



$$\tilde{G}_k^{(2)} u_k^{(2)}(1) - p_k(1) \leq e_1, \quad (35)$$

$$D_k^{(2)} u_k^{(2)}(1) - u_k^{(2)}(1) \leq z_k^{(2)}(0.1), \quad (36)$$

$$u_k^{(2)} \in U_k^{(2)}(1), \quad (37)$$

где  $\tilde{G}_k$  - матрица, элементы которой определяются путем деления концентраций примесей (элементов матрицы  $G_k^{(2)}$ ) на величину ПДС -  $\tilde{\omega}_{\xi k}^{(2)}$ ;  $U_k^{(2)}(1)$  - множество управлений развитием, элементы которого определены из решения предыдущей задачи на период  $[0, T]$ ;  $e_1$  - единичный вектор.

Как видно из формул (27-37), при рассмотрении исключается модель водного объекта, так как ограничения на сброс веществ со сточными водами определяются величинами ПДС.

Рассмотренная задача (27-37) содержит  $n \in N$  локальных подсистем, каждая из которых соответствует промышленному узлу, городу, агломерации населенных пунктов и промышленных предприятий, предприятий сельского хозяйства, где потенциально возможно создание межотраслевых водохозяйственных систем, в том числе общих очистных сооружений, локальных и межотраслевых оборотных циклов. Именно такая структура систем обработки и утилизации характерна для всех промышленно развитых районов, в связи с чем задачи планирования должны касаться реально возникающих проблем межотраслевой кооперации. Естественно, что каждая из подсистем в частном случае может содержать только одно предприятие.

Рассмотренные выше задачи определены в непрерывных (нецелочисленных переменных), что позволяет получить «абсолютно лучший» результат по сравнению с целочисленной постановкой. Решение задачи (27-37) в целочисленной постановке, если возникает такая необходимость, может осуществляться разными способами.

Один способ связан с введением целочисленных переменных, когда переменные  $u_\theta$  заменяются выражением  $u_\theta = \sum_{j \in J} \delta_{\theta j} \bar{u}_{\theta j}$ ;  $\delta_{\theta j} = 0 \wedge 1$ , где  $\delta_{\theta j}$  - оптимизируемая переменная;  $\bar{u}_{\theta j}$  - заданный числовой ряд унифицированных величин производственных мощностей.

Другой способ, более простой в вычислительном отношении, связан с отысканием ближайшего целочисленного решения  $\bar{u}_{\theta j} \geq u_\theta$ .

В целом выбор метода решения задач зависит от вида функционала и зависимостей, входящих в систему ограничений. В случае ряда упрощений задачи могут быть сведены к задачам математичес-

кого линейного и выпуклого программирования с использованием стандартных пакетов прикладных программ линейного программирования в АСУ. Решение задачи (27-37) осуществляется на двух уровнях с использованием параметрической безитеративной процедуры [7].

Следует отметить, что наряду с использованием систем (11-26, 27-37) в оптимизационном режиме такие системы могут быть успешно использованы в режиме прямого счета для прогноза на период  $[0, T]$ , либо на любые интервалы  $[t, t-1]$ . Вместе с получением практического результата, например прогноза качества вод, такой режим позволяет определить некоторое начальное приближение для задач оптимизации.

### У ч е т н е т о ч е ч н ы х и с т о ч н и к о в з а г р я з н е н и я в д е т е р м и н и р о в а н н о й и в е р о я т н о с т н о й п о с т а н о в к е з а д а ч

Если принять во внимание специфический характер неточечных источников загрязнения поверхностного стока в городах и с сельскохозяйственных угодий, их учет при оптимизации водоохранных мероприятий может осуществляться двумя способами: а) вынос примесей принимается неуправляемой (неоптимизируемой) составляющей в общей модели, зависящей только от характеристик площади водосбора и осадков, как составляющих гидрологических расчетов; б) вынос примесей зависит также и от совокупности водоохранных мероприятий по обезвреживанию поверхностного стока, характеризуемых оптимизируемыми переменными. Эти переменные аналогичны рассмотренным выше и включаются в блоки «Производство» (например, изменение технологии земледелия) и «Обработка и утилизация» (например, очистка поверхностного стока в городах).

Как в первом, так и во втором случае могут иметь место детерминированная и вероятностная постановки задач. При детерминированной постановке задачи система моделей, описанная выше, остается неизменной по структуре, добавляются лишь новые составляющие (оптимизируемые и неоптимизируемые) в блоке «Водный объект» (20-22). Проблемным является расчет неоптимизируемой величины выноса примесей с поверхностным стоком. Наряду с другими способами расчет этой величины может быть осуществлен путем вычленения поверхностной составляющей стока с участка реки за месяц из совокупности поверхностного и подземного стоков при заданных расчетных условиях. Далее, исходя из характеристики площади водосбора,

определяются средняя концентрация примесей в поверхностном стоке и усредненный по месяцу вынос примесей в водный объект. Достоинство такого подхода – увязка выноса примесей с поверхностным стоком с расчетными гидрологическими условиями, возможность учета совместного воздействия точечных и неточечных источников на качество вод при одних и тех же расчетных условиях, а также возможность построения детерминированной модели оптимизации уровня обезвреживания поверхностного стока. На основе такого подхода разработана детальная методика [ 5 ], примененная на практике.

В то же время физическая природа таких процессов, как вынос примесей с поверхностным стоком городов, расход воды в водотоке, носит характер случайных процессов со значительным отклонением от средних величин, что определяет актуальность вероятностных подходов. В этом случае для построения моделей оптимизации с учетом случайных процессов предлагается подход, при котором в качестве критерия оптимальности принимается критерий оптимума (минимума или максимума) математического ожидания функции потерь, учитывающий вероятностные характеристики случайного процесса.

Рассмотрим подробнее метод построения моделей оптимизации с учетом вероятностного фактора. Для этого введем в рассмотрение вектор совокупности оптимизируемых переменных  $w = (v, u)$ , вектор совокупности показателей качества воды  $y (y_k) \in K^* \in K^*$  контрольных створах, а также вектор совокупности расчетных параметров –  $\alpha \in Q$ , определяющий вынос примесей с поверхностным стоком. Этот же вектор может включать и другие расчетные параметры: расчетные расходы реки, коэффициенты самоочищения и т.п.

В этих обозначениях одношаговая задача оптимизации водоохраных мероприятий при заданных расчетных параметрах имеет вид

$$\min_{w \in W} \tilde{f}(w, \alpha), \quad (38)$$

$$W = \{ w : s(w, \alpha) = y, y \in \Omega, \alpha \in Q^* \}, \quad (39)$$

где  $\tilde{f}$  – функция, определяющая затраты на водоохраные мероприятия;  $\Omega$  – множество допустимых концентраций примесей (ПДК), например,  $\Omega = \{ y_k : y_k \leq ПДК_k \}$ .

Пусть выполнен расчет оптимальных величин  $\hat{w}$  при заданных расчетных величинах параметров  $\alpha$ . Фактически значения  $\alpha$  имеют случайный характер, так что их величины могут принимать случайные значения  $\zeta$ , для которых может быть определена функция плотности вероятностей –  $\varphi(\zeta)$ . Достаточно очевидно, что, если расчетные и фактические значения параметров не совпадают, т.е.

$\alpha \neq \zeta$ , то и фактическая величина затрат -  $\tilde{f}(\bar{\omega}, \zeta)$  - не совпадает с «расчетно-оптимальной» -  $\tilde{f}(\bar{\omega}, \alpha)$ . Это и приводит к некоторым потерям при реализации расчетно-оптимальных водохранных мероприятий, определяемых функцией потерь  $F(\alpha, \zeta)$ .

Построение функции потерь  $\tilde{F}(\alpha, \zeta)$  в явном виде может вытекать из следующих соображений. Пусть величина  $\zeta$  такова, что  $\gamma(\alpha) < \gamma(\zeta) > \text{ПДК}$ , тогда имеет место нарушение норм качества вод и величина потерь может быть определена как величина ущерба, наносимого водопользователям при использовании загрязненной воды, в рыбном хозяйстве и других сферах народного хозяйства [4]. В то же время эти потери могут быть равны потерям, связанным с основным производством, либо затратам на реализацию компенсирующих мероприятий (попуски из водохранилищ, дополнительная очистка перед использованием вод, наконец, остановка производства).

Если величины  $\zeta$  таковы, что  $(\alpha) > (\zeta) < \text{ПДК}$ , то величины «расчетно-оптимальных» затрат на водохранные мероприятия -  $\tilde{f}(\bar{\omega}, \alpha)$  - превышают минимально необходимые для достижения нормативного качества вод -  $\tilde{f}(\bar{\omega}, \zeta)$ . В этом случае величина потерь -  $F(\alpha, \zeta)$  - равна разности между «расчетно-оптимальными» затратами и минимально необходимыми, т.е. равна величине «излишних» затрат.

Если  $\gamma(\alpha) = \gamma(\zeta)$ , что имеет место, например, при  $\bar{\omega} = \bar{\omega}^*$ , то потери равны нулю. Таким образом, функция потерь  $F(\alpha, \zeta)$  имеет минимум при  $\bar{\omega} = \bar{\omega}^*$  и две ветви  $F_1(\alpha, \zeta)$  и  $F_2(\alpha, \zeta)$ . В приведенной выше интерпретации задача оптимизации водохранных мероприятий с учетом случайных факторов сводится к известной проблеме оптимального планирования производства в условиях случайного характера производства и спроса [2, 6].

Общая постановка задачи может быть сведена к виду

$$\left\{ \tilde{F}(\alpha) = \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha} F_1(\alpha, \zeta) \varphi(\zeta) d\zeta + \int_{\alpha}^{\alpha_{\max}} F_2(\alpha, \zeta) \varphi(\zeta) d\zeta \right\} \rightarrow \min_{\alpha} \quad (40)$$

Содержательный смысл задачи сводится к отысканию такой величины расчетных параметров  $\alpha$ , при которых значения  $\bar{\omega}$  позволяют достигнуть минимальных суммарных потерь, задаваемых функционалом (40).

Отметим, что такое решение задачи не предусматривает в качестве обязательной ситуации такую, при которой допускается наруше-

ние норм качества вод, если в качестве потерь при построении функции потерь учитываются дополнительные затраты на компенсирующие мероприятия, стабилизирующие качество воды в «неблагоприятных» случаях, например, затраты на попуски из водохранилищ.

Главной проблемой при решении практических задач оптимизации водоохраных мероприятий с учетом случайных процессов является необходимость учета флуктуации многих параметров на водотоке. В то же время способы отыскания минимума функционала (40) весьма просты, если  $\alpha$  - скаляр,  $\zeta$  - одномерный случайный процесс. Сведение задачи (40) к одномерной может быть осуществлено стандартными методами [ 3 ] .

С учетом приведенных соотношений последовательность решения задачи состоит в следующем:

решается серия задач оптимизации водоохраных мероприятий по минимуму суммарных затрат, при ограничениях на качество вод, варьируемый параметр - величина расхода в водотоке в заданных пределах;

определяется функция потерь 2 видов: потери при недостаточном фактическом уровне водоохраных мероприятий для фактического расхода воды в водотоке и потери при реализации водоохраных мероприятий, эффективность которых превышает минимально необходимый уровень для фактического расхода воды в водотоке;

определяются математические ожидания суммарных потерь при заданных проектных (расчетных) уровнях расхода воды в водотоке, а также возможные вариации качества воды;

определяется оптимальный расчетный расход воды в водотоке для проектирования водоохраных мероприятий, исходя из минимизации математического ожидания суммарных потерь при заданных плотностях вероятностей случайных величин;

определяются окончательные решения задачи выбора водоохраных мероприятий при оптимальном расчетном расходе.

Расход воды в водотоке (реки) выбран в качестве единого расчетного параметра из следующих соображений. Во-первых, такой параметр - основной фактор формирования качества вод, являющийся к тому же случайной величиной. Методы построения вероятностных характеристик расхода и стока хорошо изучены. Во-вторых, поверхностный сток и расход реки связаны балансовыми зависимостями, так что могут быть построены характеристики одномерного случайного процесса, определяющего вынос примеси с поверхностным стоком, и вариации расхода реки. В связи с этим в качестве величины  $\alpha_{min}$  в формуле 40 может быть выбран некоторый минимальный расход, тогда  $\alpha$  - искомый расчетный расход.

## Некоторые практические результаты и выводы

Практические исследования рассмотренных выше моделей оптимизации и прогнозирования взаимоувязанного развития производственных и водоохраных комплексов требуют создания достаточно сложных систем программного обеспечения для ЭВМ, серии численных экспериментов, в том числе для реальных объектов. С этой целью во ВНИИВО разработан проблемно-ориентированный пакет переменных программ прогноза качества вод и оптимизации водохранных мероприятий и некоторые программные комплексы, образующие в целом систему оптимального комплексного водоохранного планирования и прогнозирования (ОКВОПЛАН).

Расчеты на ЭВМ с использованием приведенных выше моделей позволили получить следующие результаты.

Для ряда речных бассейнов определены величины ПДС, оптимальные по минимуму затрат на водоохранные мероприятия. В расчет включались блок «Обработка и утилизация», «Водный объект», учитывался поверхностный сток в детерминированном варианте. Варианты развития технологии производства задавались по результатам многовариантного прогноза (прямого счета).

Исследована эффективность создания межотраслевых водохозяйственных систем с оптимизацией технологии утилизации тепла подогретых вод тепловых электростанций (ТЭС) для нужд рыбного и сельского хозяйства. Выполненные расчеты показали, что на развитие производства и охраны вод в межотраслевом комплексе (ТЭС, теплица, оросительная система, рыбное хозяйство) существенно снижаются затраты. Снижение затрат составило приблизительно 100 % при 1 мВт прироста мощности ТЭС.

Исследована эффективность введения новых технологий бездоменного производства стали в черной металлургии и влияние их на показатели затрат в водоохранном комплексе.

Исследовано влияние вероятностного характера стока на выбор оптимальных водоохраных мероприятий, при этом выяснена необходимость устанавливать различный расчетный расход реки в зависимости от конкретной ситуации. Стандартный расчетный расход 95%-ной обеспеченности является, как правило, неоптимальным в смысле (40).

В целом проведенные исследования приводят к выводу, что увязанное развитие технологии производства и природоохранной технологии позволяет достичь целей производства и охраны природной среды с существенно меньшими затратами, нежели при изолированном развитии. Более того, оптимальное сочетание темпов развития в

блоке „Производство” и блоке „Обработка и утилизация” ведет к существенному улучшению показателей эффективности производства при одновременном решении проблемы охраны вод.

Сложность задачи расчета оптимальных программ увязанного развития производственных и водоохраных технологических комплексов определяет необходимость разработки специальных методов декомпозиции с целью построения эффективных вычислительных процедур на ЭВМ. Один из этих способов дан в приложении.

## Л и т е р а т у р а

1. В а в и л и н В. А. , Ц и т к и н М. Ю. Математическое моделирование и управление качеством водной среды // Вод. ресурсы. 1977. № 5.
2. В о л г и н Л. Н. Проблема оптимальностей в теоретической кибернетике. М., 1968.
3. К о р н Г., К о р н Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М., 1973.
4. О х р а н а окружающей среды: модели социально-экономического прогноза. М., 1982.
5. П а с ю г а Н. П. Гидрологическое обеспечение разработки комплекса водоохраных мероприятий // Регулирование качества природных вод. Харьков, 1985.
6. П е р в о з в а н с к и й А. А. Математические модели в управлении производством. М., 1975.
7. С у х о р у к о в Г. А. Планирование производства и развития в иерархических системах управления // Модели и методы анализа экономических целенаправленных систем. Новосибирск, 1977.

Всесоюзный НИИ по охране вод, СССР

## П Р И Л О Ж Е Н И Е

Современные методы теории иерархических систем позволяют свести решение сложности задачи оптимизации программы развития производственных и водоохраных комплексов к решению совокупности простых локальных задач, объединенных процедурой координации. В докладе приведена структура одного из таких методов, при котором вначале решается задача (11-25) на интервале  $[0, T]$ , после чего решается задача (27-37), имеющая иерархическую структуру для первого этапа  $t = 1$ . Ниже предложен метод иерархической оптимизации, позволяющий определить программу развития для всех  $t \in T$ .

Метод основан на агрегации во времени управлений развитием  $u(t)$  на интервалах  $T, T-1$  и т.д. и декомпозиции задач на этих интервалах с использованием агрегации переменных ( $v_{i0} = v$ ) и методов теории двойственности. Пусть исходная задача оптимизации программы развития имеет вид

$$\begin{aligned} \{ f(u, v) = \sum_t c'_u u(t) + c'_v v(T) \} &\rightarrow \min, \quad t = 1 \dots T, \\ Bv(t) = \omega_t, \quad Dv(t) - \sum_{\tau=1}^t u(\tau) &\leq z(0, t), \\ Q_\beta u(t) &\leq \beta_t. \end{aligned} \quad (41)$$

Агрегированные переменные ограничения имеют вид

$$\tilde{u}_T = \sum_{t \in T} u(t), \quad \tilde{u}_{T-1} = \sum_{t \in T-1} u(t), \dots, \quad \tilde{\beta}_T = \sum_{t \in T} \beta_t, \quad \tilde{\beta}_{T-1} = \sum_{t \in T-1} \beta_t.$$

Заменяем решение исходной задачи (41) пошаговым решением последовательности задач на шагах

$$\begin{aligned} \{ \tilde{f}_T(u, v) = c'_u u_T + c'_v v(T) \} &\rightarrow \min, \\ Bv(T) = \omega_T, \quad Dv(T) - \tilde{u}_T &\leq z(0, t), \quad Q_\beta u(T) \leq \tilde{\beta}_T, \end{aligned} \quad (42)$$

$$\{ \tilde{f}_{T-1}(u) = c'_u \tilde{u}_{T-1} \} \rightarrow \min, \quad (43)$$

$$\begin{aligned} Bv(T-1) = \omega_{T-1}, \quad Dv(T-1) - \tilde{u}_{T-1} &\leq z(0, T-1), \\ \tilde{u}_{T-1} + u(T) = \tilde{u}_T^*, \quad Q_\beta \tilde{u}_{T-1} &\leq \tilde{\beta}_{T-1}, \quad Q_\beta u_T \leq \beta_T, \end{aligned}$$

где  $\tilde{u}_T^*$  результат решения задачи на предыдущем шаге  $T$ . Дальнейшее решение осуществляется аналогично (43) до шага  $t = 1$ .

Показано, что, если решение (41) существует, пошаговая процедура имеет допустимые решения, то решения (42, 43) совпадают с решениями исходной задачи (41).



Перейдем к решению задачи вида (42) или (43) на каждом шаге. В скалярной форме (42) имеет вид

$$\left\{ f(v, u) = \sum_{i \in I} \sum_{\theta \in \theta_i} (c_{v i \theta} v_{i \theta} + c_{u \theta} u_{\theta}) \right\} \rightarrow \min, \quad (44)$$

$$\sum_{\theta \in \theta_i} v_{i \theta} - \sum_{j \neq i} \sum_{\theta \in \theta_j} b_{ij \theta} v_{j \theta} = \omega_i, \quad (45)$$

$$v_{i \theta} \in V_i(u_{\theta}), \quad u_{\theta} \in U_i. \quad (46)$$

Декомпозиция (44-46) приводит к локальным задачам вида

$$\left\{ f_i(v, u) = \sum_{\theta \in \theta_i} (c_{v i \theta} v_{i \theta} + c_{u \theta} u_{\theta}) \right\} \rightarrow \min, \quad (47)$$

$$\sum_{\theta \in \theta_i} v_{i \theta} = \mu_i (h-1), \quad (48)$$

$$\sum_{\theta \in \theta_i} b_{ji \theta} v_{i \theta} \leq r_{ji} (h-1), \quad (49)$$

$$v_{i \theta} \in V_i(u_{\theta}), \quad u_{\theta} \in U_i, \quad (50)$$

где  $\mu, r$  - координирующие параметры,  $h$  - номер итерации при формировании  $\mu, r$ .

Значения  $\mu, r$  вычисляются по формулам

$$\mu_i = \tilde{v}_i; \quad r_{ji} = \tilde{b}_{ji} \tilde{v}_i; \quad \tilde{v} = (\tilde{v}_i); \quad \tilde{v} = (I - \tilde{B})^{-1} \tilde{v}; \quad \tilde{B} = [\tilde{b}_{ij}],$$

где  $\tilde{v}_i$  - агрегированная переменная по  $\theta \in \theta_i$ ;  $\tilde{B}$  - агрегированная квадратная матрица по  $\theta \in \theta_i$ .

Значения агрегированных коэффициентов матрицы  $\tilde{B}$  вычисляются по формулам

$$\tilde{b}_{ji}(h) = \tilde{b}_{ji}(h-1) \hat{\rho}_i^h + b_{ji \theta} (1 - \hat{\rho}_i^h), \quad i = i^*, \quad \theta = \theta^*;$$

$$\tilde{b}_{ji}(h) = \tilde{b}_{ji}(h-1), \quad i \neq i^*,$$

где  $\hat{\rho}^h$  - длина шага на  $h$ -ой итерации определяется методом «золотого сечения»;  $\hat{\rho} \in [0, 1]$ ,  $i^*$  - номер «ведущей» подсистемы на  $h$ -итерации;  $\theta^*$  - номер «ведущего» столбца, который иденти-

фиксируется по формуле

$$\Delta_{i^*, \theta^*}^* = \min_{i \in I} \{ \Delta_{i \theta^*}^* \};$$

$$\Delta_{i \theta^*}^* = \min_{\theta \in \theta_i} \{ \tilde{v}_i^{(k-1)} \left( \sum_{j \neq i} [(\lambda_j^* - \gamma_{ji}^*)(b_{ji\theta} - \tilde{b}_{ji}^{(k-1)})] \right) \}, \quad (51)$$

где  $\lambda_j^*, \gamma_{ji}^*$  — двойственные оценки (48, 49).

В формуле (51) опущены некоторые детали логики выбора  $i^*, \theta^*$ . Так, практически показано, что итеративное решение (47–51) сводится к решению (44–46).

ПЕРСПЕКТИВЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ,  
ВЫЗВАННОГО СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ,  
В РАЙОНЕ ВЕЛИКИХ ОЗЕР

В в е д е н и е

Великие озера – «моря свежей воды» Северной Америки – давно являются объектом, на который направлены главные усилия по контролю над загрязнением в США. Президент Линдон Джонсон, призывая Конгресс принять федеральный закон 1965 г. о контроле за загрязнением воды, сказал, что оз.Эри во всех отношениях «мертво». Несколькими годами позднее Уильям Раклсхаус, первый глава Агентства охраны окружающей среды США (АООС), сообщил, что он однажды встретился с официальными лицами г.Кливленда (штат Огайо), которые уверили его, что проблемы загрязнения р.Кайахога, главного притока оз.Эри, решены. «Неделей позднее..., – сказал Раклсхаус, – река загорелась, причем сгорели два моста и понтон» [ 4 ]. Такие явления, как и наличие пляжей, где люди не могут найти себе места из-за отбросов, гниющих водорослей и мертвой рыбы, заставили граждан и их выборных представителей перейти к активным действиям.

Источники загрязнения в бассейне Великих озер были быстро найдены и намечены первостепенные объекты для контроля. Эти источники можно разбить на классы и категории (табл.1).

Десять лет назад назревавшие проблемы были совершенно очевидны и было легко наметить первостепенные задачи. Точечные источники загрязнения, особенно промышленные, бросались в глаза, и поэтому они стали первыми объектами, взятыми под контроль.

В настоящее время уже многие из этих источников загрязнения находятся под контролем, а для других имеются соответствующие программы. Городские и промышленные стоки должны соответствовать строгим федеральным требованиям, технологически обоснованным и учитывающим стандарты качества воды. На предприятиях по переработке отходов и на крупных промышленных объектах в бассейне Великих озер введен контроль за содержанием фосфора, чтобы снизить скорость эвтрофикации водоемов. В результате поступления фосфора из этих источников в оз.Эри снизилось с 15 260 т в 1972 г. до 2541 т в 1982 г. (рис.1).

Подобный же прогресс отмечается в промышленности. Например, бумажная и деревообрабатывающая промышленность США, некогда «гряз-

# Т а б л и ц а 1

## Источники загрязнения

Источник	Местоположение	
	городские районы	сельская местность
Точечный	Канализационные сбросы Промышленные стоки Выбросы в атмосферу	Нечистоты Отходы животноводства Стоки химикатов и не- чистот
Неточечный	Районы с опасным скоп- лением отбросов Городские поля орошения Поверхностный сток с дождевой водой	Эрозия почвы Неправильное землеполь- зование Злоупотребление приме- нением пестицидов Использование удобрений

нейшая из грязных", теперь одна из образцовых отраслей промышлен-ности [ 9 ] (рис.2).

Меньший успех достигнут в отношении городских неточечных по-верхностных стоков. Однако у крупных городов в бассейне Великих озер имеются программы по задержанию и обезвреживанию дождевых поверхностных стоков или их отделению от канализационных стоков. Примерами таких программ служат программа задержания вод в почве и на ее поверхности в г. Чикаго (штат Иллинойс) стоимостью 3.2 млн. долларов, проект в г. Милуоки (штат Висконсин) – 1.6 млн. дол-ларов и более скромные проекты в г. Рочестере (штат Нью-Йорк), и в других местах. В течение 1960-х и начале 1970-х гг. зарыты в землю многие городские и промышленные свалки, для того чтобы из-бежать загрязнения поверхностных вод. Во многих случаях эти про-граммы оказались примером попыток «замести мусор под коврик». В настоящее время предпринимаются огромные усилия в отдельных шта-тах и на федеральном уровне для устранения загрязнения подземных и поверхностных вод, вызванного прежними выгодами, на первый взгляд, действиями. Большое внимание уделяется загрязнению, вно-симому атмосферными осадками. Пока общественность обращает в ос-новном внимание на «кислотные дожди». Исследования в США и Евро-пе показывают, что дождь может быть не только кислотным, но так-же и токсичным. Хотя много еще остается сделать в отношении конт-

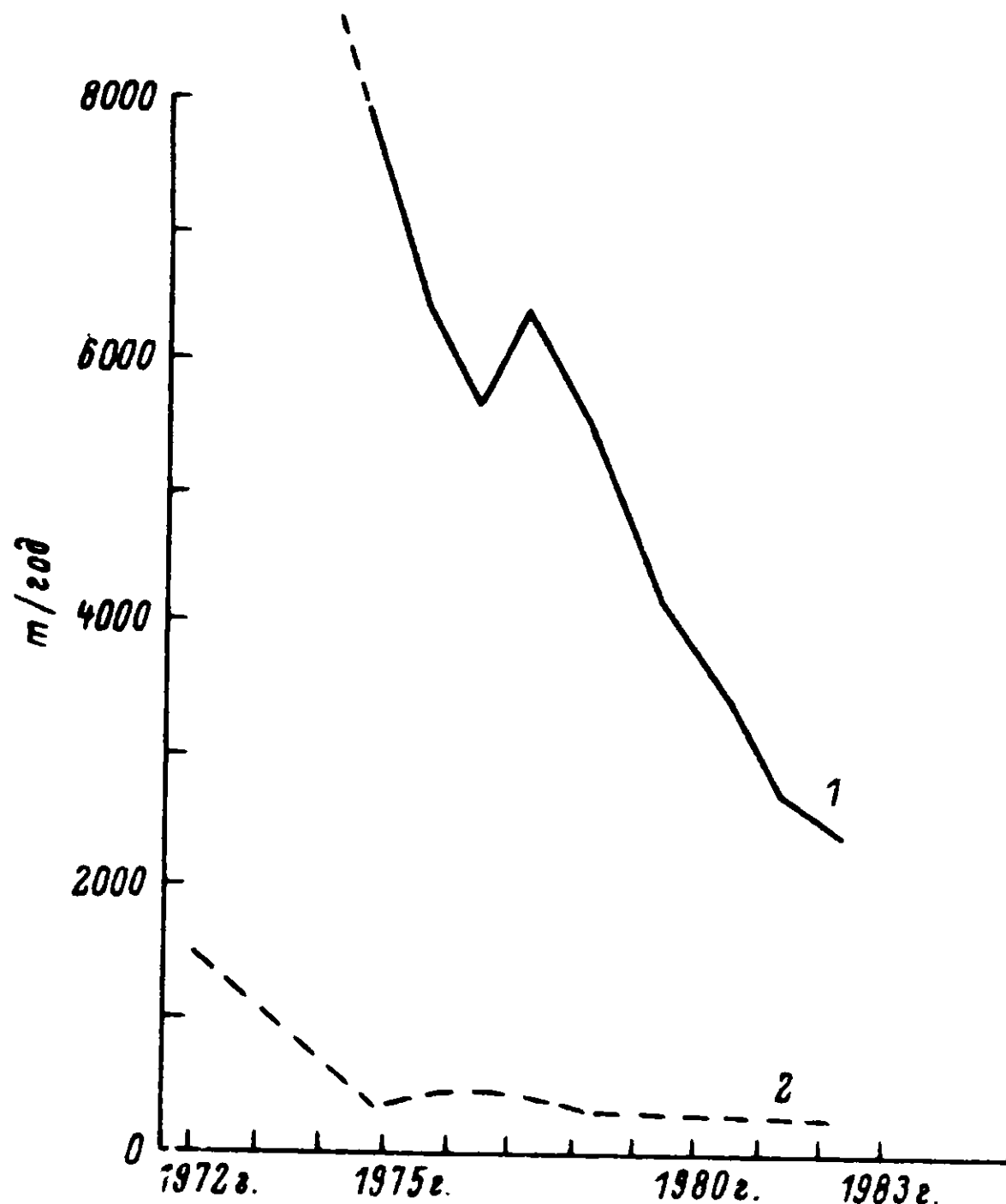


Рис.1. Поступление фосфора в оз.Эри из городских источников.  
 1 – для США (приток фосфора за 1972 г. оценивается в 13 870 т/год);  
 2 – для Канады.

роля атмосферного загрязнения, но уже определились основные приемы снижения содержания окислов серы и азота. Приняты необходимые меры по контролю в отношении подвижных (транспорт) и стационарных источников загрязнения. По данным на апрель 1983 г., меры контроля за диоксидом серы введены на 106 промышленных предприятиях и тепловых электростанциях среднего Запада. Кроме того, на 35 предприятиях сооружаются заборники диоксида серы и рассматривается возможность установления устройств для удаления серы еще на 70 объектах (личное сообщение представителя АООС в г.Чикаго, июль 1984 г.).

Значительный прогресс достигнут в уменьшении загрязнения из городских и промышленных источников. Вновь открываются пляжи, закрытые в течение десятилетий, а знаки, предупреждающие об опасности для здоровья людей, исчезают один за другим. Оз.Эри, когда-то объявленное мертвым, стало местом спортивного рыболовства, приносящего 100 млн. долларов в год только одному штату Огайо. Берега

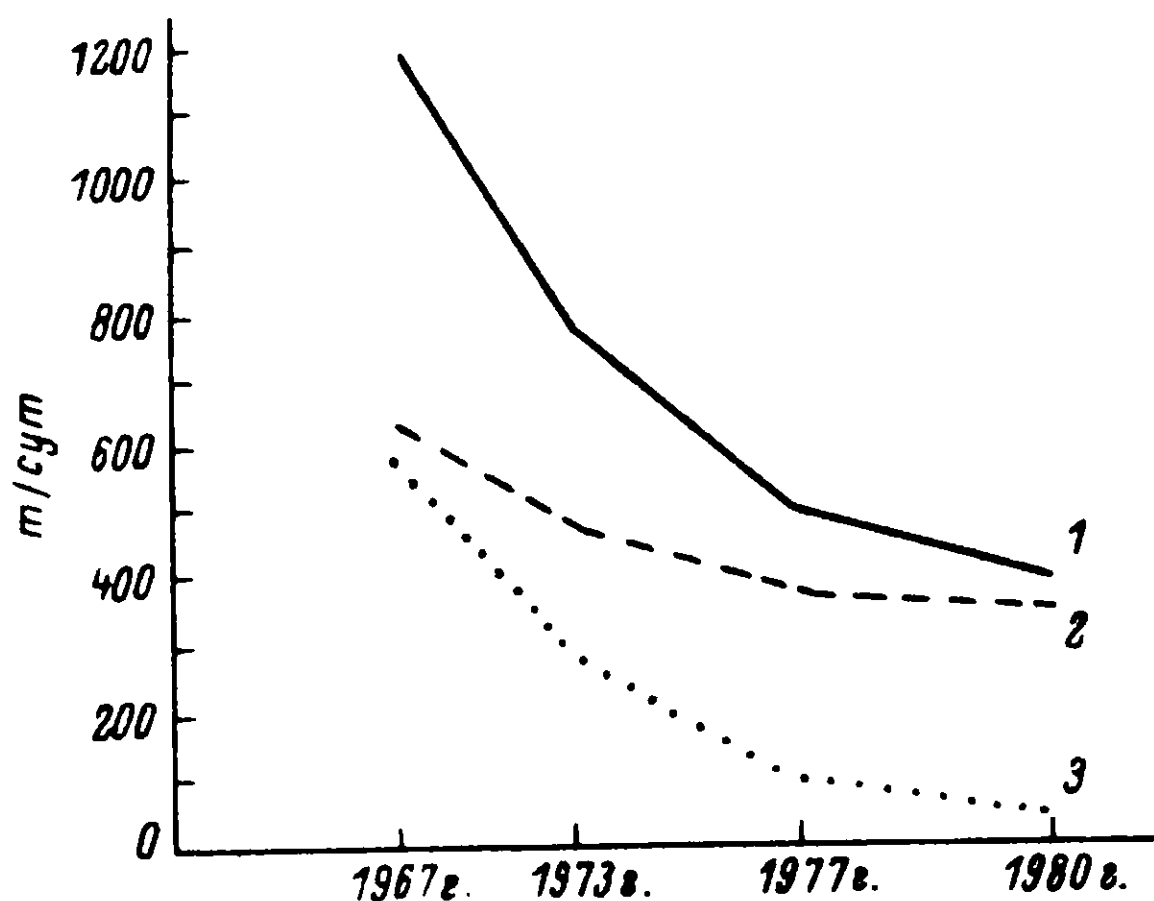


Рис. 2. Поступление легкоокисляемых веществ от предприятий бумажной и деревообрабатывающей промышленности, сбрасывающих сточные воды непосредственно в Великие озера.

1 - общее поступление; 2 - в том числе из Канады; 3 - в том числе из США.

р.Кайахога, когда-то пожароопасной, застроены новыми ресторанами и фешенебельными домами.

Улучшается также контроль над загрязнениями, вызванными точечными источниками в сельской местности. Для того чтобы прекратить загрязнения отходами животноводства, приняты специальные законы, которые распространяются также на злоупотребление пестицидами и правила хранения химикатов, применяемых в сельском хозяйстве, и на сбор нечистот. Нарушители подвергаются крупным денежным штрафам. Поощряется создание в небольших сельских населенных пунктах недорогих и простых в обращении систем очистки воды. Штаты и федеральные ведомства оказывают денежную помощь для разработки и сооружения муниципальных систем очистки. Местные административные органы сделали более строгими правила, регулирующие разработку, размещение и сооружение систем очистки в частных домовладениях. В большинстве мест разработаны унифицированные проекты этих систем и во многих случаях их осуществление почти закончено.

Главное же загрязнение экосистемы Великих озер связано не с точечными источниками, а с неточечными сельскохозяйственными источниками. Основное влияние на экосистему Великих озер оказывает

не горожанин или промышленник, а фермер. Хотя города внесли свою долю в разрушение экосистемы, а доля промышленности была еще большей (особенно в отношении токсикантов), все же фермер, изменяя лицо земли, необратимо повлиял на экологию Великих озер. Поэтому капиталовложения в очистку городских источников загрязнения не дадут полного эффекта, если не взять под контроль сельскохозяйственные неточечные источники. Прошло то время, когда только инженеры решали проблемы защиты от загрязнения. Мы достигли той стадии, когда надо управлять всеми природными ресурсами. Сегодня сельскохозяйственное и экологическое направления должны стать ведущими, для того чтобы завершить очистку Великих озер и обеспечить в будущем надлежащую регуляцию в этой экосистеме.

Такую ситуацию предсказывали еще 7 января 1972 г. на конференции по проблеме загрязнения р.Момм. Представитель АООС говорил участникам конференции, что р.Момм поставляет основную массу ила и сопутствующих биогенных веществ в оз.Эри. Участников заверили, что уже претворяются в жизнь меры контроля над промышленным и городским загрязнением. Представитель АООС предсказал также, что «когда эти проблемы будут решены, то все еще останутся проблемы сельскохозяйственного загрязнения» [ 4 ]. Среди участников конференции находились фермеры из заповедного района консервации почвы округа Аллен (штат Индиана). Они были встревожены услышанным и решили предпринять меры, чтобы это предсказание не сбылось. Фермеры провели серию совещаний вместе с местными и федеральными ведомствами по сельскому хозяйству и охране окружающей среды. Их действия были своевременными, и по истечении нескольких месяцев было достигнуто соглашение начать исследование с участием специалистов по сельскому хозяйству и охране окружающей среды, для того чтобы ответить на 3 вопроса [ 6 ] .

Может ли какая-либо программа землепользования, разработанная на основе взаимной договоренности, привести к ощутимому улучшению качества воды в оз.Эри?

Какова будет стоимость осуществления такой программы и оправдывает ли она затраченные средства?

Какие программы, меры стимулирования и методы администрирования нужны для того, чтобы практически все землевладельцы участвовали в работе?

Исследовательская программа должна была осуществляться в округе Аллен при полной поддержке заповедника по консервации почв. Таким образом, в 1972 г. было положено начало осуществлению проекта «Блэк-Крик». Это было первое детальное исследование влияния сельскохозяйственной деятельности на качество воды в Соединенных штатах.

Бассейн р.Блэк-Крик был выбран потому, что он типичен для всего бассейна р.Моми в отношении характера землепользования и типов почв (табл.2). Он достаточно обширен (4872 га), чтобы детально исследовать влияние различных способов землепользования на качество воды. Бассейн р.Моми (рис.3) расположен на территории штатов Огайо, Индиана и Мичиган. Эта территория заселялась позднее всех других районов бассейна оз.Эри (середина 19 века), так как там находилась „Великая черная топь” – остаток ледникового оз.Моми. До прибытия немецких поселенцев, которые умели обрабатывать тяжелые глинистые почвы, эта территория считалась неподходящей для серьезного земледелия. Однако сегодня – это один из самых продуктивных земледельческих районов США.

Т а б л и ц а 2

Землепользование в бассейнах рек Моми и Блэк-Крик (по: [ 4 ] )

Использование земли	Бассейн р.Моми	Бассейн р.Блэк-Крик
Общая территория, га	1711493	4872
Земля под сельскохозяйственными культурами, %	73	80
Пастбища, %	4	4
Леса, %	80	4
Населенные пункты, %	9	9

Проект „Блэк-Крик” состоял из программы исследования качества воды и биологических параметров в р.Блэк-Крик, а также административной программы, которая должна была определить, какую выгоду дает контроль за загрязнением при известных способах консервации почв. За 5 лет исследований выяснилось, что традиционный метод сбора проб неадекватен, для того чтобы точно выявить истинное поступление седиментов, а с ними и загрязняющих веществ из р.Блэк-Крик в р.Моми. Поэтому в нескольких местах пришлось установить автоматические пробоотборники. Такой прием позволил исследователям собирать пробы чаще и, следовательно, получать более подробную информацию о качестве воды и поступлении седиментов сразу же после выпадения дождей. Данные, полученные с помощью этих пробоотборников, показали, что с одним дождем может поступить в р.Моми до 86 % от общего годового поступления седиментов.



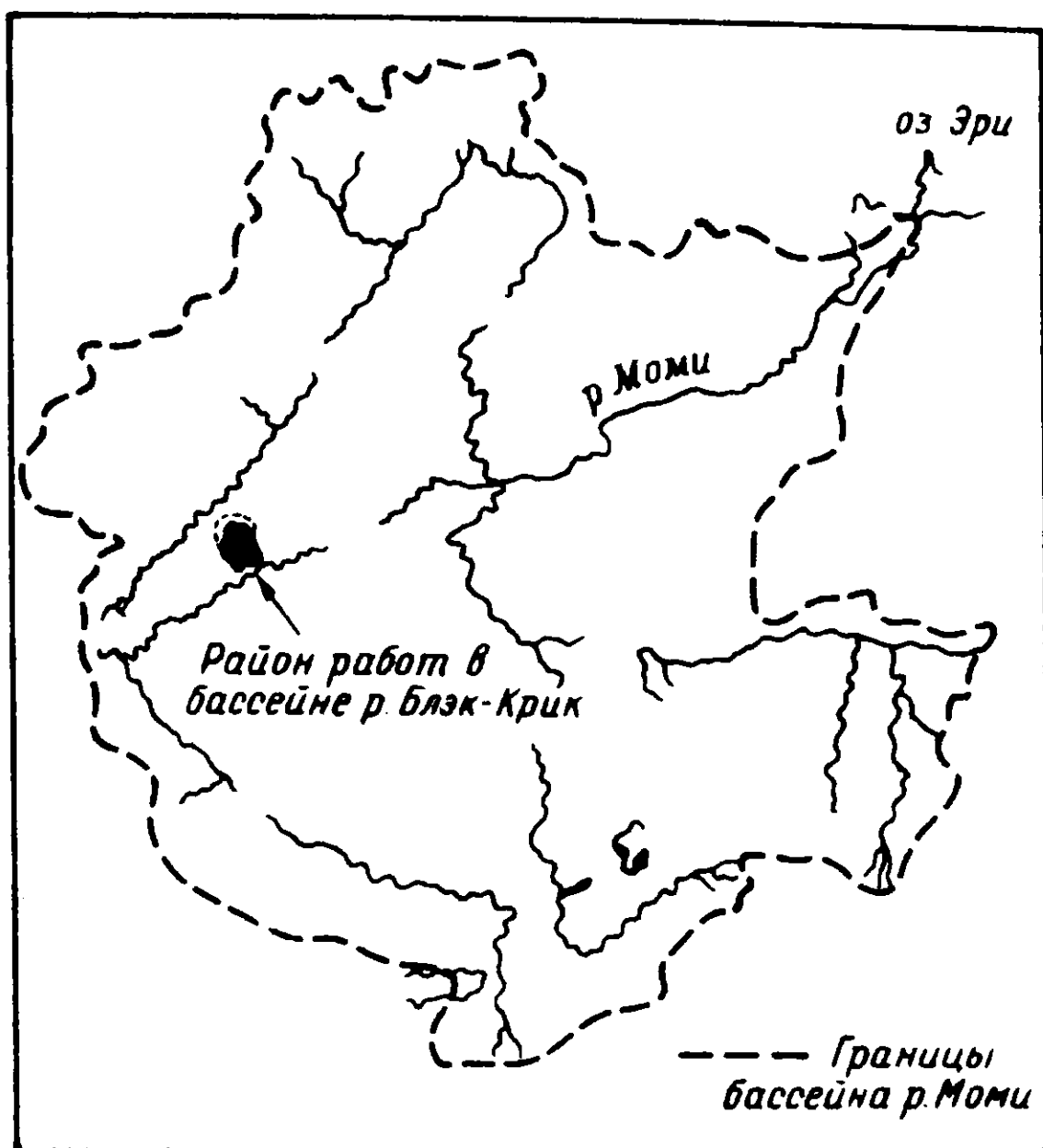


Рис.3. Расположение района исследования на р.Блэк-Крик в бассейне р.Моми.

Для таких земледельческих территорий типичны химические параметры вод в бассейне р.Блэк-Крик - смыв азота и нитратов составляет от 2 до 20 кг/га, содержание фосфора значительно выше, чем в оз.Эри (0.05-0.16 мг/л против 0.01 мг/л). В водном сообществе доминируют устойчивые к загрязнению виды гидробионтов [4].

Земледельческая часть проекта предусматривала исследование стоимости и выгод 30 различных приемов сохранения почв и различных сочетаний этих приемов. Эти приемы разделяются на три категории.

#### Инженерные работы.

Уменьшение длины склонов.

Укрепление склонов.

Сооружение канав, засаженных травой, для отвода дождевой воды в реки.

Сооружение прудов и резервуаров для отходов животноводства.

Выравнивание поверхности почв.

Сооружение оград, препятствующих доступу сельскохозяйственных животных к рекам и ручьям.

Создание специальной системы обеспечения водой сельскохозяйственных животных.

Сооружение прудов.

Отстаивание воды в специальных резервуарах для осаждения осадков.

Стабилизация русла потоков.

Укрепление берегов рек и ручьев.

Сооружение дренажных канав.

Сооружение террас.

Дренаж почв с помощью керамических труб.

### Земледельческие работы.

Защитные посевы по периметру полей.

Использование стерни после сбора урожая.

Сведение обработки почв к минимуму.

Посев трав на пастбищах и сенокосных угодьях.

Ленточная жатва.

Улучшение эксплуатации лесных угодий.

Уход за лесами.

### Комбинированные работы.

Защита от ветра территории ферм и кормов.

Защитные посадки по краям полей (изгороди из кустарников и т.д.).

Установка ветроломов для защиты полей.

Лесопосадки.

Удержание осадков при строительных работах.

Улучшение рекреационных участков путем посадки растений.

Уход за естественными ландшафтами.

Удалось получить ответ на многие из поставленных вопросов. Из всех перечисленных выше инженерных и земледельческих приемов были выбраны 9, оказавшихся наилучшими для бассейна р. Блэк-Крик. К ним относятся: защита краев полей; укрепление склонов; строительство канав, засеянных травами; ограды для сельскохозяйственных животных; посадки на пастбищах; осаждение осадков в резервуарах; сооружение террас; частичная защита русел рек и ручьев; методы обработки почв, оставляющие больше стерни на полях и увеличивающие комковатость почвы.

В задачу проекта входила и разработка математической модели, которая предсказывает последствия единичного смыва после дождя с точностью до 15 %. Эта модель также была использована в наиболее

опасных районах бассейна и для предсказания последствий перехода от обычной обработки почвы (с использованием отвальной вспашки) к минимальной обработке (при безотвальной вспашке). Моделирование показало, что уменьшения потерь почвы до 40 % можно достичь правильными приемами землепользования на 32 га в наиболее опасных районах (для сравнения работами по проекту охвачены 728 га площадей) [4] .

Работы по моделированию выпадения дождей на небольших площадях подтвердили, что, если оставлять стерню на полях и изменять методы пахоты, то можно эффективнее предотвращать потери почвы, чем при инженерных методах удержания стоков с полей. Если частицы почвы уже сдвинуты с места дождем, то удержать их от смыва в реки невероятно трудно.

Более того, биологические исследования показали, что некоторые из инженерных приемов, на которых настаивали местные фермеры (например, создание искусственных русел и укрепление берегов) не только малоэффективны для снижения потерь почвы, но и наносят значительный урон сообществам гидробионтов в реках [5] .

На заключительной стадии исследования Инженерный корпус американской армии, которому Конгресс поручил «разработать показательную программу по сточным водам, направленную на восстановление естественной среды оз.Эри», использовал результаты проекта «Блэк-Крик» в бассейне р.Хони-Крик (штат Огайо). Второй проект базировался на прекращении вспашки или сведении ее до минимума. При выполнении его подтвердилось, что такие приемы являются самыми дешевыми и эффективными для снижения поступления фосфора в воду и восстановления оз.Эри (табл.3).

Р.Моми и другие ручьи и реки, впадающие в оз.Эри, приносят в него, как считается, в среднем 8400 т Р/год из сельскохозяйственных неточечных источников [8] . Подсчитано, что с 1982 г. общий приток Р в оз.Эри составил 12 349 т, тогда как сокращение поступления Р из сельскохозяйственных источников должно составить 11 000 т в соответствии с соглашением 1978 г. между США и Канадой [2] о качестве воды в Великих озерах. Результаты исследования в рамках программы по сточным водам, поступающим в оз.Эри, показывают, что при использовании названных приемов можно достичь желаемого сокращения (табл.4).

В конце 1980-х гг. на основании данных, полученных при осуществлении этой программы, и при анализе данных проекта «Блэк-Крик», полученных с помощью математической модели, было показано, что минимальная вспашка или ее прекращение могут значительно снизить количество фосфора, поступающего в озеро. Отсюда следует, что

Т а б л и ц а 3

Стоимость приемов снижения стока фосфора (по: [8])

Прием	Стоимость снижения стока фос- фора на 1 кг, дол- лары	Доля биоло- гически до- ступного фосфора в общем сниже- нии его сто- ка, %	Стоимость сни- жения биологи- чески доступ- ного фосфора на 1 кг, дол- лары
Прекращение пахоты и запахивающая вспашка	0	25	0
Запахивание стерни	27600	25	110000
Засев опасных районов	32600	25	130000
Ленточная жатва	8200	25	33000
Отвод потоков	264000	25	1060000
Канавы	9700	25	39000
Фильтрация через рас- тительность	3000	25	12000
Сооружения для остано- вки стока	36800	25	147000
Сооружение террас	7300	25	29000
Дренаж с помощью кера- мических труб	918000	25	3672000
Совершенствование хра- нения и распределения навоза	440	75	5.90-36.3
Контроль стока со скот- ных дворов	220	75	2.90
Приемы улучшения плодо- родия почв	0	25	0
Распределение удобрений	4400	25	17600

фермеры понесут незначительные затраты или обойдутся вообще без затрат, если их обучить новым приемам землепользования и обращению с новым оборудованием. Поэтому пятое региональное отделение АООС, Инженерный корпус американской армии и Министерство сельского хозяйства в 1981 г. заключили соглашение о совместной работе по внедрению этих новых приемов. Они решили, что самым лучшим

Т а б л и ц а 4

Достигнутое и потенциально достижимое уменьшение эрозии почв в американской части бассейна оз.Эри, млн т/год (по: [ 8 ] )

Приемы сохранения почв	Часть бассейна			Бассейн в целом
	запад-ная	цент-раль-ная	восточ-ная	
Эрозия, наблюдавшаяся в базовом году (1975 г.)	16.6	6.7	1.8	25.1
Эрозия при ограничении пахоты (величины получены путем экстраполяции)	8.3 (50)	3.9 (42)	1.3 (28)	13.5 (46)
Эрозия при сочетании ограничения и прекращения пахоты (величины получены путем экстраполяции)	4.5 (73)	2.4 (64)	0.9 (50)	7.8 (69)

П р и м е ч а н и е. В скобках - уменьшение эрозии, % от 1975 г.

способом изменения сельскохозяйственной практики будет предоставление субсидий местным заповедникам по консервации почв, для того чтобы дать специальную подготовку фермерам, которые в свою очередь покажут другим, как пользоваться новыми приемами и оборудованием.

Эти субсидии для внедрения новых приемов вспашки были с энтузиазмом восприняты сотрудниками местных заповедников по консервации почв. Субсидирование осуществлено в 31 округе бассейна оз.Эри. Усилия были направлены на „опасные районы“, где из-за эрозии больше всего следовало заботиться о сокращении стока фосфора. В течение 1983 г. демонстрация новых приемов осуществлялась на участках общей площадью 9472 га. На них были проанализированы стоимость продукции (включая стоимость удобрений, пестицидов и использование механизмов), объемы урожая, оценены потери почвы. Предварительное заключение после показа новых приемов земледелия таково.

1. Урожай при ограниченной вспашке или ее отсутствии соперничает с урожаями, полученными при обычных методах пахоты.

2. Стоимость продукции при новых приемах пахоты меньше или равна стоимости такого же урожая, полученного обычными методами.

3. Внедрение новых приемов вспашки снижает приток фосфора с обрабатываемых территорий и незначительно увеличивает потребность в гербицидах (на 4-12 %).

Хотя только 9400 га были непосредственно затронуты выполнением программы, все же в 1983 г. падающей вспашке подвергались в той или иной форме около 22 % из 3 237 500 га обрабатываемой земли. В ближайшие годы демонстрация новых приемов должна существенно увеличить этот процент [3].

Одной из важнейших забот, связанных с переходом фермеров к новым приемам вспашки, является возможное увеличение использования пестицидов. Существуют две противоположные точки зрения на эту проблему.

1. Использование химикатов возрастет, так как падающая вспашка, возможно, потребует больше пестицидов для борьбы с сорняками и насекомыми.

2. Поскольку фермеры сейчас широко используют химикаты, то внедрение новых приемов вспашки при условии расчетливого применения пестицидов не увеличит или даже снизит потребность в них.

В литературе имеется мало сведений о нынешнем масштабе применения пестицидов в бассейне оз.Эри. Имеющаяся информация в значительной степени устарела. Недавние исследования [1] показали, что содержание пестицидов в стоках с сельскохозяйственных угодий бассейна может быть значительным. Этот сток пестицидов можно сравнить с количеством органических загрязняющих веществ, попадающих в р.Ниагару, которая вытекает из оз.Эри в оз.Онтарио (табл.5, 6).

Он представляется достаточно большим, чтобы побудить ведомства по контролю за загрязнением США и Канады принять особые совместные меры по определению и уменьшению источников загрязнения. К счастью, требования к пестицидам, попадающим в р.Моми и другие реки, таковы, что эти химикаты должны быть легко разрушаемыми в природной среде. Однако, как недавно показано Д.Б. Бейкером [1], концентрации атразина, алахлора и метолахлора в системах водоснабжения близки к концентрациям этих веществ в реках. Это показывает, что процессы разрушения идут не так быстро, как предполагалось. Анализ проб воды из оз.Эри не дает оснований считать, что эти вещества к настоящему времени накапливаются. Однако не делалось попыток оценить влияние переменного притока пестицидов в зоны рыболовства в течение годового репродуктивного цикла рыб. Не оценивалось также их синергическое действие на здоровье человека в течение всей его жизни.

Т а б л и ц а 5

Вычисленный приток пестицидов (кг/сут) за 1 мая и 31 июля 1982 г. [ I ]

Пестицид	Р. Хони-Крик	Р. Санд	Р. Моми
Метолахлор	241	1750	2920
Атразин	223	1600	4240
Алахлор	89.2	1290	2820
Метрибузин	27.5	518	1370
Цианазин	24.7	226	1590
Симазин	19.7	179	1280
Линурон	62.4	264	571
ДЕА	29.4	168	490
ДИА	52.0	130	629
Хлорпирифос	9.5	135	226
Пеноксалин	2.4	19.3	95.4
Этопрор	1.1	3.86	34.7
В с е г о	7818	6283.2	16266.1

Т а б л и ц а 6

Количество загрязняющих веществ, поступающих из оз. Эри в р. Ниагару (кг/сут) (по: [ 7 ] )

Группа веществ	Поступление
Соединения, экстрагируемые кислотами	46
Полициклические ароматические соединения	17
ПХБ	0.11
Пестициды	1.6
Соединения, экстрагируемые щелочными и нейтральными экстрагентами	30
Легко разлагающиеся соединения	140

Великие озера издавна предупреждают мир о назревающих экологических проблемах. Но на их примере также показано, что тесное международное сотрудничество может изменить наблюдавшуюся в течение десятилетий ситуацию в лучшую сторону и разрешить экологические проблемы. Превосходный пример этому - борьба с эвтрофикацией оз. Эри.

Итак, в ходе исследований стало ясно, что главными источниками загрязнения являются почва и вносимые в нее химикаты, подрывающие экологическое равновесие р.Момы и приводящие к старению Великих озер. Результаты введения контроля за поверхностным стоком в настоящее время еще полностью не оценены. Следующий шаг - сохранить почву на полях для будущих поколений.

## Л и т е р а т у р а

1. B a k e r D. B. Studies of sediment, nutrient and pesticide loading in selected Lake Erie and Lake Ontario tributaries - draft final report. S. l., 1983 (Unpublished).
2. G r e a t Lakes Water Quality Board Report to the International Joint Commission. 1983 report on Great Lakes Water quality. S. l., 1983.
3. L a k e Erie Demonstration Projects: Evaluating impacts of conservation tillage on cost, yeild and environment // U.S.EPA, Great Lakes National Program Office. Chicago, 1984.
4. L a k e J., M o r r i s o n J. Environmental impact of land use on water quality: Final report on the Black Creek Project - Summary // EPA-905/9-77-007-A. Chicago, 1977.
5. L a k e J., M o r r i s o n J. Environmental impact of land use on water quality: Final report on the Black Creek Project - Supplemental Comments // EPA-905/9-77-007-D. Chicago, 1977.
6. L a k e J., M o r r i s o n J. Environmental impact of land use on water quality - Executive Summary. S. l., 1977.
7. N i a g a r a River Toxics Committee Draft Report. S. l., 1984. (Unpublished).
8. S u m m a r y report of the Lake Erie wastewater management study // U. S. Army. Corps of Engineers, Buffalo District. S. l., 1983.
9. T h e r e s p o n s e of the pulp and paper industry in the Great Lakes Basin to pollution abatement programs. Report to the Great Lakes Water Quality Board: Pulp and Paper Point Sources Task Force of the Water Quality Programs Committee. S. l., 1981.

Агенство охраны окружающей среды США,  
5-ое региональное отделение, управление  
национальной программы по Великим озерам,  
Чикаго, Иллинойс, США



МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ  
В ВОДОТОКАХ, ПРИНИМАЮЩИХ  
ПОВЕРХНОСТНЫЙ СТОК С СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ УГОДИЙ

Управление качеством воды речных бассейнов и назначение в связи с этим предельно допустимых сбросов (ПДС) сточных вод во многом зависит от режима поверхностного стока и содержания в нем нормируемых веществ. Наиболее общему случаю соответствует поступление в водоток поверхностного стока с занимающих большие территории сельскохозяйственных угодий в виде непрерывной по длине боковой приточности воды и формирующейся на водосборе массы нормируемых веществ.

Оценка влияния организованных сбросов сточных вод и величины поверхностного стока на качество воды в речном потоке может быть осуществлена с помощью соответствующих моделей качества воды. Одна из таких многочисленных моделей приведена в работе Е.В. Еременко с соавторами [2]. Мы рассматриваем многокомпонентную математическую модель по формированию качества воды, учитывающую роль поверхностного стока и ориентированную на решение задач охраны вод. Она позволяет определять трансформацию нормируемых веществ и элементы переходной матрицы для решения оптимизационных задач управления качеством поверхностных вод. Нормируемыми веществами в настоящей модели являются основные формы азота.

Не налагая ограничений на закон изменения расхода воды ( $Q$ ) в водотоке (А.М. Айтсам с соавторами [1] рассматривают линейный закон изменений расхода воды) и на концентрацию вещества в поверхностных водах ( $N^P$ ) (П.И. Ковальчук [5] принимает, что  $N^P$  соответствует фоновой концентрации в водотоке) и используя уравнение баланса вещества на участке  $x, x + \Delta x$ , получим

$$NQ + N^P \Delta Q = N(x + \Delta x)Q(x + \Delta x),$$

что с учетом разложений до величин порядка  $Q(\Delta x^2)$  и  $\Delta x \rightarrow 0$  приводит к уравнению

$$U \frac{dN}{dx} = - \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} (N - N^P). \quad (1)$$

Это уравнение является простейшим для учета влияния поверхностного стока на концентрацию вещества  $N$ . Правая часть его характеризует непрерывный положительный ( $N < N^P$ ) или отрицательный

( $N > N^P$ ) источник поступления вещества с поверхностным стоком. С учетом неконсервативности вещества исходное уравнение представляется в виде

$$U \frac{dN}{dx} = -kN - \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} (N - N^P), \quad (2)$$

которое в применении к последовательной трансформации соединений азота в пределах секции потока дает следующую систему:

$$\begin{aligned} U \frac{dN_1}{dx} + k_1 N_1 + \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_1 &= \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_1^P; \\ U \frac{dN_2}{dx} + k_2 N_2 + \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_2 &= \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_2^P + \delta k_1 N_1; \\ U \frac{dN_3}{dx} + k_3 N_3 + \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_3 &= \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_3^P + k_2 N_2; \\ U \frac{dN_4}{dx} + k_4 N_4 + \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_4 &= \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} N_4^P + k_3 N_3; \\ U \frac{dS}{dx} - k_5 (S_k - S) + \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} S &= \frac{U}{Q} \frac{dQ}{dx} S^P - \\ &- \gamma_1 k_1 N_1 - \gamma_2 k_2 N_2 - \gamma_3 k_3 N_3, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $N_1, N_2, N_3, N_4, S$  соответственно концентрации органического, аммонийного, нитритного, нитратного азота и растворенного кислорода;  $\delta, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  - стехиометрические коэффициенты;  $k_1, k_2, k_3, k_4$  - коэффициенты неконсервативности.

В предположении, что боковая приточность не изменяет существенно величину средней скорости потока, а коэффициенты неконсервативности остаются постоянными в пределах секции, решение системы (3) может быть представлено в виде

$$N_1 = G_{11} N_{01} + G_1;$$

$$N_2 = G_{22} N_{02} + G_{21} N_{01} + G_2;$$

$$N_3 = G_{33} N_{03} + G_{32} N_{02} + G_{31} N_{01} + G_3 ;$$

$$N_4 = G_{44} N_{04} + G_{43} N_{03} + G_{42} N_{02} + G_{41} N_{01} + G_4 ; \quad (4)$$

$$S = G_{S5} S_0 + G_{S3} N_{03} + G_{S2} N_{02} + G_{S1} N_{01} + G_S ,$$

где знаком 0 отмечены значения концентраций веществ в начале секции;  $G_{ij}$ ,  $G_{sj}$  - элементы матрицы перехода, значения которых приводятся в приложении 1.

Для определения концентраций веществ  $N_i$  и  $S$  необходима информация о боковой приточности  $Q^P(x)$  и концентрации веществ  $N^P$  которую дает модель поверхностного стока.

Поверхностный сток формируется на водосборе в результате выпадения дождей и обычно несет вещества как в растворенном виде с жидким стоком, так и на частичках смываемой почвы - с твердым стоком. Таким образом, модель поверхностного стока должна давать информацию и о боковой приточности воды, и о содержании в ней растворенных веществ, и веществ, вносимых с твердым стоком.

В настоящее время в СССР существуют методы расчета максимальных расходов дождевых паводков на водосборах площадью менее  $50 \text{ км}^2$  [3, 8], а смыва почв дождевым стоком со склонов - площадью до  $2 \text{ км}^2$ . Ограничение площади водосбора вызывает необходимость разработки такого подхода, при котором такое ограничение отсутствовало бы, а водосбор произвольной площади можно было бы представить в виде некоторой совокупности склонов для возможности использования при расчетах смыва почв [3]. Отсюда вытекает одно из требований к модели формирования поверхностного стока на водосборе: учет пространственной структуры водосбора, овражно-балочной сети, по которой движется формирующийся на склонах поверхностный сток бессточных зон.

Как правило, осадки, выпадающие на водосбор, имеют пространственную и временную изменчивость. Поэтому второе требование, предъявляемое к модели, заключается в том, чтобы она учитывала пространственную и временную изменчивость выпадения осадков (как частный случай они могут иметь стационарный характер).

Наконец, внесение удобрений в почву также осуществляется неоднократно по хозяйственным полям. Отсюда вытекает третье требо-

вание: учет пространственной неоднородности распределения удобрений на водосборе. Следует отметить, что предъявляемые требования к модели формирования дождевого паводка и выноса взвешенных наносов с культурных водосборов не налагают ограничений на применимость модели для случая, когда рассматриваемые характеристики постоянны во времени и в пространстве.

Выполнение перечисленных требований позволит при расчетах формирования стока на водосборе получить ответ на вопрос: каким образом происходит поступление ливневых вод и твердого стока в водный объект (распределено по длине или сосредоточено в определенном месте) и где (место поступления).

При расчете качества поверхностных вод, формирующихся на склонах и в овражно-балочной сети, можно узнать, как будут изменяться концентрации веществ в стоке в зависимости от метеорологических и агротехнических факторов и природоохранных мероприятий. Особенно важно, на наш взгляд, по объему выносимых веществ оценить эффективность тех или иных природоохранных мероприятий, действующих на всем водосборе или отдельном фрагменте его.

Модель поверхностного стока включает в себя ряд подмоделей. Рассмотрим их.

Подмодель формирования стока. Известно, что для описания движения потока воды по склону (талвегу) могут быть использованы уравнение Нэша [9], уравнение кинематической волны [6], уравнения Сен-Венана. Наиболее приемлемым для решения практических задач, по нашему мнению, является уравнение Нэша (обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка)

$$k \frac{dQ^P}{dt} = J - Q^P,$$

где  $Q^P$  - отток воды со склона;  $J$  - приток воды на склон (включая интенсивность осадков);  $k$  - коэффициент.

Однако уравнение содержит трудноопределяемый коэффициент  $k$ , и хотя из литературных источников известно выражение его через гидравлические параметры и характеристики склона, использование его применительно к конкретным водосборам требует специального обоснования. Поэтому для моделирования движения ливневых вод по склону было получено обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, не содержащее неопределенных параметров. В основу его положено уравнение неразрывности с учетом бокового притока

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial Q^P}{\partial x} = \frac{(J - r)}{6 \cdot 10^4} \theta(x, \omega) + q_{\text{бок}}(x, t), \quad (6)$$

где  $\omega$  - площадь поперечного сечения потока,  $\text{м}^2$ ;  $Q^P$  - расход

воды,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $J, r$  - интенсивности дождя и инфильтрации,  $\text{мм}/\text{мин}$ ;  
 $B$  - ширина свободной поверхности потока,  $\text{м}$ ;  $q_{\text{бок}}$  - боковой приток на единицу длины потока (склона или русла),  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $x$  - координата, отсчитываемая вниз по потоку,  $\text{м}$ ;  $t$  - время,  $\text{с}$ . Проинтегрировав уравнение (6) по длине потока от 0 до  $l_c$ , получим

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{(J-r)B}{6 \cdot 10^4} + \frac{(q_{lx} - q_c^p)}{l_c}; \quad (7)$$

$$q_{lx} = q_0 + \int_0^{l_c} q_{\text{бок}}(x, t) dx = q_0 + l_c \bar{q}_{\text{бок}};$$

где  $q_0$  - расход воды в начальном створе потока при  $x = 0$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  
 $q_c^p$  - расход воды в конечном створе потока при  $x = l_c$ ,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$$\bar{\omega}(t) = \frac{1}{l_c} \int_0^{l_c} \omega dx; \quad \bar{B} = \frac{1}{l_c} \int_0^{l_c} B dx, \quad \text{где}$$

$\omega$  - площадь живого сечения потока.

Поскольку уравнение (7) содержит две неизвестные величины -  $q_c^p$  и  $\omega(t)$  выразим  $q_c^p$ , используя формулы Шези и Маннинга, через  $\omega(t)$  аналогично тому, как выводится кинематическо-волновое уравнение из уравнения неразрывности

$$q_c^p = \frac{\sqrt{i}}{n} \omega \bar{R}^{2/3}(\bar{\omega}), \quad (8)$$

где  $\bar{R}(\bar{\omega})$  - гидравлический радиус, осредненный по длине потока;  
 $i$  - средний уклон потока,  $n$  - коэффициент шероховатости.

Подставляя выражение (8) в уравнение (7), получим нелинейное обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка относительно  $\omega$  (черточка над  $\omega$  для простоты опущена)

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{(J-r)B(\omega)}{6 \cdot 10^4} + \frac{q_{lx}}{l_c} - \frac{\sqrt{i}}{n l_c} \omega R^{2/3}(\omega). \quad (9)$$

Это уравнение дополняется начальным условием

$$\omega(0) = 0. \quad (10)$$

Уравнение (9) решается численно с помощью известных методов. В результате численного интегрирования получаем дискретные значения площади живого сечения  $\omega_j = j\tau$ ,  $j = 1, 2, \dots$ .  $\tau$  - временной шаг интегрирования. Значение расхода вычисляем по формуле (8), используя  $\omega_j$ . При этом шаг интегрирования  $\tau$  уравнения (9) выбирается из условия устойчивости вычислительного процесса

$$\tau \leq 2.78 \left| \frac{(J-r)}{6 \cdot 10^4} \frac{dB(\omega)}{d\omega} - \alpha \frac{d\psi(\omega)}{d\omega} \right|^{-1}, \quad (11)$$

где  $\alpha = \sqrt{i}/n l_c$ ,  $\psi(\omega) = \omega R^{2/3}(\omega)$ .

Для случая плоскостного склонового стока  $[B(\omega) = B = \text{const}, R(\omega) = \frac{\omega}{B}]$ , если взять для  $\omega$  ее максимальное (стационарное) значение из условия установившегося стекания воды

$$\omega = \omega_{\text{ст}} = \left[ \frac{(J-r) B^{5/3}}{6 \cdot 10^4 \alpha} \right]^{3/5} \text{ при } J(t) - r(t) = (J-r)_{\text{max}} = \text{const}$$

получим из (11)

$$\tau \leq 2.78 \left[ \alpha^{3/5} \left( \frac{J-r}{6 \cdot 10^4} \right)^{2/5} \cdot \frac{5}{3} \right]^{-1}. \quad (12)$$

Таким образом, интегрированием уравнения (9) можно получить гидрограф стока со склона. Для выполнения расчетов необходимо знать  $i, n, q_{\text{дх}}, J, r, l_c$ .

Подмодель качества воды. Важным элементом моделирования качества поверхностного стока является определение объема (гидрографа) твердого стока, целиком определяющегося жидким стоком, который в свою очередь выносит растворенные вещества.

В разработанной во ВНИИВО модели формирования качества воды поверхностного стока используются основные положения «Инструкции по определению расчетных гидрологических характеристик по проектированию противоэрозионных мероприятий на европейской территории СССР» [3]. Расчет взвешенных наносов выполняется по формуле

$$C_{\text{сн}} = 10^5 \frac{M_{\text{сн}} F_{\text{в}}}{W_{\text{с}}}, \quad (13)$$

где  $M_{\text{сн}}$  - модуль стока наносов заданной обеспеченности, т/га;  $F_{\text{в}}$  - площадь водосборов, км<sup>2</sup>;  $W_{\text{с}}$  - объем дождевого стока, м<sup>3</sup>;  $C_{\text{сн}}$  - концентрация взвешенных наносов в стоке, г/м<sup>3</sup>. Величины  $W_{\text{с}}$  и  $M_{\text{сн}}$  выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} W_{\text{с}} &= 1000 h \cdot F; \\ M_{\text{сн}} &= h \cdot \alpha_1 \cdot b \cdot k_1, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $h$  - слой паводкового стока заданной обеспеченности, мм;  $\alpha_1$  - параметр ручейковости;  $b$  - коэффициент, учитывающий влияние агротехнического фона за предшествующий год;  $k_1$  - коэффициент крутизны склона. Параметры  $\alpha$  и  $b$  вычисляются по таблицам, представленным в «Инструкции...» [3]. Подставив (14) в (13), получим

$$C_{\text{сн}} = 10^5 \alpha_1 \cdot b \cdot k_1. \quad (15)$$

Данные с жидком и твердом стоке позволяют определить вынос взвешенных веществ, аммонийного и нитратного азота. При этом предполагается, что вынос нитратного азота осуществляется жидким стоком, а аммонийного - твердым стоком.

Вынос азота стоком с сельскохозяйственных угодий определяется по методике, разработанной во ВНИИВО [7]. Концентрация нитратов

в поверхностном стоке с площади  $F$  вычисляется по формуле

$$C^{NO_3} = \frac{K^{NO_3} \rho^c}{W_c}, \quad (16)$$

где  $K^{NO_3}$  - коэффициент пересчета  $N$  в  $NO_3$ ,  $K^{NO_3} = 4.4287$ ,

$$\rho^c = \frac{10^{-3}}{3} \frac{m h}{h_m (\pi + 0.2 \frac{h}{N})} F, \quad (17)$$

где  $\rho^c$  - вынос нитратов жидким стоком, кг;  $m$  - количество нитратов в пахотном слое до дождя, кг/га;  $h_m$  - распределение нитратов по глубине пахотного слоя, м;  $\pi$  - пористость грунта;  $N$  - слой осадков заданной обеспеченности, мм.

Концентрация аммонийного азота в поверхностном стоке с площади водосбора вычисляется по формуле

$$C^{NH_4} = \frac{K^{NH_4} \rho_T}{W_c}, \quad (18)$$

где  $K^{NH_4}$  - коэффициент пересчета  $N$  в  $NH_4$ , равный 1.2857;

$\rho_T$  - вынос азота твердым стоком, кг.

$$\rho_T = \frac{n_a M_{cn}}{\gamma h_m} F \cdot 10^{-4}, \quad (19)$$

где  $n_a$  - количество аммонийного азота в пахотном слое к началу дождя, кг/га;  $M_{cn}$  - модуль стока наносов (вычисляется по формуле (14));  $\gamma$  - объемная масса почвы в пахотном слое, т/м<sup>3</sup>.

Таким образом, модель формирования качества поверхностного стока с сельскохозяйственных угодий представляет собой совокупность подмоделей. Подмодель стока позволяет определить гидрограф сток ливневых вод, а подмодель качества воды - концентрации (постоянные величины для водосбора) взвешенных наносов, аммонийного азота и нитратов. Для использования описанных подмоделей разработаны соответствующие программы для ЭВМ.

Остановимся вкратце на определении расчетных условий. В соответствии с действующими в СССР «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» расчеты объемов отведения сточных вод в водные объекты должны выполняться для неблагоприятных гидрологических условий, с которыми обычно связывается средне-месячный расход воды 95%-ной обеспеченности. Однако оставался неясным вопрос о слое дождевого стока, соответствующего указанному расходу воды в реке.

Результаты анализа формирования качества воды поверхностного стока с сельскохозяйственных угодий показали, что наиболее опасные концентрации загрязняющих веществ в годовом цикле наблюдаются в период максимума дождевой активности. В связи с этим при разработке расчетных гидрологических условий выноса загрязняющих ве-

шеств с сельскохозяйственных угодий необходимо было определить вероятность совместного осуществления двух случайных событий – максимального слоя стока дождевого паводка и среднего за летне-осеннюю межень расхода воды рек, расположенных в зонах с разными коэффициентами увлажнения.

Исследования одновременного появления максимального слоя дождевого паводка и минимальных расходов воды 95%-ной обеспеченности в летне-осеннюю межень показали, что в качестве расчетного следует принимать слой дождевого стока 25%-ной обеспеченности [ 4 ].

Рассмотрим в качестве примера расчет выноса поверхностным стоком с гипотетического водосбора (рис. I) аммонийного азота, нит-



Рис. I. Фрагмент предполагаемого водосбора (горизонтали, м).



ратов и взвешенных веществ. Водосбор имеет следующие размеры: 10 км - по оси  $y$ , 20 км - по оси  $x$ . Протяженность всей реки 50 км, в пределах рассматриваемой части водосбора 27 км. Расчеты поверхностного стока выполнялись при следующих исходных данных:

$H$  - слой осадков, принимался равным 30 мм;  $n$  - коэффициент шероховатости для склонов водосбора, равен 0.2, для тальвегов - 0.02;  $r$  - скорость впитывания бралась равной 0.20 мм/мин и считалась постоянной во времени;  $\Pi$  - пористость грунта, 0.50;  $m$  - содержание нитратов в пахотном слое, 80 кг/га;  $h$  - глубина пахотного слоя, 0.2 м;  $n_a$  - содержание аммонийного азота в пахотном слое, 5 кг/га;  $F$  - площадь водосбора, 200 км<sup>2</sup>.

На основе разработанных программ были построены геометрическая модель водосбора и стокообразующие цепочки треугольников на левый и правый берега водотока, а также сток ливневых вод на базе геометрической модели водосбора. Для упрощения задания информации при расчетах концентрации веществ в водотоке на модели водосбора были выделены семь частных водосборов, гидрографы стока с которых представлены на рис. 2. Сток с частных водосборов II и VI за-

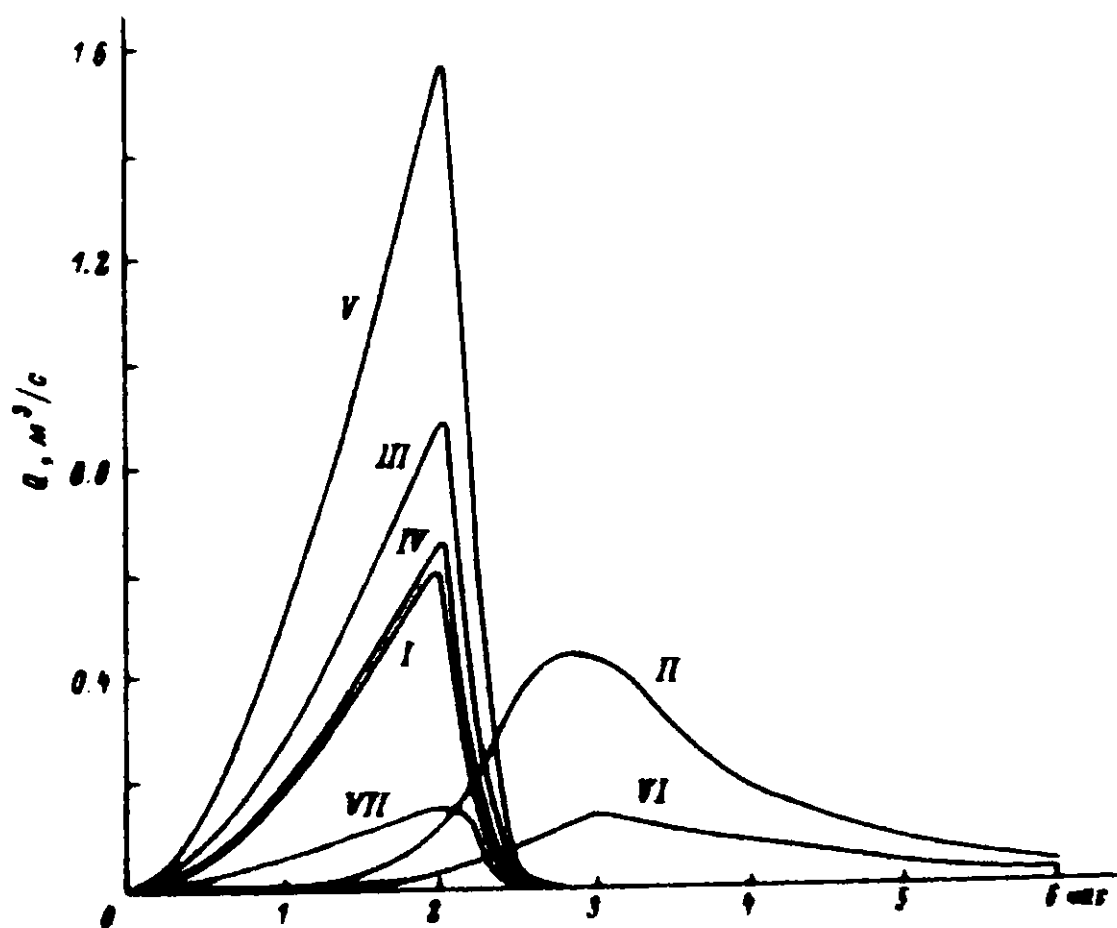


Рис. 2. Рассчитанные гидрографы стока дождевых вод с частных водосборов.

I-VII - номера частных водосборов.

дан сосредоточенно (по балочной сети), с остальных – рассредоточенно (по длине водотока) (рис. 3).

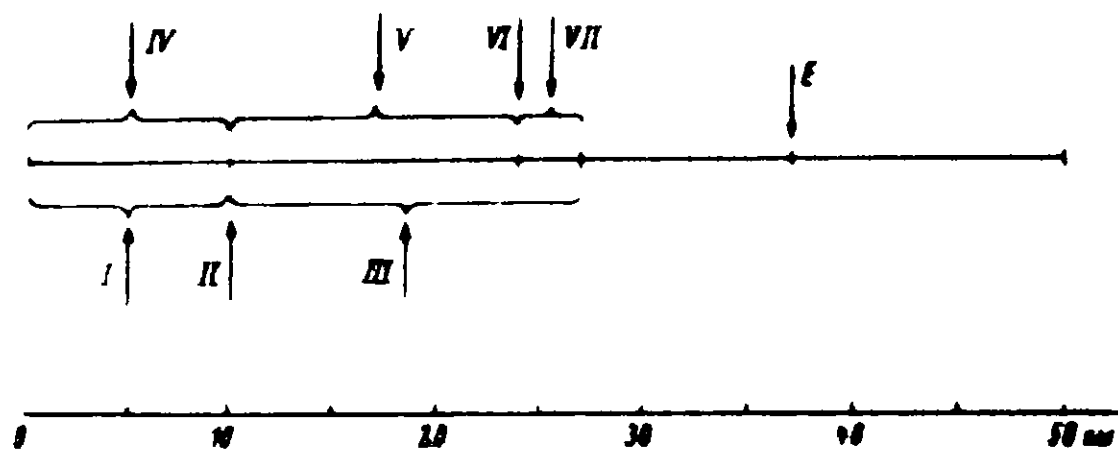


Рис. 3. Линейная схема участка реки.

I-VII – номера частных водосборов. E – сосредоточенный выпуск.  
По оси абсцисс – длина водотока.

Усредненные величины расхода воды поверхностного стока и величины концентрации взвешенных веществ, аммонийного азота и азота нитратов представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Расход дождевого стока и концентрации аммонийного азота, азота нитратов и взвешенных веществ, поступающих в водоток

Номер частного водосбора	Расход, м <sup>3</sup> /с	Аммонийный азот	Азот нитратов	Взвешенные вещества
		мг/л		
I	0.26	0.15	74	1200
II	0.40	0.17	81	1400
III	0.33	0.13	67	1800
IV	0.25	0.16	79	1350
V	0.64	0.13	65	1560
VI	0.37	0.13	65	1350
VII	0.06	0.14	70	1000

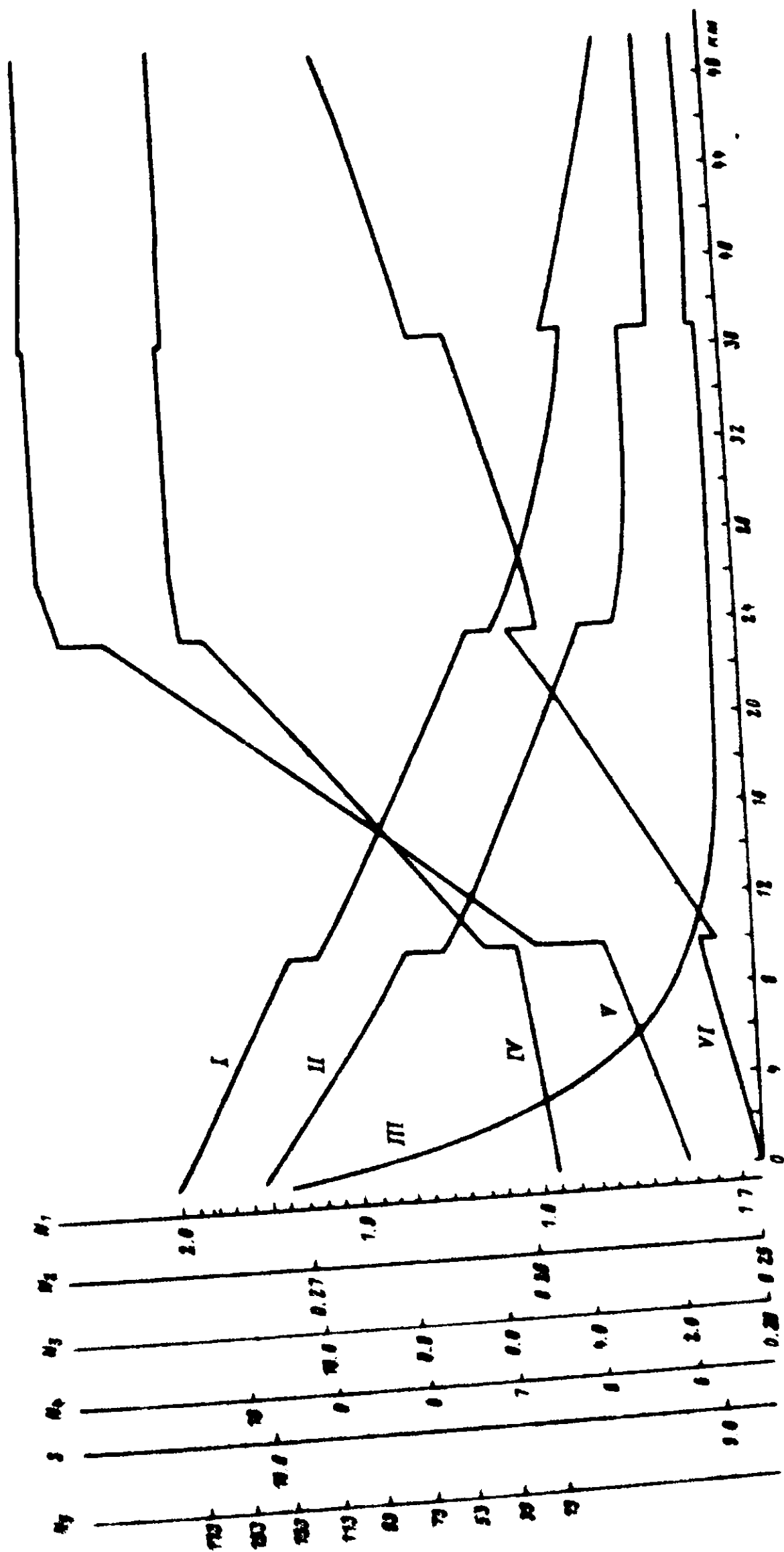


Рис. 4. Рассчитанные концентрации веществ в речном потоке.

I - БПК<sub>5</sub> (N<sub>1</sub>), мг/л; II - O<sub>2</sub> (S), мг/л; III - азот нитритов (N<sub>3</sub>), 10<sup>3</sup> мг/л; IV - взвешенные вещества (N<sub>5</sub>), мг/л; V - азот нитратов (N<sub>4</sub>), мг/л; VI - аммонийный азот (N<sub>2</sub>), мг/л.

Т а б л и ц а 2

Концентрация веществ в характерных местах речного потока\*  
при разной боковой приточности

Номер расчетно- го вари- анта	Расстояние от началь- ного ство- ра, км	$N_1$	$N_2 \cdot 10$	$N_3 \cdot 10^3$	$N_4$	$N_5 \cdot 10^{-1}$	$S$
		мг/л					
I	10	1.94	2.52	1.27	5.81	2.87	9.58
	17	1.87	2.56	0.42	8.97	10.03	9.40
	24	1.82	2.60	0.29	11.26	15.70	9.26
	27	1.80	2.59	0.28	11.88	17.07	9.14
	37	1.77	2.62	0.27	11.86	17.01	9.12
	50	1.73	2.67	0.28	11.84	16.90	9.05
II	10	1.89	2.50	1.02	7.63	5.93	9.46
	17	1.76	2.56	0.40	16.19	25.89	8.91
	24	1.68	2.63	0.29	22.30	41.06	8.67
	27	1.62	2.60	0.27	23.64	43.98	8.44
	37	1.59	2.62	0.26	23.60	43.82	8.54
	50	1.57	2.67	0.28	23.47	43.42	8.61

П р и м е ч а н и е .  $N_1$  - БПК<sub>5</sub>,  $N_2$  - аммикийный азот,  $N_3$  - азот нитритов,  $N_4$  - азот нитратов,  $N_5$  - взвешенные вещества,  $S$  - растворенный кислород.

\*Характерные места речного потока выбраны на концах водосборных участков, перед сосредоточенными выпусками и в конце расчетного участка.

Расчеты концентраций веществ в речном потоке в пределах рассматриваемого участка реки производились с помощью формул (3) (для расчета концентрации взвешенных веществ ( $N_5$ ) использовалась формула, аналогичная формуле для  $N_1$  (3) при условиях, приведенных в табл. 1), а также следующих исходных данных:

$Q = 40 \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $N_1 = 2 \text{ мг/л}$ ,  $N_2 = 0.25 \text{ мг/л}$ ,  $N_3 = 0.01 \text{ мг/л}$ ,  $N_4 = 5 \text{ мг/л}$ ,  $S = 10 \text{ мг/л}$ ,  $N_5 = 13 \text{ мг/л}$  (фоновые характеристики).

$Q = 0.3 \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $N_1 = 3.2 \text{ мг/л}$ ,  $N_2 = 0.5 \text{ мг/л}$ ,  $N_3 = 0.025 \text{ мг/л}$ ,  $N_4 = 13 \text{ мг/л}$ ,  $S = 0 \text{ мг/л}$ ,  $N_5 = 100 \text{ мг/л}$  (характеристики со-

средоточенного выпуска Е).

$K_1 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/с}$ ,  $K_2 = 1.28 \cdot 10^{-7} \text{ 1/с}$ ,  $K_3 = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ 1/с}$ ,  
 $K_4 = 1.15 \cdot 10^{-7} \text{ 1/с}$ ,  $K = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ 1/с}$ ,  $K_5 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ 1/с}$  (коэффициенты неконсервативности).

Были выполнены два варианта расчета. Первый соответствует боковой приточности воды, указанной в табл. 1, второй - боковой приточности воды, увеличенной в 3 раза, что одинаково не привело к существенному изменению концентрации веществ в водотоке. Результаты расчетов по первому варианту показаны на рис. 4, а в табл. 2 приведено сопоставление концентраций веществ в характерных местах русла реки, рассчитанных по обоим вариантам.

Необходимо отметить, что настоящий подход позволяет не только учитывать влияние на качество воды в реке поверхностного стока, но и подойти к оптимизации водоохраных мероприятий на водосборе из условия обеспечения требуемого количества воды в реке в связи с наличием элементов матрицы перехода, если известна связь между интенсивностью водоохраных мероприятий и стоимостными показателями.

## Л и т е р а т у р а

1. А й т с а м А. М. , В е л ь н е р Х. А. , Г а а л ь Л. Л.: Расчеты изменений концентраций загрязняющих веществ в реках // Гигиена и санитария. 1968. № 11.
2. Е р е м е н к о Е. В. , П л и с Д. М. , С е л ю к Н. И. Моделирование качества воды в реках Коннектикут и Северский Донец // Методология и практика планирования охраны вод речных бассейнов. Харьков, 1981.
3. И н с т р у к ц и я по определению расчетных гидрологических характеристик при проектировании прстивоэрозийных мероприятий на европейской территории СССР. Л., 1979.
4. К о в а л е н к о М. С. , К а р а б а ш Г. А. Оценка влияния выноса пестицидов поверхностным стоком на качество воды водотоков // Охрана вод от загрязнения поверхностным стоком. Харьков, 1983.
5. К о в а л ь ч у к П. И. , А к и ш и н Б. А. , П я в е л - к о В. Л. , М а т в е е в А. А. О синтезе моделей трансформации неконсервативных веществ в водотоках при пропусках в схеме натурных наблюдений // Гидрохим. материалы. 1979. Т. 72.

6. К у ч м е н т Л. С. , Д е м и д с е В. Н. , М о т с в и - л о в Ю. Г. Формирование речного стока. М., 1983.
7. М е т о д и к а с ценки выноса пестицидов и биогенных веществ неорганизованным поверхностным стоком сельскохозяйственных угодий богарного земледелия. Харьков, 1981.
8. М е т о д и ч е с к и е рекомендации по учету поверхностного стока и смыва почв при изучении водной эрозии. Л., 1975.
9. N a v h J. E. The form of the instantaneous unit hydrograph // Intern. Ass.Sci.Hydrol. 1957. Vol.3, N 45.

Всесоюзный НИИ по охране вод, СССР

Значения элементов матрицы перехода в решениях (3)

$$G_{11} = \frac{Q_0}{Q} \exp(-k_1 x/v);$$

$$G_1 = \frac{1}{Q} [N_1^P(Q - Q_{cp}) - N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \exp(-k_1 x/v)];$$

$$G_{22} = \frac{Q_0}{Q} \exp(-k_2 x/v);$$

$$G_{21} = \frac{Q_0}{Q} \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 x/v) - \exp(-k_2 x/v));$$

$$G_2 = \frac{1}{Q} \left\{ \left[ N_2^P(Q - Q_{cp}) - \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \exp(-k_1 x/v) + \right. \right. \\ \left. \left. + [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \exp(k_2 x/v) \right\};$$

$$G_{33} = \frac{Q_0}{Q} \exp(-k_3 x/v);$$

$$G_{32} = \frac{Q_0}{Q} \frac{k_2}{k_3 - k_2} (\exp(-k_2 x/v) - \exp(-k_3 x/v));$$

$$G_{31} = \frac{Q_0}{Q} \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} \left[ \frac{k_2}{k_3 - k_1} \exp(-k_1 x/v) - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \exp(-k_2 x/v) - \right. \\ \left. - \left( \frac{k_2}{k_3 - k_1} - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) \exp(-k_3 x/v) \right];$$

$$G_3 = \frac{1}{Q} \left\{ N_3^P(Q - Q_{cp}) \frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \exp(-k_1 x/v) + \right. \\ \left. + \frac{k_2}{k_3 - k_2} [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \exp(-k_2 x/v) + \right. \\ \left. + [-N_3^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) - \right. \\ \left. - \frac{k_2}{k_3 - k_2} [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \right] \exp(-k_3 x/v) \Big\};$$

$$G_{44} = \frac{Q_0}{Q} \exp(-k_4 x/v);$$

$$G_{43} = \frac{Q_0}{Q} \frac{k_3}{k_4 - k_3} (\exp(-k_3 x/v) - \exp(-k_4 x/v));$$

$$G_{42} = \frac{Q_0}{Q} \frac{k_2}{k_3 - k_2} \left[ \frac{k_3}{k_4 - k_2} \exp(-k_2 x/v) - \frac{k_3}{k_4 - k_3} \exp(-k_3 x/v) - \left( \frac{k_3}{k_4 - k_2} - \frac{k_3}{k_4 - k_3} \right) \exp(-k_4 x/v) \right];$$

$$G_{41} = \frac{Q_0}{Q} \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} \left\{ \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} \exp(-k_1 x/v) - \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)} \times \exp(-k_2 x/v) - \frac{k_3}{k_4 - k_3} \left( \frac{k_2}{(k_3 - k_1)} - \frac{k_2}{(k_3 - k_2)} \right) \exp(-k_3 x/v) - \left[ \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} - \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)} - \frac{k_3}{k_4 - k_3} \left( \frac{k_2}{k_3 - k_1} - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \right) \right] \exp(-k_4 x/v) \right\};$$

$$G_4 = \frac{1}{Q} \left\{ N_4^P(Q - Q_{cp}) - \frac{\delta k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \times \exp(-k_1 x/v) + \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)} \left[ -N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \right] \exp(-k_2 x/v) + \frac{k_3}{k_4 - k_3} \left[ -N_3^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \times \left[ -N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \right] \right] \exp(-k_3 x/v) + \left\{ -N_4^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) - \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)} \left[ -N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \right] - \frac{k_3}{k_4 - k_3} \left[ -N_3^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \left[ -N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \right] \right] \right\} \exp(-k_4 x/v) \right\};$$

$$G_{55} = \frac{Q_0}{Q} \exp(-k_5 x/v);$$

$$G_{53} = \frac{Q_0}{Q} \frac{k_3}{k_5 - k_3} \gamma_3 (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_3 x/v));$$

$$G_{52} = \frac{Q_0}{Q} \left\{ \gamma_2 \frac{k_2}{k_5 - k_2} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_2 x/v)) + \gamma_3 \frac{k_2}{k_3 - k_2} \times \right.$$



$$\times \left[ \frac{k_3}{k_5 - k_2} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_2 x/v)) - \frac{k_3}{k_5 - k_3} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_3 x/v)) \right] \Bigg\} ;$$

$$G_{S1} = \frac{Q_0}{Q} \left\{ \gamma_1 \frac{k_1}{k_5 - k_1} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(k_1 x/v)) + \gamma_2 \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} \times \right. \\ \times \left[ \frac{k_2}{k_5 - k_1} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_1 x/v)) - \frac{k_2}{k_5 - k_2} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_2 x/v)) \right] + \gamma_3 \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} \left[ \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_1)(k_5 - k_1)} (\exp(-k_5 x/v) - \right. \\ \left. - \exp(-k_1 x/v)) - \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_5 - k_2)} (\exp(-k_5 x/v) - \exp(-k_2 x/v)) \right] + \\ \left. + \frac{k_3}{k_5 - k_3} \left( \frac{k_2}{k_3 - k_2} - \frac{k_2}{k_3 - k_1} \right) (\exp(-k_5 x/v) - \exp(k_3 x/v)) \right] \Bigg\} ;$$

$$G_S = \frac{1}{Q} \left\{ S^P(Q - Q_{cp}) + S_n Q_{cp} + \gamma_1 \cdot \frac{k_1}{k_5 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \times \right. \\ \exp(-k_1 x/v) - \gamma_2 \left[ -\frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_5 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \exp(-k_1 x/v) + \right. \\ \left. + \frac{k_2}{k_5 - k_2} [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \exp(-k_2 x/v) \right] - \\ - \gamma_3 \left\{ -\frac{\delta k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_5 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) \exp(-k_1 x/v) + \right. \\ \left. + \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_5 - k_2)} [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \times \right. \\ \times \exp(-k_2 x/v) + \frac{k_3}{k_5 - k_3} [-N_3^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \times \\ \left. N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \times [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \right] \times \\ \left. \exp(-k_3 x/v) \right\} + \left\{ -S^P(Q_0 - Q_{cp}) - S_n Q_{cp} - \gamma_1 \frac{k_1}{k_5 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) + \right. \\ \gamma_2 \left[ -\frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_5 - k_1)} N_1^P(Q_0 - Q_{cp}) + \frac{k_2}{k_5 - k_2} [-N_2^P(Q_0 - Q_{cp}) + \right. \\ \left. + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1^P(Q_0 - Q_{cp})] \right] + \gamma_3 \left\{ -\frac{\delta k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_5 - k_1)} \times \right. \\ \left. \times \right. \\ \left. \right\} \Bigg\} ;$$

$$\begin{aligned}
& \times N_1' (Q_0 - Q_{cp}) + \frac{k_2 k_3}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_2)} \left[ -N_2' (Q_0 - Q_{cp}) + \frac{k_3}{k_3 - k_2} \times \right. \\
& \times \left[ -N_3' (Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} N_1' (Q_0 - Q_{cp}) - \frac{k_2}{k_3 - k_2} \times \right. \\
& \times \left. \left. \left[ -N_2' (Q_0 - Q_{cp}) + \frac{\delta k_1}{k_2 - k_1} N_1' (Q_0 - Q_{cp}) \right] \right] \right] \exp(-k_3 x/v) \Big\}; \\
& \text{где } Q_{cp} = \frac{1}{x} \int_0^x Q dx; \quad Q = Q_0 + Q'(x).
\end{aligned}$$

## КОНТРОЛЬ ЗА ГОРОДСКИМИ НЕТОЧЕЧНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ В БАССЕЙНЕ ВЕЛИКИХ ОЗЕР

### В в е д е н и е

Общенациональная программа по городским поверхностным стокам (ОПГПС) выполнялась в рамках мероприятий по планированию качества воды, предусмотренных в разделе 208 Закона США о чистоте воды от 1977 г. Осуществление программы началось в 1978 г. и завершилось в 1983 г. Из 28 показательных проектов ОПГПС 6 выполнены в 4 штатах бассейна Великих озер. Результаты 5 из них обсуждаются в данной статье.

ОПГПС разрабатывалась и осуществлялась под руководством Отдела планирования качества воды Агентства охраны окружающей среды США (АООС) и участия Отделения исследований и развития, а также региональных отделений АООС, совместно с многими федеральными, региональными и местными ведомствами, расположенными по всей территории США. Состояла она из отдельных исследовательских проектов, которые контролировались технической группой АООС. Управление программой было централизовано, потому что она затрагивала множество технических проблем, связанных с планированием работ во многих географических районах, в том числе и в бассейне Великих озер. Анализ и обобщение данных выполнялись в основном группой консультантов, работавших по контракту с АООС.

В 1972 г. при Объединенной международной комиссии (ОМК) была создана группа по сбору информации о загрязнении (ГИЗ), для того чтобы определить причины и уровень загрязнения, вызванного землепользованием в районе Великих озер. В 1978 г. ГИЗ представила в ОМК результаты своей работы, а также рекомендации. Впоследствии, в 1980 г., ОМК направила сводку рекомендаций правительствам Канады и США.

В январе 1982 г. Комитет по программам контроля за качеством воды при Отделе качества воды ОМК рекомендовал организовать группу контроля за работами по неточечным источникам загрязнения. Соответственно Отдел по качеству воды организовал группу из 14 членов (по 7 участников от США и Канады), которая должна была подытожить и оценить результаты мероприятий, рекомендованных ОМК, по снижению загрязнения из неточечных источников. Группа контроля выполняла эту задачу и доложила о результатах в августе 1983 г. В ее докладе рассматривались масштабы и эффективность осуществле-

ния различных проектов по неточечным источникам загрязнения в бассейне Великих озер.

В настоящей работе обобщены результаты выполнения ОПГПС в районе Великих озер и проведено их сравнение с данными группы контроля при ОМК.

## О р г а н и з а ц и я   и   м е т о д ы   р а б о т   О П Г П С

Осуществление ОПГПС было начато в 1978 г. как попытка ответить правительству США на вопросы, касающиеся городских поверхностных стоков: существует ли угроза от этих стоков, какое воздействие они оказывают на водоем, в который попадают, каковы наиболее подходящие методы контроля за городскими поверхностными стоками.

Поскольку в каждом из 28 проектов решаться должны были региональные проблемы, АООС строго следила за тем, чтобы все они не отклонялись от решения своих собственных задач. Для этого требовалась техническая помощь при разработке рабочих планов, сборе данных, их анализе, при внедрении, а также при написании отчетов.

Главной целью ОПГПС являлся сбор данных, которые нужны для характеристики проблемы в целом, для оценки влияния стоков на водоемы и для разработки необходимых мероприятий. Поэтому составными частями каждого проекта были обеспечение и проверка качества данных. Много было сделано для того, чтобы полученные данные были надежными. Сомнительные факты не должны были использоваться.

Сбор данных зависел от числа выпавших осадков, причем в местах проведения работ осадки выпадали от 10 до 30 раз. Как дискретные, так и смешанные пробы обычно собирали с помощью автоматических пробоотборников. Данные по объему выпавшего дождя, объему поверхностного стока и качеству воды в стоке получали, собирая пробы в городских водосборниках. Среднюю концентрацию при каждом выпадении осадков (СКО) получали делением общей массы загрязняющего вещества в стоке на объем всего стока. СКО служила начальной мерой стока загрязняющего вещества, ее вычисляли при каждом выпадении осадков во всех местах, где проводились исследования. Если брали смешанную пробу, то в качестве СКО служила ее концентрация. В случае дискретных проб СКО вычисляли следующим образом. Площадь под кривой зависимости объема поступающего загрязняющего вещества от времени делили на площадь под кривой зависимости объема всего стока от времени. Для определения СКО дожди считали отдельными дождями, если промежуток времени между ними составлял не менее 6 ч.

СКО выбирали в качестве начальной и подлежащей дальнейшему анализу характеристики качества воды, несмотря на то что общее содер-

ление загрязняющего вещества в городских стоках (например, выраженное в единицах объема в определенный интервал времени) во многих случаях является более пригодным показателем. Дело в том, что в отличие от СКО общая масса загрязняющих веществ в большей степени зависит от объема осадков и стока, поэтому оценка типичной годовой массы загрязняющих веществ будет искажаться в зависимости от количества выпавших осадков. Самой надежной основой для характеристики годовой или сезонной массы загрязняющих веществ является использование СКО и соотношение между осадками и стоками, характерными для каждой местности. Кроме того, мы выбрали СКО, так как интересовались не отдельными случаями выпадения осадков, а большим количеством осадков за длительный период времени. Отдельные случаи выпадения осадков не представляли особого интереса.

Для характеристики СКО стандартных загрязняющих веществ был принят статистический подход. Для оценки распределения вероятностей, средней, медианы и разброса данных (стандартного отклонения и коэффициента вариации) использовали общепринятые статистические методы. Данные по СКО для каждого загрязняющего вещества поступали в центральную систему хранения и поиска данных при АОС.

Распределение вероятностей данных СКО изучалось группой при ОПГПС с привлеченными консультантами. За относительно немногими исключениями, было обнаружено, что распределение вероятностей СКО в каждой отдельной местности характеризуется лог-нормальной кривой. По этой причине для статистической характеристики городских стоков соответствующие данные заменили их натуральными логарифмами.

Также были проанализированы и оценены некоторые способы борьбы с загрязнением, а именно, использование резервуаров для удержания стоков и уборка улиц. Исследованием первого способа занималась группа контроля за работами по точечным источникам загрязнения.

## Результаты выполнения работ по ОПГПС в бассейне Великих озер

Концентрация и масса загрязняющих веществ. Как указывалось ранее, 6 проектов в рамках ОПГПС выполнялись в бассейне Великих озер. Данные по 5 проектам анализировались участниками этой программы. Местами выполнения 5 проектов были Аня-Арбор (Мичиган), Лансинг (Мичиган), Глен Эллис (Иллинойс), Милуоки (Висконсин) и Рочестер (Нью-Йорк) (рис.1).



Рис.1. Места осуществления проектов (1, 2) Общенациональной программы США по городским поверхностным стокам.

2 - места выполнения 5 проектов в районе Великих озер, результаты которых излагаются в статье.

При анализе данных основное внимание уделялось 10 показателям загрязнения: общему содержанию твердых взвешенных частиц; биологически легко окисляемым веществам; химически легко окисляемым веществам; общему и растворимому фосфору, выраженному через концентрацию атомарного фосфора; общему азоту, определенному по Кьельдалю и выраженному через концентрацию атомарного азота; нитритам и нитратам азота, выраженным через концентрацию атомарного азота; общей меди ( $Cu_{общ}$ ), общему свинцу ( $Pb_{общ}$ ) и общему цинку ( $Zn_{общ}$ ).

В результате анализа были получены статистические параметры: средняя, медиана и коэффициент вариации. Данные по 22 местностям, относящиеся к 5 проектам, представлены в табл.1 и 2. Для этих местностей также вычислялись статистические показатели (табл.3).

Средние оценки СКО для каждой местности оказались полезными, однако, в литературе обычно публикуются данные об общей массе загрязняющих веществ. Годовая масса загрязняющих веществ в исследованных местностях в районе Великих озер была вычислена группой ОПГПС на основе СКО и предположения, что осадки за год выпадали

Т а б л и ц а 1

Характеристика станций наблюдения в районе Великих озер

№ станции	Использование земли, %	Дренаруемая площадь, акры	Плотность населения, человек/акр	Доля неза-селенной территории, %
1	Заповедная, 100	166	5	22
2	" 100	346	18	38
3	" 100	63	15	50
4	" 100	33	17	51
5	" 97	36	18	57
6	" 85	524	8	17
7	Неиспользуемая, 100	28416	-	4
8	" 91	17728	1	11
9	" 90	2303	-	6
10	Смешанное землепользование	30	11	68
11	"	453	5	38
12	"	2001	2	21
13	"	2871	7	26
14	"	164	5	28
15	"	1207	2	4
16	"	45	12	81
17	Муниципальная земля, 100	12	0	100
18	" 100	12	0	100
19	" 100	179	2	21
20	" 74	29	10	77
21	Частная земля, 100	63	0	64
22	" 52	75	5	39

100 раз. Такое количество осадков брали для упрощения анализа. Однако реальное число выпадения осадков за год в бассейне Великих озер колеблется от 90 до 120. Масса загрязняющих веществ из исследуемых местностей показана в табл. 4. Данные сведены вместе независимо от характера их использования. Мы не обнаружили статистически значимой разницы ( $P > 0.05$ ) в массе загрязняющих веществ между участками с различным использованием земли.

Группа контроля за работами по неточечным источникам загрязне-

Т а б л и ц а 2

Статистические параметры загрязняющих веществ для 22 местностей района Великих озер

№ станции	Число наблюдений	СКО, мкг/л	Коэффициент вариации	Медиана, мкг/л	90%-ный доверительный интервал, мкг/л
Твердые взвешенные частицы					
1	10	134	1.15	88	52-150
2	7	294	1.12	196	85-263
3	45	266	0.44	243	219-270
4	33	170	0.68	141	117-169
5	23	251	0.69	206	165-258
6	27	250	0.75	200	161-249
7	11	154	0.92	113	74-173
8	9	63	0.74	51	34-77
9	5	33	0.77	26	14-50
10	35	85	1.28	52	39-69
11	23	158	1.26	98	69-139
12	6	46	0.37	43	32-58
13	6	68	0.47	61	42-88
14	23	172	0.85	131	101-171
15	5	80	0.91	59	28-124
16	47	383	0.78	302	255-357
17	58	212	0.86	161	131-197
18	42	202	0.68	167	142-196
19	12	141	0.76	112	79-159
20	29	412	0.97	296	229-382
21	18	92	0.82	71	53-95
22	20	188	0.94	137	101-186
Общий фосфор					
1	13	301	0.54	265	206-340
2	8	448	0.47	405	300-456
3	45	229	0.45	209	188-233
4	35	258	0.51	230	201-264
5	23	453	0.69	373	298-466
6	26	506	0.79	397	314-501
7	13	193	0.46	175	141-217



Т а б л и ц а 2 (продолжение)

№ стан-ции	число наблюдений	СКС, мкг/л	коэффициент вариации	Медиана, мкг/л	90%-ный доверительный интервал, мкг/л
8	12	195	0.47	177	140-223
9	5	91	0.38	85	60-121
10	35	198	0.64	167	141-197
11	22	458	0.65	384	309-477
12	6	103	0.50	93	63-137
13	6	268	0.47	243	168-351
14	23	394	0.54	347	285-410
15	5	134	0.56	117	71-193
16	47	289	0.59	249	218-284
17	60	108	0.56	94	84-105
18	44	105	0.79	82	69-98
19	12	216	0.26	209	183-239
20	29	511	1.19	330	245-443
21	18	546	0.58	472	378-589
22	17	435	0.71	355	271-465

## Растворимый фосфор

1	0	-	-	-	-
2	0	-	-	-	-
3	0	-	-	-	-
4	0	-	-	-	-
5	0	-	-	-	-
6	24	98	1.21	63	45-88
7	0	-	-	-	-
8	0	-	-	-	-
9	5	33	0.55	29	18-47
10	32	43	0.76	34	28-42
11	20	68	0.68	56	44-71
12	6	13	0.37	13	10-17
13	6	59	0.88	44	24-82
14	21	47	0.47	42	45-50
15	5	39	0.46	35	23-53
16	0	-	-	-	-
17	0	-	-	-	-
18	0	-	-	-	-
19	0	-	-	-	-
20	0	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

стан- ции	Число наблю- дений	СКО, мкг/л	Коэффи- циент ва- риации	медиана, мкг/л	90% ный до- верительный интервал, мкг/л
21	14	127	0.72	103	76-140
22	16	59	1.24	37	24-56

Общий азот, определенный по Кьельдалю

1	13	1492	0.45	1358	1098-1679
2	7	3246	0.90	2411	1369-4245
3	45	1260	0.50	1125	908-1395
4	15	1102	0.54	969	801-1173
5	1	-	-	-	-
6	0	-	-	-	-
7	13	1099	0.50	982	778-1240
8	10	1111	0.36	1045	854-1279
9	5	889	0.11	883	796-981
10	35	1490	0.53	1316	1142-1516
11	23	1631	0.42	1506	1304-1740
12	6	845	0.29	811	642-1025
13	6	1056	0.22	1031	862-1233
14	23	1988	0.47	1802	1536-2115
15	5	1116	0.15	1104	958-1273
16	16	1452	0.35	1369	1180-1589
17	27	1023	0.44	936	815-1075
18	25	1073	0.61	916	755-1110
19	13	1256	0.45	1144	925-1414
20	8	1656	0.65	1389	933-2068
21	18	1274	0.57	1107	891-1376
22	18	1713	0.56	1493	1205-1850

Нитриты и нитраты

1	0	-	-	-	-
2	0	-	-	-	-
3	18	775	0.48	699	580-843
4	24	625	0.39	582	510-664
5	3	-	-	-	-
6	21	796	0.55	699	576-848
7	0	-	-	-	-
8	0	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2 ( продолжение )

№ станции	Число наблюдений	СКО, мкг/л	Коэффициент вариации	Медиана, мкг/л	90%-ный доверительный интервал, мкг/л
9	5	1108	0.17	1092	930-1283
10	35	775	0.49	696	192-558
11	23	883	0.44	807	694-938
12	6	284	0.48	256	176-372
13	5	469	0.24	456	364-571
14	23	875	0.43	803	693-931
15	5	1033	0.76	821	431-1563
16	17	751	0.69	618	474-805
17	28	708	0.68	584	479-712
18	26	781	0.69	642	520-791
19	0	-	-	-	-
20	12	783	0.50	702	549-897
21	18	686	0.40	637	544-746
22	17	742	0.52	657	534-808
Общая медь					
1	0	-	-	-	-
2	0	-	-	-	-
3	0	-	-	-	-
4	0	-	-	-	-
5	0	-	-	-	-
6	26	49	0.53	43	36-51
7	0	-	-	-	-
8	0	-	-	-	-
9	0	-	-	-	-
10	16	15	0.54	13	10-16
11	13	30	0.63	26	20-35
12	0	-	-	-	-
13	0	-	-	-	-
14	9	14	0.31	13	11-16
15	0	-	-	-	-
16	0	-	-	-	-
17	0	-	-	-	-
18	0	-	-	-	-
19	0	-	-	-	-
20	0	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

станции	Число наблюдений	СКО, мкг/л	Коэффициент вариации	Медиана, мкг/л	90%-ный доверительный интервал, мкг/л
21	6	36	0.53	32	21-48
22	7	25	0.65	21	14-32
Общий свинец					
1	13	34	0.77	27	19-38
2	87	193	0.89	144	86-240
3	44	95	0.72	77	65-91
4	35	108	0.67	90	75-107
5	22	303	1.14	200	143-280
6	24	322	1.01	227	169-304
7	10	12	0.42	11	9-14
8	12	35	1.65	18	10-33
9	0	-	-	-	-
10	24	111	1.09	75	55-102
11	18	122	0.90	91	66-125
12	6	21	1.63	11	4-28
13	5	61	0.71	50	27-92
14	18	170	1.39	99	65-151
15	4	-	-	-	-
16	45	582	0.94	424	348-517
17	59	193	0.83	148	126-173
18	44	121	0.73	98	83-115
19	13	47	0.50	42	33-53
20	27	409	0.86	310	243-396
21	13	116	0.77	92	66-129
22	13	115	0.76	92	66-128
Общий цинк					
1	9	415	0.88	312	195-499
2	8	488	1.10	327	180-594
3	18	106	1.34	63	42-95
4	21	108	1.20	69	49-99
5	0	-	-	-	-
6	27	230	0.69	189	154-232
7	9	792	2.39	306	130-720
8	9	1063	3.14	322	124-839
9	2	-	-	-	-

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

№ станции	Число наблюдений	СКО, мкг/л	Коэффициент вариации	Медиана, мкг/л	90%-ный доверительный интервал, мкг/л
10	17	121	0.45	110	92-132
11	14	245	0.71	200	148-271
12	4	-	-	-	-
13	4	-	-	-	-
14	9	149	0.35	140	113-173
15	2	-	-	-	-
16	27	476	1.21	303	222-414
17	32	145	1.16	94	71-124
18	19	156	0.75	125	96-163
19	9	1416	2.55	517	214-1247
20	7	280	0.66	234	150-363
21	7	244	0.42	225	167-303
22	27	223	0.54	196	135-284

ния при ОМК опубликовала также данные по массам загрязняющих веществ, которые основаны на ее более ранних исследованиях в бассейне. Цифры, полученные ОПТС, хорошо соответствуют данным ГИЗ (табл. 5).

Сравнивалась также и годовая масса  $P_{\text{общ}}$  из городских стоков во всем бассейне Великих озер, полученная в обоих исследованиях. Оба исследования показали, что на городской сток приходится примерно 7 % массы загрязняющих веществ из неточечных источников и 3 % от общей массы этих веществ.

Способы борьбы с загрязнением в бассейне Великих озер. Помимо оценки концентрации городских стоков при выполнении проектов в штатах Мичиган, Иллинойс и Висконсин изучали эффективность уборки улиц или использование резервуаров для удержания стоков. Фактически назначением этих проектов было изучение практики борьбы с загрязнением. В г. Милуоки (штат Висконсин) оценивали эффективность уборки улиц. Основной целью этого проекта было изучить возможное улучшение качества стекающей после дождя воды при ускоренной очистке улиц.

Для работы были выбраны попарно небольшие однородные речные бассейны. Один бассейн каждой пары служил испытательной зоной, другой - контрольной. В контрольной зоне уборку улиц производили, как обычно, в испытательной зоне улицу убирали чаще. Различная частота уборки улиц подбиралась так, чтобы она не выходила за

Т а б л и ц а 3

Статистические характеристики стоков в районе Великих озер

№ станции	Использование земли, %	Число наблюдений	Медiana	Коэффициент вариации
1	Заповедная, 100	13	0.16	0.33
2	" 100	9	0.20	0.42
3	" 100	44	0.27	0.92
4	" 100	33	0.27	0.37
5	" 97	19	0.38	0.55
6	" 85	29	0.17	0.48
7	Неиспользуемая, 100	13	0.06	0.93
8	" 91	13	0.04	0.56
9	" 90	5	0.11	1.07
10	Смешанное землепользование	35	0.36	0.25
11	"	23	0.11	0.50
12	"	6	0.19	0.46
13	"	6	0.10	0.43
14	"	23	0.11	0.41
15	"	5	0.21	0.38
16	"	44	0.76	0.42
17	Муниципальная земля, 100	54	0.90	0.19
18	" 100	39	0.79	0.19
19	" 100	13	0.20	0.28
20	" 74	27	0.62	0.24
21	Частная земля, 100	18	0.10	0.71
22	" 52	20	0.11	0.43

пределы, приемлемые с экономической и общественной точки зрения. Результаты эксперимента для двух бассейнов штата Висконсин показали, что средние концентрации могут как увеличиваться, так и уменьшаться. Кроме того, видно, что уборка никогда не вызывает снижения концентрации более чем на 50 % (рис.2).

Анализ данных по уборке улиц, накопленных ОПГПС, показал, что в целом нет значительных различий между медианами по СКО при уборке улиц или ее отсутствии (рис.3).

В Анн-Арборе (штат Мичиган), Лансинге (штат Мичиган) и Глэн Эллине (штат Иллинойс) оценивали эффективность работы резервуаров

Т а б л и ц а 4

Поступление массы загрязняющих веществ в районы бассейна Великих озер

Загрязняющее вещество	Средняя масса при отдельном выпадении осадков, кг/га	Годовая масса кг/(га·год)
Общее содержание твердых взвешенных частиц	4.7658	477
$P_{\text{общ}}$	0.007836	0.78
$P_{\text{раств}}$	0.000979	0.10
$N_{\text{общ}}$ по Кьельдалю	0.037096	3.7
$NO_2 + NO_3$	0.019934	2.0
$Pb_{\text{общ}}$	0.004245	0.42
$Cu_{\text{общ}}$	0.000597	0.06
$Zn_{\text{общ}}$	0.006399	0.64

для задержки стоков. Изучавшиеся резервуары были "мокрыми", т.е. в них постоянно находилось определенное количество воды. Эти пруды устроены так, что сток после каждого выпадения осадков вытесняет всю находившуюся в них раньше воду или только ее часть, а остаток сохраняется до следующих осадков.

Из анализа данных по разным резервуарам выяснилось, что последние чрезвычайно эффективны в удалении загрязняющих веществ. Эффективность резервуаров определялась на основе общей массы загрязняющего вещества, удаленной за время всех осадков (табл.6). При анализе предполагалось, что эффективность работы этих резервуаров будет увеличиваться при снижении скорости протока (отношение средней скорости стока в резервуар к площади резервуара) и при повышении отношения объема резервуара к среднему объему стока. В табл.6 резервуары перечислены в порядке возрастания их предполагаемой эффективности.

Группой ОПТС разработан также альтернативный подход к характеристике эффективности резервуаров. Он основан на изменчивых характеристиках отдельных осадков и изменении этих характеристик при удержании стока. Меру эффективности работы резервуара дает сравнение коэффициентов вариации и средних концентраций стоков, поступающих в резервуар, и стоков, выходящих из него.

Т а б л и ц а 5

Поступление загрязняющих веществ, вызванное различными типами землепользования, на единицу площади в течение года, кг/(га·год) (по данным ГИЗ)

Тип землепользования	Взвешенные твердые частицы	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{раств}}$	$N_{\text{общ}}$
<b>Сельская местность</b>				
Земледелие в целом	3-5600	0.1-9.1	0.01-0.6	0.6-42
Посевы	20-5100	0.2-4.6	0.05-0.4	4.3-31
Улучшение пастбища	30-80	0.0-0.5	0.02-0.2	3.2-14
Леса	1-820	0.02-0.67	0.01-0.10	1-6.3
Пустоши	7-820	0.02-0.67	0.01-0.07	0.5-6.0
Осаждение сточных вод	-	0.02	0.01	11
Орошение	-	0.2-1.4	0.1-1.3	2-2.37
<b>Города</b>				
Городское хозяйство в целом	210-1750	0.3-2.1	0.05-0.3	6.2-10
Жилища	620-2300	0.4-1.3	0.2	5-7.3
Торговые предприятия	50-830	0.1-0.9	0.02-0.08	1.9-11
Промышленные предприятия	400-1700	0.9-4.1	0.3	1.9-14
Стройки	27.500	23	0.1	63.0
<b>Сельская местность</b>				
Земледелие в целом	0.002-0.08	0.002-0.09	0.005-0.3	10-120
Посевы	0.005-0.006	0.014-0.064	0.026-0.083	10-50
Улучшение пастбища	0.001-0.015	0.021-0.038	0.019-0.172	-
Леса	0.01-0.03	0.02-0.03	0.01-0.03	2-20
Пустоши	0.01-0.03	0.02-0.03	0.01-0.03	20-35



Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Тип землепользова- ния	Pb	Cu	Zn	Cl
Осаждение сточных вод	0.01	0.005	0.2	10
Орошение	-	-		40-160
Города				
Городское хозяйство в целом	0.14-0.5	0.05-0.13	0.3-0.6	130-380
Здания	0.06	0.03	0.02	1.050
Торговые предприя- тия	0.17-1.10	0.07-0.13	0.25-0.43	10-150
Промышленные предприя- тия	2.2-7.0	0.29-1.3	3.5-12.0	-
Стройки	-	-	-	75-160

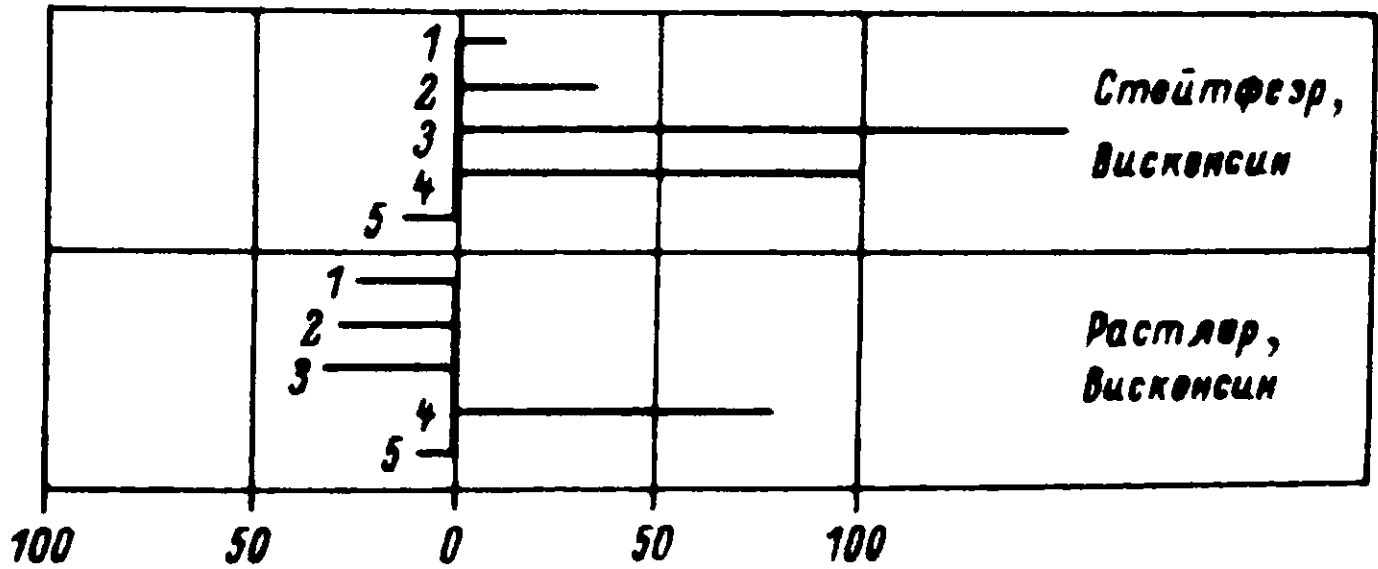


Рис.2. Эффективность уборки улиц.

1 -  $Pb_{общ}$ ; 2 -  $H_{общ}$ , определенный по Кьельдалю; 3 -  $P_{общ}$ ; 4 - химически легко окисляемые вещества; 5 - твердые взвешенные частицы. По горизонтали - уменьшение СК0, %.

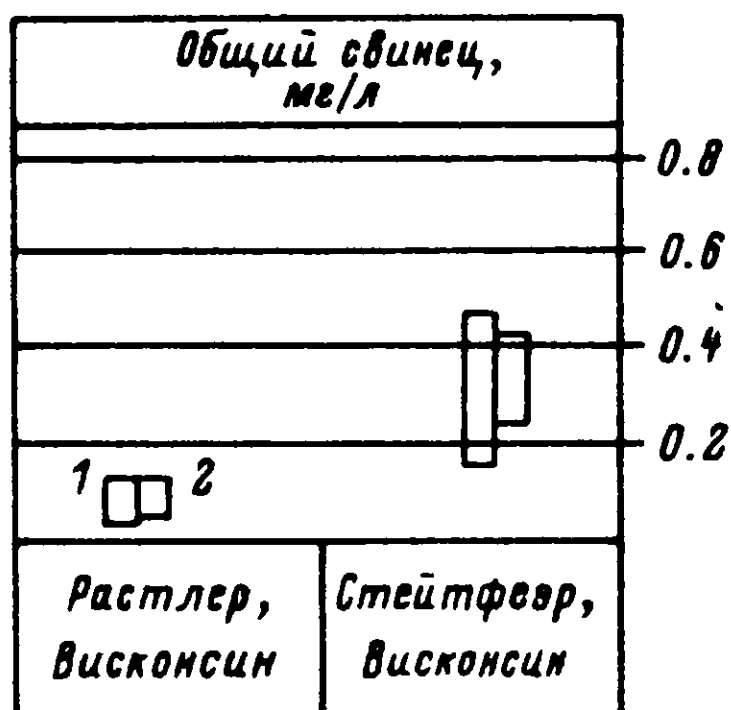
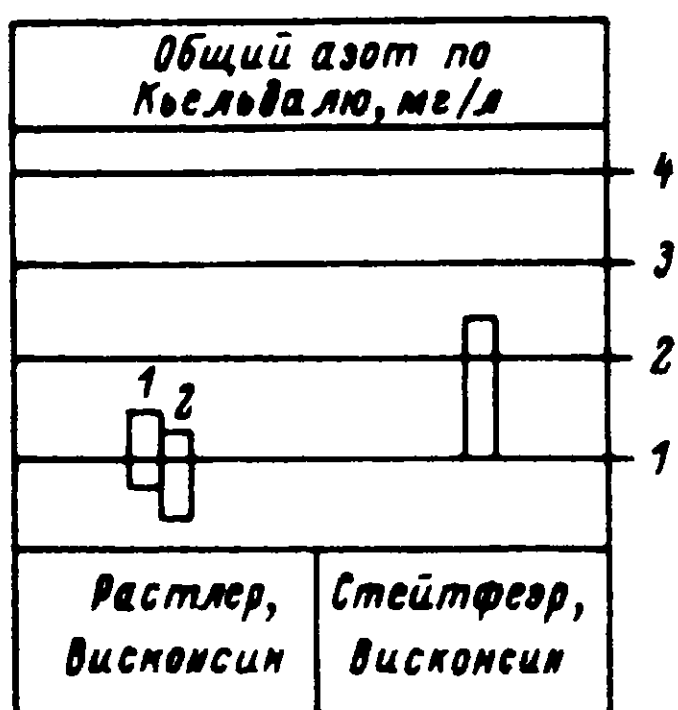
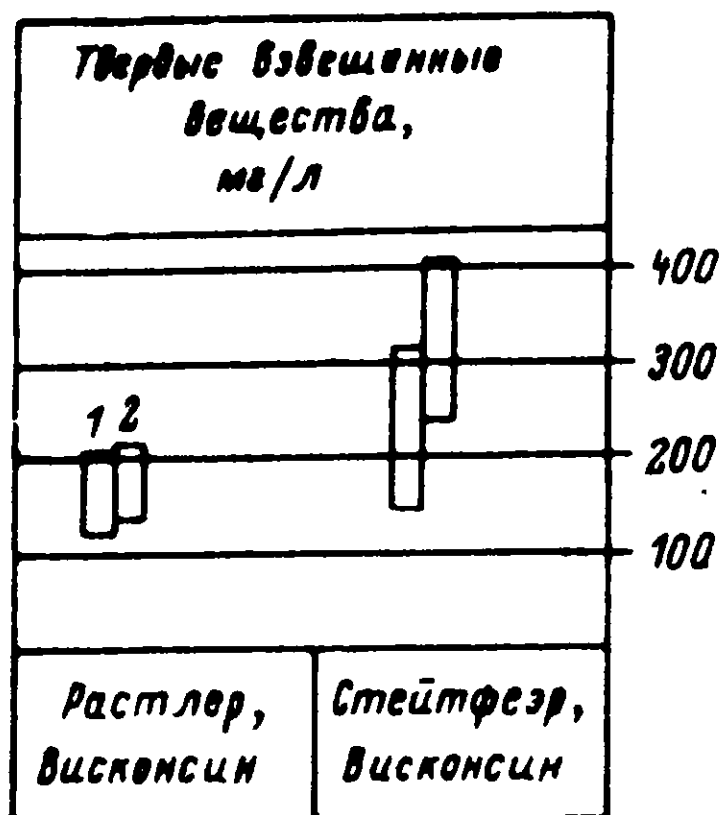


Рис.3. Данные ОПГПС по уборке улиц.

1 - неактивная уборка; 2 - активная уборка.

Данные об эффективности резервуаров в бассейне Великих озер, оцененные указанным способом, приведены в табл.7, 8. В большинстве случаев следили только за попаданием воды в резервуары при осадках, а не за выходом ее. В некоторых случаях притоку воды в резервуар не соответствовал отток из него, и наоборот. В самых больших резервуарах, где приток осадков вытесняет только часть уже находившейся там воды, объемы притока и оттока могут быть неодинаковыми. При анализе этих данных делалось предположение, что притекающая в резервуар вода может использоваться для оценки СКО притока в резервуары всего бассейна. Сходным образом предполагалось, что отток из резервуара может служить для оценки СКО стоков во всем бассейне.

Эффективность резервуаров для удержания стоков

Стан-ция	Число осадков	Спо-рость протока	Отношение объема резервуара к среднему объему стока	Среднее уменьшение масс загрязняющих веществ за весь период выпадения осадков, %										
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
14	18	8.75	0.05	у	14	у	у	у	у	у	у	у	у	у
22	18	2.37	0.17	32	3	у	12	23	7	1	у	26	у	у
12-13	6	1.86	0.52	32	21	23	18	у	14	7	-	62	13	13
9	5	0.30	1.16	5	у	15	34	56	20	27	-	-	5	5
15	5	0.20	1.02	85	4	2	3	29	19	80	-	82	у	у
10	29	0.04	7.57	91	69	69	79	70	60	66	57	95	71	71
Ог.Зл-ли	23	0.10	10.70	84	-	-	34	-	-	-	71	78	71	71

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 7, 8: 1 - твердые взвешенные частицы, 2 - биологически легко  
окисляемые вещества, 3 - химически легко окисляемые вещества, 4 -  $P_{общ}$ , 5 -  $P_{раств}$ , 6 -  $N_{общ}$  по Кель-  
далю, 7 - нитриты и нитраты, 8 -  $Cu_{общ}$ , 9 -  $Pb_{общ}$ , 10 -  $Zn_{общ}$ . Прочерк означает, что вещество не изу-  
чалось, у - очевидное увеличение содержания загрязняющих веществ.

Т а б л и ц а 7

Эффективность резервуаров для удержания стоков

Станция	Число осадков	Среднее уменьшение масс загрязняющих веществ, %									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14	<u>23</u> 20	(6)	(26)	15	(10)	(26)	11	(1)	(9)	39	(9)
22	<u>18</u> 17	22	4	(3)	6	0	(5)	(20)	25	14	7
12-13	<u>6</u> 6	38	17	23	28	(2)	11	8	-	59	22
9	<u>5</u> 5	0	(66)	12	37	63	19	28	-	-	19
15	<u>5</u> 5	83	11	(3)	(38)	21	25	77	-	86	-
10	<u>35</u> 30	87	52	52	69	56	30	54	53	93	58
оз. Эллин	<u>25</u> 20	92	-	64	61	62	-	82	88	91	87

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл.8: над чертой – приток в резервуар, под чертой – отток из него. Числа указаны приблизительно, так как для разных веществ они варьировали. Цифры в скобках указывают на увеличение концентраций. Прочерк означает, что вещество не изучалось или число наблюдений незначительно.

Как для притекающей, так и вытекающей из резервуара воды вычисляли среднюю арифметическую и дисперсию на основе перевода данных в логарифмическую шкалу. Характеристики эффективности работы резервуаров оказались в общем сходными при использовании обоих методов анализа. Эффективность повышается с увеличением отношения объема резервуара к объему притока. (Важно отметить, что у резервуара на ст.9 не были укреплены края. Этим объясняется плохое удаление твердо взвешенных частиц из воды этого пруда).

ГИЗ относительно мало внимания уделяла городским неточечным источникам. Исследования этой группы касались в основном выявления проблем планирования работ в бассейне, демонстраций новых технологий и разработки административных мероприятий. Поэтому нельзя

## Эффективность резервуаров для удержания стока

Станция	Число осадков	Уменьшение коэффициентов вариации СКО, %									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
14	$\frac{23}{20}$	14	49	35	(7)	(13)	30	0	0	45	(31)
22	$\frac{18}{17}$	(7)	(59)	39	13	0	20	21	17	18	15
12-13	$\frac{6}{6}$	17	(6)	10	28	(84)	37	0	-	53	(5)
9	$\frac{5}{5}$	14	(109)	58	(3)	42	(150)	(82)	-	-	0
15	$\frac{5}{5}$	(5)	39	50	(150)	0	20	(150)	-	26	-
10	$\frac{35}{30}$	38	5	69	34	26	(8)	(198)	(22)	34	(36)
03.5ЛДН	$\frac{25}{20}$	44	-	41	71	48	-	(115)	60	19	41

сравнить результаты проверки эффективности практики борьбы с загрязнением в рамках ОПГПС с результатами работы группы контроля за работами по неточечным источникам загрязнения при ОМК.

## В ы в о д ы

Группа ОПГПС с помощью технических консультантов проанализировала и обобщила данные 22 из 28 проектов программы.

Материалы ОПГПС по бассейну Великих озер состояли из данных для оценки существующих проблем качества воды, вызванных городскими стоками, и данных для выяснения лучших приемов борьбы с загрязнением.

Показано, что в районе Великих озер поступление в воду масс изученных загрязняющих веществ относительно невелико. Для всех загрязняющих веществ соответствующие величины были ниже, по крайней мере на 15 %, чем в других районах страны, где также осуществлялись проекты ОПГПС.

Исполнители ОПГПС обратили особое внимание на приток  $P_{\text{общ}}$  в бассейн Великих озер и обнаружили, что в городских стоках его содержание составляет 7 % от всех неточечных источников и 3 % от всего притока фосфора. Данные ГИЗ оказались сходными.

Таким образом, на основании данных ОПГПС следует сделать вывод, что городские неточечные источники не являются главным поставщиком загрязняющих веществ в бассейне Великих озер. Однако вещества из городских стоков могут ухудшать качество воды в местных водоемах и прибрежных водах Великих озер.

В докладе ГИЗ также сделан вывод, что загрязняющие вещества из городских стоков не представляют значительной проблемы в масштабе крупных озер.

В бассейне Великих озер изучены два способа борьбы с загрязнением. Анализ данных об уборке улиц показал, что она не вызывает значительного снижения концентрации загрязняющих веществ в ливневых стоках. Эти концентрации никогда не снижались более чем на 50 %. Можно сделать вывод, что уборка улиц неэффективна в борьбе за улучшение качества воды в городских стоках.

Большинство изученных резервуаров для удержания стоков в районе Великих озер постоянно содержали некоторое количество воды. Они были устроены так, что сток при выпадении осадков вытеснял всю находившуюся в резервуаре воду или ее часть, а остаток сохранялся до следующего выпадения дождя. Анализ данных показал, что, как правило, резервуары эффективны в удалении большинства загрязняющих веществ. Обнаружено, что эффективность работы резервуаров

увеличивается с увеличением отношения объема резервуара к объему притока после каждого дождя и, следовательно, с увеличением общего объема отстаивавшейся в резервуаре воды. Уменьшение общей массы загрязняющих веществ может достигать более 90 %.

Эта статья подготовлена в соответствии с требованиями АООС США и рекомендована к опубликованию.

Водный отдел Агентства охраны  
окружающей среды США, Вашингтон, США

	Стр.
Предисловие . . . . .	5
В и н о г р а д о в Г. А. Функциональные основы действия низких pH на рыб и беспозвоночных . . . . .	6
Р э н д а л л Д. Дж. , Р а й т П. А. Продукция и экскре- ция аммиака у рыб . . . . .	26
Х е н р и М. Г. Использование поведения для сравнения токсического действия трех химических веществ . . . . .	39
К о з л о в с к а я В. И. , Ч у й к о Г. М. , Л а п к и - н а Л. Н. , Н е п о м н я ш и х В. А. Устойчивость водных животных к фосфорорганическим пестицидам и ее механизмы . . . . .	46
Т у р с т о н Р. В. , Х е м и н г Т. А. Острая токсич- ность железосодержащих цианидов и тиоцианата для лосо- севых рыб . . . . .	64
К у з ь м е н к с М. И. , М е р е ж к о А. И. Процессы формирования качества природных вод . . . . .	84
Х е м и н г Т. А. Экскреция CO <sub>2</sub> и токсичность аммиака для рыб: есть ли связь между ними? . . . . .	94
Б р ы з г а л о В. А. , Ф е д о р о в а Л. С. , Х о р у ж а я Т. А. , К о с м е н к о Л. С. , С о - к о л о в а Л. П. Использование показателей функцио- нального состояния биоты в биоиндикации поверхностных вод . . . . .	107
С в е й н В. Р. , М а л л и н М. Д. Дальний перенос токсичных органических веществ к Великим американским озерам . . . . .	119
Б е й м А. М. Биологическое тестирование производствен- ных сточных вод . . . . .	135
Р у с с о Р. С. Информационная система по токсичности стоков сложного состава . . . . .	151
С у х о р у к о в Г. А. Оптимизация программы развития во- досохранны в системе управления качеством вод с учетом то- чечных и неточечных источников загрязнения . . . . .	164
Ш а у л и с В. Перспективы контроля загрязнения, вызван- ного сельскохозяйственной деятельностью, в районе Вели- ких озер . . . . .	183



Еременко Е. В. , Коляпак В. З. , Селюк Н. И. Моделирование формирования качества воды в водотоках, принимающих поверхностный сток с сельскохозяйственных угодий . . . . .	197
Эзейд Д. , Бьюбэр П. , Мик Дж. Контроль за городскими неточечными источниками загрязнения в бассейне Великих озер . . . . .	215

# CONTENTS

	Page
Preface . . . . .	5
V i n o g r a d o v G. A. The functional basis of low pH effects on fishes and invertebrates . . . . .	6
R a n d a l l D. J. , W r i g h t P. A. Ammonia production and excretion by fish . . . . .	26
H e n r y M. G. Use of behavior in comparing toxic effects of three chemicals . . . . .	39
K o z l o v s k a y a V. I. , C h u j k o G. M. , L a p k i n a L. N. , N e p o m n y a s h c h i k h V. A. The tolerance of aquatic animals to phosphororganic pesticides and its mechanisms . . . . .	46
T h u r s t o n R. V. , H e m i n g T. A. Acute toxicity of iron cyanides and thiocynate to trout . . . . .	64
K u z m e n k o M. I. , M e r e z h k o A. I. The processes of formation of water quality . . . . .	84
H e m i n g T. A. CO <sub>2</sub> excretion and ammonia toxicity in fishes: is there a relationship? . . . . .	94
B r y z g a l o V. A. , F e d o r o v a L. S. , K h e r u z h a y a T. A. , K o s m e n k o L. S. , S o k o l o v a L. P. The use of characteristics of functional state of biota in bioindication of surface water . . . . .	107
S w a i n W. R. , M u l l i n M. D. Long range transport of toxic organic contaminants to the north american great lakes . . . . .	119
B e j m A. M. Biological testing of industrial waste waters . . . . .	135
R u s s o R. C. Complex effluents toxicity information system . . . . .	151
S u k h o r u k o v G. A. Optimisation of water control development programs in the system of water quality management considering point and nonpoint sources of pollution . . . . .	164
S h a u l y s V. J. Great lakes agricultural pollution control in perspective . . . . .	183

E r e m e n k o E. V. , K o l p a k V. Z. , S e - l u k N. I. Modeling of water quality in water run- ways which receive agricultural surface runoff . . . .	I97
A t h a y d e D. , B u b a r P. , M e e k J. Cont- rol of urban nonpoint sources in great lakes basin . .	2I5

**ПРОБЛЕМЫ ВОДНОЙ ТОКСИКОЛОГИИ, БИОТЕСТИРОВАНИЯ  
И УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ВОДЫ**

**Материалы четвертого советско-американского симпозиума  
30 июля-1 августа 1984 г., Борок, СССР**

**Утверждено к печати  
Институтом биологии внутренних вод  
Академии наук СССР**

**Редактор издательства Л. И. Сметанкина**

**ИБ № 331621**

**Подписано к печати 13.06.86. И-18752. Формат 60х90 1/16.  
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15.50.  
Усл. кр.-от. 15.69. Уч.-изд. л. 14.67. Тираж 900. Тип.  
зак. № 538. Цена 1 р. Заказное издание.**

**Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука».  
Ленинградское отделение  
199034, Ленинград, В-34, Менделеевская лин., 1**

**Ордена Трудового Красного Знамени  
Первая типография издательства «Наука»  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12**

УДК 574.64 : 59

В и н о г р а д о в Г. А. Функциональные основы действия низких рН на рыб и беспозвоночных. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 6-25.

Низкие остротоксические рН увеличивают проницаемость жаберного эпителия рыб и беспозвоночных для ионов. У рыб при низких значениях рН отмечаются деструктивные изменения в жаберном эпителии. Значения рН, вызывающие существенные изменения в проницаемости жаберного эпителия для  $\text{Na}^+$ , коррелируют с низкими границами величин рН, при которых взрослые особи тех или иных видов рыб и беспозвоночных встречаются в природных условиях. У рыб при акклимации к низким значениям рН через 24-48 часов потери и поглощение  $\text{Na}^+$  уравниваются. Библиогр. - 45 назв. Ил. - 10. Табл.-2.

УДК 574.64 : 597

Р э н д а л л Д. Дж., Р а й т П. А. Продукция и экскреция аммиака у рыб. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 26-36.

Работа представляет собой обзор данных по продукции, утилизации, распределению и экскреции аммиака у рыб. Библиогр. 42 назв. Ил. 3. Табл. I.

УДК 597 - 151 : 574.64

Х е н р и М. Г. Использование поведения для сравнения токсического действия трех химических веществ. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 39-45.

Сравнивали влияние трех химических веществ (метилпаратинон, сульфат меди и хлордан) на групповое поведение ушастого окуня *Lepomis macrochirus*. Изменения в поведении под влиянием токсикантов зависели от ранга рыбы в групповой иерархии, причем наибольшее влияние вещества оказывали на особей, занимающих крайние положения в иерархии. Наилучшим индикатором токсического действия, не-

зависимо от ранга, был «кашель», частота которого увеличивалась у всех рыб при действии всех трех соединений при концентрациях намного меньших летальных. Библиогр. 11 назв. Табл. 2.

УДК 502.55 (204) : 632.95

К о з л о в с к а я В. И., Ч у й к о Г. М., Л а п к и-  
н а Л. Н., Н е п о м н я ш и х В. А. Устойчивость водных жи-  
вотных к фосфорорганическим пестицидам и ее механизмы. – В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 46–63.

Токсичность фосфорорганических пестицидов обусловлена их способностью ингибировать ХЭ, в первую очередь АХЭ нервной системы. Молекулярные формы АХЭ различных видов животных различаются по чувствительности к фосфорорганическим соединениям. Устойчивость животных зависит от чувствительности их ХЭ, в частности рыбы более устойчивы, чем беспозвоночные. Определенную роль в устойчивости животных к фосфорорганическим пестицидам играют также процессы метаболизма и проницаемости. Библиогр. 17 назв. Ил. 4. Табл. 12.

УДК 574.64 : 597.553.2

Т у р с т о н Р. В., Х е м и н г Т. А. Острая токсичность  
железосодержащих цианидов и тиоцианата для лососевых рыб. – В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 64–83.

В 96-часовых лабораторных опытах при контролируемом фотопериоде изучали токсическое действие ферроцианида, феррицианида и тиоцианата на *Salmo gairdneri* и *Salvelinus fontinalis*. Для *Salmo gairdneri* растворы обоих железосодержащих цианидов были значительно токсичнее при постоянном освещении, чем при постоянной темноте. Остротоксическое действие тиоцианата проявилось при меньших концентрациях, чем сообщалось в предыдущих публикациях. Его эффект оказался сравнительно трудно предсказуемым. Библиогр. 36 назв. Ил. 1. Табл. 7.

Кузьменко М. И., Мерехко А. И. Процессы формирования качества природных вод. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 84-93.

Рассматриваются взаимосвязи между продуктивностью водоема, процессами самоочищения в нем и качеством воды. Показана роль отдельных гидробионтов в поглощении и аккумуляции биогенных элементов и токсических соединений. Делается вывод о том, что качество воды является продуктом функционирования экосистемы в целом. Библиогр. 16 назв. Ил. 3. Табл. 4.

УДК 574.64 : 597

Хеминг Т. А. Экскреция  $\text{CO}_2$  и токсичность аммиака для рыб: есть ли связь между ними? - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 94-106.

Токсичность аммиака в воде зависит от pH и поэтому зависит от химических и биологических процессов, таких, как гидратация выделенного  $\text{CO}_2$ , которая может изменять pH воды у поверхности жабр. Исследовали влияние выделенного  $\text{CO}_2$  на pH воды в интраламеллярном пространстве у лосося (*Salmo gairdneri*). Для этого регистрировали изменения pH воды, выходящей из жабр ( $\text{pH}_{\text{вых}}$ ), с помощью установки для прерывания потока воды. Полученные результаты подтверждают, что выделенный  $\text{CO}_2$  закисляет воду у поверхности жабр незначительно или вообще не оказывает эффекта. Библиогр. 23 назв. Ил. 2. Табл. 2.

УДК 574.64.08

Брызгалов В. А., Федорова Л. С., Хоружая Т. А., Косменко Л. С., Соколова Л. П. Использование показателей функционального состояния биоты в биоиндикации поверхностных вод. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 107-118.

Исследования проведены на водных объектах, находящихся в условиях различной антропогенной нагрузки. При этом выявлены ведущие структурно-функциональные показатели состояния биоты, определяющие фор-

мирование качества поверхностных вод, а также выделены основные критерии оценки направленности и интенсивности продукционно-деструкционных процессов. Библиогр. 12 назв. Табл. 2.

УДК 574.64 : 597 (28)

С в е й н В. Р., М а л л и н М. Д. Дальний перенос токсичных органических веществ к Великим американским озерам. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 119-134.

Исследование, проведенное в 1974-1976 гг., показало увеличение концентрации загрязняющих органических веществ в теле рыб, выловленных в районе о-ва Айл-Ройал оз.Верхнего. Для объяснения этого было проведено дополнительное изучение содержания полихлорированных бифенилов (ПХБ) в атмосферных осадках над оз.Сискивит, расположенном на о-ве Айл-Ройал. Настоящая работа подтверждает прежние данные и показывает значительные изменения в содержании загрязняющих веществ. Первоначально эти изменения приписывались возрастанию уровня ПХБ-подобных соединений в окружающей среде. Однако использование высокоразрешающей хроматографии с использованием капиллярных колонок выявило, что наблюдаемые изменения вызваны наличием производных пестицида - токсафена в пределах аналитического спектра, который дает фракция ПХБ. Библиогр. 8 назв. Ил. 2. Табл. 8.

УДК 628.394

Б е й м А. М. Биологическое тестирование производственных сточных вод. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 135-150.

Рассмотрены приемы биотестирования производственных сточных вод, включающие токсикологические критерии, полевые наблюдения, биохимическую диагностику и токсикологические исследования. Библиогр. 17 назв. Табл. 2.



Р у с с о Р.С. Информационная система по токсичности стоков сложного состава. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с.151-163.

Информационная система по токсичности стоков сложного состава (ИСТС) представляет собой систему поиска и хранения данных с использованием ЭВМ, разработанную для сбора результатов тестов по токсичности стоков, с тем чтобы можно было определить токсические характеристики стоков сложного состава. Данные получены из опубликованных обзоров и от отдельных лиц, которые представляли неопубликованные результаты биотестов, проведенных по программам отдельных штатов и регионов. До введения в ЭВМ данные оценивались специалистами в области биотестирования, обученными методам работы ИСТС. К июню 1984 г. в базу данных ИСТС введены 500 отдельных ссылок по 1500 биотестам. Библиогр. 8 назв. Ил. 3. Табл. 1.

УДК 614.777.001.573

С у х о р у к о в Г. А. Оптимизация программ развития водоохраны в системе управления качеством вод с учетом точечных и неточечных источников загрязнения. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с.164-182.

Рассмотрена математическая модель оптимизации программы поэтапного, взаимоувязанного развития комплекса водоохраных мероприятий для достижения нормативного качества вод. Для выбора оптимальной программы поэтапного достижения нормативного качества вод предложен квадратичный критерий точности достижения предельно допустимых сбросов. Для учета влияния неточечных источников загрязнения и расчета предельно допустимых сбросов рассмотрено два подхода - детерминированный и вероятностный, предложены схема и модель расчетов оптимальных водоохраных мероприятий по критерию минимума математического ожидания функций потерь. Библиогр. 7 назв.

Шаулис В. Перспективы контроля загрязнения, вызванного сельскохозяйственной деятельностью, в районе Великих озер. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 183-196.

В районе Великих озер предпринимаются значительные усилия для контроля загрязнения внешней среды, особенно в отношении неточечных сельскохозяйственных источников. Фермеры в басейне оз. Эри присоединились к специалистам по охране почвы и всей окружающей среды для разработки и внедрения программ по контролю за этими источниками загрязнения. Эта работа показала важность сокращения или прекращения обработки почв для снижения притока фосфора в реки и озера. Однако потенциальная опасность загрязнения пестицидами вызывает все большую озабоченность. Библиогр. 9 назв. Ил. 3. Табл. 6.

УДК 556.16.001.573

Бременко Л. Л., Колпак В. З., Сельк Н. И. Моделирование формирования качества воды в водотоках, принимающих поверхностный сток с сельскохозяйственных угодий. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 237-254.

Рассмотрена многокомпонентная математическая модель формирования качества воды в речном потоке с учетом поверхностного стока с сельхозугодий, поступающего в водоток в виде непрерывной по длине боковой приточности воды и массы нормируемых веществ, формирующейся на водосборе. Используя уравнение баланса вещества, выведена система линейных уравнений математической модели трансформации нормируемых соединений азота и содержания в воде растворенного кислорода. Получено решение уравнения модели в аналитическом виде. Вид решения позволяет использовать его в задачах оптимизации водоохранных мероприятий. Обсуждаются вопросы определения расчетных условий и требований, которым должны удовлетворять модели поверхностного стока. В качестве примера приведены результаты расчета качества воды в водотоке с учетом боковой приточности с водосбора. Библиогр. 9 назв. Ил. 4. Табл. 2.

Эвейд Д., Бьюбэр П., Мик Дж. Контроль за городскими неточечными источниками загрязнения в бассейне Великих озер. - В кн.: Проблемы водной токсикологии, биотестирования и управления качеством воды. Л.: Наука, 1986, с. 215-234.

Агентство охраны окружающей среды США (АООС) вместе со многими федеральными, региональными и местными ведомствами, расположенными по всей территории США, выполняли Общенациональную программу по городским поверхностным стокам (ОПГПС). Эта программа состояла из отдельных исследовательских проектов, которые контролировались технической группой АООС. Объединенная международная комиссия (ОМК) учредила в 1982 г. группу контроля за работами по неточечным источникам загрязнения, чтобы подытожить и оценить результаты рекомендованных ОМК мероприятий по снижению загрязнения. В августе 1983 г. подготовлен доклад о масштабах и эффективности осуществления различных проектов по неточечным источникам загрязнения в бассейне Великих озер и проведено их сравнение с данными группы контроля при ОМК. Библиогр. 3. Табл. 8.